

RESUMEN

Con el objetivo de solucionar problemas relacionados a las emulsiones de petróleo y sus derivados, ya sea durante la preparación o el rompimiento de las mismas, es necesario investigar exhaustivamente todos y cada uno de los factores que le dan estabilidad para luego poder aplicar el mejor método según se desee crearlas, romperlas y/o redispersarlas. Esto no es tarea sencilla debido a que las características de una emulsión dependen considerablemente del tipo de hidrocarburo que la origina y de la utilización que luego deba dársele.

Esta tesis consiste en principio en el estudio completo de algunos emulgentes no convencionales con énfasis en las emulsiones de petróleo; evaluándose la naturaleza, propiedades fisicoquímicas y estabilidad de las emulsiones formadas con ellos a fin de aplicarlos posteriormente a escala industrial.

Para esto se investigaron las propiedades emulgentes de ácidos n-alcano fosfónicos y sus sales, cuya fisicoquímica ha sido estudiada en el laboratorio del Grupo de Superficies y Coloides de la Universidad Nacional del Sur. Los tensioactivos fosfonados, al ser sustancias dipróticas, presentan una gran variedad de propiedades derivadas de su grado de neutralización. Esto permite tanto su uso en aplicaciones prácticas como en estudios básicos de sus propiedades anfílicas derivadas de la carga de su grupo polar que puede ser variada desde cero (actuando como un tensioactivo cuasi no iónico) hasta -2. Además son una buena alternativa para algunos emulgentes que terminan en el ecosistema, puesto que no generan eutrofización descontrolada.

Primeramente se determinó el equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB: hydrophile lipophile balance) de estas sustancias y el número HLB de los grupos $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_3\text{HNa}$

y $-\text{PO}_3\text{Na}_2$ (parámetros desconocidos hasta el momento). El HLB fue determinado por dos métodos diferentes: determinación del número de agua de Greenwald, Brown y Fineman, que proporcionó valores de HLB coherentes con los resultados encontrados en literatura y el método de emulsiones de Griffin, en cuyo caso se encontró que los valores de HLB dependían de la naturaleza de los componentes de la mezcla.

A continuación, se evaluaron las propiedades emulsificantes del dioctilfosfinato de sodio (SDOP) en la formulación de emulsiones de éter de petróleo / agua como modelo para petróleos alifáticos. El SDOP es un surfactante de dos colas muy poco estudiado que puede formar (debido a sus cadenas hidrocarbonadas cortas y a su grupo polar voluminoso) una gran variedad de fases en solución acuosa a baja temperatura. Pudo comprobarse que la estructura de este surfactante favorece la formación de emulsiones de agua en aceite. La fase oleosa empleada fue éter de petróleo 60-80°C (compuesto por mezclas de hidrocarburos lineales cuyos puntos de ebullición se hallan en un intervalo de 60 y 80°C), debido a que es un buen modelo del petróleo que manejan las industrias de Bahía Blanca (35° API, denominación del Instituto Americano del Petróleo para la cantidad de sólidos y sulfuros presentes).

Las emulsiones se caracterizaron con diversas técnicas como: ensayo de centrífuga, turbidimetría y densidad. A través del análisis de datos de conductividad se estudió el efecto de la temperatura sobre las gotas de emulsión y la energía de los racimos de gotas durante la percolación.

Seguidamente, se evaluaron las propiedades emulsionantes de ácidos n-alcano fosfónicos y sus sales mediante la construcción de mapas de formulación/composición, los cuales son un herramienta de gran utilidad para predecir la naturaleza y/ o características de una emulsión (estabilidad, viscosidad, etc.), y para decidir el protocolo de emulsificación adecuado.

Para ello se llevaron a cabo experimentos sobre sistemas aceite-surfactante-agua (SOW: surfactant-oil-water). Como fase oleosa, como ya se mencionó anteriormente, se utilizó éter de petróleo fracción 60-80°C.

La estabilidad de la emulsión se determinó a través del Ensayo de Centrifuga. Luego, sobre aquellas emulsiones más estables se evaluó la conductividad a tres temperaturas diferentes (25°C, 35°C y 45°C), el pH y la viscosidad. Mediante las medidas de conductividad se estableció la inversión de fase, la cual fue corroborada por microscopía óptica y la temperatura de inversión de fase (PIT: phase inversion temperature).

El análisis de estos estudios reveló un comportamiento similar para aquellas emulsiones preparadas con los ácidos de cadena par, así como también que, las propiedades especiales de esta familia de compuestos posibilitan que mediante la simple variación de su grado de neutralización se alteren sus propiedades emulgentes permitiendo así el control de la inversión de las emulsiones que estos estabilizan.

Este estudio posibilita establecer las mejores condiciones de emulsificación y/o demulsificación de los ácidos fosfónicos y sus sales. A partir de este conocimiento se planea diseñar metodologías de menor costo y mayor efectividad para el tratamiento de emulsiones naturales y de las formadas en el procesamiento del petróleo nacional.

A continuación, siguiendo con la línea de investigación tratada pero esta vez en el campo de las emulsiones asfálticas, se estudió la capacidad de compatibilización del material pétreo de la cantera de Pigüé (cantera de la zona de Bahía Blanca.) con una emulsión asfáltica comercial. Comercialmente la roca de esta cantera (que adolece de suciedad de polvo, característica que atenta contra la adherencia del bitumen) es incapaz de utilizarse para el asfaltado de carreteras, por lo que este material debe importarse de otras canteras, con lo cual se encarece notablemente el proceso de asfaltado. Se

pretendía entonces con esta investigación modificar el sustrato pétreo para que si pueda ser utilizado reduciendo costos y favoreciendo la industria local.

Con este propósito se ensayó la oleofilización / hidrofobización de piedras de cuarcita de la cantera de Pigüé mediante un estudio de ascenso capilar de polvos, a fin de determinar el efecto de un tratamiento con solución diluida de tensioactivos catiónicos para mejorar la adherencia de la emulsión de asfalto. El efecto de cambio de afinidad de la superficie de las piedras con respecto a la emulsión se evaluó mediante la observación de las mismas con respecto a la emulsión en un microscopio de luz polarizada. Se investigó además, el proceso de equilibrio así como el cinético para determinar el efecto del tratamiento sobre el tiempo de reacción entre la emulsión y las piedras.

Una vez perfeccionada, la utilización de esta tecnología no únicamente proporcionará un ahorro en el proceso de asfaltado de las carreteras, sino que también mejorará la adhesión del asfalto con el material pétreo, con un consecuente incremento en el tiempo de vida de la carpeta asfáltica y una mayor seguridad para el usuario de las mismas. El método usado también permite analizar comparativamente los diversos métodos para recubrir las piedras con asfalto.

ABSTRACT

To solve the problems associated with oil emulsions and its derivatives, during its preparation or its breakdown, we have to investigate thoroughly all the factors that stabilize them to so apply the best method according to the case: create, break and/or re-disperse them. This is not an easy task because the emulsions features depend on the oil nature and it required utilization.

In this thesis, we studied no conventional emulsifiers with emphasis in petroleum industry. We analyzed the nature, physicochemical properties and the stability of the formed emulsions in order to implement them to industrial scale.

For that reason we investigated the emulsifier properties of n-alkane phosphonic acids and their sodium salts, their physicochemical properties has been studied previously in the Colloid and Surface Science Laboratory. Phosphonic amphiphiles derivate are diprotic substances with a variety of properties originated from their neutralizing degree (their polar head group charge can be varied from about zero, acting as a quasi-nonionic surfactant, to -2). These facts would favor their use in practical or theoretical applications.

We determinate the hydrophile-lipophile balance (HLB) of these substances and the HLB group numbers $-\text{PO}_3\text{H}_2$; $-\text{PO}_3\text{H}^-$ and $\text{PO}_3^{=}$ (unknown parameters until now). Two different methods (Griffin and Greenwald et al. methods) were applied. The HLB values (found by Greenwald et al. method) were similar to those obtained for analogous structure surfactants. Nevertheless, the HLB computed by Griffin emulsion technique was strongly dependent on the nature of the emulsifier mixture.

Then, the sodium dioctylphosphinate, $\text{Na} (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_2 \text{PO}_2$ (SDOP) emulsifying properties were evaluated in a petroleum ether and water mixed system.

SDOP is a little-studied twin-tailed surfactant, which can form, due to its short hydrocarbon tails and large polar group volume, a variety of different phases in the SDOP/water system at low temperatures. As could be assumed by the structure of this twin-tailed surfactant, it promotes the formation of water in oil (W/O) emulsions. The oil phase tested was petroleum ether 60–80 °C (composed by a linear hydrocarbon mixture with boiling point in the 60–80 °C temperature range) as a model for petroleum used in Argentina refinery at Bahía Blanca (35° API, American petroleum institute denomination for the sulphurs and solids present).

The emulsion was characterized by the employ of several techniques such as centrifuge test and turbidimetry and density measurements. Conductivity information was used to study the temperature effect on the emulsion droplets and the energy of the droplet clustering during percolation.

Following with our investigation, the emulsifier properties of n-alkane phosphonic acids and their sodium salts were evaluated through the construction of formulation/composition maps. Such maps are useful tools to predict the nature and/or feature of an emulsion (stability, viscosity, etc.) and to decide the right emulsification protocol.

Experiments were performed on surfactant-oil-water (SOW) systems. The oil phase tested was petroleum ether 60-80°C. Emulsion stability was determined by centrifuge test. Then, we study the more stable emulsions' electrical conductivity for three different temperatures (25°, 35° and 45° C), pH and viscosity. Thus, conductivity measurements have been used to follow phase inversion which was corroborated by optical microscopy and the phase inversion temperature (PIT).

A similar behaviour was obtained for all systems that contain even hydrocarbon chains. The special properties of this family make possible to change their emulsifier

properties allowing the control emulsion inversion (by means of the neutralization degree variation).

The performed investigation makes possible to establish the optimum conditions for the emulsification and/or demulsification corresponding to phosphonic acids and their sodium salts. The information derived from such study would be useful in practical application, that is, in national petroleum industry.

Finally, we evaluated the compatibilization capacity of the petreous material of Pigüé's quarry with a commercial asphaltic emulsion. Commercially, the stone of this quarry (without dust which affect the bitumen adherence) is unable for the asphalt of roads. This fact causes that this material must be imported from others quarries, making the road asphaltting process more expensive. The goal of this investigation was to change the petreous substrate adherence to recover its utilization. This fact would decrease the costs involved and improve the local industry.

To improve the adherence of an asphaltic emulsion on stone surface, the stones were treated with a dilute solution of cationic surfactant was performed. Following the oleophilization/hydrophobization of Pigüé's quarry quartz stones were analyzed by a capillary penetration method. The affinity change effect of the stone surface with respect of the emulsion was evaluated through its observation by polarized light microscopy. The equilibrium process, as well as the kinetic, were investigated to determine the treatment effect on reaction time between the emulsion and the stones.

The utilization of this technology will provide a save in the roads asphaltting process and will improve the adherence of asphalt with the local petreous material, increasing the life time of the asphaltic layer and a major safety for their users.

ÍNDICE

RESUMEN	v
ABSTRACT	ix

Capítulo 1

OBJETIVOS	1
-----------	---

Capítulo 2

2. I. SURFACTANTES

2. I.1. Introducción	2
2. I.2. Clasificación	3
2. I.3. Propiedades	5

2. II. GENERALIDADES DE LOS ÁCIDOS FOSFÓNICOS

2. II.1. Introducción	8
2. II.2. Los ácidos <i>n</i> -alcano fosfónicos	8
2. II.3. Los <i>n</i> -alcano fosfonatos monosódicos	12
2. II.4. Los <i>n</i> -alcano fosfonatos disódicos	14
2. II.5. <i>n</i> -alcano fosfonatos como componentes de anfífilos catiónicos	16
2. III. REFERENCIAS	19

Capítulo 3

3. EMULSIONES

3. I. Introducción	23
3. I. 1. Definición	24
3. I. 2. Obtención de Emulsiones	24
3. I. 3. Clasificación de Emulsiones	26
3. II. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES	
3. II. 1. Estabilidad	27
3. II. 1. a. Fuerzas Intermoleculares	30
3. II. 1. b. Teoría DLVO	31
3. II. 1. c. Mecanismo de desestabilización de una emulsión	32
3. II. 1. d. Fenómenos involucrados en la ruptura de una emulsión	33