



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**INFLUENCIA DEL pH Y LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITOS EN LA  
FILTRACIÓN DE AGUAS CON CRUDO MEDIANO Y PESADO UTILIZANDO  
MEMBRANAS**

JESÚS E. PEREIRA M.

**Asesores:** Prof. Leonardo Rennola  
Prof. Franklin Salazar

MÉRIDA, VENEZUELA  
2009

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios y a nuestra señora de Coromoto por siempre estar conmigo.

A mi familia y amigos, por su apoyo incondicional en estos momentos de mayor exigencia.

Al profesor Leonardo Rennola y al profesor Franklin Salazar por la confianza puesta en mi persona y por toda la ayuda prestada.

A la Universidad de Los Andes por darme la oportunidad de estudiar la carrera de Ingeniería Química.

A todo el personal del Laboratorio de Membranas: Julio y Yajaira. A mis compañeros de laboratorio: Astrid, Elisa, Ysamar, Efrain, Sabino, Rafael Pinto, a todos gracias por la colaboración y compañía excelentes personas.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## **RESUMEN**

Hasta hace unos pocos años, las aguas residuales con fines industriales contaminadas con diferentes tipos de aceites, entre ellos residuos petroleros, eran tratadas empleando métodos convencionales entre los que se encuentran la separación por gravedad, flotación por aire disuelto y métodos térmicos, químicos y eléctricos. Sin embargo, estos no son efectivos a la hora de remover gotas pequeñas y emulsiones, eso sin mencionar la complejidad y el alto costo que puede tener el proceso.

En este estudio se presenta la posibilidad de realizar un tratamiento de aguas contaminadas con fracciones de crudos pesados, empleando la tecnología de las membranas.

Para la realización de este proyecto se empleó el crudo pesado Hamaca diluido inicialmente con solvente como el ciclohexano y el tolueno, mezcla con la que se realizaron las diversas emulsiones problemas que serían posteriormente sometidas a un proceso de filtración, este proceso de filtración constó de tres etapas: la Prefiltración, en donde se hace pasar a través de la membrana el medio acuoso a diferentes condiciones de pH y concentración de electrolitos; la Filtración, en donde se estudia la variación en el flujo de permeado a medida que transcurre el tiempo de filtrado y por último la postfiltración, donde se emplea como muestra problema el mismo medio acuoso usado en la Prefiltración, esto con la finalidad de evaluar las condiciones finales de la membrana, determinando así el porcentaje de reducción por ensuciamiento.

Debido a la dificultad de dispersar pequeñas cantidades de crudo pesado en agua, se realizó una dilución inicial del crudo hamaca en solventes de diferente naturaleza, como: el ciclohexano y el tolueno, iniciando así el proceso de emulsión del crudo en el medio acuoso a diferentes condiciones fisicoquímicas de pH y concentración de electrolitos de sodio; dividiendo el estudio en dos casos. La dilución del crudo hamaca permitió observar el efecto de emplear cada uno de estos solvente sobre el comportamiento del flujo de permeado durante el proceso de filtración.

Para ambos solvente las mejores condiciones de filtración fueron las de naturaleza acida pH=4 y una concentración de electrolitos  $\text{Na}^+$  de 0,1M y a condiciones alcalinas pH=10 con una concentración de electrolitos  $\text{Na}^+$  de 0,1M, lo que refleja que a dichas condiciones hay presencia de cargas superficiales similares tanto en la membrana como en las gotas de crudo, aumentando la repulsión entre la membrana y las gotas, manifestándose esta en el aumento del flujo de permeado. Las condiciones de pH=7, presentaron mayor adhesión entre el crudo y la superficie de la membrana de polisulfona, ya que la generación de cargas superficiales es baja, generando bajos flujos de permeados. Los resultados muestran la eficiencia del proceso de filtración con membranas, debido a que los permeados presentan propiedades de calidad que cumplen con las regulaciones ambientales.

## ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Índice de Contenido	iii
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	viii
Introducción	ix
Objetivos	xi

### **CAPÍTULO I. Tecnología de las membranas**

I.1 Historia de las membranas	1
I.2 Definición de Membranas	2
I.3 Clasificación de las Membranas	3
I.3.1 Naturaleza química de las membranas	4
I.3.2 Clasificación de las membranas según la afinidad	5
I.3.3 Clasificación de las membranas según la forma geométrica	5
I.3.4 Clasificación de las membranas según mecanismo de separación	6
I.4 Proceso de filtración con membranas	7
I.5 Tipos de filtración con membranas	9
I.6 Módulos empleados en el proceso de filtración con membranas	13
I.7 Principio básico del paso de soluciones acuosas a través de membranas porosas	15
I.8 Fenómeno de polarización de la concentración	16
I.9 Factor de rechazo	18

### **CAPÍTULO II. El Petróleo**

II.1 Definición	19
II.2 Composición del petróleo	19
II.3 Caracterización físico- química del petróleo	20
II.4 Crudos pesados	24
II.5 Asfaltenos	24
II.5.1 Asfaltenos y su composición	25
II.5.2 Agregación y deposición de los asfaltenos	26
II.5 Resinas y su composición	26

### **CAPÍTULO III. Emulsiones**

III.1 Definición	28
III.2 Composición de las Emulsiones	28
III.3 Tipos de Emulsiones	29
III.4 Emulsiónación	30
III.5 Conductividad de las Emulsiones	30
III.6 Viscosidad de Emulsiones	31
III.7. Estabilidad de las emulsiones.	32
III.8. Surfactantes	32
III.9. Tensión Interfacial	33

**CAPÍTULO IV. Antecedentes**

IV. Antecedentes	36
------------------	----

**CAPÍTULO V. Materiales, equipos y sustancias**

V.1 Materiales	39
----------------	----

**CAPÍTULO VI. Metodología experimental**

VI.1 Metodología experimental	45
-------------------------------	----

**CAPÍTULO VII. Resultados y discusiones**

VII.1 Resultados y discusión	51
------------------------------	----

<b>VIII. Conclusiones</b>	73
---------------------------	----

<b>Referencias Bibliográficas</b>	74
-----------------------------------	----

<b>Anexos</b>	77
---------------	----

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## ÍNDICE DE TABLAS

### **CAPÍTULO I. Tecnología de las membranas**

Tabla I.1. Modelos matemáticos y fuerza motriz que permiten el filtrado con membranas	3
---------------------------------------------------------------------------------------	---

### **CAPÍTULO II. El Petróleo**

Tabla II. 1 Composición promedio del petróleo	19
Tabla II. 2 Clasificación del petróleo en función de los °API	21
Tabla II. 3 Fracciones más comunes presentes en el petróleo	23
Tabla II. 4 Caracterización a partir del Factor Kuop	24

### **CAPÍTULO V. Materiales, equipos y sustancias**

Tabla V.1. Rango y apreciación de las pipetas graduadas empleadas	43
Tabla V.2. Caracterización del crudo pesado Hamaca	44

### **CAPÍTULO VII. Resultados y Discusiones**

Tabla VII.1. Flujos de prefiltración, postfiltración y porcentaje de reducción por ensuciamiento en la filtración de emulsiones diluidas de crudo sobre membranas de polisulfona. Caso: Ciclohexano	55
Tabla VII.2. Propiedades de calidad del flujo de permeado en el proceso de filtración con membranas de polisulfona. Caso Ciclohexano.	56
Tabla VII.1 Flujos de prefiltración, postfiltración y porcentaje de reducción por ensuciamiento en la filtración de emulsiones diluidas de crudo sobre membranas de polisulfona. Caso: Tolueno.	64
Tabla VII. 2 Propiedades de calidad del flujo de permeado en el proceso de filtración con membranas de polisulfona. Caso: Tolueno.	65

### **ANEXOS**

Tabla A.1 Valores de absorbancia medidos a diferente concentración de crudo en el solvente ciclohexano/tolueno (50/50).	77
Tabla A.2 Masa de crudo extraído a partir de la variación de la relación solvente/emulsión y porcentaje de rendimiento.	78
Tabla A.3 Flujos de alimentación de la bomba peristáltica en función de las revoluciones por minuto.	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

### **CAPÍTULO I. Tecnología de las membranas**

Figura I.1	Proceso de filtración con membrana bajo gradiente de presión	3
Figura I.2	Membrana polimérica y micro-porosa con geometría simétrica	5
Figura I.3	Membranas asimétricas a) con aumento del área porosa y b) poros amorfos	6
Figura I.4	Membrana compuesta	6
Figura I.5	Proceso de filtración frontal con membranas	8
Figura I.6	Filtración tangencial con membranas.	9
Figura I.7	Representación gráfica de un proceso de separación por ósmosis inversa	11
Figura I.8	Módulo plano de filtración con membranas	13
Figura I.9	Módulo tubular	14
Figura I.10	Módulo espiral de membranas	14
Figura I.11	Módulo de fibras huecas	15
Figura I.12	Fenómeno de polarización de la concentración	17
Figura I.13	Formación de una capa de gel sobre la membrana	17

### **CAPÍTULO III. Emulsiones**

Figura III.1	Tipos de emulsiones	29
Figura III.2	Electrodos para la medición de conductividad	30
Figura III.3	Método de la placa de Whilhelmy	34
Figura III.4	Método de la placa: Balance de fuerzas	34
Figura III.5	Método del anillo NOUY	35

### **CAPÍTULO V. Materiales, equipos y sustancias**

Figura V.1	Balanza analítica	39
Figura V.2	Agitador Braun de 200 watts	39
Figura V.3	Agitador JUNIOR ORBIT SHAKER 2400rpm	40
Figura V.4	Espectrofotómetro LV-UV Mini 1240 SHIMADZU	40
Figura V.5	Colorímetro HACH DR/890	40
Figura V.6.	Membranas de polisulfona STERLITECH, 60KDa	41
Figura V.7	Modulo para membranas planas. Minitan - Millipore	41
Figura V.8	Bomba peristáltica Millipore y Micon Pump (0-10rpm)	42
Figura V.9	Equipos para la adquisición de datos durante las filtraciones	42
Figura V.10	Equipos empleados durante el proceso de filtración	42

### **CAPÍTULO VI. Metodología Experimental**

Figura VI.1	Equipo piloto de filtración	47
-------------	-----------------------------	----

### **CAPÍTULO VII. Resultados y análisis**

Figura VII.1	Emulsión crudo/agua obtenida siguiendo el protocolo de emulsión.	51
Figura VII.2	Curva de calibración del solvente ciclohexano-tolueno 50/50	52
Figura VII.3	Mezcla solvente/dispersión antes del proceso de extracción	52

Figura VII.4 Mezcla solvente/dispersión después del proceso de extracción.	53
Figura VII.5 Rendimiento de las extracciones a diferentes relaciones Solvente/Dispersión	53
Figura VII.6 Estado superficial de las membranas después de la filtración A) pH 4 y 0,001M de Na <sup>+</sup> , B) pH 4 y 0,1M de Na <sup>+</sup> , C) pH 10 y 0,001M de Na <sup>+</sup> , D) pH 10 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CC	55
Figura VII.7. Estado superficial de las membranas después de la filtración A) pH 7 y 0,001M de Na <sup>+</sup> , B) pH 7 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CC	55
Figura VII.8 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,001M de Na <sup>+</sup> .	57
Figura VII.9 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CC	57
Figura VII.10 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,001M de Na <sup>+</sup> . CC	57
Figura VII.11 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CC	58
Figura VII.12 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,001M de Na <sup>+</sup> . CC	58
Figura VII.13 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CC	58
Figura VII.14 Efecto de la variación de pH para una concentración de sodio de 0,1M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CC	59
Figura VII.15 Efecto de la variación de pH para una concentración de sodio de 0,001M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CC	60
Figura VII.16 Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH 4 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CC	61
Figura VII.17 Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH 7 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CC	61
Figura VII.18 Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH 10 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CC	62
Figura VII.19 Flujos de permeados a diferentes condiciones de pH y concentración de Na <sup>+</sup> en la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CC	63
Figura VII.20 Estado superficial de las membranas después de la filtración A) pH 4 y 0,001M de Na <sup>+</sup> , B) pH 4 y 0,1M de Na <sup>+</sup> , C) pH 10 y 0,001M de Na <sup>+</sup> , D) pH 10 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CT	64
Figura VII.21 Estado superficial de las membranas después de la filtración E) pH 7 y 0,1M de Na <sup>+</sup> , F) pH 7 y 0,001M de Na <sup>+</sup> . CT	65
Figura VII.22 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,001M de Na <sup>+</sup> . CT	66
Figura VII.23 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CT	66
Figura VII.24 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,001M de Na <sup>+</sup> . CT	66
Figura VII.25 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CT	67
Figura VII.26 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,001M de Na <sup>+</sup> . CT	67
Figura VII.27 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,1M de Na <sup>+</sup> . CT	67

Figura VII.28 Efecto de la variación de pH para una concentración de sodio de 0,1M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CT	68
Figura VII.29 Efecto de la variación de pH en el proceso de filtración para una concentración de sodio de 0,001M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CT	69
Figura VII.30 Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH= 4 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CT	70
Figura VII.31. Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH =7 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CT	70
Figura VII.32 Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH= 10 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo. CT	71
Figura VII.33 Flujos de permeados a diferentes condiciones de pH y concentración de Na <sup>+</sup> en la filtración de emulsiones diluidas de crudo empleando membranas de polisulfona. CT	72

## ANEXOS

Figura A.1 Masa de crudo extraído en función del incremento del volumen de solvente.	78
Figura A.2 Curva de calibración de la bomba peristáltica.	79
Figura A.3 Disposición del equipo de filtración.	80
Figura A.4. Área tangencial.	80

www.bdigital.ula.ve

## **INTRODUCCIÓN**

Actualmente, es una preocupación de muchas personas la gran cantidad de desechos industriales que día a día son vertidos en las fuentes naturales de agua, sin medir las consecuencias que esto podría estar causando en el ambiente, en donde el impacto negativo sobre el ambiente se ha intensificado a niveles alarmantes.

Esta problemática se ve magnificada cuando se está consciente de la innumerable cantidad de industrias, hogares y demás establecimientos que generan tales efluentes, los cuales se presentan frecuentemente bajo la forma de emulsiones de aceite en agua. La contaminación del agua por hidrocarburos es nociva para la vida vegetal y acuática, ya que perturba el mecanismo normal de transferencia de oxígeno. Comúnmente la situación se resuelve recolectando los desechos de varias fuentes en un tanque de almacenamiento, esto, por lo general, lo que hace es multiplicar los problemas. Como consecuencia, se han desarrollado gran variedad de métodos para lograr la separación de tales emulsiones.

Los métodos tradicionales para la separación de emulsiones de aceites en agua pueden ser clasificados en tres géneros: químicos, mecánicos, eléctrico y térmicos. Los primeros se fundamentan en la variación del pH del sistema, que conducen a la aceleración del proceso de coalescencia que favorece la separación; y que después de su aplicación todavía presentan gotas de aceite en la fase acuosa, por lo que requieren una purificación adicional. Los métodos mecánicos se basan en los fenómenos gravitacionales para la ruptura de las emulsiones, su eficiencia depende del grado de dispersión de las gotas, por lo que no tienden a solucionar problemas con mini-emulsiones. Los métodos térmicos por su parte, requieren de un gran consumo energético para lograr el incremento de la coalescencia por concepto del calentamiento del sistema. Todo esto refiere que las desventajas que acompañan a los métodos mencionados son muchas, entre las que destacan su baja eficiencia, dificultades operacionales y altos costos de operación.

Para solventar esta situación, se han venido desarrollando técnicas sustentadas en bases más firmes y novedosas; en este sentido las operaciones con membranas se han categorizado como las más adecuadas para los actuales requerimientos, principalmente la micro y ultrafiltración, cuyas ventajas superan en un amplio rango cualquiera de los métodos tradicionales, aunque todavía se encuentran en una temprana etapa de desarrollo para ciertas aplicaciones.

En estos casos la separación se fundamenta en la permeabilidad selectiva que tienen las membranas hacia determinados componentes de un sistema cuando se aplica una fuerza impulsora, que pueden ser de diversas índoles, ya sea una diferencia de presión, concentración o potencial eléctrico. Los procesos con membrana aparte de no ser complejos y de remover una gran cantidad de componentes, poseen muchas otras ventajas, entre las que destacan el reciclaje de corrientes desechadas por el proceso, espacio físico reducido, bajos costos de operación y no se requiere de compuestos químicos.

Para la realización de este proyecto se filtrarán diversas emulsiones de crudo pesado en agua, en las cuales se varía el pH y la concentración de electrolitos sodio, además se

emplearan dos solventes de diferentes naturalezas como diluyente del crudo, para luego preparar la emulsión problema.

La mayoría de las aguas residuales relacionadas con la industria petrolera poseen altas concentraciones, razón por la cual la emulsión a filtrar durante este estudio, será de 80ppm. Debido a la necesidad de mantener constante esta concentración, se establecerá un protocolo tanto para la emulsión como para la extracción del crudo presente en el agua, lo que permitirá evaluar el flujo de permeado final, determinando así, el rendimiento del proceso de filtración con membranas de polisulfona.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## **OBJETIVOS.**

### **Objetivo General:**

Estudiar el flujo de permeado a través de una membrana de ultrafiltración de polisulfona al variar el pH y el contenido de electrolitos de una dispersión de crudo pesado en agua, utilizando un sistema de filtración de membranas planas. .

### **Objetivos Específicos:**

1. Estudiar el flujo de permeado para diferentes valores de pH (4, 7 y 10) a presión constante (2bar) y concentraciones de electrolitos  $\text{Na}^+$  (0,1M y 0,001M).
2. Estudiar el efecto de la naturaleza del solvente empleado (ciclohexano, tolueno) en la dilución del crudo a emulsionar (crudo/agua), sobre el proceso de filtración.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## **I. TECNOLOGÍA DE LAS MEMBRANAS.**

La tecnología de las membranas es actualmente una de las técnicas más importantes en los procesos de separación, debido a que posee un amplio rango de aplicaciones. Entre estas aplicaciones se puede mencionar: la separación de partículas sólidas inmiscibles presentes en líquidos, la separación de ciertos solutos disueltos en la fase líquida y en el proceso de separación de mezclas gaseosas.

La tecnología de las membranas se puede considerar como una alternativa muy valiosa a la hora de seleccionar un proceso de separación, debido a las ventajas que posee la aplicación de dicha tecnología.

Algunas de las ventajas que traen consigo la aplicación de la tecnología de las membranas en los procesos de separación, son las siguientes:

- Bajo consumo energético.
- Permite la separación de compuestos fácilmente degradables, debido a que la separación puede ser llevada a cabo en condiciones no tan severas.
- La separación puede ser adaptada a un proceso continuo.
- No es necesaria la utilización de aditivos (Ej: Floculantes).
- Es un proceso de fácil escalado, a la hora de incrementar la capacidad de una planta.
- Puede ser adaptado fácilmente en determinado proceso.

Sin embargo los procesos de separación con membranas también poseen sus desventajas, las cuales pueden ser:

- Taponamiento de las membranas.
- Polarización de la concentración, lo que disminuye la eficiencia del proceso.
- Tiempo de vida corto dependiendo del tipo de membrana empleada
- En algunos casos no brinda una selectividad de separación elevada.

Es importante destacar que actualmente a nivel industrial se busca emplear técnicas que ocasionen un mínimo impacto ambiental, en el cual la tecnología de las membranas puede ser una de las mejores alternativas por ser considerada una técnica ampliamente ecológica por no requerir de la aplicación de aditivos.

### **I.1 Historia de las membranas.**

Las membranas pueden estar presentes como membranas naturales y membranas artificiales, actualmente las membranas empleadas, tanto a nivel de laboratorios como a nivel industrial, son las membranas artificiales.

Las membranas naturales tienen su origen en la naturaleza y sin la intervención del hombre, muchas de sus aplicaciones permitieron iniciar el estudio de los procesos de filtración con membranas. A mediados del siglo XVIII Ph La Hire argumentó que la vejiga de cerdo (membrana natural) presentaba una mejor permeabilidad por parte del agua que

por el alcohol, permitiéndole también, al físico francés Antoine Nollet establecer la relación de las membranas con el proceso de la ósmosis, llevándolo así a descubrir la presencia de una diferencia de presión entre una solución salina y el agua pura, teniendo como interface una vejiga de cerdo, con lo cual logró encontrar la presión osmótica. [1]

La técnica de las membranas como proceso de separación no fue de gran aplicación sino hasta 1854 cuando el químico británico Thomas Graham las empleó en diferenciar los cristaloides de los coloides. En 1861 este químico británico expone los resultados experimentales obtenidos para un proceso de diálisis con membranas sintéticas. [1]

Las primeras membranas artificiales fueron sintetizadas por el físico J. Traube a partir de la precipitación de ferrocianuro de cobre sobre cerámica y por el médico A Fick, al sintetizar una membrana de nitrocelulosa a partir de una solución de éter sobre un soporte cerámico, con la que se estudio el proceso de difusión. En base a estas membranas el alemán G. Pfeffer, el físico-químico F. Raoult y el físico J. Van't Hoff desarrollaron las leyes del comportamiento de las soluciones diluidas. [1]

En 1855 Lhermite demuestra que existen dos tipos de membranas, definiendo así las membranas porosas en las cuales el efecto de capilaridad es el más importante y las membranas densas o consideradas como un tercer líquido debido a que la solubilidad es el principio básico. [1]

R. Zsigmondy en los años de 1818 y 1819 dio inicio al estudio de la ultrafiltración, lo que le permitió a las empresas alemanas después de la primera guerra mundial desarrollar las primeras membranas comerciales para aplicaciones industriales.

Loeb y Sourirajan en 1963 sintetizaron las primeras membranas asimétricas de acetato de celulosa, estando conformadas por una capa densa muy fina sobre una base macroporosa que le brinda la resistencia mecánica necesaria. En base a esto se dio comienzo al desarrollo innovador de esta tecnología, contando actualmente con una gran variedad de membranas, haciéndola una de las técnicas más versátiles. [1]

## **1.2 Definición de Membranas.**

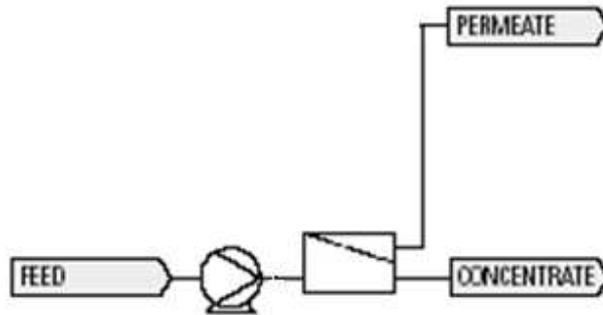
Una membrana se puede definir como un medio sintético de separación basado en una permeabilidad selectiva, lo que limita la transferencia de materia iónica o molecular. La utilización de una membrana como medio de separación origina dos fases, las cuales pueden ser definidas como: el *permeado* el cual representa la solución purificada o de menor concentración en las especies químicas que se desean separar y el *retenido* que representa la solución de mayor concentración en las especies no deseadas. [2]

Para que los compuestos presentes en el proceso de separación atraviesen la membrana y originen dos fases se requiere la presencia de un gradiente de potencial químico, entre los cuales se pueden mencionar:

- Gradiente de presión ( $\Delta P$ ).
- Gradiente de concentración ( $\Delta C$ ).

- Gradiente de potencial eléctrico ( $\Delta V$ ).
- Gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ).

A continuación se muestra en la figura I.1 un proceso básico de separación con membranas, basado en un gradiente de presión como fuerza motriz, en donde se observa que la alimentación es dividida en dos corrientes el permeado (menor concentración) y el retenido o solución concentrada.



**Figura I.1.** Proceso de filtración con membrana bajo gradiente de presión [2]

Cada uno de los gradientes de potencial químico mencionados anteriormente se rige por un determinado modelo matemático que permite evaluar el proceso de transferencia de materia y/o energía, los cuales son especificados en la Tabla I.1.

**Tabla I.1.** Modelos matemáticos y fuerza motriz que permiten el filtrado con membranas.

Modelo de Transferencia	Flujo	Fuerza motriz	Resistencia
Ley de Fick $\zeta = D(\Delta C / \Delta X)$	Másico $\zeta$	$\Delta C$ Gradiente de Concentración	D Coeficiente de Difusión
Ley de Ohm $I = (\Delta V / R)$	Eléctrico I	$\Delta V$ Gradiente de voltaje	R Resistencia Eléctrica
Ley de Fourier $q = K(\Delta T / \Delta X)$	Calor q	$\Delta T$ Gradiente de Temperatura	K Conductividad Térmica
Ley de Poiseville $J_v = h_d (\Delta P / \Delta X)$	Volumétrico $J_v$	$\Delta P$ Gradiente de presión	$h_d$ Permeabilidad

### **I.3 Clasificación de las Membranas.**

Es importante destacar que debido a las diferentes propiedades físico-químicas de las membranas artificiales existentes no se puede realizar una clasificación específica de ellas, sino dependiendo de cada una de las propiedades que las caracterizan, entre las cuales se encuentran: la naturaleza química, la afinidad, la forma y el mecanismo de separación.

### **I.3.1 Naturaleza química de las membranas.**

Las membranas se pueden clasificar en base a la naturaleza química de la cual son sintetizadas como membranas orgánicas, inorgánicas e híbridas (mixtas), las cuales son definidas a continuación.

#### **I.3.1.1 Membranas orgánicas.**

La síntesis de este tipo de membranas se logra en base a compuestos poliméricos, entre ellos se tienen los de celulosa y sus derivados los cuales fueron empleados para la obtención de las primeras membranas artificiales. Este tipo de membranas presentan graves deficiencias en lo que se refiere a resistencias mecánica, térmica y química, por lo que se han empleado otros polímeros que brindan una mayor resistencia como la polisulfona, poliamidas, polímeros fluorados, al igual que la diversidad de polímeros sintetizados en los últimos años.

Este tipo de membranas son sintetizadas por medio del método de inversión de fases el cual consiste en verter una disolución del polímero sobre una base macro-porosa y luego adicionar un tercer compuesto, el cual no tiene la capacidad de disolverse, lo que permite concentrar y precipitar el polímero a medida que el disolvente migra hacia el compuesto no disolvente. [3]

#### **I.3.1.2 Membranas inorgánicas.**

El origen de este tipo de membranas se debe a la necesidad de encontrar una membrana que brinde una mejor resistencia química, mecánica y térmica que las de origen orgánico. Este tipo de membranas poseen un tiempo de vida útil elevado debido a la posibilidad que tienen de ser limpiadas fácilmente por contrapresión, por presentar una alta estabilidad en presencia de bacterias al igual que pueden ser empleada bajo la influencia de compuestos corrosivos u orgánicos, sin embargo por presentar estas características son membranas de mayor costo lo que impide en muchos casos su aplicación.

Las membranas cerámicas son las membranas de origen inorgánico más empleadas y se pueden sintetizar en base al procedimiento sol-gel el cual consiste en polimerizar compuestos organometalicos en condiciones muy específicas. Las membranas cerámicas se fabrican a partir de materiales como el óxido de zirconio, óxido de titanio, mezclas de ambos o alúmina. Teniéndose también las membranas que son sintetizadas a partir de vidrio, carbón y una gran variedad de metales y óxidos. [3]

#### **I.3.1.3 Membranas mixtas.**

Este género de membranas se encuentra actualmente en desarrollo y pretende brindar las propiedades más importantes de las membranas orgánicas e inorgánicas, sin embargo lo que se busca es un equilibrio entre ambas y en muchas de ellas se obtienen propiedades como resistencia mecánica sacrificando la resistencia química y térmica. En general estas membranas están comprendidas por una base inorgánica y una superficie orgánica. [2]

### **I.3.2** *Clasificación de las membranas según la afinidad.*

La eficiencia de un proceso de filtración con membranas está fuertemente relacionada con la afinidad predominante y a la naturaleza química de las membranas. Con base en esto se tiene la siguiente clasificación:

#### **I.3.2.1** Membranas hidrofílicas.

Son todas aquellas membranas que presentan una mayor afinidad hacia los solventes polares (agua) por estar constituidas por materiales con una tendencia polar.

#### **I.3.2.2** Membranas hidrofóbicas.

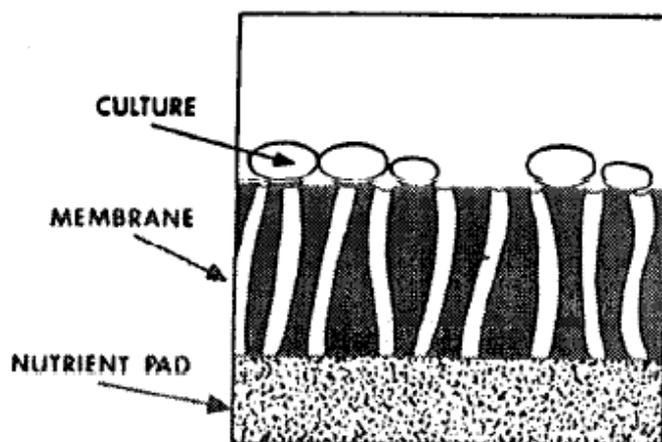
Este tipo de membrana se denomina también como lipofílicas por presentar una mayor afinidad con los solventes de carácter orgánico (hidrocarbonados) y por ende un rechazo hacia los solventes polares como el agua.

### **I.3.3** *Clasificación de las membranas según la forma geométrica.*

Esta clasificación está íntimamente relacionada con la forma geométrica que posee la estructura de la membrana con la que se pueden definir tres tipos:

#### **I.3.3.1** Membranas Simétricas.

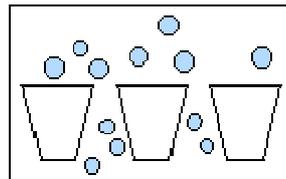
Este tipo de membranas se caracterizan por tener presentes una estructura uniforme durante todo el espesor de la membrana. Para membranas porosas se tiene que dichos poros presentan un área y estructura ordenada en toda la membrana. Un ejemplo de este tipo de membrana polimérica y micro-porosa de geometría simétrica se muestra en la Figura I.2.



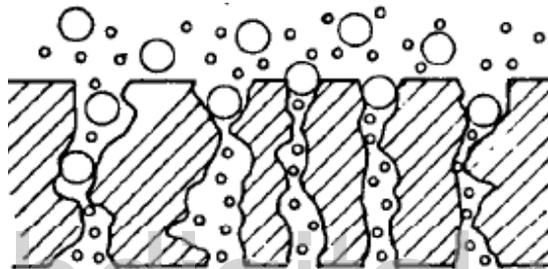
**Figura I.2.** Membrana polimérica y micro-porosa con geometría simétrica. [2]

### I.3.3.2 Membranas asimétricas.

La estructura geométrica de este tipo de membranas puede ser considerada amorfa o indefinida, sin embargo la mayoría de las membranas porosas asimétricas presentan un tamaño de poro menor en la superficie activa, el cual se incrementa a medida que aumenta la profundidad de la misma. En la Figura I.3 se puede observar algunas imágenes que muestran la geometría asimétrica de las membranas.



a)

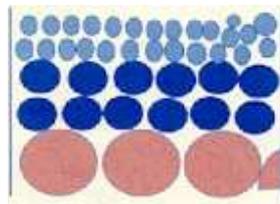


b)

**Figura I.3.** Membranas asimétricas a) con aumento del área porosa y b) poros amorfos.[2]

### I.3.3.3 Membranas compuestas.

Este tipo de membranas presenta una estructura geométrica asimétrica con respecto a los poros, sin embargo, lo que caracteriza a estas membranas es que están formadas por capas de diferentes tamaños de poros, siendo el más fino el de la parte superior. La Figura I.4 muestra una forma típica de las membranas compuestas.



**Figura I.4.** Membrana compuesta [4]

### I.3.4 Clasificación de las membranas basado en el mecanismo de separación.

Esta es una de las clasificaciones más importantes en la tecnología de las membranas ya que muchas de las membranas existentes son sintetizadas a partir de uno u otro método

dependiendo de la utilidad que vayan a tener, lo cual limita hasta el material a emplear. En base a esto se pueden tener membranas porosas, densas o cargadas electroquímicamente.

#### **I.3.4.1 Cribado o membranas porosas.**

La filtración a partir de membranas porosas se lleva a cabo cuando se requiere la separación de compuestos sólidos inmiscibles en el líquido, lo que se logra por diferencia de tamaño como si fuese un proceso de tamizado. Sin embargo en presencia de estas membranas el efecto predominante es el de capilaridad y pueden existir diferentes tamaños según la operación que se esté llevando a cabo, como por ejemplo: microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración, en las cuales el diámetro de poro va disminuyendo respectivamente.

#### **I.3.4.2 Solubilidad – Difusión ó membranas homogéneas.**

Cuando se tiene la presencia de este tipo de membranas el principio que fundamenta la separación es la diferencia de difusividad y solubilidad. Es importante destacar que las aplicaciones más importantes de estas membranas es cuando se tiene en la solución problema un soluto diluido (Ej: una sal disociada), en el cual una membrana porosa no causaría ningún efecto de separación. Las operaciones en donde una membrana densa es la requerida para lograr la separación son: ósmosis inversa, pervaporización y permeado de gases

#### **I.3.4.3 Efecto electroquímico o membranas iónicas.**

Al igual que las membranas homogéneas se caracterizan por no ser porosas en la mayoría de los casos, sin embargo la especificación básica de estas membranas es estar cargadas químicamente y dependiendo de la naturaleza química de los compuestos a separar las cargas pueden ser positivas (cationes), negativa (aniones) o neutras. [2]

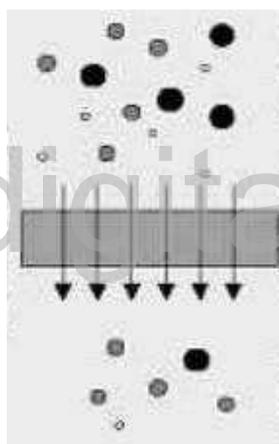
### **I.4. Proceso de filtración con membranas.**

Actualmente el proceso de separación con membranas viene escalando posiciones con respecto a los procesos más empleados en la separación líquido sólido, sin embargo la mayoría de las técnicas convencionales siguen siendo las de mayor aplicación. La filtración con membranas permeables tienen como finalidad lograr la separación de dos o más componentes a partir de una solución inicial. Cuando se habla de separación líquido sólido es conveniente mencionar que la separación se logra por la diferencia de tamaños entre las partículas y los poros de las membranas los cuales solo permitirán el paso de aquellos componentes que posean un menor diámetro. La eficiencia de este tipo de separación esta íntimamente relacionada con el tipo de filtración que se emplee, es decir si es frontal (convencional) o tangencial, los cuales son definidos a continuación:

#### I.4.1 Filtración Frontal.

La filtración frontal o convencional es de mayor aplicación cuando la carga de filtración es baja. Es importante destacar que la pérdida energética que se alcanza con este tipo de filtración es menor, debido a que toda la energía es cedida a la solución (en algunos casos el agua) que realmente atraviesa la membrana. Para que esta solución atraviese la membrana se requiere la aplicación de una presión, la cual se conoce como presión transmembranal y que no es más que el gradiente de presión de la membrana o diferencia entre la presión de entrada y la presión del permeado.

Una de las desventajas de aplicar este modelo de filtración es que si se mantiene una presión constante de la alimentación se va a tener una disminución continua del flujo de filtrado, esto debido a que a medida que el agua o solución es presionada a través de la membrana, algunos sólidos permanecerán en la membrana originando la formación de una capa de sólidos sobre la superficie de la membrana lo que acarrea una resistencia adicional al proceso de filtrado. En la Figura I.5 se muestra un proceso de filtración frontal con membranas.



**Figura I.5.** Proceso de filtración frontal con membranas [4]

#### I.4.2. Filtración tangencial.

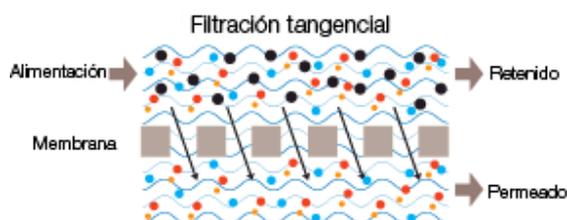
Esta forma de llevar a cabo la filtración es una de las más empleadas a nivel industrial por todas las ventajas que esta presenta. En este tipo de filtración la solución fluye paralelo a la membrana y a una velocidad elevada lo que evita la formación de lodos residuales o de una capa de sólidos en la superficie de la membrana como se forma en la filtración frontal y si hay una formación de estos es pequeña debido a la disposición del flujo.

Este modelo de filtración como se menciono anteriormente brinda una serie de ventajas en comparación con la filtración frontal, entre las cuales se pueden mencionar:

- La presencia de flujo continuo realiza una acción de limpieza que reduce las incrustaciones y facilita el paso del flujo a través de la membrana.
- La calidad del producto es más controlable y uniforme.

- Permite alargar el tiempo útil de la membrana.
- No hay producción de lodos residuales. [5]

A continuación en la Figura I.6 se muestra un ejemplo del proceso de filtración tangencial con membranas.



**Figura I.6.** Filtración tangencial con membranas. [5]

### **I.5. Tipos de filtración con membranas**

Como se ha mencionado anteriormente la tecnología de las membranas se encuentra en un punto de desarrollo importantísimo, lo que le permite ser una de las opciones a considerar en un determinado proceso de separación. La versatilidad de esta tecnología de separación está basada en la inmensa cantidad de membranas existentes actualmente en el mercado industrial y los diferentes mecanismos de llevar a cabo la separación, los cuales están basados en diferentes mecanismos para lograr la separación. A continuación se definen los tipos más importantes de filtración con membranas, los cuales se basan en distintos principios de separación.

#### ***I.5.1. Microfiltración:***

La técnica de microfiltración es una de las más desarrolladas industrialmente y está basada en un gradiente de presión para llevar a cabo la separación. Esta técnica emplea membranas porosas y por lo general simétricas, teniendo su mejor aplicación a la hora de separar partículas con diámetros entre 0,1 a 10 $\mu$ m y en general son simétricas pudiendo ser operadas para diferencias de presión entre 0,1 a 2 bars.

La microfiltración tangencial es la de mayor aplicación y está caracterizada por presentar un cizallamiento cercano a la superficie del medio filtrante lo que reduce la deposición de las partículas a separar, sin embargo la presencia de este cizallamiento implica un gasto energético que se debe considerar al evaluar esta técnica. [6]

A continuación se muestran algunas aplicaciones de la microfiltración con membranas:

- Tratamiento de efluentes.
- Separación de bacterias del agua
- Aclaramiento de zumos de frutas, vinos y bebidas.
- Pre-tratamiento del agua para proceso de nanofiltración y ósmosis inversa.

### **I.5.2. Ultrafiltración:**

La ultrafiltración es una técnica que permite la separación de partículas más pequeñas que las separadas por microfiltración (moléculas), las cuales se encuentran disueltas en función de su tamaño. El rango de separación de esta técnica es para moléculas o partículas con tamaños menores a los  $0,3\mu\text{m}$  de diámetro ( $0,2 - 0,005\mu\text{m}$ ), por lo que se deben emplear membranas porosas, en su mayoría de estructura asimétrica y con mesoporos de diámetros entre  $2 - 50 \text{ nm}$  y actualmente se emplean membranas con mayor resistencia química y térmica como las sintetizadas a partir de polisulfona, cloruro de vinilo entre otras. [7,8]

Este tipo de filtración opera al igual que la microfiltración por diferencia de presiones las cuales pueden estar alrededor de los 5-8bars, debido a que los poros son más pequeños. Las especies a separar por ultrafiltración no son sólidos suspendidos sino compuestos de tipo coloidal que pueden llegar a tener interacciones fisicoquímicas con el material de la membrana.

Durante la aplicación de un proceso de ultrafiltración están presente ciertos factores que afectan el buen funcionamiento de la membranas, entre los cuales se puede mencionar la polarización de la concentración, la formación de una capa de gel o un taponamiento interno de los poros de las membranas por el bloqueo de los poros con soluto, lo que obliga a una limpieza periódica de la membrana. [2]

Algunas de las aplicaciones más importantes de la ultrafiltración se muestran a continuación:

- La industria de productos lácteos.
- Tratamiento de efluentes emulsionados.
- En la industria del metal.
- En la industria textil.

### **I.5.3. Nanofiltración:**

La nanofiltración es una de las técnicas a membranas más recientes y que se encuentra en pleno desarrollo industrial, siendo uno de los campos de mayor aplicación en la purificación del agua potable, para brindar un aporte en la decoloración, ablandamiento y eliminación de micro contaminantes. [6]

La nanofiltración es un proceso íntimamente relacionado con la presión para poder lograr la separación a nivel molecular, aproximadamente entre 5 y 15 bars. Esta técnica está basada principalmente en la eliminación de compuestos orgánicos e iones multivalentes ( $0,01 - 0,001\mu\text{m}$  de diámetro), por lo que las membranas deben tener diámetros de poros inferiores a los  $10 \text{ nm}$ . [8]

La nanofiltración tiene actualmente una diversidad de aplicaciones entre las cuales se tienen:

- Eliminación de pesticidas de las aguas subterráneas.
- Eliminación de metales pesados de las agua residuales
- Ablandamiento de agua
- Eliminación de nitratos. [6]

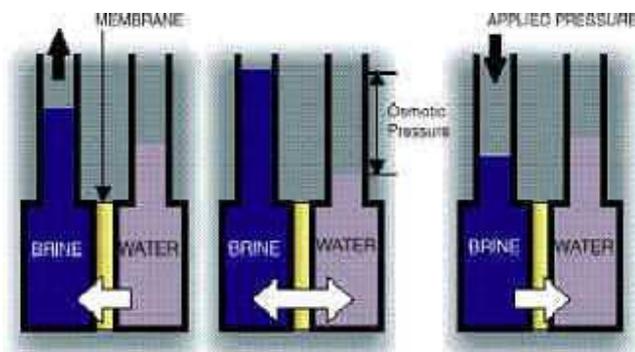
#### I.5.4. *Osmosis inversa:*

Este modelo de filtración con membranas se lleva a cabo bajo la influencia de un gradiente de presión y en presencia de membranas no porosas. Durante este tipo de filtración la presión ejercida es elevada en comparación con las técnicas antes mencionadas (50 – 80 atm), permitiendo el paso únicamente de moléculas muy pequeñas como las del agua.

Cuando se tienen en contacto dos soluciones; una de alta concentración y una de baja concentración en solutos, separadas por una membrana semipermeable, es normal que se tienda a establecer un equilibrio entre ambas soluciones existiendo una transferencia de disolvente desde la solución de menos concentración hasta la de mayor concentración, originando esto una diferencia de altura conocida como presión osmótica. Sin embargo esta técnica de filtración con membranas se fundamenta en la aplicación de una presión mayor a la presión ósmótica para lograr un proceso inverso de separación, es decir, el agua presente en la solución concentrada fluirá a través de la membrana hasta obtener el solvente puro. [7,10].

Este método de filtración con membrana está compitiendo con el proceso de destilación para la obtención de agua pura a partir de una solución salina, sin embargo cuando la producción es a gran escala se debe estudiar detalladamente cual de los proceso es el más indicado, dependiendo de las condiciones existentes en el sitio de producción, teniendo gran aplicación también en producción de agua potable y agua ultrapura (industrias electrónicas). [6]

En la Figura I.7 se tiene una representación grafica de un proceso de filtración con membranas por ósmosis inversa.



**Figura I.7.** Representación grafica de un proceso de separación por ósmosis inversa [6]

### **I.5.5. Pervaporación:**

La pervaporación es una técnica de separación de mezclas líquidas, la cual está en contacto con una membrana selectiva en donde se lleva a cabo la transferencia de masa de uno de los compuestos por una permeación preferencial a través de la membrana, obteniéndose un permeado en fase gaseosa.

El vapor obtenido como permeado es rico en el componente que permea de forma preferente y se condensa para posteriores tratamientos; mientras, el retenido se enriquece en el otro componente y puede bien ser utilizado en otro proceso o reciclado para mayor separación. La mayoría de las aplicaciones de esta técnica es en la separación de azeótropos y mezclas de compuestos cuyos puntos de ebullición son cercanos, así como la separación de compuestos sensibles a las temperaturas ya que esta técnica no requiere que la mezcla se caliente hasta su punto de ebullición.

La fuerza impulsora que permite la transferencia de materia a través de una membrana de pervaporación es el gradiente de potencial químico del componente que permea desde el líquido de alimentación hasta el vapor del permeado.

Las membranas empleadas en esta técnica de filtración son en su mayoría membranas densas (no porosas) y de alta selectividad. [9]

### **I.5.6. Diálisis:**

Este proceso de separación está basado en la diferencia de concentración a través de las membranas, que permite que dos soluciones separada por una membrana semipermeable, logren un equilibrio por medio de un proceso de difusión, el cual consiste en que las moléculas de soluto pasen a través de la membrana desde la solución de alta concentración hasta la solución de baja concentración logrando así el equilibrio deseado.

Este proceso de separación es uno de los más importantes en esta tecnología de separación, contándose con una diversidad de membranas y diversas aplicaciones entre las que se encuentra la hemodiálisis, mediante la cual se eliminan una serie de toxinas de la sangre que el cuerpo no logra debido a problemas renales.

### **I.5.7. Electrodialisis**

Esta técnica tiene como finalidad lograr la separación de una mezcla compuesta por iones de carga positiva o negativa (cationes y aniones) por medio de la utilización de membranas iónicas, basadas en la aplicación de un potencial eléctrico, el cual permite la migración de cada uno de estos iones hacia la membrana de carga contraria la cual ejerce una atracción.

Un modulo de separación por electrodialisis posee una estructura muy similar a la de un filtro tipo prensa, el cual estará formado por membranas aniónicas y catiónicas debidamente intercaladas que permitirán la separación de los iones una vez aplicado un determinado potencial eléctrico, logrando así que los cationes sean atraídos por la

membranas catiónicas o cátodos (carga negativa) y los aniones por las membranas aniónicas o ánodos (carga positiva).

La electrodiálisis tiene su mayor aplicación en la producción de agua potable a partir de aguas con una concentración de sales considerable (agua de mar), así como también en el tratamiento de lacto-sueros salados.

### **I.6. Módulos empleados en el proceso de filtración con membranas.**

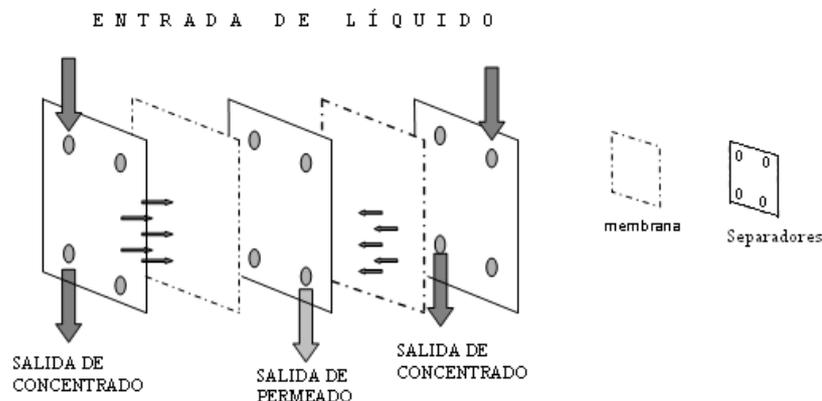
Para la aplicación de cada uno de los procesos de filtración descritos anteriormente se cuenta con una serie de arreglos espaciales llamados módulos los cuales buscan brindar una mayor superficie de intercambio entre la membrana y el fluido, según sea el caso. Sin embargo lo que se desea es que el sistema empleado brinde facilidades de mantenimiento así como evitar el taponamiento de las membranas. A continuación se definen los principales módulos existentes:

#### ***I.6.1. Módulos planos.***

Este es uno de los arreglos de membranas más antiguos y consta de soportes planos al estilo de un filtro prensa, dentro de los cuales es colocada la membrana con la finalidad de brindarle una mayor resistencia mecánica. Estos soportes están diseñados con una serie de canales que permiten el paso del fluido.

Este tipo de módulos pueden ser ensamblados de forma horizontal o vertical, lo que permite que puedan ser empleados como sistemas en serie o paralelo para grandes capacidades. La mayoría de las aplicaciones de este tipo de modulo se encuentran en procesos de separación como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y electrodiálisis.

A continuación se muestra en la Figura I.8 un modelo de filtración con membranas empleando un módulo plano.



**Figura I.8.** Módulo plano de filtración con membranas [3]

### I.6.2. Módulos tubulares.

Este tipo de módulo está formado por un tubo que sirve de soporte a la membrana, la cual puede estar ubicada en la parte interna o externa. La mayoría de los módulos tubulares contienen a la membrana en la parte internas lo que hace que el flujo a tratar entre a presión en el tubo y el flujo de permeado se mueve de adentro hacia afuera, debido a que la unión de la membrana con el soporte es muy débil, obteniéndose el flujo concentrado en la salida del tubo.

Las membranas tubulares tienen diámetros internos de 10-40 mm y 0,5-3,5 m de longitud, este tipo de módulo puede manejar grandes tamaños de partículas por lo que no es necesario un tratamiento previo de la disolución a tratar y debido al tamaño de la superficie de la membrana es difícil la obstrucción de la misma, sin embargo este tipo de modulo presentan una baja densidad de empaquetamiento lo que origina un incremento del precio por modulo. En la Figura I.9 se puede observar una representación gráfica de los módulos tubulares.

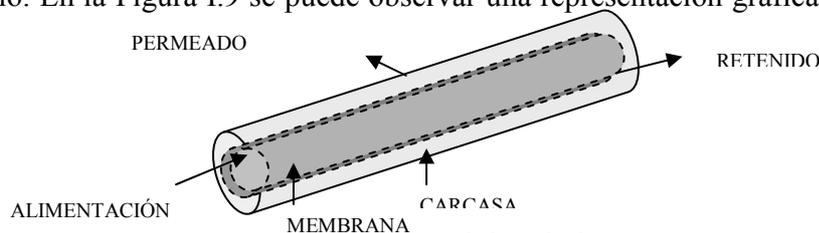


Figura I.9. Módulo tubular [3]

### I.6.3. Módulos espirales.

Este tipo de módulo consta de dos membranas planas las cuales son colocadas entre un soporte que cumple las funciones de colector de permeado. Estas membranas junto con los soportes son doblados sobre un tubo que se encarga de recolectar todo el permeado obtenido, dichas membranas son colocadas con la superficie activa hacia la parte superior lo que permite que el filtrado se produzca desde la parte exterior hasta la parte inferior del empaque.

La corriente de alimentación y la de concentrado son axiales en la dirección del eje central y paralelas a la superficie de la membrana para poder disminuir el fenómeno de polarización de concentración.

La mayoría de las aplicaciones de este modulo de separación se encuentran en la nanofiltración y en la ósmosis inversa. En la Figura I.10 se muestra un módulo espiral empleado en la tecnología de las membranas.

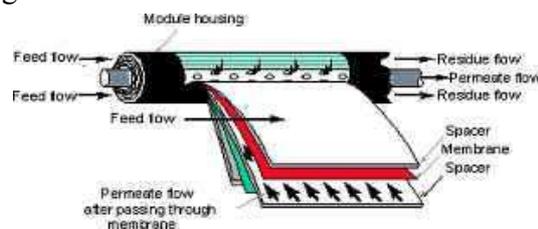


Figura I.10. Módulo espiral de membranas. [6]

#### **I.6.4. Módulo de fibras huecas.**

Este tipo de módulo está formado por una serie de pequeños tubos de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de diámetro interno, lo que brinda una elevada superficie de intercambio, sin embargo las posibilidades de obstrucción son elevadas, por lo que la aplicación más idónea es el tratamiento de agua con bajo contenido de sólidos suspendidos.

Los módulos de fibras huecas pueden operar a altas presiones y son casi exclusivos para procesos de potabilización de agua por ósmosis inversa, este tipo de módulo presentan la ventaja de ser económicos, disposición compacta y un volumen muerto pequeño. La Figura I.11 muestra un módulo de filtración de fibras huecas.



**Figura I.11.** Módulo de fibras huecas. [6]

#### **I.6.5. Módulos de membranas vibratorias.**

Este sistemas de membranas consiste en introducir la disolución a tratar de forma tangencial, como en los módulos tubulares o de fibras huecas, con la novedad que se le suministra un movimiento vibratorio a la membrana, lo que evita que los sólidos se depositen en la superficie, brindando así una fuerte resistencia al taponamiento.

Este tipo de módulo puede operar a presiones cercanas a los 300 psi y temperaturas de 175°F, siendo la aplicación industrial más usual de este tipo de modulo la concentración de látex, antibióticos y efluentes urbanos. [7]

#### **I.7. Principio básico del paso de soluciones acuosas a través de membranas porosas.**

El principio de separación de ciertas especies mediante el uso de membranas porosas se logra por diferencia de tamaño entre las moléculas a separar y el diámetro de los poros de la membrana. Sin embargo no siempre se tiene como principio de separación con membranas la diferencia de tamaño con respecto a los poros, sino la presencia de un proceso de difusión, el cual está basado en la afinidad que presente una de las especies de la solución inicial con la membrana.

En los procesos de ultrafiltración, el principio que fundamenta la separación de las especies es la presencia de una diferencia de tamaño con los poros de las membranas. Para lograr establecer un método analítico que permita estudiar el comportamiento de las moléculas a través de los poros, determinando así el flujo de líquido permeado, es necesario asumir que todos los poros de la membrana presentan una forma cilíndrica recta de diámetro uniforme, orientados perpendicularmente con respecto a la superficie de la membrana. [8]

El flujo volumétrico ( $J_v$ ) de permeado que se obtiene en procesos de filtración con membranas como la microfiltración y ultrafiltración, se describe en función de la ecuación de Hagen – Poiseuille, la cual muestra claramente el efecto de la estructura de la membrana sobre el flujo volumétrico, siempre y cuando predomine el proceso convectivo a través de los poros. [8]

$$J = \frac{\varepsilon \times r^2 \times \Delta P}{8 \times \eta \times L} \quad (\text{Ec. I.1})$$

En donde  $\varepsilon$  representa la porosidad de la membrana,  $r$  el radio de los poros el cual se considera constante,  $\eta$  la viscosidad del fluido líquido y  $\Delta P$  la caída de presión transmembrana. Sin embargo esta ecuación es de gran utilidad cuando el fluido presente es agua pura.

Existen otras formas de determinar el flujo de líquido a través de una membrana porosa, tal como la ley de Darcy que describe la proporcionalidad del flujo volumétrico ( $J_v$ ) y la fuerza motriz (caída de presión), para un proceso convectivo. [2]

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \times R_m} \quad (\text{Ec. I.2})$$

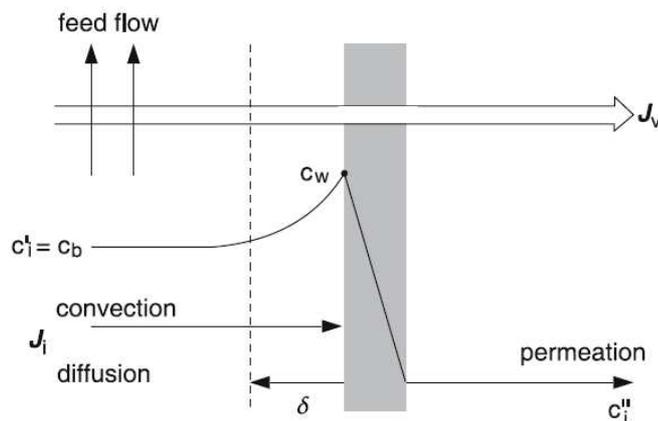
En donde  $R_m$  representa la resistencia hidrodinámica de la membrana,  $\eta$  la viscosidad del fluido y  $\Delta P$  la caída de presión (fuerza motriz), sin embargo esta ecuación es solo aplicable para solventes puros y puede ser escrita también en función de la permeabilidad de la membrana ( $K$ ) y el espesor de la misma ( $t$ ). [2]

$$J = \frac{K \times \Delta P}{t} \quad (\text{Ec. I.3})$$

### **1.8. Fenómeno de polarización de la concentración y formación de una capa de gel en procesos de separación con membranas porosas.**

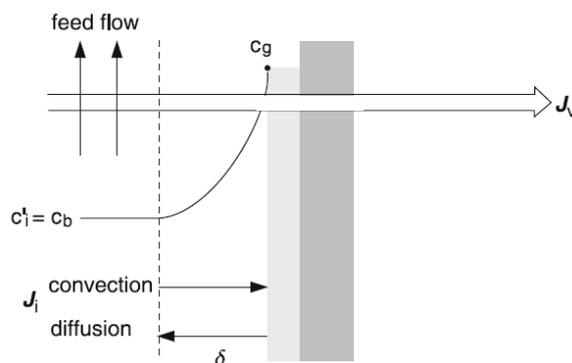
La mayoría de las relaciones matemáticas presentadas anteriormente están fundamentadas en la utilización de solventes y solutos ideales, es decir, no se toman en cuenta las posibles interacciones fisicoquímicas que puedan tener las partículas con la superficie de la membrana, la cual, en la mayoría de los casos inicia la formación de una capa de soluto sobre la superficie activa de la membrana lo que trae consigo la disminución progresiva del flujo de permeado.

La polarización de la concentración es un comportamiento típico en los procesos de filtración tangencial siendo el más representativo el caso de la ultrafiltración. Este fenómeno se origina debido al aumento progresivo de la concentración de solutos en el área cercana a la membrana por el lado de la alimentación debido al efecto de la presión ejercida y a la velocidad de circulación del fluido, lo que hace que dicha concentración sea mayor a la de la misma alimentación. Este fenómeno es responsable de una retrodifusión de solutos desde la capa límite hasta el seno de la solución. En la figura I.12 se muestra un perfil de concentración donde se observa el fenómeno de polarización.



**Figura I.12.** Fenómeno de polarización de la concentración. [8]

Este fenómeno de polarización puede traer consigo una serie de inconvenientes en el proceso de filtrado con membranas como lo es la formación de una capa de soluto sobre la superficie de la membrana debido a la interacción entre los solutos concentrados cerca de la membrana y la misma, lo que permite llegar a una concentración crítica  $C_g$  que da inicio a la formación de la capa. La presencia de esta capa de soluto sobre la superficie de la membrana crea una resistencia adicional al proceso de filtrado originando una disminución en el flujo de permeado lo que disminuye la eficiencia del proceso. En la figura I.13 se observa la formación de una capa de gel sobre la membrana.



**Figura I.13.** Formación de una capa de gel sobre la membrana. [8]

Existen ciertas formas de evitar o controlar la polarización de la concentración y la formación de la capa de gel, entre las cuales se puede aumentar la velocidad del flujo de

alimentación lo que produce una mayor turbulencia, eliminando la capa polarizada. También se puede evitar la polarización disminuyendo la concentración de la alimentación y realizar retrolavados haciendo pasar el permeado en sentido contrario lo que evita también el taponamiento de las membranas. [2,7]

### **I.9. Factor de rechazo.**

La eficiencia de un proceso de separación por membranas puede ser medida a través del factor de rechazo el cual muestra la cantidad de soluto que no puede atravesar los poros de la membrana y se determina de la siguiente forma:

$$R = \frac{C_o - C_f}{C_o} = 1 - \frac{C_f}{C_o} \quad (\text{Ec. I.4})$$

En donde  $C_o$  representa la concentración de soluto en la alimentación y  $C_f$  la concentración de soluto en el retenido. Este valor es importante para cuando se desea realizar una evaluación de la eficiencia de la membrana, ya que, si se obtiene un factor de rechazo igual a la unidad se puede decir que la membrana no permite el paso de solutos y es ideal para un proceso de separación.

www.bdigital.ula.ve

## II. EL PETRÓLEO.

### II.1. Definición.

El petróleo es una sustancia aceitosa, que desde el punto de vista químico se puede definir como una mezcla no homogénea de hidrocarburos (líquido- sólido -gas) insoluble en el agua, acompañada con azufre, oxígeno, nitrógeno, y metales (vanadio y níquel).

En los yacimientos de petróleo se puede tener la presencia de este en estado sólido, líquido y gas, dependiendo de las condiciones del pozo (presión y temperatura) y se pueden tener petróleos de color amarillo pálido hasta el negro.

### II.2. Composición del petróleo.

El petróleo está formado por una gran variedad de hidrocarburos, los cuales son compuestos basados en la combinación del hidrógeno y el carbono. A nivel industrial el término hidrocarburo representa todos los compuestos formados por hidrógeno y carbono en sus cuatro estados elementales como líquido, sólido, semisólido y gas. La mayoría de los hidrocarburos presentes en el petróleo son en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos.[11]

Es muy común encontrar en la naturaleza acumulaciones petrolíferas que están compuestas únicamente por gas, el cual puede ser seco o húmedo, según la impregnación de hidrocarburos líquidos que contenga. En estado líquido se pueden distinguir los petróleos livianos, medianos y pesados. Sin embargo, algunos petróleos pesados y extrapesados son líquidos o semilíquidos en el yacimiento, debido a la temperatura a la que se encuentran expuestos. Estos petróleos tienden a ser semisólidos, es decir de poca fluidez o elevada viscosidad en la superficie.

Sin embargo el petróleo o crudo posee una serie de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno, al igual que una cantidad considerable de gas disuelto y pequeñas proporciones de componentes metálicos. El petróleo crudo puede también contener, sales y agua emulsionada o libre. A continuación se muestra en la tabla II.1 la composición promedio del petróleo.

**Tabla II. 1** Composición promedio del petróleo. [12]

Componente	%peso
Carbono	83 - 86,8
Hidrógeno	11 - 14
Oxígeno	0,08 - 1,82
Azufre	0,06 - 1,7
Metales	0 - 0,14

Debido a la gran variedad de componentes presentes en el petróleo se tienen crudos de diferente base química, esto dependiendo de la proporción en la que se encuentran dichos compuestos, entre las principales bases químicas que puede tener un crudo se tienen:

### **II.2.1. Base parafínica.**

Las parafinas son conocidas también como hidrocarburos saturados normales de fórmula química  $C_nH_{2n+2}$  (alcanos). Esta serie es una de las de mayor proporción en la mayoría de los crudos. Es importante destacar que a partir de las parafinas o sus isómeros, es decir, compuestos de igual fórmula química y peso molecular pero de diferente configuración estructural lo que le proporciona propiedades físicas diferentes, permiten la máxima producción de gasolina y hidrocarburos livianos. [13]

### **II.2.2. Base olefínica.**

Estos tipos de hidrocarburos tienen relativamente poca saturación, por presentar dos átomos de carbono ligados por una unión doble, teniendo por fórmula química  $C_nH_{2n}$  (alquenos). Este tipo de naturaleza es muy escasa en la mayoría de los crudos, sin embargo su mayor producción es a partir de procesos de desintegración y son importantes para los procesos petroquímicos. Este tipo de crudo se presentan en los tres estados: líquido, sólido y gas. [13]

### **II.2.3. Base aromática.**

Los aromáticos se encuentran en pequeñas cantidades en casi todos los crudos. El benceno, el tolueno y el xileno (BTX) se pueden extraer en las refinerías para utilizarlos como insumos de procesos petroquímicos o como solventes, siendo de gran aplicación en la producción de gasolina como antidetonante, este tipo de componente presenta una fórmula química de  $C_nH_{2n-6}$ . [13]

### **II.2.4. Base asfáltica.**

En este tipo de crudo predominan los asfaltenos que pueden ser definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como el n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno. Los asfaltenos son considerados como moléculas planas, poli aromáticas y poli cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que pueden existir en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes). [14]

### **II.2.5 Base mixta.**

En este tipo de crudo se tienen proporciones equitativas de los diferentes tipos de hidrocarburos lo que hace que no haya una base química predominante.

## **II.3. Caracterización físico- química del petróleo.**

La industria petrolera ha desarrollado sus propios métodos estandarizados para la clasificación del petróleo, debido a que es de vital importancia conocer cada una de las propiedades físicas y químicas al igual que la composición aproximada del petróleo, ya que en función de esto será valorizado o no el petróleo producido.

Las principales características que permite distinguir los crudos livianos, medianos, pesados o extrapesados son las siguientes:

### II.3.1. Olor:

El olor de los crudos es aromático como el de la gasolina, del querosén u otros derivados. Si el azufre está presente en el petróleo crudo generará un olor fuerte y hasta repugnante, similar al de un huevo podrido. Si se tiene la presencia de sulfuro de hidrógeno, los vapores son irritantes, tóxicos y pueden causar hasta la muerte. [13]

### II.3.2 Color:

El color del petróleo puede variar dependiendo de la naturaleza del crudo y de sus especificaciones, al igual que por efectos de la transmisión de la luz, los crudos pueden tener un color amarillo pálido, tonos de rojo y marrón hasta llegar a negro. Los crudos pesados y extrapesados son negros casi en su totalidad. Cuando los crudos poseen altísimo contenido de cera son livianos y de color amarillo, sin embargo para crudos más liviano o condensado se puede llegar a tener un color blanquecino, lechoso y a veces se puede emplear en el campo directamente como gasolina cruda. [13]

### II.3.3. Densidad:

La densidad de los petróleo puede ser relacionada con la del agua obteniéndose crudos más pesados que el agua (crudos pesados o extrapesados) o más livianos (crudos condensados, livianos y medianos).

Sin embargo se requiere de un parámetro mucho más específico para realizar una clasificación del petróleo en base a su densidad; este parámetro es la densidad API (Instituto Americano del Petróleo), la cual se determina a partir del peso específico o gravedad específica, con respecto a la del agua a una temperatura de referencia (60°F), mediante la aplicación de la siguiente ecuación. [12]

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho_{60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (\text{Ec. II.1})$$

Las unidades en las que se reporta la densidad de los crudos son los grados API, la cual se hace menor a mayor densidad. En la tabla II.2 se muestra la clasificación del petróleo según la densidad o gravedad API. [12]

**Tabla II. 2** Clasificación del petróleo en función de los °API [12]

Tipo de crudo	Gravedad (°API)
Condensado	>42
Liviano	30 a 42
Mediano	22 a 29,9
Pesado	10 a 21,9
Extrapesados	Hasta 9
Bitumen	8,2

#### **II.3.4. Viscosidad:**

La viscosidad es una de las características más importantes de los hidrocarburos, debido a que muestra la resistencia que presenta el crudo a fluir, siendo de gran relevancia en los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y petroquímica. La viscosidad cinemática de los crudos puede ser determinada a través de equipos basados en capilares de vidrio calibrados donde se mide el tiempo que tarda el crudo en recorrer cierta medida de referencia, para esto se emplean las normas ASTM D445 y ASTM D2170. [12]

El poise o centipoise (0,01 poise) se define como la fuerza requerida en dinas para mover un plano de un centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área y separado un centímetro de distancia entre sí y con el espacio relleno del líquido investigado, para obtener un desplazamiento de un centímetro por segundo.

La viscosidad de los crudos en el yacimiento puede tener 0,2 hasta más de 1.000 centipoise. Es muy importante el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de los crudos, en el yacimiento o en la superficie, especialmente concerniente a crudos pesados y extrapesados. [13]

#### **II.3.5. Índice de refracción:**

El índice de refracción permite determinar la relación de la velocidad de la luz al pasar de un cuerpo a otro. Para el caso del petróleo se obtienen valores entre 1.39 y 1.49. [13]

#### **II.3.6. Punto de ebullición:**

Debido a la diversidad de componentes que posee un determinado crudo no es posible obtener un punto de ebullición constante, sin embargo la mayoría de los crudos poseen temperaturas de ebullición comprendidas entre la atmosférica y superiores a los 300°C. [13]

#### **II.3.7. Calor específico:**

Representa la relación de la cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura del crudo en un grado, respecto a la requerida para elevar un grado la temperatura de igual volumen o masa de agua. Para los crudos se pueden tener valores entre 0,40 y 0,52. [13]

#### **II.3.8. Contenido de azufre:**

Es una de las propiedades más importante al igual que los grados API en lo concerniente al valor del crudo, debido a que si se tiene la presencia del azufre este se transformara en  $\text{SO}_2$  al quemar el combustible derivado, el cual se oxida en  $\text{SO}_3$ , produciendo la lluvia acida al entrar en contacto con el agua del ambiente. La presencia de la lluvia acida produce deterioro de los suelos y de las vegetaciones cercanas. [12]

**II.3.9. Contenido de nitrógeno y metales:**

El contenido de nitrógeno presente en un crudo es indeseable, debido a que los compuestos nitrogenados (amidas) originan el envenenamiento de los catalizadores en las operaciones de refinación de crudos. Este mismo efecto se obtiene con la presencia de metales (vanadio), los cuales producen también problemas de corrosión en los equipos y tuberías. [12]

**II.3.10. Punto de fluidez:**

Este punto se considera como la máxima temperatura a la cual un crudo permanece estático cuando el recipiente que lo contiene es inclinado durante 5 segundos. Esta temperatura puede ser determinada siguiendo el método normalizado como ASTM D97. El punto de fluidez permite obtener una idea de la naturaleza del crudo, es decir, para un punto de fluidez bajo se puede decir que se tiene un bajo contenido de parafinas pero un alto grado de aromaticidad. [12]

**II.3.11. Curva de destilación:**

Como se ha mencionado anteriormente un petróleo crudo está conformado por una mezcla de hidrocarburos, los cuales, se caracterizan por presentar distinto número de átomos de carbono, lo que permite obtener una gran variedad de puntos de ebullición, debido a que este varía en función de los átomos de carbono presentes.

A la hora de realizar una destilación de un crudo en específico se obtendrá un rango de puntos de ebullición, permitiendo dividir la destilación en diferentes fracciones, diferenciadas por el número de átomos de carbonos presentes en los compuestos que la conforman. En la tabla II.3 se puede observar una clasificación típica empleada en la destilación de crudos. [12]

**Tabla II. 3** Fracciones más comunes presentes en el petróleo. [12]

Fracción	Numero de átomos de carbono
Gas	1 a 4
Gasolina	5 a 10
Querosén	11 a 13
Gas oíl	14 a 18
Aceites lubricantes	18 a 35
Residuos	>35

**II.3.12. Factor de caracterización Kuop:**

El factor Kuop, es un valor que permite identificar o caracterizar el tipo de crudo en cuanto a su composición química, (base parafínica, mixta, naftenica, aromática). Este índice tiene unos valores estándares para crudos parafínicos, naftenicos puros u aromáticos puros, los cuales se muestran en la tabla II.4.

**Tabla II. 4** Caracterización a partir del Factor Kuop. [15]

<b>Factor Kuop</b>	<b>Base predominante</b>
13	Parafínica
12	Mixta
11	Naftenica
10	Aromática

El factor Kuop puede ser determinado a partir de la siguiente ecuación matemática.

$$K_{UOP} = \frac{(Temp\ Volumetrica\ media)^{\frac{1}{3}}}{\rho_{60^{\circ}F}} \quad (\text{Ec. II.2})$$

La temperatura volumétrica media, es la temperatura de ebullición de un componente hipotético con características equivalente a la mezcla de hidrocarburos analizada.

#### **II.4. Crudos pesados.**

La mayor parte de los recursos petroleros del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, los cuales son más difíciles y costosos de producir y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, siempre son las más valiosas económicamente. Los crudos pesados tienden a poseer una mayor concentración de metales y otros elementos como el azufre, lo que exige más esfuerzos y erogaciones para la extracción de los productos utilizables.

Si bien la densidad del petróleo es una de las de mayor importancia a la hora de evaluar el valor del recurso y estimar el rendimiento así como los costos de refinación, la propiedad del fluido que más afecta la producibilidad y la recuperación del mismo es la viscosidad, es decir mientras más viscoso es el petróleo, más difícil resultará su producción.

El petróleo pesado promete desempeñar un rol muy importante en el futuro de la industria petrolera y muchos países actualmente están tendiendo a incrementar su producción, al igual que realizar mejores estimaciones de sus reservas y comprobar las nuevas tecnologías para invertir en infraestructura, que le permitan asegurarse de no dejar atrás sus recursos de petróleo pesado. [16]

#### **II.5. Asfaltenos**

Los asfaltenos son moléculas de elevado peso molecular (1000-20000) y de punto de ebullición cercano a los 540°C. La unidad estructural de los asfaltenos es una lámina formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. Las moléculas de asfaltenos están formadas por varias láminas paralelas entre sí, las cuales se mantienen juntas por fuerzas físicoquímicas.

Se ha sugerido que las moléculas de los asfaltenos una vez en solución están asociadas en partículas, las cuales en su movimiento pueden formar agregados de mayor tamaño conocidos como micelas. La estructura de los asfaltenos está compuesta por cadenas carbonadas parafínicas, cíclicas y aromáticas, al igual que por heteroátomos de azufre, oxígeno o nitrógeno por molécula.

Los asfaltenos son la fracción más pesada de los crudos y son característicos por su solubilidad en sustancias de cadena aromática como el tolueno y totalmente insolubles en cadenas carbonadas parafínicas de bajo peso molecular como por ejemplo el n-heptano y el pentano. Esto se debe a que los asfaltenos están rodeados por moléculas que los estabilizan llamadas, resinas. [17]

### **II.5.1. Asfaltenos y su composición**

Los asfaltenos son un grupo de compuestos orgánicos, formados por carbono/hidrógeno, igualmente, estos, son considerados moléculas planas, poli aromáticas, y poli cíclicas, de alto peso molecular, contienen heteroátomos y algunos metales como vanadio y níquel, su composición depende del crudo de donde se extraiga, así como también del agente precipitante que se emplee con tal fin.

El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos se encuentra entre 40 y 60%, con una relación atómica H/C entre 1 y 1.2.

La primera definición sobre asfaltenos los caracterizaban como macromoléculas de pesos moleculares de varias decenas de miles y que su estructura era una matriz aromática rodeada de anillos nafténicos, además de otros grupos funcionales, como alcoholes, aminas, éteres, ésteres, entre otros. Sin embargo a partir de muchos estudios realizados se confirmó, que estas macromoléculas poseen pesos moleculares entre 800 y 3000, y una matriz aromática, limitada a 4 o 5 anillos bencénicos, entrelazados por naftenos y prolongados por grupos alquílicos. [17]

Generalmente la mayoría de los heteroátomos encontrados en los asfaltenos de diferentes crudos, son azufre (S), oxígeno (O) y nitrógeno (N). La distribución de estos compuestos difiere en la estructura de los asfaltenos, como por ejemplo, el nitrógeno, se encuentra contenido como parte de los aromáticos, mientras que el azufre y el oxígeno forman entre ellos, estructuras lineales o cíclicas, por fuera del condensado aromático. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrolicos, piridinicos y quinolicos, siendo el grupo dominante el pirrolico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico, y éter.

En algunos crudos se han determinado átomos metálicos, principalmente níquel (N) y vanadio (V). Como ejemplo tenemos el crudo Boscan venezolano, en el cual se han encontrado proporciones de 1200 ppm en Vanadio y 150 ppm en Níquel.

La estructura de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares debido a los anillos aromáticos y los grupos funcionales y

partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales de gran importancia.

Los asfaltenos debido a su dualidad de polaridades, se encuentran en el crudo en estado coloidal, de manera dispersa en el seno del mismo. Una solución coloidal, es un sistema físico-químico compuesto por dos fases: una *continua*, normalmente fluida (crudo), y otra *dispersa* en forma de partículas; por lo general sólidas, de tamaño mesoscópico. [17]

Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que cualquier molécula, en nuestro caso las micelas de asfaltenos. Para definir este último término, se puede decir, que las micelas son un conjunto de moléculas, unidas entre sí por enlaces químicos débiles, formando conglomerados o agregados. Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. [17]

### **II.5.2 Agregación y deposición de los asfaltenos**

Los asfaltenos por estar como una suspensión coloidal en el petróleo se mueven en el mismo siguiendo un movimiento conocido como browniano. Es importante tener presente que los asfaltenos se encuentran en dicha suspensión en forma de micelas debido a la presencia de las resinas, las cuales son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema estable, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. Sin embargo, si al sistema coloidal se le adiciona un solvente como n-pentano, tolueno, o existe alguna perturbación físico-química, se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el crudo y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos iniciando así la formación de agregados que con el tiempo aumentaron su tamaño hasta precipitar.

### **II.6. Resinas y su composición**

El término asfaltenos está íntimamente relacionado con las resinas debido a que en estado normal ambas moléculas se encuentran unidas; Por todo esto la importancia de conocer, la composición y principales características

Las resinas son aquella fracción del crudo que se disuelve en un n-alcano, como por ejemplo el n-heptano o pentano, su composición depende del agente precipitante usado sobre estas, son de alto peso molecular, de color oscuro, semisólidas y muy adhesivas.

Inicialmente se hablaba de que la estructura molecular de las resinas era una cadena parafínica con anillos nafténicos entremezclados completamente. A pesar de la falta de estudios experimentales sobre la estructura de las resinas, se ha sugerido recientemente que las resinas son de más bajo peso molecular que los asfaltenos, frecuentemente contienen

hidrocarburos aromáticos, y además contienen otros elementos como grupos de carbonilos formados al final de la estructura [18]

Las resinas cumplen la función de peptizar a los asfaltenos, ofreciéndoles la estabilidad requerida para mantenerse en una suspensión coloidal, evitando la acumulación de agregados polares sin poder dispersarse en el crudo, las resinas ofrecen a los asfaltenos (moléculas polares), es decir la propiedad de no depositarse en el crudo. [18]

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

### **III. EMULSIONES.**

#### **III.1 Definición.**

Se conoce como emulsión un sistema polifásico donde se tienen presentes como fase continua y fase dispersa dos líquidos completamente inmiscibles entre sí. En una emulsión la fase dispersa (interna) se encuentra en forma de glóbulos o coloides dentro de la fase continúa. Un ejemplo muy usual es una dispersión de aceite en agua, en donde se tienen pequeñas moléculas de aceite fragmentadas dentro del agua.

Es importante mencionar que se pueden tener diferentes sistemas dispersos dependiendo de la naturaleza de la fase interna, la cual puede ser sólida, líquida o gaseosa, por lo que se podrían definir como suspensión, emulsión o espumas respectivamente.

Cuando se habla de dispersión es importante tomar en cuenta el tamaño de la fase dispersada, ya que el comportamiento de la dispersión y su efecto dependen en buena parte del tamaño de los fragmentos. Entendiéndose por fragmento una cierta cantidad de materia gaseosa, líquida o sólida a la que se le llama burbuja, gota o partícula si son de tamaño macroscópico. [19]

#### **III.2 Composición de las Emulsiones.**

Como se definió anteriormente una emulsión es un sistema compuesto por dos fases líquidas inmiscibles, donde una de ellas se encuentra dispersada internamente en la otra, y cuya estabilidad es brindada por un agente surfactante llamado también emulsionante.

La estabilidad de una emulsión se refiere a la ausencia de cambios durante un periodo de tiempo lo suficientemente largo como para permitir la aplicación práctica de la misma, sin embargo se pueden presentar variaciones al cabo de algunos minutos y en el mejor de los casos algunos años.

Una emulsión o dispersión líquido – líquido se puede obtener en ausencia de un surfactante, sin embargo presentará una tendencia rápida por la coalescencia, por lo que su aplicación práctica debe ser rápida. En presencia de un agente emulsionante, la emulsión puede presentar una cierta segregación gravitacional pero la coalescencia de las gotas es apreciablemente mucho más retardada, brindando así un mayor tiempo de vida de la emulsión.

La composición de las emulsiones influye directamente en su comportamiento reológico y notablemente en sus propiedades físico-químicas, en este sentido se pueden tener dos tipos de emulsiones, definidas a continuación:

- Emulsiones de bajo contenido de fase interna, la cual se presenta cuando la fase interna es menor al 20%, presentando así poca interacción entre las gotas, brindando esto una mayor estabilidad.

- Emulsiones de alto contenido de fase interna en las cuales las gotas de fase interna representan más del 60-70% del volumen total, en estas emulsiones las interacciones entre gotas dominan los efectos. Más allá de 75%, las gotas están muy cercanas unas de otras originando una emulsión muy viscosa y de menor estabilidad, ya que al estar tan concentrada la emulsión puede acelerar la coalescencia de las gotas promoviendo esto la separación gravitacional de las fases.

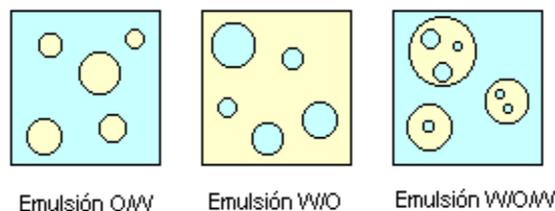
También es importante la concentración del agente emulsionante, la cual es variable, teniéndose dos límites; Uno de baja concentración cercana al 0,1%, en donde no hay suficiente agente emulsionante que permita estabilizar la emulsión y mayor al 5% donde no se obtiene ninguna ganancia con el aumento de la concentración del mismo. En aplicaciones prácticas la concentración de surfactante se encuentra en el rango de 0,2 - 3%. [19]

### III.3 Tipos de Emulsiones.

Para la formación de una emulsión se requiere de la presencia de dos fases, una acuosa y una de carácter orgánico, presentando ambas fases una inmiscibilidad entre sí como lo son el agua (W) y el aceite (O). Según la fase que se encuentre dispersada la emulsión obtendrá una determinada definición.

Normalmente pueden existir dos tipos de emulsiones básicas como lo son las de aceite en agua (O/W), en donde la fase orgánica es la que se encuentra fragmentada en el interior de la fase acuosa, este tipo de emulsiones son consideradas como normal en la mayoría de las aplicaciones industriales a excepción de las empresas petroleras en la cual es denominada emulsión inversa. Las emulsiones de agua en aceite (W/O) son aquellas en la que la fase acuosa es la que se encuentra dispersada en la fase orgánica, conocidas como emulsiones inversas generalmente y como emulsiones normales a nivel de empresas petroleras, debido a que en ellas se tiene una alta concentración de crudo y bajas concentraciones de agua emulsionada internamente en el crudo.

Pueden existir casos más complejos, como lo son las emulsiones múltiples en las que se pueden tener pequeñas gotas de agua en el interior de las gotas de aceite de una emulsión O/W, este tipo de emulsiones se representan como W/O/W. Las emulsiones múltiples se pueden formar espontáneamente en ciertas circunstancias, o pueden ser preparadas analíticamente. En la figura III.1 se muestran los tipos de emulsiones agua-aceite. [19]



**Figura III.1** Tipos de emulsiones agua-aceite [22]

### **III.4 Emulsiónación.**

Una emulsión se forma a partir de un proceso llamado emulsiónación, el cual está basado en proporcionar una agitación mecánica a una mezcla agua/aceite/surfactante con un artefacto mecánico que genere la turbulencia necesaria para permitir dispersar la fase de menor concentración, en la mayoría de los casos. El resultado obtenido depende de la naturaleza y de las proporciones de las fases, al igual que del protocolo empleado para llevar a cabo la emulsiónación.

Actualmente el proceso de emulsiónación no es una ciencia exacta, pero existen ciertas tendencias que permiten dividir en tres grupos los factores que pueden influir en los resultados de las operaciones de emulsiónación, estos son:

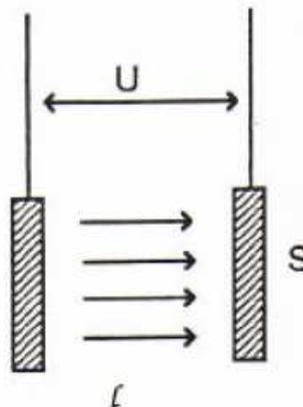
**III.4.1. Variables de formulación:** Está relacionado con la naturaleza del agente emulsionante y de las fases acuosa y orgánica, es decir, a la inclinación hidrofílica o lipofílica que presente el surfactante.

**III.4.2. Variables de composición:** este parámetro tiene que ver con la proporción relativa de agua y aceite, y a la concentración del surfactante.

**III.4.3. Factores fluomecánicos:** se refiere al procedimiento técnico empleado para el aporte de energía mecánica al sistema; estando relacionado con el aparato utilizado y la intensidad de la agitación. [20]

### **III.5 Conductividad de las Emulsiones.**

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en una solución electrolítica, los iones se ven atraídos por los electrodos (de carga opuesta) generándose una corriente eléctrica, cuya intensidad depende de la geometría de la celda y de los electrodos, así como de la resistencia eléctrica del medio. En la **Figura III.2.** se tiene una representación de los electrodos empleados para la medición de la conductividad.



**Figura III.2.** Electrodos para la medición de conductividad. [20]

Para una celda formada por electrodos planos y rectangulares de superficie  $S$ , con un distanciamiento  $L$  entre electrodos, se puede determinar la resistencia eléctrica como:

$$R = \frac{L}{S} \times \rho \quad (\text{Ec. III.1})$$

donde  $\rho$  es la resistividad del medio ( $\Omega/\text{cm}$ ) y  $R$  la resistencia eléctrica del paralelepípedo de fluido ( $\Omega$ ). Unidades:  $R$  en ohmio ( $\Omega$ ),  $\rho$  en ohmio/cm ( $\Omega/\text{cm}$ ). El inverso de la resistencia se conoce como conductancia ( $X$ ) y el inverso de la resistividad se llama conductancia específica o conductividad ( $K$ ).

La conductividad es la conductancia de un cubo de solución de arista unitaria expresada en unidades de  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  o Siemens por cm:  $S/\text{cm}$ . El término  $S/L$  se llama constante de la celda.

Una solución salina al 1% de Cloruro de Sodio posee una conductividad del orden 0,01 S/cm ó 10 mS/cm, mientras que la conductividad de las sustancias aceitosas u orgánicas son del orden de algunos  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , bien sean mil veces más pequeñas. [19]

La conductividad de una emulsión esta relacionada con las dos fases que la conforman, las cuales son diferentes entre sí, puesto que la fase acuosa posee ciertos electrolitos disueltos, lo que permite obtener valores elevados de conductividad. La conductividad de una emulsión está vinculada con la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que por ser la de mayor concentración (en la mayoría de los casos), es la encargada de transportar las cargas. Por lo tanto en una emulsión en donde el agua representa la fase continua y el aceite la dispersa O/W se obtendrá una alta conductividad, mientras que en emulsiones con fase externa orgánica W/O se tendrá baja conductividad. Esta particularidad permite definir rápidamente el tipo de emulsión que se tiene.

### **III.6 Viscosidad de Emulsiones.**

La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, tanto físicos como fisicoquímicos. Shramm, da la siguiente lista de factores de importante efecto sobre la viscosidad. [21]

**III.6.1. Viscosidad de la fase externa:** esto es válido cuando la proporción de la fase externa es reducida, ya que para proporciones mayores al 70% la estructura de la fase externa es muy fraccionada, lo cual hace que el sistema sea no-newtoniano y no le permite responder a los esfuerzos de corte de la misma manera.

**III.6.2. Proporción de la fase interna:** a mayor contenido de fase interna, existe una mayor interacción entre las gotas y por lo tanto mayor viscosidad.

**III.6.3. Tamaño de las gotas de la fase interna:** cuando menor es el tamaño de las gotas mayor es la viscosidad, y cuando más amplia es la distribución de tamaños, menor será la viscosidad.

**III.6.4. Viscosidad de la fase interna:** este efecto es importante sólo si existe un movimiento convectivo en el interior de las gotas. Si la viscosidad de la fase interna es mucho mayor que la de la fase externa, este movimiento es despreciable, al igual que la importancia de este efecto. Sin embargo, mientras menor sea la viscosidad de la fase interna, menor será el tamaño de gota, por lo tanto tiende a aumentar la viscosidad de la emulsión.

**III.6.5. Efecto del emulsionante:** con el incremento de la concentración del surfactante se produce un descenso en la tensión superficial, lo cual se traduce en una disminución del tamaño de las gotas, permitiendo un aumento en la viscosidad de la emulsión. [21]

### **III.7. Estabilidad de las emulsiones.**

Esta es una de las propiedades más importantes de la emulsión, ya que, por ser termodinámicamente inestable la emulsión trata de separarse en dos fases en un determinado tiempo. La estabilidad de una emulsión solo puede ser medida a través de la variación del número de gotas, sin embargo esta medición no es factible realizarla experimentalmente por lo que se debe estudiar es la variación del diámetro de partícula con el tiempo. [20]

Para realizar un análisis cualitativo de los factores que influyen en la estabilidad de una emulsión se puede aplicar la ley de Stokes, observándose en la ecuación (Ec. III.2) que entre los factores que aumentan la estabilidad de una emulsión se encuentran: un tamaño de gota más fino, una menor diferencia de densidades entre las fases dispersa y continua y mayor viscosidad de la fase externa, ya que estos factores originaria menor velocidad de sedimentación de las gotas. [20]

$$v = \frac{2 \times R^2 \times g \times \Delta\rho}{9 \times \eta} \quad (\text{Ec. III.2})$$

Donde  $v$  representa la velocidad de sedimentación de la partícula,  $R$  es el radio,  $g$  la aceleración de la gravedad,  $\Delta\rho$  representa la diferencia de densidades y  $\eta$  representa la viscosidad.

### **III.8. Surfactantes.**

Los surfactantes se emplean en la formulación de emulsiones para facilitar la emulsificación y proporcionar mayor estabilidad. Su acción se debe a varios efectos, entre ellos, la reducción de la tensión interfacial entre las dos fases (acuosa-orgánica) y su carácter anfifílico. El hecho de su doble afinidad, permite que la molécula de surfactante muestre una fuerte tendencia a migrar a la interfase, de forma tal que su grupo polar se encuentre dentro del agua y su parte apolar se encuentre orientada hacia el solvente orgánico o hacia la superficie. [21]

Los agentes emulsionantes pueden ser de varios tipos, iónicos y no iónicos. Los iónicos pueden ser a su vez aniónicos o catiónicos en función de la forma como se disocian, los no iónicos son totalmente covalentes y no tienen tendencia a ionizarse. También existen los agentes anfotéricos, que surgen de la combinación de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico. Por último están los surfactantes poliméricos, que son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o injertos. [21]

En ausencia de agente emulsionante la dispersión líquido-líquido coalesce rápidamente, y aunque en su presencia la emulsión puede presentar cierta segregación gravitacional, la coalescencia de las gotas es notablemente retardada aunque se toquen.

### **III.9. Tensión Interfacial**

Si se considera cualquier superficie líquida (en ausencia de otras fuerzas), esta tiende a contraerse a un área mínima. Si se trata de extender la interfase, entonces se debe efectuar un trabajo contra estas fuerzas cohesivas. Esto indica que esta superficie tiene una energía libre mayor que en el volumen del líquido. Se describe esta energía extra (que actúa paralelamente a la superficie) como tensión superficial.

La tensión superficial se define como la medida de energía entre un líquido y su vapor. Sin embargo en muchos casos ésta es medida entre un líquido y el aire.

A nivel microscópico, la tensión superficial se debe a que las fuerzas que afectan a cada molécula son diferentes en el interior del líquido y en la superficie. Así, en el seno de un líquido cada molécula está sometida a fuerzas de atracción que en promedio se anulan.

Esto permite que la molécula tenga una energía bastante baja. Sin embargo, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido. Rigurosamente, si en el exterior del líquido se tiene un gas, existirá una mínima fuerza atractiva hacia el exterior, aunque en la realidad esta fuerza es despreciable debido a la gran diferencia de densidades entre el líquido y el gas. [22]

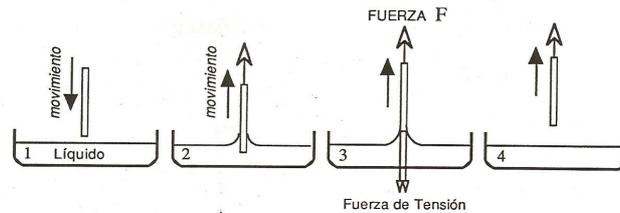
La tensión superficial tiene como principal efecto la tendencia del líquido a disminuir en lo posible su superficie para un volumen dado, de aquí que un líquido en ausencia de gravedad adopte la forma esférica, que es la que tiene menor relación área/volumen. [22]

Energéticamente, las moléculas situadas en la superficie tienen una mayor energía promedio que las situadas en el interior, por lo tanto la tendencia del sistema será a disminuir la energía total, y ello se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie, de ahí la reducción de área hasta el mínimo posible. [22]

Existen numerosos métodos de medición de la tensión, los cuales se clasifican de acuerdo al principio que usan:

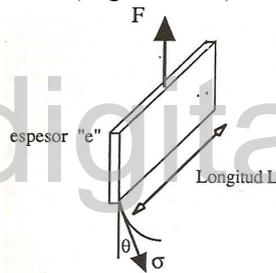
**III.9.1 Método de la placa de Whilhelmy:**

Se utiliza una placa de geometría rectangular perfectamente conocida suspendida verticalmente en una balanza de precisión. El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del líquido para que se moje (2). Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfase curva (3), levantando por último a placa hasta que se produzca el arranque (4), el proceso de medición se observa en la figura III.3. [23]



**Figura III.3.** Método de la placa de Whilhelmy. [23]

En la posición justo antes del arranque (Figura III.3 caso 3) se puede calcular el equilibrio de las fuerzas de tensión que se aplican en ambas parte de la placa, de aquí el factor 2, y la fuerza de levantamiento F (Figura III.4).



**Figura III.4.** Método de la placa: Balance de fuerzas [23]

Entonces al balancear las fuerzas se tiene:

$$F = 2 \times (L + e) \times \gamma \times \cos \theta \quad (\text{Ec. III.3})$$

pero como  $e \ll L$  y  $\theta = 0$ , entonces

$$\gamma = \frac{F}{2L} \quad (\text{Ec. III.4})$$

Donde  $\gamma$  es la tensión superficial, F es la fuerza que actúa y L es la longitud de la película a la que se aplica la fuerza.

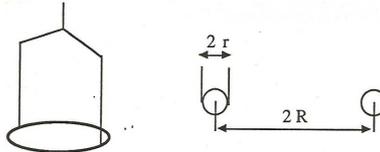
**III.9.2 Método del anillo NOUY:**

En este método se reemplaza la placa rectangular suspendida verticalmente del método anterior por un anillo tórico suspendido horizontalmente, en forma perfectamente

paralela con la superficie. El anillo tiene un radio  $R$ , y está hecho con un alambre de radio  $r$ , resultando en un perímetro total de:

$$L = 4 \times \pi \times R \quad (\text{Ec. III.5})$$

Este perímetro es una aproximación puesto que no se toma en cuenta la posición exacta de la línea de contacto trifásico respecto al anillo, esta aproximación es válida si  $r \ll R$  (ver figura III.5). [23]



**Figura III.5.** Método del anillo NOUY [23]

Para medir la tensión superficial se procede como en el método anterior, se moja el anillo y se procede a levantarlo hasta el arranque. Se diferencian los métodos por dos razones: En método experimental del anillo se mide una fuerza máxima y una parte del líquido está colgando del anillo y produce un efecto hidrostático.

Si la tensión que se desea conocer es la de la interfase entre dos líquidos, o entre un líquido y un sólido, se utiliza el término *tensión interfacial* para las fuerzas que tienden a reducir el área de contacto. La energía interfacial se obtiene de la diferencia entre la atracción interior de las moléculas en el interior de cada fase y éstas en la superficie en contacto. La energía interfacial se manifiesta como tensión interfacial.

#### IV. ANTECEDENTES.

A continuación se describen ciertos antecedentes relacionados a la filtración de emulsiones crudo en agua O/W empleando la tecnología de las membranas:

**IV.1** B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait. 2008. Estudiaron el proceso de ultrafiltración con membrana de las aguas residuales aceitosas, producto de la unidad de post-tratamiento del petróleo, en las que se tienen pequeñas gotas de aceite dispersadas de manera uniforme en grandes volúmenes de agua. Para este estudio se emplearon membranas de polisulfona modificadas mediante la utilización de ciertos aditivos como polivinilpirrolidona (PVP) y polietilenglicol (PEG) con la finalidad de aumentar la porosidad y proporcionarles un carácter hidrofílico. El estudio realizado busca determinar la influencia en el flujo de permeado de la variación de ciertas condiciones, tales como: la presión a través de la membrana, pH y la concentración de aceite dispersado en la solución. Los resultados muestran que todos los parámetros empleados en las diferentes filtraciones juegan un papel importante sobre el flujo de permeado. Es decir para condiciones de 100ppm de crudo y un pH=6 se obtienen diversos flujos de permeado siendo considerablemente mayor el reportado con la membrana cubierta por polietilenglicol (200 l/h.m<sup>2</sup>). La variación de pH también es importante ya que los resultados muestran como al variar el pH hacía un medio básico (pH=8) o un medio ácido (pH=5) los flujos de permeados son mayores a los encontrados para un medio neutro (pH=7), siendo estos 170 l/h.m<sup>2</sup>, 180 l/h.m<sup>2</sup> y 100 l/h.m<sup>2</sup> respectivamente para una membrana de polisulfona cubierta por polivinilpirrolidona. [24]

**IV.2** Hoeger (2007), estudió la adsorción de crudo sobre membranas poliméricas (polisulfona y celulosa regenerada), determinando el ángulo de contacto en el punto triple crudo-membrana-solvente y tensión interfacial, a diferente condiciones de pH y con una variación en la salinidad del solvente empleado. Encontrando que la variación del pH y de la fuerza iónica genera cambios en el ángulo de contacto entre los crudos y la membrana polisulfona, debido a la dependencia existente con la carga superficial de los substratos. Un cambio en la carga superficial, es un cambio en la afinidad entre la superficie oleica y la membrana, sin embargo, para la membrana de celulosa regenerada no observó grandes variaciones con el cambio de pH y fuerza iónica. [25]

**IV.3** Salazar (2005), evaluó sistemas de crudo (liviano, mediano y pesado) con membranas de filtración (celulosa regenerada, polisulfona, compuesta) y soluciones acuosas con una variación en la concentración de sal y pH. Determinó que en medio neutro, los crudos evaluados presentan afinidad por la membrana de polisulfona. En medio alcalino, el crudo desarrolla carga superficial por la disociación de ácidos nafténicos y aumenta la repulsión por la superficie de la membrana de polisulfona. En la filtración con membranas de polisulfona, el flujo de permeado aumenta con la concentración de crudo en la dispersión. Este fenómeno se debe fundamentalmente a los cambios de mojabilidad que ocurren en la superficie de la membrana cuando interacciona con la fase acuosa de la dispersión. También determinó que las membranas de celulosa regenerada, a pesar de repeler las partículas de crudo, son sensibles al ensuciamiento por la adsorción de especies

hidrofílicas, como los ácidos nafténicos, sobre los substratos lipofílicos situados en la capas inferiores. [26]

**IV.4** Janknecht et al. (2004), realizaron un estudio para la remoción de aceites de corte emulsionados en aguas industriales con membranas poliméricas de ultrafiltración y microfiltración. El estudio se basó en probar catorce tipos de membranas comerciales entre las que se encontraban polisulfona, celulosa y un fluoropolímero, de esta manera evaluaban el efecto de la hidrofobicidad o hidrofílicidad de la superficie de la membrana en el proceso de filtrado. Los flujos de permeado varían desde 1.6 a 939 L/hm<sup>2</sup>bar y puede existir hasta una retención de 99,99% de aceite según el tipo de membrana utilizada. El diámetro de poro y el ángulo de contacto tienen influencia sobre el flujo de permeado y la retención de aceite por la membrana. Los autores plantean la formación de una película aceitosa que controla el paso de flujo de permeado y que se relaciona con la naturaleza de la membrana. [27]

**IV.5** Gryta et al. (2001), trataron aguas residuales aceitosas con un combinación de ultrafiltración y membranas de destilación como un método final de purificación. Para la ultrafiltración utilizaron una membrana tubular de PVDF y un módulo capilar para la membrana de destilación de polipropileno. El permeado obtenido en el proceso de ultrafiltración generalmente estaba por debajo de los 5 ppm de aceite. El proceso de purificación del permeado de la ultrafiltración por membrana de destilación permitió una completa remoción de las fracciones de aceite del agua residual y de una alta remoción del carbono orgánico total (99,5%) y de los sólidos totales disueltos (99,9%). [28]

**IV.6** Marchese et al. (2000), construyeron membranas de polisulfona recubiertas con poliamida para la filtración de aceite emulsionado en aguas residuales industriales. En este caso, se caracterizaron las aguas por valores de demanda química de oxígeno (DQO) y concentración total de hidrocarburos, permitiendo valorar la eficiencia de la separación por retención de aceite. Ellos estudiaron el flujo de permeado con relación a la presión, temperatura, flujo de alimentación. La membrana de 2000 Dalton permitió la mayor remoción de aceite, presentando valores de retención de 90,1% de DQO y 99,7% de concentración total de hidrocarburos. Los resultados demostraron que el ensuciamiento proviene de la adsorción de aceite emulsionado sobre la superficie y las paredes de los poros de la membrana. [29]

**IV.7** Koltuniewicz et al. (1996), estudiaron la separación de aceite de aguas aceitosas tomando en consideración el tipo de membrana, tipo de módulo y condiciones de operación tales como presión, concentración de alimentación y temperatura. Sus estudios se basaron básicamente en comparar el comportamiento de membranas cerámicas y membranas poliméricas, obteniendo un mejor comportamiento en las membranas cerámicas, las cuales permitían flujos más altos y estables. Las membranas cerámicas son menos susceptibles al ensuciamiento y más sensibles al control por medidas de condiciones de operación. [30]

**IV.8** Lipp, Lee y Fane (1988), realizaron un estudio sobre los principales factores que afectan el flujo de permeado y la separación de fracciones de aceite de emulsiones de cierta agua utilizando membranas poliméricas, entre las membranas estudiadas se tenían a

las de celulosa regenerada y polisulfona. Los autores observaron una remoción de materia orgánica en el orden de 96% expresado como porcentaje de remoción de carbono orgánico total (TOC) y hasta 99% del contenido de materia orgánica en el permeado. Particularmente se observó un mejor comportamiento en las membranas de celulosa regenerada por presentar menor interacción con la fase orgánica. [31]

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## V. MATERIALES, EQUIPOS Y SUSTANCIAS.

### V.1 Materiales y equipos:

A continuación se muestran los principales materiales y equipos empleados en la metodología experimental de este trabajo de investigación.

• *Balanza analítica:* En la figura V.1 se muestra la balanza analítica Denver Instrument APX 200 con una medida máxima de  $200\pm 0,0001\text{g}$  empleada para el proceso de pesado del crudo a emulsionar.



Figura V. 1 Balanza analítica

• *Agitador:* La figura V.2 muestra el agitador *Braun de 200 Watts* empleado para la preparación de la emulsión diluida de crudo.

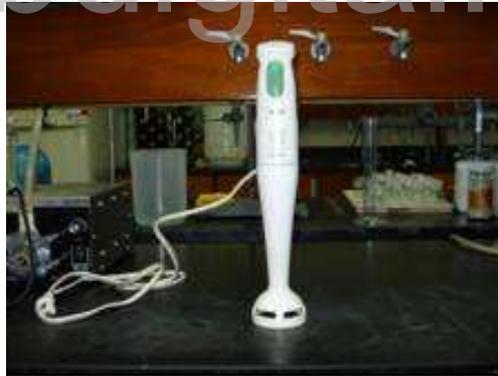


Figura V. 2 Agitador Braun de 200 Watts.

• *Agitador mecánico:* la figura V.3 muestra una fotografía del agitador JUNIOR ORBIT SHAKER, usado para el proceso de extracción del crudo presente en la emulsión diluida de crudo empleada para la filtración con membranas de polisulfona. La velocidad alcanzada por el agitador es de 2400 rpm.



**Figura V. 3** Agitador JUNIOR ORBIT SHAKER 2400rpm.

• *Espectrofotómetro UV-Visible.* En la figura V.4 se muestra una fotografía del espectrofotómetro Mini 1240 SHIMADZU, empleado para realizar las mediciones de los valores de absorbancia necesarias para determinar la cantidad de crudo extraído en cada una de las emulsiones diluidas de crudo hamaca.



**Figura V. 4** Espectrofotómetro LV-UV Mini 1240 SHIMADZU.

• *Colorímetro HACH DR/890:* La figura V.5 muestra el colorímetro Hach DR/890 empleado para determinar la turbidez o cantidad de partículas coloidales dispersadas en los flujos de permeados.



**Figura V. 5** Colorímetro HACH DR/890

• *Membranas planas:* En la figura V.6 se muestra una fotografía de las especificaciones de la membrana de Polisulfona empleada en el proceso de filtración de las emulsiones diluidas de crudo. Estas membranas son de la casa comercial STERLITECH y tienen un diámetro de poro de 60 KDa y unas dimensiones de 305x305mm.



**Figura V. 6** Membranas de polisulfona STERLITECH, 60KDa

• *Módulo para membranas planas:* La figura V.6 muestra el modulo para membranas planas, Minitan de Millipore.



**Figura V. 7** Modulo para membranas planas. Minitan - Millipore

• *Bomba Peristáltica:* La figura V.8 muestra la fotografía de dos bombas peristálticas empleadas durante el proceso de filtración, la de Millipore, la cual debió ser reemplazada por problemas técnicos durante la realización de este trabajo, por la bomba peristáltica Micon Pump. Sin embargo para ambas bombas se mantuvo constante el flujo de alimentación.



**Figura V. 8** Bomba peristáltica Millipore y Micon Pump (0-10rpm)

• *Sistema de adquisición de datos:* La figura V.9 muestra el equipo empleado en la adquisición de los datos durante las filtraciones, el cual consta de tarjeta de adquisición manómetro, balanza analítica y el programa desarrollado para la adquisición de datos..



**Figura V. 9** Equipos para la adquisición de datos durante las filtraciones.

• *Sistema de filtrado:* En la figura V.10 muestran los equipos empleados durante el proceso de filtración. Entre estos equipos tenemos el sistema de adquisición de datos, el modulo de membranas planas y un sistema de agitación (500rpm) para la emulsión diluida de crudo.



**Figura V. 10** Equipos empleados durante el proceso de filtración.

- *Cronometro*
- *Tubos de ensayo de 50 ±0,1ml*
- *Vasos de precipitado 200,500 y 600ml.*

En la Tabla VI.1 se muestran el rango y la apreciación de las pipetas graduadas empleadas durante la realización de este trabajo de investigación.

**Tabla V. 1** Rango y apreciación de las pipetas graduadas empleadas

<b>Rango</b>	<b>Apreciación</b>
0ml – 1ml	±0,01ml
0ml - 5 ml	±0,1ml
0ml - 10 ml	±0,1ml

www.bdigital.ula.ve

**V.2 Sustancias Empleadas:**

- Crudo pesado Hamaca.

A continuación en la Tabla V.2 se muestra la caracterización del crudo pesado Hamaca.

**Tabla V. 2** Caracterización del crudo pesado Hamaca [32]

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Gravedad API (60°F)	8 °API
Gravedad específica	1,0107 - 0,9993

Punto de inflamación (°F)	235° - 248°
Punto de fluidez (°F)	60° - 75°
Mercaptanos (mg/l)	54,67 – 54,97
Asfaltenos (%PLP)	12,6 - 14
Resinas (%PLP)	18 - 21,2
Aromáticos (%PLP)	37 – 39,8
Saturados (%PLP)	25 – 32,5
Azufre (%PLP)	2,8 – 3,7
Nitrógeno (mg/l)	6013,0 – 6395,0
Vanadio (mg/l)	356 – 460
Níquel (mg/l)	81 – 116
Sodio (mg/l)	110
Agua y sedimentos (% v/v)	1,1
Viscosidad cinemática a 140°F	6,20E3 – 2,25E3 [cSt]
Viscosidad cinemática a 210°F	3,34E2 – 1,70E2 [cSt]

- Agua destilada.
- Emulsiones crudo/agua 80ppm.
- Kerosén.
- Ciclohexano  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ , Riedel- de Haên (Pureza= 99,9%).
- Tolueno  $\text{C}_7\text{H}_8$ , Riedel- de Haên (Pureza= 99,7%).
- Hidróxido de Sodio, Industrias Químicas ERBA C.A. (Pureza= 96%).
- Pirofosfato de Sodio, Riedel- de Haên (Pureza= 99%).
- Cloruro de Sodio, Riedel- de Haên (Extra puro, max 0,00002% Al).

## **VI. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

La metodología experimental empleada en este trabajo de investigación consiste básicamente en tres aspectos de gran importancia, los cuales se describen a continuación:

### **VI.1 Protocolo de emulsión de crudo pesado en agua:**

Es importante a la hora de la realización de un trabajo de investigación contar con un protocolo o una metodología para los experimentos que se estén llevando a cabo, debido a que es necesario y de gran importancia obtener resultados que brinden reproducibilidad.

#### ***VI.1.1 Protocolo de emulsión:***

Debido a la complejidad existente para dispersar pequeñas cantidades de crudo en agua sin la presencia de un agente tensoactivo (surfactante), se realizará inicialmente una dispersión con base en un exceso cuantificado de crudo para asegurar una concentración aceptable en la emulsión, para esto se empleará como fase oleica una mezcla 50/50 de crudo Hamaca – Solvente (Ciclohexano o Tolueno), con la cual se formará dicha dispersión madre.

Una vez lograda la dispersión se determina la concentración inicial y se realiza la respectiva dilución requerida para el proceso de filtración. A continuación se tiene el procedimiento seguido para lograr la emulsión antes mencionada:

- Medir el volumen del medio acuoso necesario para la emulsión (400ml), es importante destacar que este medio acuoso debe estar a las condiciones de pH y concentración de iones sodio respectiva.
- Pesar en el vaso de precipitado (600ml) la masa de crudo necesaria para una concentración aproximada de 500ppm (0,2g)
- Adicionar el volumen del solvente a emplear (Ciclohexano o Tolueno) necesario para la dilución 50/50 (0,2ml), agitar hasta lograr uniformidad.
- Adicionar el agua al vaso de precipitado donde se encuentra la dilución de crudo antes preparada.
- Proporcionar una agitación constante a la solución durante un período de 15 min, empleando para esto el agitador Braun (Figura V.4)
- Dejar reposar y decantar la dispersión para retirar posibles restos de crudos no dispersados.

## **VI.2 Extracción del crudo presente en el agua:**

Esta parte metodológica del trabajo de investigación es una de las de mayor importancia, debido a que el objetivo principal es obtener aguas filtradas (perneado) de bajo contenido de crudo por lo que se debe estandarizar una metodología para determinar dicha concentración.

Para la extracción del crudo presente en el agua se realizaron varias pruebas con la finalidad de evaluar la mejor relación Dispersión/Solvente a emplear para dicho proceso extractivo. El procedimiento de extracción se divide en 3 partes fundamentales para determinar la concentración del crudo presente en el agua, las cuales son las siguientes:

### ***VI.2.1 Construcción de la curva de calibración.***

Para obtener la curva de calibración se debe preparar inicialmente el solvente a emplear, el cual estará constituido por una mezcla de tolueno-ciclohexano en una relación 50/50, una vez obtenido el solvente a las condiciones antes mencionada se pesa la masa de crudo (Hamaca) necesaria para obtener una solución madre de 500ppm en crudo.

Con la solución madre de 500 ppm de crudo, se realiza inicialmente una dilución hasta obtener una concentración de 50 ppm, con la cual se hace un barrido en el espectrofotómetro (longitudes de onda entre 190-700nm), realizando medidas de absorbancia, para lo que se debe emplear como blanco el solvente seleccionado. El barrido permite determinar la longitud de onda óptima la cual está representada por la máxima medida de absorbancia registrada durante el barrido espectrofotométrico.

La curva de calibración se construye preparando varias diluciones (a partir de la solución de concentración 50 ppm) y a la longitud de onda óptima encontrada.

### ***VI.2.2 Extracción del crudo presente en la emulsión.***

Para la extracción del crudo se emplearon diferentes relaciones de emulsión base-solvente variando estas desde 5:1 hasta 1:5 y evaluando para cada una de ellas las cantidades de crudo extraídas. Esta extracción se realiza en los tubos de ensayos (50ml) debidamente sellados y con una agitación mecánica por un tiempo de 60 min a velocidad controlada (aprox. 2400rpm), una vez finalizada la agitación se espera la separación completa de las fases y se toma una alícuota de la fase orgánica, la cual es llevada al espectrofotómetro a la longitud de onda óptima, para determinar la concentración de crudo en el solvente por medio de la curva de calibración.

#### ***VI.2.2.1 Determinación de la concentración de crudo.***

Una vez conocida la concentración de crudo presente en el solvente a partir de la curva de calibración, se determina la masa del crudo multiplicando esta concentración por el volumen de solvente empleado, a partir de esta masa se determina la concentración de la emulsión Crudo /agua, por medio de los siguientes cálculos:

**VI.2.2.2** Cálculo la masa de crudo extraída de la dispersión:

$$M_{crudo} = C \times V_{solvente}$$

Donde M representa la masa de crudo presente en el solvente (mg), C la concentración (ppm) obtenida de la curva de calibración y V el volumen de solvente empleado para la extracción.

**VI.2.2.3** Cálculo de la concentración en crudo de la emulsión madre:

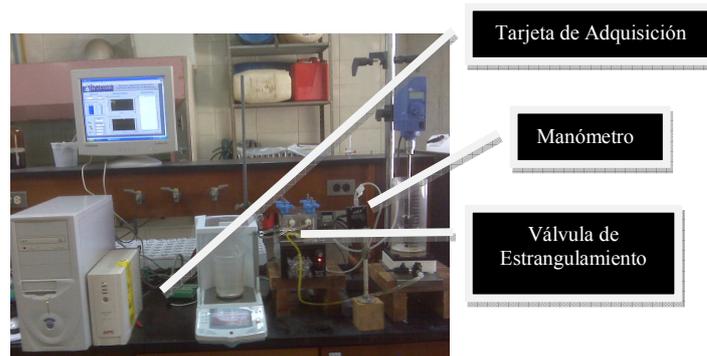
$$C = \frac{M_{crudo}}{V_{emulsión}}$$

Donde M representa la masa de crudo extraída d la emulsión (mg), C la concentración (ppm) de la emulsión y V el volumen de emulsión empleado para la extracción.

**VI.3. Filtrado de la emulsión de crudo pesado en agua:**

Este proceso de filtrado se llevaba a cabo en tres fases como son: Pre-filtración, Filtración y Post-filtración. La *pre-filtración* se lleva a cabo empleando el medio acuoso a las condiciones de trabajo (pH y concentración de Na<sup>+</sup>), esto con la finalidad de determinar la permeabilidad inicial de la membrana. En la *filtración* se emplea como alimentación las emulsiones de crudo/agua previamente preparadas, con la finalidad de estudiar el flujo de filtrado (permeado) y determinando así las condiciones tanto del filtrado como del retenido; en la *post-filtración* se emplea el mismo medio acuoso usado en la pre-filtración para determinar el efecto causado por el ensuciamiento a causa del crudo, comparándolo con el flujo obtenido en la pre-filtración.

En la figura VI.1 se puede observar el equipo piloto de filtración empleado durante el trabajo de investigación:



**Figura VI. 1** Equipo piloto de filtración

El proceso de filtración se llevó a cabo bajo ciertas condiciones de operación como lo son: emulsión con una concentración de crudo de 80 ppm, para una caída de presión a través de la membrana de aprox. 30psi, variaciones de pH de 4, 7 y 10, concentraciones de electrolitos de sodio de 10<sup>-3</sup> y 10<sup>-1</sup> M y una velocidad tangencial del fluido a través de la membrana de 0,13 m/s..

Con base en estas condiciones de operación se requiere de un procedimiento adecuado para el acondicionamiento de cada uno de los medios acuosos a usar en la fase del protocolo de emulsión, los cuales se muestran a continuación:

➤ **Preparación de la Solución a pH 4 y fuerza iónica de 0,001M Na<sup>+</sup>**

- 1.- Agregar 4 ml de HCl 0,05M en un balón de 2000 ml
- 2.- Agregar 1 ml de solución de NaCl 2M
- 3.- Enrasar con agua destilada.

➤ **Preparación de la Solución a pH 7 y fuerza iónica de 0,001M Na<sup>+</sup>**

- 1.- Agregar 4 ml de HCl 0,05M en un balón de 2000 ml
- 2.- Agregar 2 ml de NaOH 0,1M al balón de 2000 ml
- 3.- Agregar 0,9 ml de solución de NaCl 2M
- 4.- Enrasar con agua destilada.

➤ **Preparación de la Solución a pH 10 y fuerza iónica de 0,001M Na<sup>+</sup>**

- 1.- Agregar 2 ml de NaOH 0,1M en un balón de 2000 ml
- 2.- Agregar 0,9 ml de solución de NaCl 2M
- 3.- Enrasar con agua destilada.

➤ **Preparación de la Solución a pH 4 y fuerza iónica de 0,1M Na<sup>+</sup>**

- 1.- Agregar 4 ml de HCl 0,05M en un balón de 2000 ml
- 2.- Agregar 100 ml de solución de NaCl 2M
- 3.- Enrasar con agua destilada.

➤ **Preparación de la Solución a pH 7 y fuerza iónica de 0,1M Na<sup>+</sup>**

- 1.- Agregar 4 ml de HCl 0,05M en un balón de 2000 ml
- 2.- Agregar 2 ml de NaOH 0,1M al balón de 2000 ml
- 3.- Agregar 99,9 ml de solución de NaCl 2M
- 4.- Enrasar con agua destilada.

➤ **Preparación de la Solución a pH 10 y fuerza iónica de 0,1M Na<sup>+</sup>**

- 1.- Agregar 2 ml de NaOH 0,1M en un balón de 2000 ml
- 2.- Agregar 99,9 ml de solución de NaCl 2M
- 3.- Enrasar con agua destilada

### **VI.3.1 Procedimiento:**

#### **VI.3.1.1 Pre-Filtración:**

- Colocar el medio acuoso en el tanque de almacenamiento del equipo y hacerla circular por el equipo de filtración bajo condiciones de operación determinadas. Los parámetros a fijar son la velocidad de alimentación de la bomba y la caída de presión a través de la membrana.

- Reportar flujo de permeado respecto al tiempo, cada 15 seg durante un período de 60 min, empleando para esto el sistema de adquisición de datos.

#### **VI.3.1.2 Filtración:**

- Colocar 1 litro de emulsión a 80ppm en el tanque de almacenamiento del equipo y hacerla circular por el equipo de filtración bajo las condiciones de operación utilizadas en la pre-filtración recirculando el retenido al tanque de alimentación.

- Reportar el flujo de permeado respecto al tiempo, cada 15 seg durante un período de 60 min, empleando para esto el sistema de adquisición de datos.

- Al finalizar el proceso de filtración tomar muestras del permeado y realizar los respectivos análisis de determinación de crudo.

#### **VI.3.1.3 Post-Filtración:**

- Hacer circular por el equipo el medio acuoso empleado durante el proceso de pre-filtración, bajo las mismas condiciones de operación.

- Reportar el flujo de permeado respecto al tiempo, cada 15 seg durante un período de 60 min, empleando para esto el sistema de adquisición de datos.

#### **VI.3.1.4 Limpieza:**

Una vez finalizado el proceso de filtración de debe realizar un exhaustivo proceso de limpieza al equipo Minitan millipore, con la finalidad de dejarlo en condiciones óptimas para el siguiente proceso de filtración. Los pasos a seguir para realizar la limpieza son los siguientes:

- Hacer circular unos 200ml de kerosén por medio del equipo, esto con la finalidad de retirar los restos de crudo adheridos a las placas y tuberías del equipo.

- Hacer circular unos 2000ml de una solución jabonosa por medio del equipo para retirar el kerosén presente en las diferentes partes del mismo.

- Con la finalidad de que el equipo quede en las mejores condiciones posibles se hace circular 1000ml de una solución al 1% de pirofosfato de sodio.
- Retirar los restos de pirofosfato de sodio con un volumen de aproximadamente 4000ml de agua destilada.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### VII.1 Preparación de las emulsiones crudo / agua:

Como se explicó en el capítulo VI se implementó un protocolo de emulsión con la finalidad de dar reproducibilidad al proceso de preparación de la emulsión de crudo diluido y finalmente dispersado en agua O/W. En este protocolo se incluye la variación del solvente empleado para la dilución inicial del crudo, siendo estos el Tolueno y el Ciclohexano, con la finalidad de estudiar el comportamiento de la emulsión empleando solventes de diferente naturaleza. Con la aplicación de este protocolo se busca mantener constante la cantidad de crudo dispersado (aproximadamente 250ppm).

A continuación en la figura VII.1 se muestra una fotografía de una de las dispersiones obtenidas siguiendo dicho procedimiento:



**Figura VII. 1** Emulsión crudo/agua obtenida siguiendo el protocolo de emulsión.

Es importante destacar que en el protocolo de emulsión, el crudo se adiciona en exceso para lograr una emulsión de concentración considerablemente alta. En este caso, la cantidad de crudo inicial añadido al envase es lo correspondiente para la preparación de una emulsión de 500 ppm (mg/l), sin embargo al no contar con la presencia de un agente tensoactivo (Surfactante) que permita dispersar esta cantidad de crudo, se obtiene una dispersión de concentración menor. La fracción de crudo que se puede dispersar, es del orden de los 250 ppm de crudo aprox. y se obtiene debido a la presencia de diferentes compuestos con carácter tensoactivo en el crudo, tales como las resinas y los asfaltenos, los cuales cumplen un papel de surfactantes naturales.

### VII.2 Extracción del crudo presente en el agua:

Es de gran importancia para llevar a cabo la evaluación del proceso de filtración, contar con un protocolo para la determinación del crudo presente en el agua. El protocolo consistió básicamente en la extracción líquido-líquido del crudo con un solvente. Posteriormente, el crudo extraído es analizado en el espectrofotómetro UV-Vis para determinar su concentración en la solución extractante.

Para esto se realizó inicialmente la selección del solvente a emplear en dicha extracción, siendo este una mezcla de ciclohexano–tolueno en una relación 50/50.

Una vez realizada la selección del solvente se llevo a cabo un barrido espectrofotométrico a una muestra del solvente con una concentración de 50ppm de crudo, con la finalidad de seleccionar la longitud de onda óptima para realizar dichas mediciones de absorbancia, obteniéndose como longitud de onda óptima 280nm, por ser a esta longitud de onda donde la muestra presento un máximo valor de absorbancia.

En base a la longitud de onda antes determinada se construyó la curva de calibración para ciertas diluciones de solvente con concentraciones de 3, 10, 30 y 40 ppm de crudo, a las cuales se le realizaron las respectivas medidas de absorbancia a la longitud de onda óptima, con lo que se obtuvo la siguiente curva de calibración para el solvente ciclohexano-tolueno 50/50, mostrada en la figura VII.2.

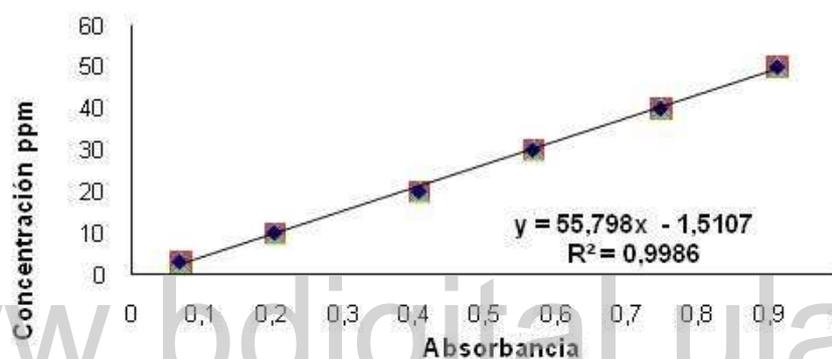


Figura VII. 2 Curva de calibración del solvente ciclohexano-tolueno 50/50

Después que se ha determinado la longitud de onda óptima y construida la curva de calibración, se realizaron extracciones de crudo variando la relación de solvente extrayente/dispersión. Este procedimiento se realiza con la finalidad de seleccionar la relación óptima de solvente/dispersión que permita extraer la mayor cantidad posible de crudo. Al variar la relación de solventes es probable que se mejore la extracción del crudo debido a una mayor afinidad con los componentes del crudo. En la figura VII.3 se puede observar fotografías de las muestra antes del proceso de extracción y en la figura VII.4 las de las muestras después de la extracción.

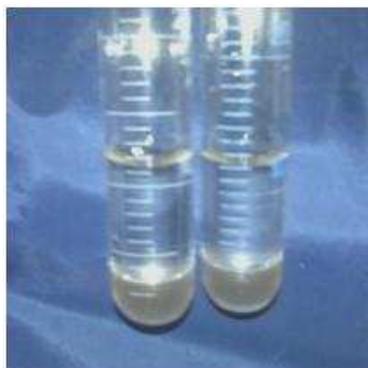
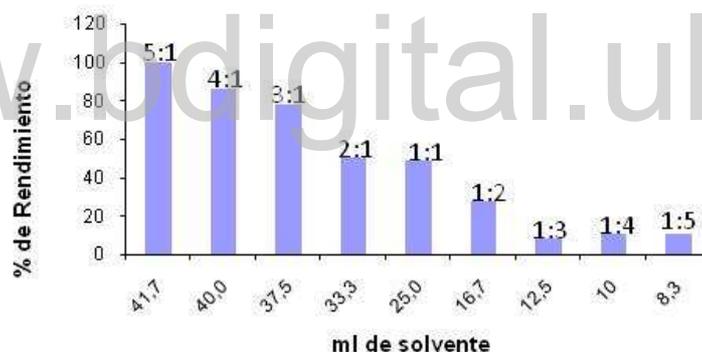


Figura VII. 3 Mezcla solvente/dispersión antes del proceso de extracción



**Figura VII. 4** Mezcla solvente/dispersión después del proceso de extracción

Una vez realizadas las respectivas extracciones y los debidos cálculos para determinar la concentración de cada una de las muestras, se determinó el rendimiento de las extracciones para cada una de las relaciones de solvente/dispersión, esto asumiendo que en la extracción donde se cuenta con la mayor relación de solvente se realiza una extracción total del crudo presente en la dispersión. En función a esto se obtienen diferentes rendimientos, los cuales pueden ser observados en la figura VII.5, dicha figura muestra el volumen de solvente empleado en cada una de las extracciones, así como la relación solvente/dispersión y el rendimiento de la extracción en función de la masa de crudo extraída en cada una de las muestras.



**Figura VII. 5** Rendimiento de las extracciones a diferentes relaciones Solvente/Dispersión

En función de los resultados mostrados en la Figura VII.5 se toma como relación óptima solvente /dispersión la de 3:1, la cual está representada por un volumen de solvente de 37,5ml y un rendimiento de extracción cercano al 80%, es de importancia el resultado obtenido para la relación solvente/dispersión de 4:1, en donde se obtiene un mayor porcentaje de extracción pero con un mayor gasto de solvente.

### VII.3 Proceso de Filtración:

El proceso de filtración consiste en el tratamiento de emulsiones de crudo (diluido en solventes) en agua con membranas de Polisulfona. En el proceso de filtrado se cuantificó la variación del flujo de permeado en función del tiempo al tratar dispersiones de crudo pesado (Hamaca) diluido inicialmente en solventes (ciclohexano o tolueno) y luego dispersado en agua a diferentes condiciones de pH y concentraciones de electrolitos.

Antes de iniciar la filtración se preparó la emulsión diluida de crudo a partir de la emulsión concentrada preparada a través del protocolo de extracción diseñado con anterioridad. La emulsión diluida de concentración de 80ppm (mg/l), se ajustó a una condición fisicoquímica de pH y salinidad. Las condiciones de filtración se fijaron a una velocidad de alimentación del flujo de 0,13m/s lo que se refleja en un caudal de 12,4 l/h para un área activa de filtración de 26,53mm<sup>2</sup> (2,65x10<sup>-5</sup>m<sup>2</sup>) y una presión transmembrana de 2bar (≈29psi).

Es importante acotar que durante el proceso de filtración se emplea un sistema de adquisición de datos, lo que permite cuantificar el flujo de permeado y la caída de presión en pequeños rangos de tiempo, fijándose para cada una de estas filtraciones un tiempo de 15s.

### **VII.3.1 Ensuciamiento de la membrana de Polisulfona durante el proceso de filtración. Caso: Ciclohexano.**

El ensuciamiento o fouling es el principal inconveniente en el proceso de filtración con membrana y no es más que la deposición sobre la superficie ó poros de partículas coloidales, moléculas o cualquier compuesto que tenga afinidad y logre adsorberse sobre los substratos que componen la membrana.

En la Tabla VII.1 podemos observar los flujos de prefiltración, postfiltración y porcentaje de reducción por ensuciamiento en la filtración de emulsiones diluidas de crudo, sobre membranas de polisulfona. A partir de estos resultados podemos observar como un aumento en la salinidad del medio permite que el flujo de prefiltración sea mayor, que el flujo reportado para una baja salinidad del medio, esto se cumple solo para las condiciones de pH básico (pH=10) y pH neutro (pH=7).

Los flujos de postfiltración obtenidos muestran un comportamiento muy particular, ya que cuando el medio acuoso contiene una alta concentración de iones Na<sup>+</sup> dichos flujos son considerablemente bajos, al igual que el porcentaje de reducción por el ensuciamiento es considerablemente alto, para las mismas condiciones, este comportamiento en el porcentaje de reducción se observó en los diferentes rangos de pH siendo más significativa en la condición de pH alcalino (pH = 10), lo que muestra que a mayor concentración de electrolitos se tiene una mayor adhesión de las partículas de crudo sobre superficie activa de la membrana. Este comportamiento también lo vemos reflejado en la disminución drástica del diámetro de poro disminuyendo estos de 60 KDa a valores menores a 9 KDa.

Estos resultados permiten asociar como principal causa del ensuciamiento mostrado por las membranas a las interacciones fisicoquímicas de los diferentes elementos del crudo con la membrana. Dicho porcentaje de reducción por ensuciamiento se obtiene a partir de la ecuación VII.1, la cual permite determinar el diámetro de poro una vez culminado el proceso de filtración.

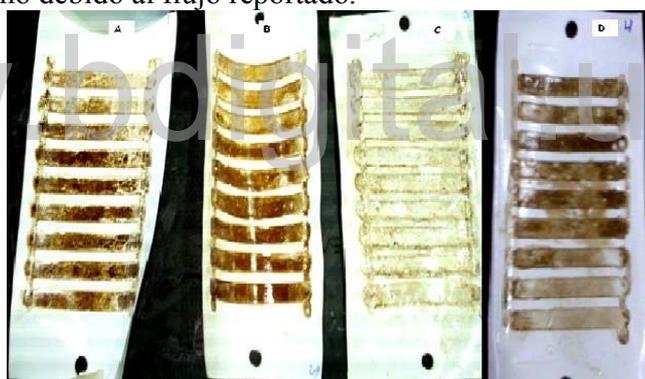
$$\frac{J_{Pre-Filtración}}{J_{Post-Filtración}} = \frac{d_{Pre-Filtración}^2}{d_{Post-Filtración}^2}$$

**Ecuación VII. 1**

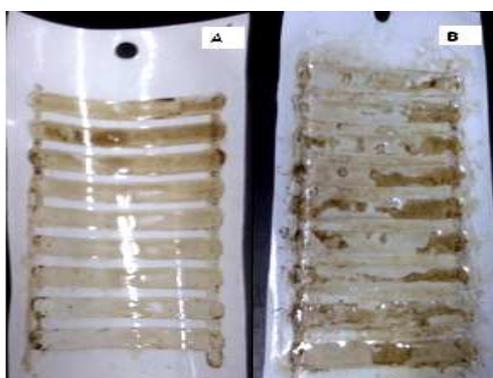
**Tabla VII. 1** Flujos de prefiltración, postfiltración y porcentaje de reducción por ensuciamiento en la filtración de emulsiones diluidas de crudo sobre membranas de polisulfona. Caso: Ciclohexano

Condiciones de Operación	Flujo de Pre-Filtración (l/hm <sup>2</sup> )	Flujo de Post-Filtración (l/hm <sup>2</sup> )	% Reducción por Ensuciamiento	Dpre (KDa)	Dpost (KDa)
pH 4 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	403,7	31,0	72,3	60,0	16,6
pH 4 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	373,5	5,2	88,2	60,0	7,1
pH 7 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	88,5	4,3	77,9	60,0	13,3
pH 7 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	101,6	2,2	85,4	60,0	8,7
pH 10 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	102,0	10,8	67,5	60,0	19,5
pH 10 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	183,7	1,9	89,7	60,0	6,2

En las figuras VII.6 y VII.7 se presentan fotografías que muestran la superficie de filtración de las membranas de polisulfona empleadas en las filtraciones de emulsiones diluidas de crudo. En estas figuras podemos observar como las membranas empleadas durante la filtración en las condiciones de pH 4,7 y 10 con una concentración de 0,1M de Na<sup>+</sup> presentan un mayor ensuciamiento físico, siendo las de pH 4 y pH 10 las que presentan un mayor ensuciamiento externo, sin embargo si observamos el flujo de la postfiltración podríamos decir que la membrana empleada en la condición de pH 7 presenta un mayor ensuciamiento interno debido al flujo reportado.



**Figura VII. 6** Estado superficial de las membranas después de la filtración A) pH 4 y 0,001M de Na<sup>+</sup>, B) pH 4 y 0,1M de Na<sup>+</sup>, C) pH 10 y 0,001M de Na<sup>+</sup>, D) pH 10 y 0,1M de Na<sup>+</sup>



**Figura VII. 7** Estado superficial de las membranas después de la filtración A) pH 7 y 0,001M de Na<sup>+</sup>, B) pH 7 y 0,1M de Na<sup>+</sup>.

A continuación en la Tabla VII.2 se presentan las principales propiedades de calidad del flujo de permeado obtenido en el proceso de filtración con membranas de polisulfona. Caso Ciclohexano. En esta tabla se observa que en general todas las muestras filtradas tienen valores de turbidez igual a cero lo que es lógico si consideramos que la membrana es de 60 KDa y los coloides, que son las partículas que producen la turbidez, están del orden de 0,25 hasta 10 micrómetros. Sin embargo, aunque no existan coloides, en el permeado pueden existir fracciones orgánicas solubilizadas que dependiendo de la concentración pueden producir turbidez. Por el método espectrofotométrico utilizado, no se detectó concentración de orgánicos o fracciones provenientes del crudo a excepción de las filtraciones a pH 7 (0,001M de Na<sup>+</sup>) y pH 10 (0,001M de Na<sup>+</sup>) donde se determinó 1,5 y 2,4 ppm de crudo respectivamente. Estos valores son despreciables respecto de la concentración inicial de la emulsión diluida y ambientalmente tampoco representa una alta carga contaminante.

Todos los valores de concentración de crudo en agua están dentro de las regulaciones ambientales, a diferencia del permeado obtenido a pH 10 0,001M de Na<sup>+</sup>, el cual excede ligeramente dicha regulación, ya que la concentración permitida para el vertido de fluidos es de 2ppm. Sin embargo basado en la mayoría de los resultados se puede decir que el proceso de filtrado es efectivo en la remoción de crudo disperso en agua. [33]

**Tabla VII. 2** Propiedades de calidad del flujo de permeado en el proceso de filtración con membranas de polisulfona. Caso Ciclohexano.

Condiciones de Operación	Turbidez (NTU)	Concentración ppm
pH 4 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	0	-----
pH 4 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	0	-----
pH 7 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	0	1,5
pH 7 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	0	-----
pH 10 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	0	2,4
pH 10 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	0	-----

En las siguientes figuras: VII.8, VII.9, VII.10, VII.11, VII.12 y VII.13 se presentan los flujos de prefiltración, filtración y postfiltración de emulsiones diluidas de crudo, con membranas de polisulfona. Los resultados obtenidos son para el caso en donde se emplea como solvente el Ciclohexano para la preparación de la dispersión.

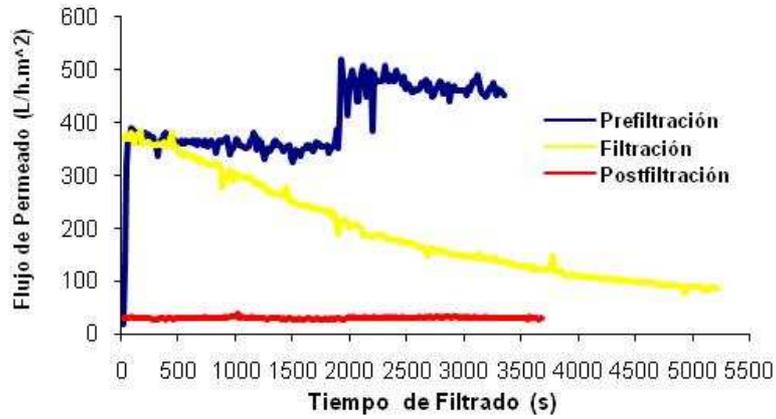


Figura VII. 8 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,001M de Na<sup>+</sup>

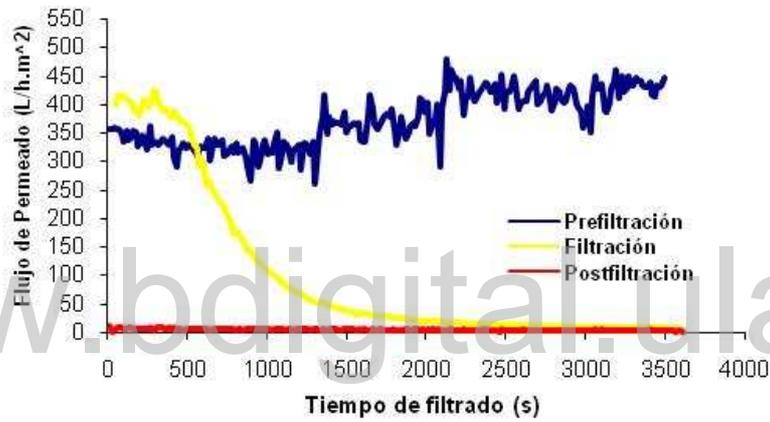


Figura VII. 9 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,1M de Na<sup>+</sup>

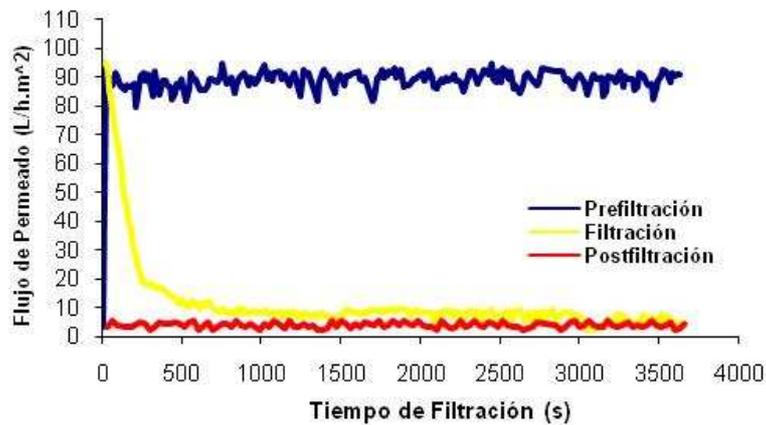
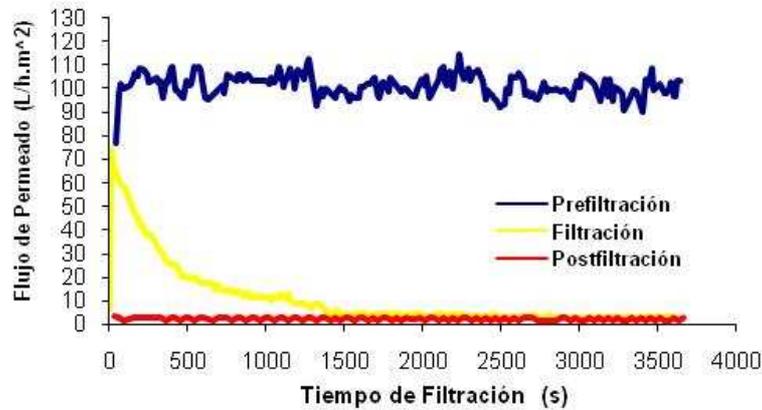
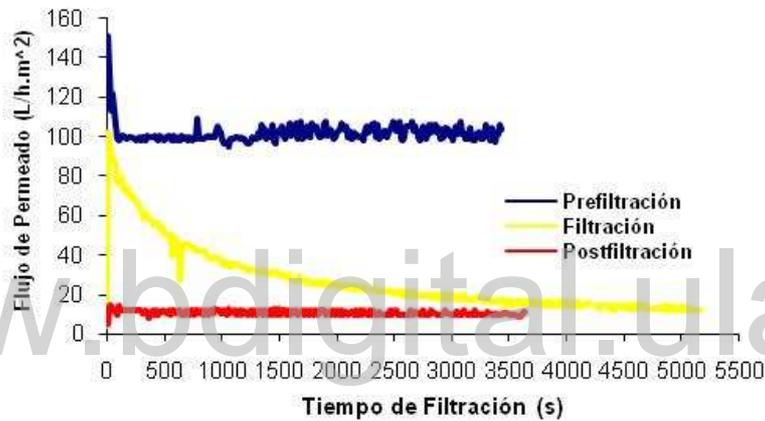


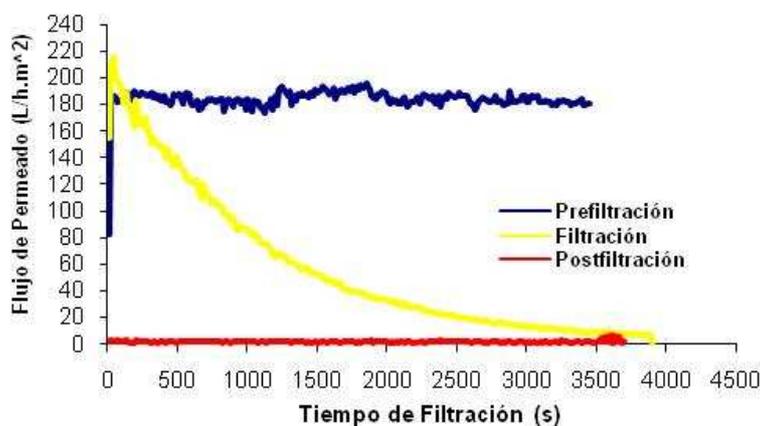
Figura VII. 10 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,001M de Na<sup>+</sup>



**Figura VII. 11** Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,1M de Na<sup>+</sup>



**Figura VII. 12** Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,001M de Na<sup>+</sup>



**Figura VII. 13** Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,1M de Na<sup>+</sup>

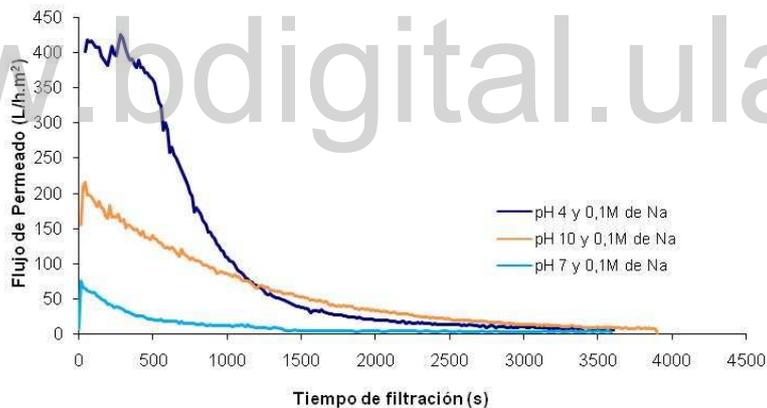
Los resultados mostrados desde la Figura VII.8 hasta la Figura VII.13 mantienen un comportamiento similar en lo referente a la tendencia que deben presentar las diferentes

curvas de Prefiltración, la cual debe mantener un flujo aproximadamente constante, sin embargo solo tenemos dos pequeñas discrepancias en las prefiltraciones observadas en la Figura VII.8 y Figura VII.9 que corresponden a las condiciones de pH= 4, las cuales después de un cierto tiempo de filtración presentan un aumento en el flujo de permeado. Se debe considerar que el flujo de permeado en el prefiltrado es mucho mayor a pH 4 que en sus equivalentes pH 7 y pH 10, lo que indica un efecto de la presencia de sales sobre el tamaño de poro de la membrana, condicionando así el paso del fluido.

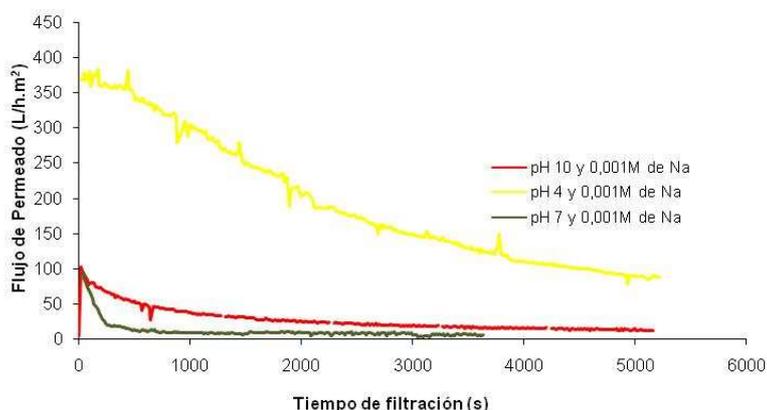
Las curvas de filtración presentan un comportamiento similar, indiferentemente de las condiciones de pH y de concentración de electrolitos de sodio, dicho comportamiento está enmarcado en la disminución progresiva del flujo de permeado debido al ensuciamiento de la membrana así como al taponamiento de los poros. Por último las postfiltraciones reflejan un flujo constante y muestran una disminución en el flujo de permeado en comparación al obtenido durante la Prefiltración.

***VII.3.2 Influencia de la variación de ph en el flujo de permeado. Caso: Ciclohexano.***

En las Figuras VII.14 y VII.15 se muestra el efecto que provoca la variación del pH manteniendo constante la concentración de iones sodio, en el flujo de permeado durante la filtración de emulsiones diluidas de crudo empleando membranas de polisulfona.



**Figura VII. 14** Efecto de la variación de pH para una concentración de sodio de 0,1M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.



**Figura VII. 15** Efecto de la variación de pH para una concentración de sodio de 0,001M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.

Ambas figuras muestran un comportamiento similar en lo que respecta a la diferencia del flujo de permeado obtenido, siendo este mayor para las condiciones de pH=4 seguido por el flujo obtenido en el medio de pH=10 y por último cuando el medio empleado es pH=7 donde se obtienen los menores flujos de permeados.

Este comportamiento se atribuye a que cuando el sistema se encuentra en un medio acuoso neutro es decir a pH=7, la membrana desarrolla una mínima carga superficial lo que permite que las partículas del crudo dispersado en el agua presenten una mayor adherencia hacia la superficie de la membrana ayudando al rápido ensuciamiento y posterior taponamiento de los poros de la membrana, disminuyendo así rápidamente el flujo de permeado. [34]

Es importante tomar en cuenta que el crudo empleado para la elaboración de las dispersiones es un crudo pesado y que posee un alto contenido de resinas y asfaltenos, los cuales juegan un papel importante en el proceso de la filtración. Al emplear un determinado solvente para la dilución inicial del crudo antes de preparar la emulsión se verán afectados ciertos componentes del crudo, es decir al emplear el ciclohexano se logra solubilizar parte de las resinas que cubren la superficie de los asfaltenos lo que permite que estos vayan a la interface crudo/agua, brindándole una mayor estabilidad a la emulsión. En el caso de la fracción de asfaltenos es probable que algunas estén precipitadas y se mantengan como coloides o fracciones sólidas suspendidas en la emulsión, de tal manera que, su interacción con el medio fisicoquímico sea diferente al de fracciones moleculares adsorbidas en la interfase.

Al variar las condiciones del medio acuoso hacia un pH ácido (pH=4) o un pH alcalino (pH=10) las partículas pueden generar una carga superficial equivalente a las de las membranas, lo que permite que se generen fuerzas de repulsión entre las partículas del crudo (asfaltenos) y la superficie de la membrana. Esta repulsión puede permitir que el flujo de permeado se mantenga alto durante un tiempo considerable, contrario a lo observado para cuando el medio se encuentra un pH neutro (pH=7).

También se puede observar una diferencia en el comportamiento entre las curvas obtenidas durante el flujo de permeado cuando se tiene un medio acuoso con  $\text{pH} = 4$  y las curvas del flujo de permeado cuando el medio acuoso es a  $\text{pH} = 7$  o  $\text{pH} = 10$ , en donde se observan flujos de permeados diferentes, es decir, en la Figura VII.14 se muestra un flujo inicial cercano a los  $400 \text{ l/h.m}^2$  para el medio a  $\text{pH} = 4$ , un flujo de  $200 \text{ l/h.m}^2$  para el medio a  $\text{pH} = 10$  y un flujo menor a los  $100 \text{ l/h.m}^2$  para el medio a  $\text{pH} = 7$ .

### VII.3.3 Influencia de la concentración de electrolitos. Caso: Ciclohexano.

En las figuras VII.16, VII.17 y VII.18 se muestra el efecto de la variación de la concentración de sodio ( $\text{Na}^+$ ) para una condición determinada de  $\text{pH}$  en el flujo de permeado durante la filtración de emulsiones diluidas de crudo.

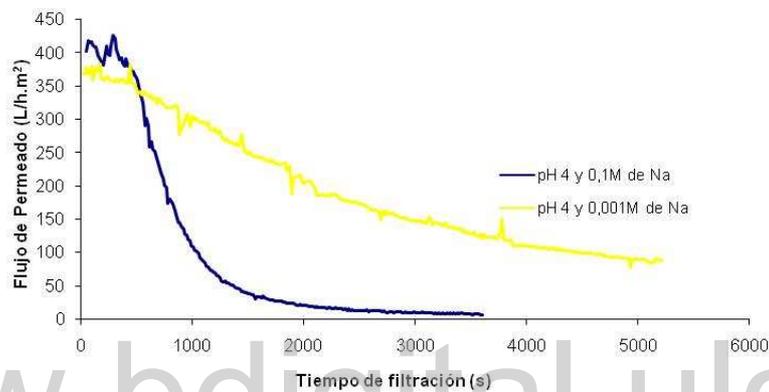


Figura VII. 16 Efectos de la variación de la concentración de Sodio a  $\text{pH} = 4$  en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.

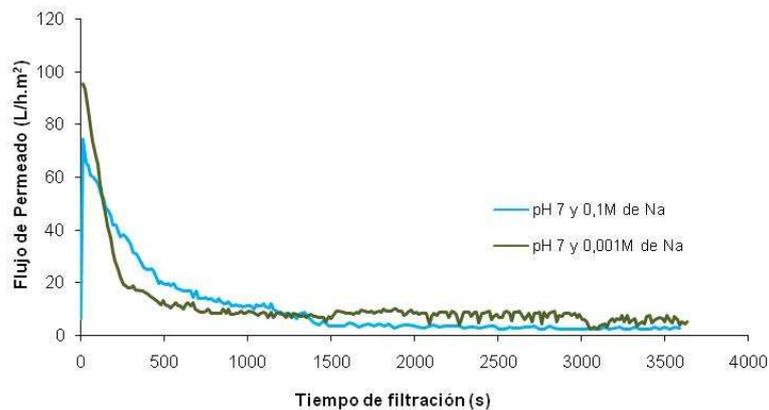
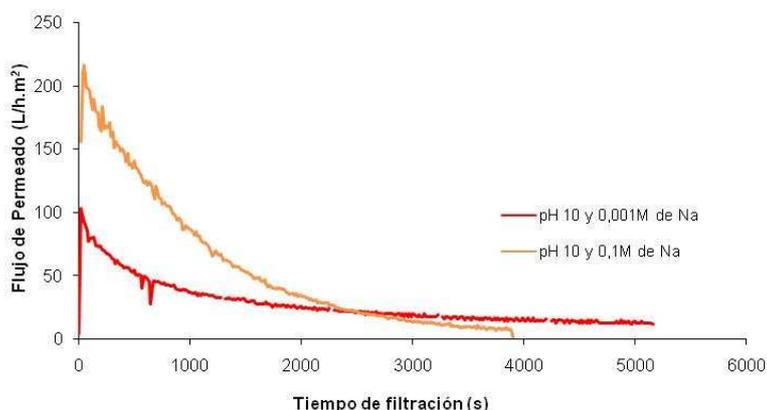


Figura VII. 17 Efectos de la variación de la concentración de Sodio a  $\text{pH} = 7$  en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.



**Figura VII. 18** Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH 10 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.

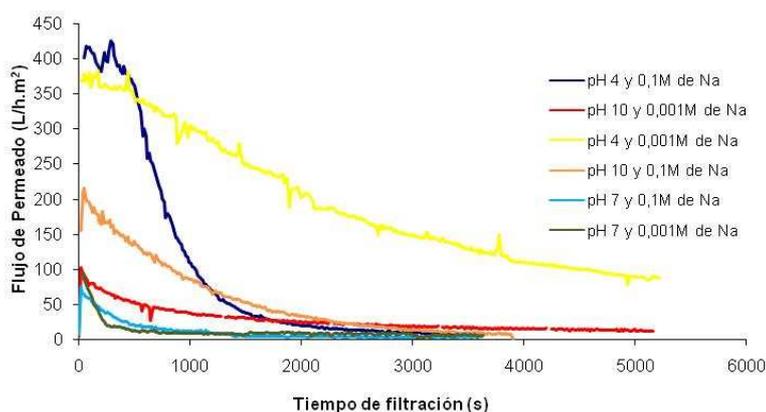
Dar una explicación que corresponda con todos los efectos que pueden producirse en una mezcla compleja como el crudo disperso en agua a diferentes concentración de sal, y esta a su vez, interaccionando con la superficie de la membrana no es tarea fácil. Sin embargo, se podría considerar basado en referencias que un aumento de la salinidad del medio acuoso genera dos efectos sobre la superficie de las gotas de crudo emulsionado. El primero, correspondería al aumento en la adsorción de fracciones hidrofílicas del medio orgánico en la interfase debido al aumento en la polaridad del medio acuoso. El segundo, el efecto de apantallamiento que generan las sales inorgánicas sobre los coloides, generalmente conocido como el efecto de neutralización de cargas superficiales y que es preponderante en altas concentraciones de sal o cuando se utilizan cationes polivalentes. Si consideramos los flujos obtenidos a un pH neutro, donde la carga superficial de la membranas y las gotas de crudo están cercanas a la electroneutralidad, el efecto de la concentración de sal en el medio es prácticamente despreciable, no existiría aumento en la migración de las fracciones hidrofílicas del crudo que pueda aumentar la repulsión entre las superficies del crudo y la membrana. Por tanto, las curvas de flujo de permeado prácticamente se superponen en la figura.

En el caso de pH 4, algunas fracciones de crudo pueden estar protonadas y adsorbidas en la interfase, produciendo carga superficial positiva sobre las gotas de crudo dispersas. En este caso un aumento considerable en la concentración de sal produce efecto de apantallamiento y puede disminuir la carga superficial del crudo y la membrana que se traduce en mayor adherencia del crudo a la membrana y menores flujos de permeado. A un pH alcalino las fracciones hidrofílicas del crudo, resinas y grupos ácidos, están completamente disociados y los efectos repulsivos por la carga negativa desarrollada en ambas superficies son superiores a posibles efectos de apantallamiento y neutralización de cargas producido por un aumento en la concentración de sal. Esto produce por el contrario, un leve aumento del flujo de permeado.

Es importante tomar en cuenta que para una mayor salinidad del medio acuoso se logra aumentar la migración de las partículas hidrofílicas del crudo hacia la interfase debido a la alta polaridad que adquiere el medio acuoso, lo que se traduce en un aumento de

las fuerzas de repulsión entre la superficie activa de la membrana de polisulfona y las partículas de crudo.

En la Figura VII.19 se observan los diferentes flujos de permeados obtenidos durante el proceso de filtración de emulsiones diluidas de crudo. Estos resultados nos permite comparar cada uno de los flujos obtenidos a diferentes condiciones de operación siendo en este caso las condiciones a pH=4 las más idóneas para realizar el proceso de filtración.



**Figura VII. 19** Flujos de permeados a diferentes condiciones de pH y concentración de  $\text{Na}^+$  en la filtración de emulsiones diluidas de crudo.

#### VII.3.4 Ensuciamiento de la membrana de Polisulfona durante el proceso de filtración. Caso: Tolueno.

La condición de diluir el crudo en un solvente aromático cambia drásticamente lo que correspondería la actividad de las fracciones hidrofílicas del crudo en la interfase. En un solvente aromático el asfalteno principalmente está solubilizado y puede competir con las resinas por la adsorción en la interfase.

En la Tabla VII.3 se observa cómo el porcentaje de reducción del diámetro de poro por ensuciamiento de la membrana es considerablemente alto, especialmente para las condiciones donde se cuenta con una mayor concentración de electrolitos de  $\text{Na}^+$  (0,1M de  $\text{Na}^+$ ), este comportamiento se observó en los diferentes rangos de pH siendo más significativa en la condición de pH neutro (pH = 7), lo que muestra que a mayor concentración de electrolitos se tiene una mayor adhesión de las partículas de crudo sobre la superficie activa de la membrana.

Este comportamiento también lo vemos reflejado en la disminución drástica del diámetro de poro disminuyendo estos de 60 KDa a valores de 8 KDa aproximadamente para la condición de pH 7 y 0,1M de  $\text{Na}^+$ . Sin embargo podemos observar que en las otras condiciones de pH y concentración de sodio la disminución en el diámetro de los poros no es tan severa estando superiores a los 16KDa, sin embargo podemos observar como para la condición de pH=10 y 0,001M de  $\text{Na}^+$  el porcentaje de reducción por ensuciamiento es bajo en comparación con las otras condiciones de filtración siendo este de 21% mostrándose que el taponamiento no es tan severo para dicha condición.

Todo esto muestra como el ensuciamiento que se refleja en las membranas puede estar relacionado a las interacciones fisicoquímicas de los diferentes elementos del crudo con la membrana.

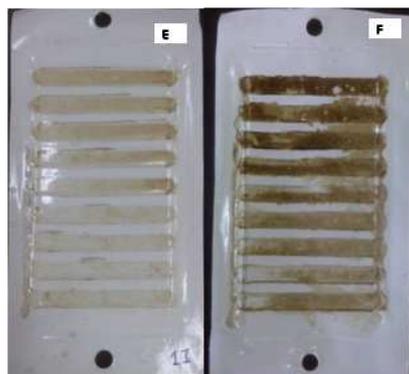
**Tabla VII. 3** Flujos de prefiltración, postfiltración y porcentaje de reducción por ensuciamiento en la filtración de emulsiones diluidas de crudo sobre membranas de polisulfona. Caso: Tolueno

Condiciones de Operación	Flujo de Pre-Filtración (l/hm <sup>2</sup> )	Flujo de Post-Filtración (l/hm <sup>2</sup> )	% Reducción por Ensuciamiento	Dpre (KDa)	Dpost (KDa)
pH 4 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	110,7	10,0	69,9	60,0	18,1
pH 4 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	150,8	12,6	71,1	60,0	17,3
pH 7 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	65,1	15,4	51,4	60,0	29,2
pH 7 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	87,1	1,6	86,5	60,0	8,1
pH 10 y 0,001M de Na <sup>+</sup>	46,3	28,3	21,9	60,0	46,9
pH 10 y 0,1M de Na <sup>+</sup>	156,6	11,6	72,8	60,0	16,3

En las Figura VII.20 y Figura VII.21 podemos observar las fotografías del estado superficial de las membranas de polisulfona empleadas durante la filtración de emulsiones diluidas de crudo. En base a dichas fotografías vemos como en las condiciones de pH= 10 con una concentración de 0,1M de Na<sup>+</sup> y pH=4 y pH=7 con una concentración de 0,001M de Na<sup>+</sup> presentan un mayor ensuciamiento físico, siendo las de pH= 4 y pH= 7 las que presentan un mayor ensuciamiento externo, sin embargo si observamos los flujos de la postfiltración podríamos decir que la membrana empleada en la condición de pH =7 presenta un mayor ensuciamiento interno.



**Figura VII. 20** Estado superficial de las membranas después de la filtración A) pH 4 y 0,001M de Na<sup>+</sup>, B) pH 4 y 0,1M de Na<sup>+</sup>, C) pH 10 y 0,001M de Na<sup>+</sup>, D) pH 10 y 0,1M de Na<sup>+</sup>



**Figura VII. 21** Estado superficial de las membranas después de la filtración E) pH 7 y 0,1M de  $\text{Na}^+$ , F) pH 7 y 0,001M de  $\text{Na}^+$ .

A continuación en la Tabla VII.4 se observan las propiedades de calidad del flujo de permeado en el proceso de filtración con membranas de polisulfona. El parámetro de mayor importancia es el valor de turbidez, el cual es de 0 NTU para cada uno de los permeados, lo que muestra la no existencia de partículas coloidales dispersadas en el agua, también se puede observar como el permeado prácticamente se obtiene puro, ya que, la mayor concentración de crudo en el permeado fue de 1,66ppm obtenida después del proceso de extracción, reportándose también valores de concentraciones menores al ya presentado.

**Tabla VII. 4** Propiedades de calidad del flujo de permeado en el proceso de filtración con membranas de polisulfona. Caso: Tolueno

Condiciones de Operación	Turbidez (NTU)	Concentración ppm
pH 4 y 0,001M de $\text{Na}^+$	0	0,155
pH 4 y 0,1M de $\text{Na}^+$	0	0,490
pH 7 y 0,001M de $\text{Na}^+$	0	-----
pH 7 y 0,1M de $\text{Na}^+$	0	1,66
pH 10 y 0,001M de $\text{Na}^+$	0	0,37
pH 10 y 0,1M de $\text{Na}^+$	0	-----

En las Figuras VII.22, VII.23, VII.24, VII.25, VII.26 y VII.27 se observan los flujos de permeados en cada uno de los procesos de filtración de emulsiones diluidas de crudo con membranas de polisulfona y empleando como solvente Tolueno para la preparación de la dispersión, cada uno de las Figuras nos muestra la curva obtenida en la Prefiltración, Filtración y Postfiltración:

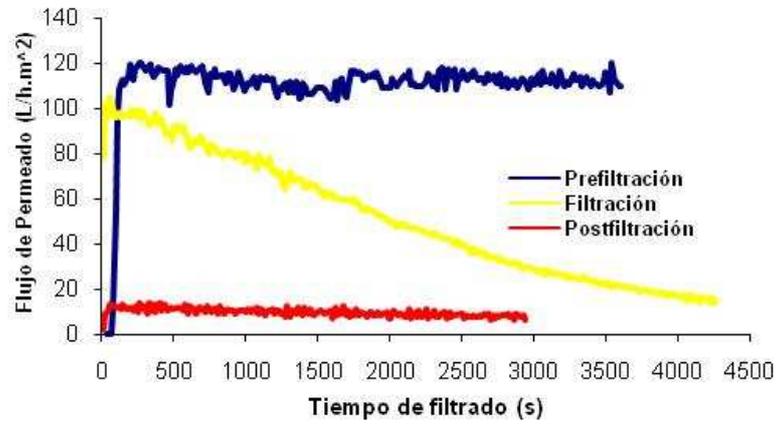


Figura VII. 22 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,001M de Na<sup>+</sup>

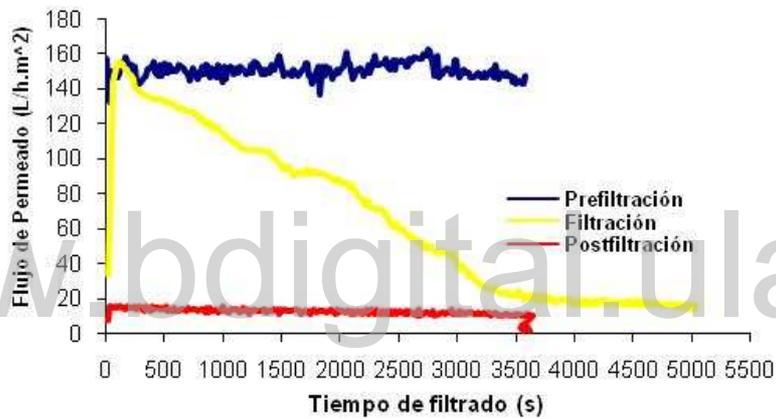


Figura VII. 23 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 4 y 0,1M de Na<sup>+</sup>

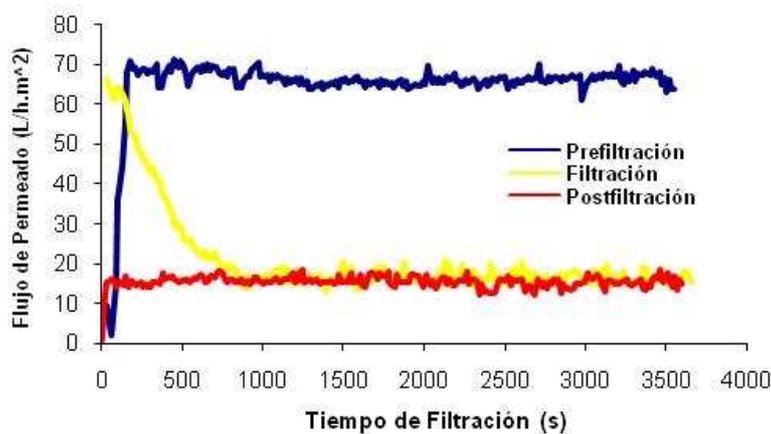


Figura VII. 24 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,001M de Na<sup>+</sup>

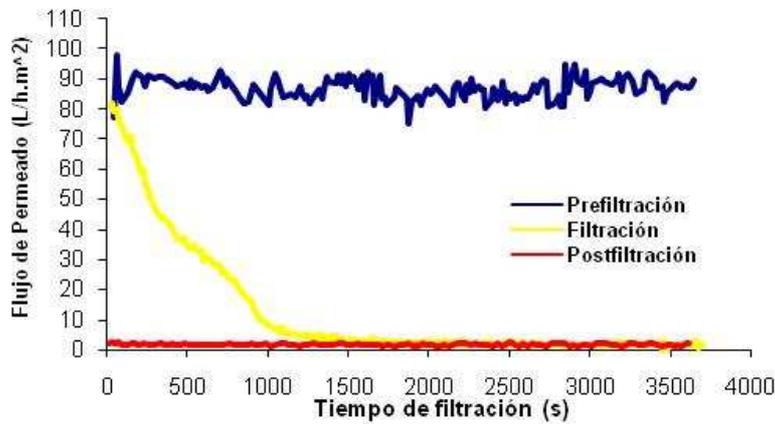


Figura VII. 25 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 7 y 0,1M de Na<sup>+</sup>

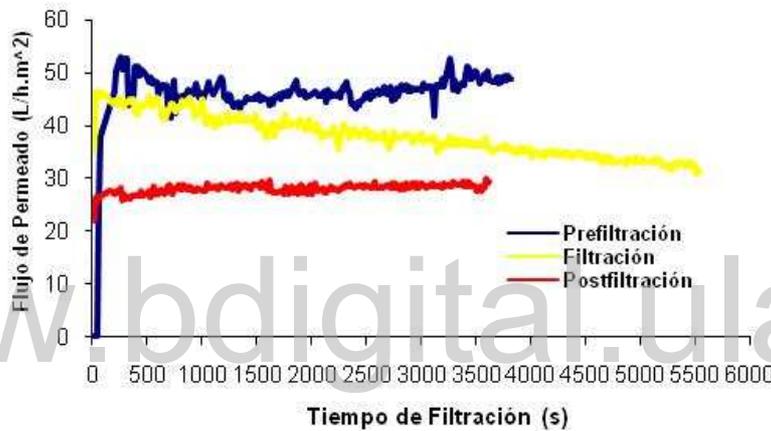


Figura VII. 26 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,001M de Na<sup>+</sup>

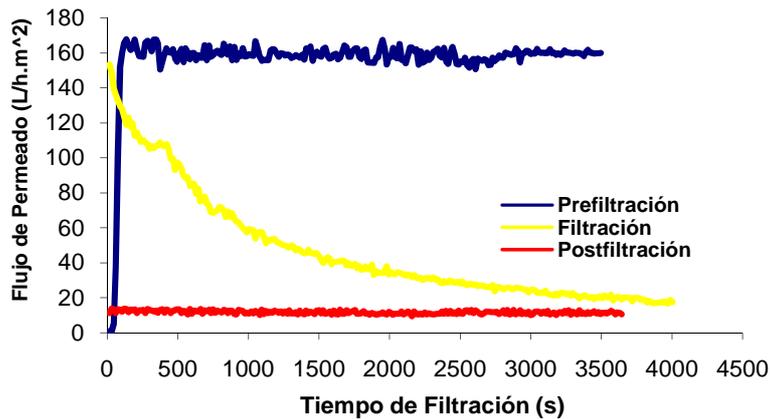


Figura VII. 27 Flujos de Prefiltración, Filtración y Post filtración para condiciones de pH 10 y 0,1M de Na<sup>+</sup>

Los resultados mostrados desde la Figura VII.22 hasta la Figura VII.27 mantienen un comportamiento similar en lo referente a la tendencia que deben presentar las diferentes curvas de Prefiltración, la cual debe mantener un flujo aproximadamente constante, sin

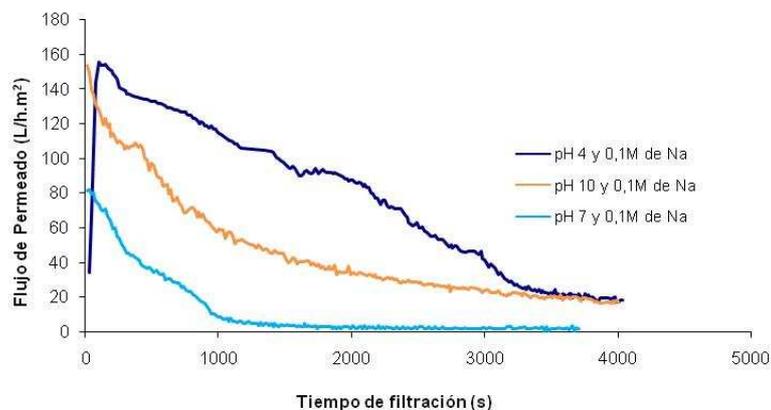
embargo lo que si se observa es una variación del flujo inicial de permeado al variar las condiciones de pH y de concentración de iones sodio, lo que permite aseverar que existen algunas condiciones que son más favorables para realizar el proceso de filtración que otras, en base a estos resultados se puede seleccionar como condiciones óptimas para la filtración aquellas en donde el medio posee un pH=4 y pH=10 para una concentración de Na<sup>+</sup> de 0,1M.

Las curvas de filtración presentan un comportamiento similar, indiferentemente de las condiciones de pH y concentración de electrolitos de sodio, dicho comportamiento está enmarcado en la disminución progresiva del flujo de permeado debido al ensuciamiento de la membrana así como al taponamiento de los poros, por último las postfiltraciones reflejan una conducta similar mostrando la disminución en el flujo de permeado en comparación con el obtenido durante la Prefiltración.

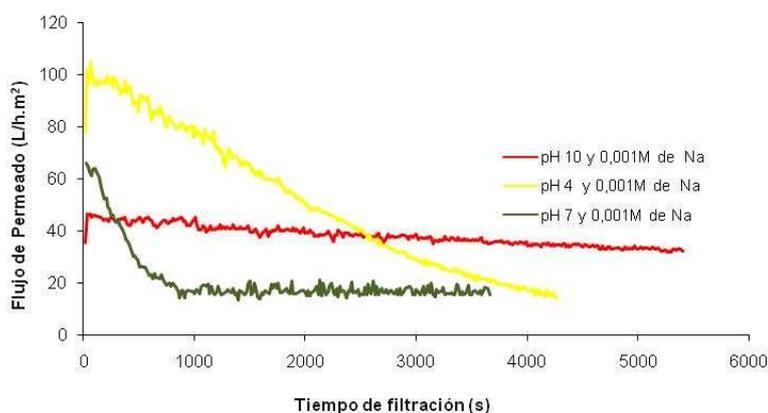
Es importante resaltar la diferencia existente entre los flujos de permeado reportados en las figuras VII.8 y VII.9 con respecto a los de las figuras VII.22 y VII.23 en donde el flujo reportado en las prefiltraciones para las primeras estaba alrededor de los 400 l/h.m<sup>2</sup> mientras que en las segundas el flujo no excede los 200 l/h.m<sup>2</sup>, en base a esto se hace notar que para el momento en que se realizan las filtraciones empleando como solvente el tolueno ya se había realizado la sustitución de la bomba peristáltica, a dicha bomba se le realizó una curva de calibración para asegurar que la velocidad de alimentación fuese igual a la fijada en las condiciones de operación, presumiendo así que la bomba que se empleo inicialmente no se encontraba en perfectas condiciones lo que se refleja en una variación de la velocidad del flujo, es importante aclarar que si la velocidad del flujo es elevada se debe realizar una apertura de la válvula de control para poder ajustar la presión y si por el contrario la velocidad del fluido es baja se debe ajustar la presión cerrando dicha válvula, manteniendo siempre constante el área activa de filtración.

### VII.3.5 Influencia de la variación de pH en el flujo de permeado. Caso: Tolueno.

En las Figuras VII.28 y VII.29 se muestra el efecto de la variación de pH para una determinada concentración de sodio (Na<sup>+</sup>) en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.



**Figura VII. 28** Efecto de la variación de pH para una concentración de sodio de 0,1M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.



**Figura VII. 29** Efecto de la variación de pH en el proceso de filtración para una concentración de sodio de 0,001M en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.

Ambas figuras muestran un comportamiento similar en lo que respecta a la diferencia del flujo de permeado obtenido, lográndose flujos más elevados para las condiciones de mayor acidez (pH=4) seguido por el flujo obtenido en el medio básico (pH=10) y por último flujos menores cuando el medio empleado es a pH=7.

Este comportamiento se atribuye a que cuando el sistema se encuentra en un medio acuoso neutro es decir a pH=7, la membrana presenta una mínima carga superficial lo que permite que los principales constituyentes del crudo dispersado en el agua presenten una mayor adherencia hacia la superficie activa de la membrana ayudando al rápido ensuciamiento y posterior taponamiento de los poros de la membrana, disminuyendo así significativamente el flujo de permeado.

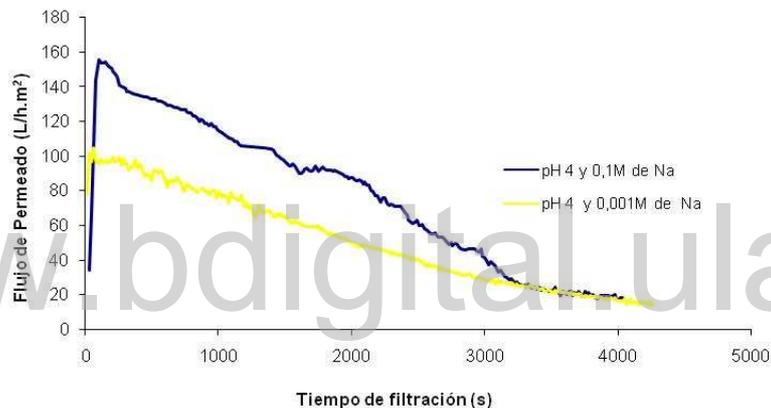
Es importante tomar en cuenta que el crudo empleado para la elaboración de las dispersiones al igual que para el caso del ciclohexano es un crudo pesado y que posee un alto contenido de resinas y asfaltenos, los cuales juegan un papel importante en el proceso de la filtración, ya que al emplear un determinado solvente (Ciclohexano o Tolueno) para la dilución inicial del crudo se verán afectados ciertos componentes del crudo, es decir al emplear el tolueno las moléculas de asfaltenos pasan hacia el solvente ascendiendo las resinas hacia la interface agua /aceite, esto dificulta en una cierta parte la preparación de la emulsión ya que una vez adicionada el agua a la dilución del crudo se podía observar como la dilución del crudo se adhería a las paredes del vaso y mostrando una repulsión por el medio acuoso, sin embargo se observó cómo se lograba formar una dispersión de concentración aceptable separando manualmente por medio de una varilla de vidrio el crudo adherido a las paredes del vaso.

Es importante tener en cuenta que al variar las condiciones del medio acuoso hacia un pH ácido (pH=4) o un pH alcalino (pH=10) dichas partículas dispersadas generan una determinada carga al igual que la membrana lo que permite que existan ciertas fuerzas de repulsión entre las partículas del crudo (asfaltenos) y la superficie activa de la membrana ayudando así que el flujo de permeado se mantenga alto durante un tiempo considerable, contrario a lo observado para cuando el medio se encuentra un pH neutro (pH=7) en donde hay un descenso brusco en el flujo de permeado.

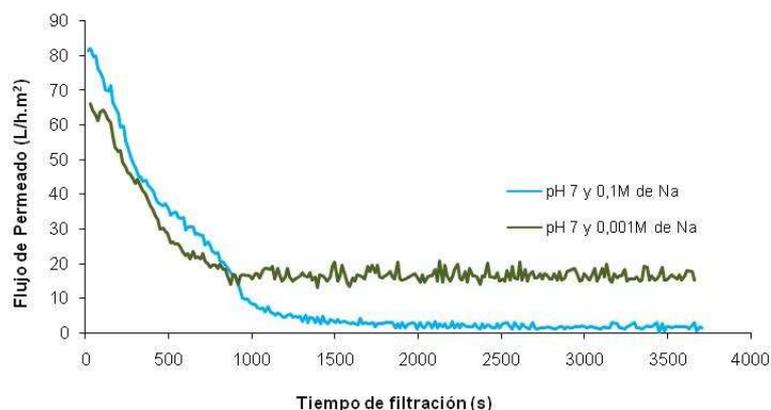
También se puede observar un comportamiento interesante mostrado por las curvas obtenidas durante el flujo de permeado cuando se tiene un medio acuoso con  $\text{pH}=4$  y las curvas del flujo de permeado cuando el medio acuoso es a  $\text{pH}=10$ , es decir, en la Figura VII.28 se muestra como ambos flujos de permeados obtenidos inicialmente son similares, sin embargo una vez transcurrida la filtración se observa como para la condición de  $\text{pH}=4$  las fuerzas de repulsión generadas son mayores a las generadas para la condición de  $\text{pH}=10$ , ya que para  $\text{pH}=10$  se observa un descenso más pronunciado del flujo de permeado que para la condición de  $\text{pH}=4$ , ahora sí tomamos en cuenta la figura VII.29 podemos ver como la diferencia de flujo inicial ya presente una cierta diferencia, siendo todavía más eficiente el comportamiento reportado para las condiciones de  $\text{pH}=4$ .

### VII.3.3 Influencia de la concentración de electrolitos. Caso: Tolueno.

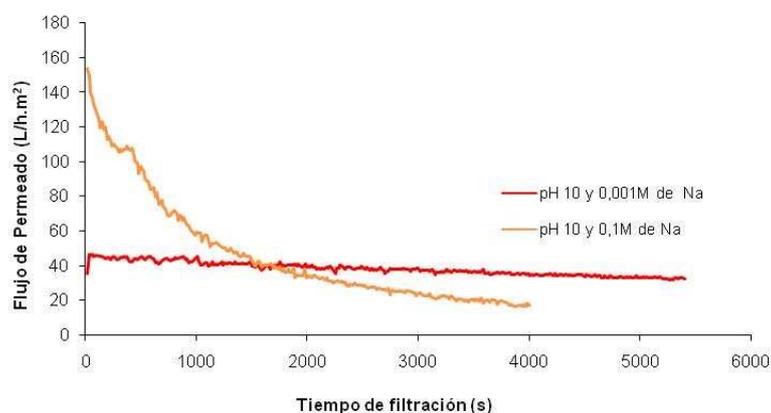
Las figuras VII.30, VII.31 y VII.32 muestran el efecto provocado sobre el flujo de permeado la variación de la concentración de sodio ( $\text{Na}^+$ ) manteniendo constante la condición de  $\text{pH}$ .



**Figura VII. 30** Efectos de la variación de la concentración de Sodio a  $\text{pH}=4$  en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.



**Figura VII. 31** Efectos de la variación de la concentración de Sodio a  $\text{pH}=7$  en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.



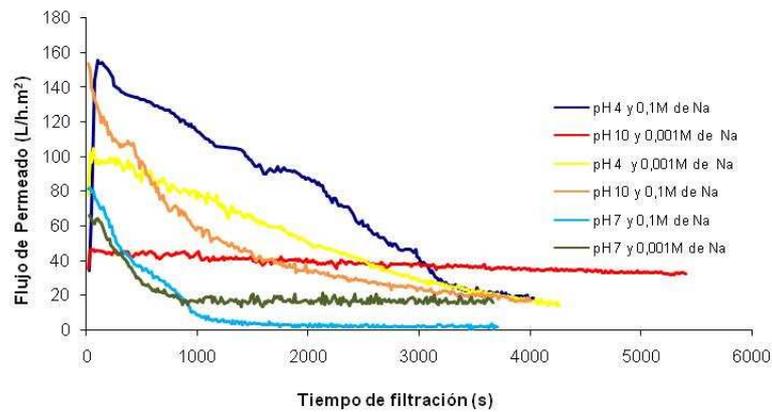
**Figura VII. 32** Efectos de la variación de la concentración de Sodio a pH= 10 en el flujo de permeado de la filtración de emulsiones diluidas de crudo.

En dichas figuras se observa como en el medio acuoso con pH=4 y pH=10 y para una concentración de 0,1M de sodio se obtiene un mayor flujo de permeado inicial en comparación con la condición de pH=4 y pH=10 y una concentración de 0,001M de Na<sup>+</sup>, lo cual es un resultado positivo si se toma en cuenta que para una mayor salinidad del medio acuoso y junto a las condiciones de acidez y basicidad del medio se logrará aumentar la migración de las partículas hidrofílicas del crudo hacia la interface debido al aumento de la polaridad que adquiere el medio acuoso, lo que es proporcional al aumento de las fuerzas de repulsión entre la superficie activa de la membrana de polisulfona y las partículas de crudo.

Es importante destacar la diferencia que se observa entre las filtraciones realizadas en el caso tolueno con las del caso ciclohexano, ya que para este solvente el flujo de permeado a medida que transcurre el tiempo se observa que cuando la salinidad del medio es mayor el flujo también se mantiene por encima del reportado para baja salinidad, siendo la única diferencia para el caso de pH=7 en donde el flujo desciende considerablemente después de aproximadamente 1000 s, mostrando un mayor ensuciamiento y taponamiento de la membrana.

Es importante hacer notar que los resultados obtenidos en cada una de las filtraciones muestran el comportamiento esperado, es decir mientras mayor sea la salinidad del medio mayor la polaridad del medio acuoso aumentando así las fuerzas de repulsión entre la membrana de Polisulfona y las partículas del crudo en conjunto con la condición de acidez y basicidad del medio.

En la figura VII.33 se observan los diferentes flujos de permeados obtenidos durante el proceso de filtración de emulsiones diluidas de crudo. Estos resultados nos permiten comparar cada uno de los flujos a diferentes condiciones de operación siendo la más óptima para la filtración la condición de pH=4 y con una concentración de sodio de 0,1M.



**Figura VII. 33** Flujos de permeados a diferentes condiciones de pH y concentración de Na<sup>+</sup> en la filtración de emulsiones diluidas de crudo empleando membranas de polisulfona.

www.bdigital.ula.ve

## **VIII. CONCLUSIONES.**

VIII.1 Para el caso del ciclohexano como solvente, se observa como un aumento en la concentración de electrolitos  $\text{Na}^+$  no produce ningún efecto en el proceso de filtración de emulsiones diluidas de crudo en un medio neutro ( $\text{pH}=7$ ), debido a que las cargas superficiales de la membrana de polisulfona y las gotas de crudo están cercanas a la electroneutralidad. Para el caso del tolueno como solvente se reportan flujos de permeado superiores cuando mayor es la salinidad del medio acuoso ( $\text{pH}=7$ ).

VIII.2 Los flujos de permeado obtenidos durante la filtración de emulsiones diluidas de crudo con membranas de polisulfona, son superiores cuando mayor es la salinidad del medio, esto tanto en medio ácido ( $\text{pH}=4$ ) como para el medio alcalino ( $\text{pH}=10$ ). Este comportamiento se obtiene tanto para el caso del ciclohexano como para el caso del tolueno.

VIII.3 La utilización de solventes de diferente naturaleza como el ciclohexano y el tolueno en la dilución inicial del crudo empleado para la preparación de las emulsiones crudo/agua, permitió observar que en el momento de emplear el ciclohexano se produce una mayor adherencia de las partículas de crudo sobre la membrana de polisulfona en comparación a la adherencia ocasionada cuando el solvente es un aromático como el tolueno. Este efecto se observa también en el porcentaje de reducción por ensuciamiento, el cual es mayor en el caso del ciclohexano.

VIII.4 El proceso de filtración de emulsiones diluidas de crudo en agua con membranas de polisulfona se considera eficiente. Debido a que las propiedades de calidad del flujo de permeado cumplen con las regulaciones ambientales vigentes.

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- [1] Gómez, Claudio M.; Azpitarte, Ramón; Gómez, Marta M. “*Tratamiento del Agua por procesos de membrana*”. Mc Graw Hill. México; 1999.
- [2] Porter, Mark. “*Handbook of Industrial Membrane Technology*” Noyes Publications, California 1990.
- [3] Membranas. <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/4432/2/Anejo%20A%20Membranas.pdf> ; Fecha de consulta: 17/02/2008.
- [4] Técnicas de Filtración Tangencial. <http://www.asiain-asesores.com/rev3/pag31.htm>  
Fecha de consulta: 19/02/2008.
- [5] Filtración Tangencial [http://www.alfalaval.com/membraneinstitute/aboutsp/cross\\_flow2.htm](http://www.alfalaval.com/membraneinstitute/aboutsp/cross_flow2.htm) ;  
Fecha de consulta: 21-10-07.
- [6] Membranas. <http://www.lenntech.com/espanol/Tecnologia-de-membrana.htm> ; Fecha de consulta: 21/10/2007.
- [7] Bullón, Johnny. “*Membranas usos industriales*”. Trabajo de Ascenso. Universidad de los Andes. Mérida, 1997.
- [8] Boddeker, Karl. “*Liquid Separations with Membranes*” Springer. Verlag-Berlin 2008.
- [9] Deshiratación de solventes Industriales <http://www.tesisenxarxa.net/TESISUC/AVAILABLE/TDR-0629105-102329//1de8.CCCcap1.pdf>; Fecha de consulta: 26/02/2008.
- [10] Ósmosis inversa, Nano, Ultra y Micro filtración [www.geafiltration.com/Espanol/tecnologia/filtracion-por-membrana.htm](http://www.geafiltration.com/Espanol/tecnologia/filtracion-por-membrana.htm). Fecha de consulta: 17/02/2008.
- [11] Petróleo. <http://es.wikipedia.org/wiki/Petr%C3%B3leo>. Fecha de consulta: 20/02/2008.
- [12] Diaz, Miguel. “*El Petróleo*”, Universidad de los Andes. Mérida - Venezuela; 2002.
- [13] Foncied Barberii “*El Pozo Ilustrado*” Capitulo 1 y 6 Caracas 1998.
- [14] Alayon, Mario. “*Asfaltenos Ocurrencia y Floculación*”. Laboratorio FIRP- Universidad de los Andes. Mérida; 2004.
- [15] Petróleo, Origen y composición <http://www.textoscientificos.com/energia/combustibles/petroleo> ; Fecha de consulta: 16/04/2008.
- [16] Importancia del petróleo pesado [http://www.slb.com/media/services/resources/oilfield\\_review/spanish06/aut06/heavy\\_oil.pdf](http://www.slb.com/media/services/resources/oilfield_review/spanish06/aut06/heavy_oil.pdf); Fecha de consulta: 14/03/2008.

- [17] Asfaltenos <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule.html>. Fecha de consulta: 8/02/2009.
- [18] Yen, Eric. Sheu, Maureen M., De Tar, Dave., Storm y Sthephen J. De Canio. “*Agregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents*”, Fuel. Vol 71. Mayo, 299 1992
- [19] Becher, Paul. *Emulsiones: teoría y práctica*. Versión en Español. Madrid, 1972.
- [20] Laurier L. Schramm. *Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry*. American Chemical Society. Washington 1992.
- [21] Briceño, María Isabel. *Sistema surfactantes-agua-aceite: influencia de la viscosidad sobre la inversión de fase*. Tesis de pregrado. Universidad de Los Andes, 1983.
- [22] Tensión superficial. [http://es.wikipedia.org/wiki/Tensi%C3%B3n\\_superficial](http://es.wikipedia.org/wiki/Tensi%C3%B3n_superficial) ; Fecha de consulta: 12 /04/2008.
- [23] Salager J. L, “*Tensión Interfacial y Comportamiento Polifásico de los Sistemas: Surfactante-Agua-Hidrocarburo al Equilibrio*”, Trabajo de Ascenso Universidad de Los Andes, 1980.
- [24] B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal, M.K. Purkait. “*Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane*” Journal of Membrane Science, Volume 325, Issue 1, 15 November 2008, Pag. 427-437.
- [25] Hoeger Ingrid. *Estudio de la adsorción de crudo sobre membranas poliméricas*. Tesis de Pre-grado. Universidad de los Andes. 2007.
- [26] Salazar F. *Efectos de Polímeros y surfactantes en el tratamiento de crudo en agua*. Tesis de Maestría. Universidad de los Andes. 2005.
- [27] P. Janknecht, A. Lopes, A.M. Mendes. *Removal of Industrial Cutting Oil from Oil Emulsions by Polymeric Ultra-and-Microfiltration Membranes*. Environmental Science and Technology, 38 (2004) 4878-4883.
- [28] M. Gryta, K. Karakulski, A.W. Morawski. *Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD*. Water Research, 35 (2001) 3665-3669.
- [29] J. Marchese, N.A. Ochoa, C. Pagliero, C. Almandoz. *Pilot-scale ultrafiltration of an emulsified oil wastewater*. Environmental Science Technology, 34 (2000) 2990-2996.
- [30] A. Koltuniewicz, R.W. Field. *Process Factors During Removed of Oil-in-Water Emulsions with Cross-Flow Microfiltration*. Desalination, 105 (1996) 79-89.
- [31] Lipp, P., Lee, C.H. y Fane, A.G. *A Fundamental study of the Ultrafiltration of oil Water Emulsions*. Journal of Membrane Science, 36, 1988. 161-177.

[32] Delgado, José G. “*Caracterización del crudo pesado Hamaca*” Laboratorio de Petróleo, Universidad de los Andes, Mérida – Venezuela.

[33] Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables. “*Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos*”, República de Venezuela. 1995.

[34] Martínez Palacio Laura. “*Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*”. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. 1998.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

**ANEXOS****A.1 Curva de Calibración del solvente ciclohexano/tolueno (50/50):**

Es importante a la hora de la realización de las diversas emulsiones diluidas de crudo, necesarias para el proceso de filtración con membranas de polisulfona, poder mantener constante la concentración de estas emulsiones. Debido a esta necesidad se crea un protocolo de extracción del crudo presente en el agua, por lo que es necesaria una curva de calibración para el solvente.

La tabla A.1 muestra los valores de absorbancia medidos para las diversas concentraciones de crudo en el solvente ciclohexano/tolueno. A partir de estos datos se logra la realización de la curva de calibración del solvente.

**Tabla A.1** Valores de absorbancia medidos a diferente concentración de crudo en el solvente ciclohexano/tolueno (50/50)

<b>Concentración de crudo (ppm)</b>	<b>Absorbancia # 1</b>	<b>Absorbancia # 2</b>	<b>Absorbancia promedio</b>
50	0,909	0,914	0,912
40	0,747	0,747	0,747
30	0,567	0,567	0,567
20	0,412	0,401	0,407
10	0,202	0,204	0,203
3	0,068	0,071	0,070

**A.2 Determinación de la relación óptima de solvente/emulsión:**

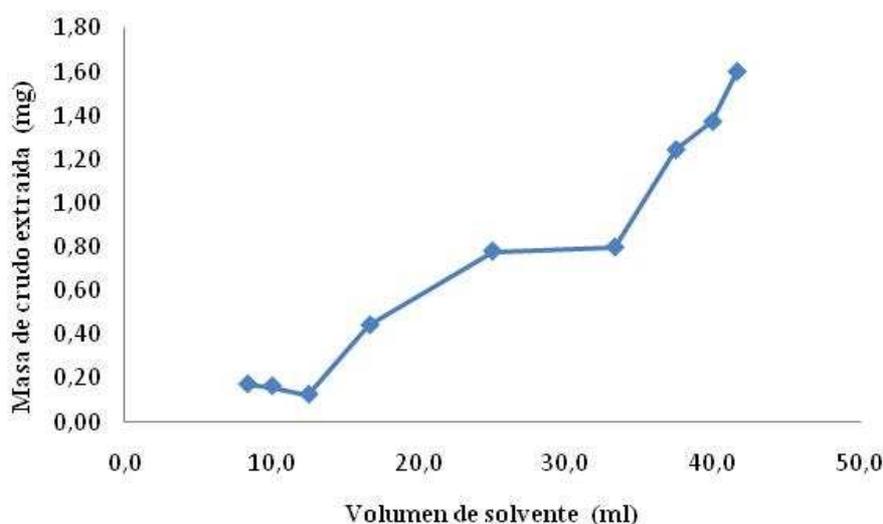
La determinación de la cantidad de crudo dispersado en las distintas emulsiones o/w se logra a partir del protocolo de extracción, sin embargo para poder aplicar dicho protocolo se necesita determinar una relación óptima de solvente/emulsión.

En la tabla A.2 se muestran las masas de crudo extraídas a medida que se varia la relación de solvente/emulsión. A partir de estos datos se hace la selección de la relación óptima.

**Tabla A.2** Masa de crudo extraído a partir de la variación de la relación solvente/emulsión y porcentaje de rendimiento.

Relación de emulsión	Relación de solvente	Vol solvente (ml)	masa crudo (mg)	% rendimiento
1	5	41,7	1,599	100
1	4	40,0	1,370	86
1	3	37,5	1,242	78
1	2	33,3	0,798	50
1	1	25,0	0,779	49
2	1	16,7	0,442	28
3	1	12,5	0,126	8
4	1	10	0,164	10
5	1	8,3	0,173	11

En base a los valores mostrados en la tabla A.2 se realiza la figura A.1 la cual muestra la tendencia de la masa de crudo extraído en función del volumen de solvente.



**Figura A.1** Masa de crudo extraído en función del incremento del volumen de solvente.

**A.3 Curva de calibración de la bomba peristáltica:**

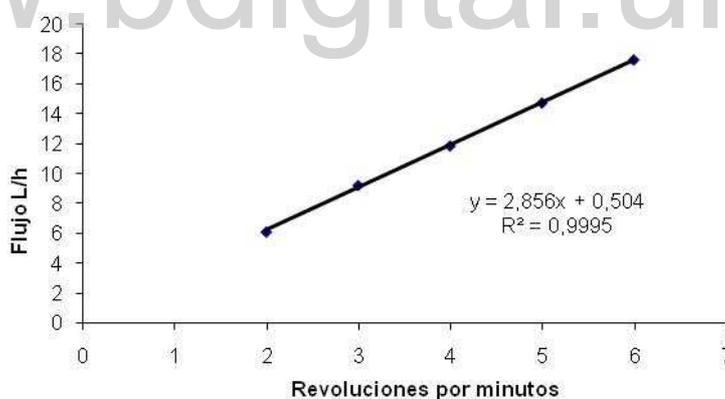
Para el proceso de la filtración de las emulsiones diluidas de crudo con membranas de polisulfona se requiere fijar la velocidad tangencial del flujo de alimentación, la cual se logra a partir del flujo de alimentación, de aquí la importancia de esta curva de calibración.

En la tabla A.3 se muestran los flujos de alimentación de la bomba peristáltica a medida que se incrementan las revoluciones.

**Tabla A.3** Flujos de alimentación de la bomba peristáltica en función de las revoluciones por minuto.

Rpm	Flujo # 1(l/h)	Flujo # 2 (l/h)	Flujo (l/h)
2	6,12	6,12	6,12
3	9,36	9,12	9,24
4	11,88	11,88	11,88
5	14,4	15,12	14,76
6	17,64	17,64	17,64

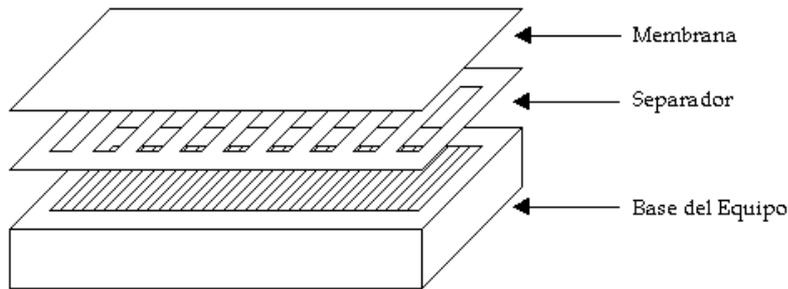
La figura A.2 muestra la curva de calibración de la bomba peristáltica. En base a esta curva se hace la selección de las revoluciones necesarias para alcanzar el flujo necesario para satisfacer la velocidad tangencial fijada para el proceso de filtración.



**Figura A.2** Curva de calibración de la bomba peristáltica.

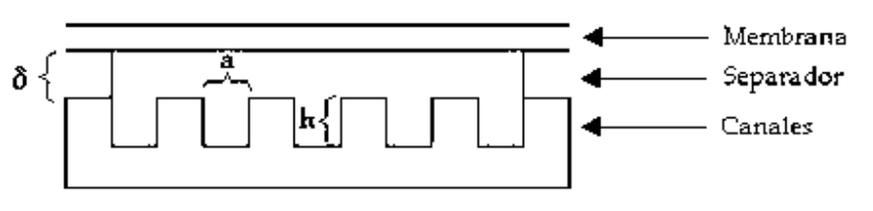
**A.4 Cálculo de la velocidad tangencial:**

Para determinar la velocidad tangencial es necesario calcular el área a través del cual se lleva a cabo la filtración. En la figura A.3 se observa la disposición del equipo de filtración se observa a continuación.



**Figura A.3** Disposición del equipo de filtración.

Sin embargo a partir de la figura A.3 no es posible observar con exactitud cuál es el área tangencial exacta por la que circula el fluido dentro del equipo. Debido a esto en la figura A.4 se muestra una ampliación que permitirá distinguir las dimensiones que se requieren para efectuar los cálculos. Se puede observar que en el segmento dibujado existen 5 canales, sin embargo esto es para cada orificio del separador que se coloca a ambos lados de la membrana, cada uno de los cuales poseen 9 orificios, por lo que el área total de filtración será nueve veces la mostrada en la figura.



**Figura A.4.** Área tangencial.

A partir de la figura A.4 se observa que el área de flujo está formada por el área del rectángulo superior más la de los pequeños cuadrados inferiores (El área blanca). Los valores medidos son:  $a = 0,44 \text{ mm}$ ;  $h = 0,44 \text{ mm}$  y  $\delta = 0,5 \text{ mm}$ . Por lo que el área de filtrado queda:

$$A_t = 9 \cdot (9 \cdot a \cdot \delta + 5 \cdot a \cdot h) \quad (\text{Ec. A.1})$$

$$A_t = 9 \cdot (9 \cdot 0,44\text{mm} \cdot 0,5\text{mm} + 5 \cdot 0,44\text{mm} \cdot 0,44\text{mm})$$

$$A_t = 26,53 \text{ _} \text{mm}^2$$

Debido a que la velocidad tangencial fijada es de 0,13 se procede a determinar el caudal que debe aportar la bomba (Q) para el área de filtración ya determinada.

$$v = \frac{Q}{A_f} \quad (\text{Ec. A.2})$$

$$Q = v \times A_f \quad (\text{Ec. A.3})$$

$$Q = 0,13 \frac{m}{s} \times 2,65 \times 10^{-5} m^2 = 12,4 \frac{l}{h}$$

Para cumplir con la velocidad tangencial fijada para el proceso de filtración de las emulsiones diluidas se requiere un flujo de alimentación de 12,4 l/h.

www.bdigital.ula.ve