Deshidratador electrostático de laboratorio para probar formulaciones desemulsionantes

Laboratory electrostatic dehydrator for testing demulsifier formulations

Marfisi, Shirley¹; Alvarez, Gabriela²; Paruta, Emilio^{1,2}; Moreno, Paúl²; Antón, Raquel² y Salager, Jean-Louis²

¹Laboratorio SDA, Grupo SDE, Departamento Ingeniería Química, Universidad de Oriente.

²Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería ULA.

Mérida, 5101-Venezuela firp@ula.ve

Recibido: 24-08-2008

Revisado: 28-08-2009

Resumen

Se diseño y construyó un equipo deshidratador electrostático de laboratorio que permite probar de manera sistemática formulaciones desemulsionantes para deshidratar el petróleo y separar el agua emulsionada, logrando las especificaciones de comercialización (usualmente de 1 % máximo de agua y sedimentos) y refinación del petróleo. Tal aplicación puede extenderse para probar otras formulaciones de tratamiento químico en las diferentes operaciones de producción del petróleo. El aparato se caracteriza por un mecanismo "ascensor descendente" que genera en los electrodos una película de agua coalescida que se escurre hacia abajo, permitiendo así la separación gravitacional del agua en un tiempo más corto que en la prueba de botella convencional.

Palabras clave: Deshidratador electrostático, emulsión, desemulsionante, coalescencia.

Abstract

An electrostatic dehydrator laboratory equipment was designed and built to test in a systematic way desemulsifier formulations used to break up water-in-crude emulsions at the well head in order to reach the commercial 1 % BSW specifications in petroleum trade. The piece of equipment may be used to test chemical treatment formulations in refinery operations like the desalting of heavy oil cuts. The apparatus principle is to promote a downward flow of water as a coalesced film on the electrode surface, therefore resulting in a quick separation of the water, in a time much shorter than in the droplet settling mechanism in the conventional bottle test.

Key words: electrostatic dehydrator, emulsion, demulsifier, coalescence.

1 Introducción

La ingeniería de formulación se ha vuelto hoy en día una disciplina de primera importancia para diversas aplicaciones en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética, agrícola y petrolera (Aubry y Schorsch, 1999). Cuantificar el efecto de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones es de gran importancia y ha sido estudiado durante varias décadas (Griffin, 1949; Shinoda y Arai, 1964; Johansen y Berg, 1971; Shah y Schechter, 1977; Bourrel *et al.*, 1978; Wasan y Payatakes, 1982; Broze, 1999; Kumar y Mittal, 1999), pero fue sólo hace algunos años que se reportó una fenomenología sistemática para todos los casos. Aunado a la formulación fisicoquímica, están los efectos de otras variables que contribuyen a la ruptura de una emulsión, tales como factores fluomecánicos, viscosidad de los fluidos, aplicación de una fuerza diferente de la gravedad como un campo eléctrico, la geometría de dispositivos, entre otros.

Este artículo se refiere específicamente a la ruptura de emulsiones agua en petróleo empleando un equipo de deshidratación electrostática de laboratorio, construido para tal fin, y explica el mecanismo particularmente rá-

Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 30, No. 3, agosto-noviembre, 2009

pido de la separación del agua mediante un campo eléctrico. El objetivo fundamental es el de validar el equipo para probar formulaciones desemulsionantes; en consecuencia, sólo se reportan datos ilustrativos que utilizan las condiciones consideradas como óptimas desde el punto de vista del uso del aparato.

1.1 Deshidratación electrostática: principio, equipos industriales y de laboratorio

La deshidratación del petróleo es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada al crudo en forma de una emulsión agua en aceite (simbolizada W/O) hasta reducir el contenido de agua a un porcentaje menor al 1 % volumen. La emulsión se forma cuando la mezcla bifásica (agua/petróleo) que sale del yacimiento pasa por todo el equipo de producción (bombas, válvulas, restricciones, codos) durante el levantamiento y el transporte en superficie. La emulsión es estabilizada por especies químicas hidrófobas presentes en el petróleo (asfaltenos y resinas) que se adsorben en la interfase y se oponen a la coalescencia por diversos mecanismos (Kilpatrick y Spiecker, 2001).

Para romper estas emulsiones, de manera de aprovechar el valor agregado del petróleo, se utiliza generalmente una combinación de varios métodos que incluyen la adición de productos químicos, calentamiento, aplicación de campo eléctrico o el uso de filtros coalescedores.

El tratamiento químico consiste en inyectar un surfactante desemulsionante en el múltiple de producción de las estaciones de flujo, y a veces en fondo de pozo. Los productos comerciales contienen mezclas de varias sustancias anfifílicas hidrofílicas disueltas en un solvente aromático, que actúan en pequeñas cantidades sobre la interfase agua-aceite, ejerciendo dos efectos: debilitan la película interfacial rígida alrededor de las gotas, y modifican el balance hidrofílico-lipofílico para lograr la "formulación óptima" que permite la separación de las fases (Salager, 1987; Angle, 2001).

La transferencia del desemulsionante hacia la interfase y su efecto desestabilizador depende del surfactante (naturaleza, peso molecular, tensión, hidrofilicidad) y de la presencia de aditivos aceleradores (Fillous *et al.*, 1999; Cárdenas *et al.*, 2001; Marfisi, 2005). En consecuencia, y a pesar que se entiende bien el principio fisicoquímico de la deshidratación (Salager, 1987; Goldszal y Bourrel, 2000), siempre es necesario realizar ensayos que consumen tiempo y dinero; de allí surge el interés de construir un aparato de laboratorio que permita proceder en forma rápida.

Para favorecer el acercamiento de las gotas, y posterior sedimentación, se usan dispositivos con diferente fuerza motriz, ya sea agitación-decantación, calentamiento o campo eléctrico.

La separación gravitacional de las gotas de agua se hace esencialmente según la ley de Stokes:

$$U_s = \frac{2}{9} \frac{R^2 \Delta \rho g}{\eta_e} \tag{1}$$

siendo $\Delta \rho$ la diferencia de densidad, η_e la viscosidad de la fase externa, g la aceleración de la gravedad, R el radio de la gota. El factor 2/9 aplica en el caso de una gota como una esfera rígida en un continuo infinito en régimen "reptante", y no para un conjunto de gotas. En cualquier caso, esta expresión permite entender los factores importantes en la ruptura de emulsiones petroleras.

Un aumento de temperatura tiene un efecto favorable tanto en la viscosidad de la fase externa como en la diferencia de densidad. Mientras que un aumento al cuadrado del tamaño de gota favorece el acercamiento entre ellas y por ende, una rápida coalescencia. Para tales fines, se emplean dispositivos fluomecánicos como tanques con distribuidores de la emulsión en contacto con agua de lavado, filtros mojables al agua o coalescedores electrostáticos.

El tratamiento eléctrostático consiste en aplicar un campo eléctrico mediante dos electrodos en contacto con una emulsión, en equipos denominados coalescedores o deshidratadores electrostáticos. (Waterman, 1965), explicó que el principio de separación en estos equipos está dado por dos mecanismos de coalescencia: el primero, es la coalescencia de dipolo inducido, que ocurre tanto en campos eléctricos de corriente alterna (AC) como directa (*DC*), y el segundo, es la coalescencia producida por un campo eléctrico unidireccional (*DC*) actuándo sobre una gota cargada; el cual es ineficiente en un campo *AC*.

El primer mecanismo ocurre cuando una gota de agua está ubicada dentro de un campo eléctrico intenso, y se produce en su interior un dipolo inducido en el sentido contrario. La deslocalización de cargas por migración de los iones en el interior de la gota somete a la misma a una elongación en la dirección del campo. Cuando existen dos gotas vecinas, éstas se atraen (Fig. 1) y pueden eventualmente juntarse hasta que coalescen, siempre y cuando ocurra el drenaje de la película intergota (Waterman, 1965).



Fig. 1. Atracción entre dos gotas de agua por formación de un dipolo inducido

La electrocoalescencia por dipolo inducido predomina si no hay transferencia de carga a través de la fase aceite y la gota está lejos del electrodo. Este es el mecanismo principal en los deshidratadores que utilizan una corriente alterna (AC) de frecuencia relativamente alta, por ejemplo, 60 Hz. En cambio, en corriente continua (DC) las gotas se acercan a uno de los electrodos y se cargan por conducción, adquiriendo una carga neta del mismo signo que la del electrodo al cual es atraída, como se muestra en la Fig. 2.



Fig. 2. Mecanismos de electrocoalescencia debido a gotas cargadas por conducción con los electrodos, en un campo eléctrico de corriente continua (DC)

Para una gota cargada mediante contacto con un electrodo, la fuerza resultante es:

$$F = \left[\frac{\pi^2}{6}\right] 4\pi \cdot \varepsilon_{oil} \varepsilon_o E^2$$
(2)

siendo ε_{oil} la constante dieléctrica relativa del aceite, ε_o la constante dieléctrica del aire, r el radio de la gota, E el campo eléctrico. La fuerza F ocasiona que la gota cargada migre hacia el electrodo de carga opuesta y en este trayecto (zona intermedia entre electrodos) entre en contacto con otra gota (de carga opuesta), formando cadenas de gotas (Cottrell, 1911). La fuerza de atracción electrostática tiene un papel semejante a la fuerza de gravedad en la ley de Stokes.

(Taylor, 1988) realizó pruebas con emulsiones de petróleo sometidas a altos campos eléctricos AC y encontró dos tipos de comportamiento en la desestabilización de la emulsión: el tipo I relacionado con la formación de cadenas de gotas formando puentes entre los electrodos, Fig. 3, que ocasiona un incremento sustancial de la conductividad de la emulsión; y el tipo II que indica la ausencia de formación de cadenas por la rápida coalescencia de las gotas, atribuido a las mejoras en la movilidad de la película interfacial por la presencia de un surfactante añadido a la emulsión, el cual actúa como desemulsionante.



Fig. 3. Electrocoalescencia entre gotas según el comportamiento tipo I de (Taylor, 1988)

Los pocos equipos de laboratorio disponibles comercialmente presentan desventajas que restringen su uso, tales como la formación de arcos eléctricos, el sobrecalentamiento de la muestra y riesgos asociados con el manejo por alto voltaje. Después de analizar estas limitaciones, se diseñó y se construyó un equipo de laboratorio en colaboración con el Centro de Innovación Tecnológica (CITEC) de la Universidad de Los Andes, aportando las siguientes soluciones: el campo eléctrico se aplica en todo el volumen de muestra mediante varias geometrías de electrodos (electrodos removibles), se incorpora un sistema de control con varios modos de corriente (*DC*, *AC* y rectificada de media y onda completa) y se puede trabajar a temperatura constante, colocando la celda en un baño termostatado o dejándola a temperatura ambiente.

En la práctica, una vez optimizadas las condiciones de uso, el tiempo de respuesta es de unos 15 minutos para conocer la eficiencia de los desemulsionantes, respecto a las pruebas de botella que tardan 8 horas o más.

2 Metodología

2.1 Descripción del equipo

El deshidratador electrostático consiste esencialmente en una celda con dos electrodos, donde se coloca la muestra, conectada a un medidor de corriente (0-15 mA) y otro de voltaje (0-2,5 kV). La adquisición de datos durante la aplicación del campo eléctrico se registra en una computadora.

El equipo cuenta con un sistema de seguridad para interrumpir la operación si el amperaje sobrepasa un umbral de 10 mA. La celda electrolítica consiste en un tubo de vidrio para centrifugación de 100 mL con fondo cónico (tipo zanahoria) y un par de electrodos removibles fabricados de acero inoxidable. Posee un kit de 4 electrodos de longitud 19,5 cm y 1 cm de separación, con geometrías diferentes: cilíndrico (conformado por dos varillas cilíndricas paralelas de diámetro 4,8 mm, con separación de 1 cm), de placa (formado por dos placas paralelas de 0,58 mm de ancho por 1mm de espesor), de rejilla (1,15 mm de ancho por 0,75 mm de espesor y malla reticulada de 1 mm por lado) y helicoidal (uno de los electrodos es una varilla ubicada en el centro de la hélice que conforma el otro electrodo, de diámetro 0,24 mm con 12 espirales). La Fig. 4 indica el esquema de montaje del equipo y sus accesorios.



Fig. 4. Esquema del deshidratador electrostático de laboratorio y sus accesorios

2.2 Protocolo de ruptura de la emulsión

Se preparan 100 mL de una emulsión W/O en un vaso de precipitado de 250 mL, mezclando 90 % vol. de un crudo mediano suministrado por PDVSA (27 º API; 0,889 g/mL; 3,5 % p/p asfaltenos) y 10% vol. de salmuera (solución 0,01 g/dL NaCl); se emulsiona la mezcla por 2 minutos a 11.000 rpm con una turbina Ika Ultraturrax T25. El diámetro de gota promedio es 50 micrones, medido con un analizador de tamaño de partículas Mastersizer/E Malver. La emulsión formada se trasvasa a la celda electrolítica y se le dosifica un desemulsionante a una concentración dada (10 a 1.000 mg/L o ppm), agitando manualmente la mezcla hasta homogeneizarla. Luego, se coloca la celda en posición vertical en el equipo, introduciendo los electrodos y conectando al deshidratador Fig. 4. Se aplica un campo eléctrico de 1 kV/cm DC durante 1.000 s, midiendo el volumen de agua separada cada 20 s. Después de ese tiempo, se interrumpe la aplicación de corriente y se sigue midiendo el agua separada por gravedad cada 30 minutos hasta 24 horas.

En los ensayos para validar el aparato se probaron dos productoss desemulsionantes comerciales, formulados con resinas fenólicas polietoxiladas disueltas al 10 % p/p en solvente aromático, denominadas R1 y R2. Estas formulaciones poseen un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) entre 10 y 11 de acuerdo al método de la formulación óptima (Bourrel *et al.*, 1978), que le confiere una afinidad levemente hidrofílica.

Para la optimización de las condiciones experimentales con el equipo deshidratador se realizaron otros ensayos variando parámetros como el tiempo de aplicación del campo eléctrico, voltaje, modo de corriente y geometría del electrodo, cuyos detalles no se presentan en este artículo (Marfisi, 2005).

2.3 Medición de la estabilidad de la emulsión

El propósito del equipo es suministrar un dato de desempeño de las formulaciones en cuanto a la facilidad para separar una emulsión W/O, el cual se cuantifica mediante el volumen de agua que se separa en el tiempo. Para fines prácticos de comparación se usa como indicador de persistencia de la emulsión el tiempo requerido para que se separe 50% del volumen total de agua, que se llama $t_{c1/2}$. Se sabe que en un proceso de este tipo, las curvas de volumen de agua separada *vs.* tiempo tienen una forma sigmoidal, por lo que su intercepción con un valor (por ejemplo 50%) es un excelente índice de persistencia (Salager et al., 1982). Con estos datos se elaboran gráficas de estabilidad ($t_{c1/2}$) en función de la concentración u otra variable cuyo efecto se desee probar.

2.4 Patrón intensidad - voltaje

La Fig. 5 muestra para un ejemplo específico, pero típico, las variaciones de la conductancia (definida como la relación entre la intensidad de corriente I en mA entre el voltaje V en kV) y del porcentaje de agua separada de la emulsión W/O en función del tiempo, durante la aplicación de un campo eléctrico de 1 kV/cm de corriente DC. El comportamiento es representativo de un proceso de deshidratación eficiente que ocurre en tres etapas (Taylor 1988), indicadas como I, II, III en la Fig. 5.



Fig. 5. Variación de la conductancia y de la cantidad de agua separada en función del tiempo de aplicación del campo eléctrico para una emulsión W/O 10:90 v/v, salinidad 0,01 g/dL NaCl, 100 mg/L de desemulsionante R1, campo eléctrico de 1 kV/cm *DC*, electrodo tipo cilindro, temperatura 25 °C

La etapa I es el proceso inicial de acercamiento de las gotas. En la etapa II la conductancia aumenta progresivamente hasta alcanzar su más alto valor, el cual coincide con una separación incipiente de la fase acuosa (alrededor de un 10%). Este máximo de conductancia se debe a la polarización de la mayor cantidad de gotas recolectadas sobre uno de los electrodos. En la etapa III, la conductancia disminuye de manera sustancial cuando se produce la coalescencia de las gotas, debido a la formación de gotas de mayor tamaño o por la formación de una película sobre el electrodo que permite el "descenso" del agua hacia el fondo de la botella, o ambas cosas, pero cuyo resultado global es una separación más rápida del agua.

Al parecer, el mecanismo de electrocoalescencia debido a la formación de una película sobre el electrodo del tipo "ascensor descendente" no ha sido reportado en literatura; por lo cual se diseñó un experimento para verificarlo. Para ello, se fabricó una celda electrolítica (foto izquierda de la Fig. 6) conteniendo un tubo capilar de capacidad 3,5 mL ubicado en el fondo de la celda (trampa ubicada debajo del electrodo) con la finalidad de recolectar específicamente el agua coalescida sobre uno de los electrodos. Dentro de la trampa, el electrodo se coloca a una distancia de 0,5 cm respecto al borde superior de la trampa, como indica la foto derecha de la Fig. 6, para garantizar que la película de agua se derrame en el interior de la trampa.

Para el ensayo se usó 100 mL de una emulsión W/O, conteniendo 10% vol. de agua con salinidad 4,45 g/dL, dosificando 200 mg/L de desemulsionante R1. La aplicación de 0,2 kV/cm de campo eléctrico con corriente AC, rectificada a media onda, produjo un patrón de separación de agua muy semejante a aquél de la Fig. 5.

Fig. 6. Celda electrolítica con tubo capilar (trampa de agua) para recolectar

la película de agua coalescida sobre uno de los electrodos

3 Resultados y discusión

3.1 Mecanismo de electrocoalescencia

Se hicieron ensayos de deshidratación electrostática con dos muestras iguales de emulsión W/O, alternando la ubicación del electrodo negativo (-) y positivo (+) en la trampa de agua (con capacidad de 3,5 ml), verificando la presencia de agua tanto en la celda como en la trampa y confirmando que la migración de las gotas ocurre primero hacia el electrodo negativo; así como una mayor coalescencia y separación, como muestra la Tabla 1 y la Fig. 7.

Tabla 1. Volumen de agua recolectada en la trampa y en la celda electrolítica después de la deshidratación electrostática de la emulsión W/O, alternando la ubicación del electrodo en la trampa de agua

Deshidratación de la muestra 1 con electrodo (-) en la trampa de agua		Deshidratación de la muestra 2 con electrodo (-) en la trampa de agua	
Agua reco-	Agua reco-	Agua reco-	Agua reco-
lectada en	lectada en	lectada en	lectada en
trampa	celda	trampa	celda
2,7 ml	1,1 ml	3,4 ml	1,7 ml
(77%)	(31 %)	(97%)	(49%)

En la foto derecha de la Fig. 7, se observa que cuando el electrodo positivo está ubicado encima de la trampa, la separación del agua ocurre primero en la celda antes que en la trampa, indicando que ésta proviene esencialmente de la película de agua recolectada sobre el electrodo negativo. Mientras que en la foto izquierda de la Fig. 7 se obtiene una alta separación del agua en la trampa donde está ubicado el electrodo negativo.



Fig. 7. Deshidratación electrostática de una emulsión W/O cambiando la ubicación del electrodo en la trampa de agua: electrodo negativo (izq.) y electrodo positivo (der.)

3.2 Optimización de condiciones experimentales

Estudios preliminares se realizaron para seleccionar las condiciones y los parámetros físicos del deshidratador que producen una ruptura eficiente de la emulsión. Al variar la geometría del electrodo, manteniendo constantes las demás variables (100 mg/L de desemulsionante R1, 0,01 g/L NaCl, 1 kV/cm *DC* y 1.000 s de aplicación del campo eléctrico), se encontró que con el electrodo cilíndrico el tiempo $t_{c1/2}$ fue el más bajo (Tabla 2). Esto está probablemente relacionado con el hecho de que este tipo de electrodo favorece más el mecanismo de coalescencia y flujo hacia abajo de una película de agua sobre uno de los electrodos, anteriormente descrito como efecto "ascensor descendente".

En cambio, para las condiciones experimentales usadas, la configuración tipo rejilla y helicoidal retardaron la separación. Se determinó también que el modo de corriente influye en el proceso de ruptura de la emulsión. Para las condiciones y muestras usadas resultó más eficiente un campo eléctrico DC de 1 kV/cm que el campo AC de 60 Hz (Marfisi, 2005).

Tabla 2. Tiempo de coalescencia en función de la geometría del electrodo para deshidratar la emulsión W/O con 100 mg/L de R1 y campo eléctrico 1 kV/cm DC

Geometría del electrodo	<i>t</i> _{c1/2} (seg)	
Cilíndrico	780	
Placa	980	
Helicoidal	1.060	
Rejilla	1.460	

Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 27, No. 2, 2006

3.3 Prueba de botella con campo eléctrico

Fue posible efectuar las pruebas de botella tradicionales en menor tiempo con ayuda del deshidratador electrostático y determinar el impacto del aparato sobre la prueba. En la Fig. 8 se compara el volumen de agua separada de una emulsión W/O sin y con aplicación de un campo eléctrico (1 kV/cm DC). En ambas experiencias, el volumen de agua separada presentó la variación sigmoide indicada en la Fig. 5, pero el experimento con aplicación de un campo eléctrico produjo una separación considerablemente más rápida respecto a la prueba de botella convencional. Los datos experimentales indicaron que se requieren 17 min. para separar 67% de agua mediante deshidratación electrostática, mientras que en ausencia de campo eléctrico se necesitan 140 min. es decir, 8 veces más de tiempo.

Entonces, el campo eléctrico permite al formulador optimizar un desemulsionante en menor tiempo respecto a las pruebas de botellas, es decir, obtener información sobre el volumen de agua coalescida en función del tiempo para construir la gráfica de estabilidad-concentración y estimar la concentración óptima de desemulsionante.



Fig. 8. Prueba de botella con y sin campo eléctrico para la ruptura de emulsión W/O



Fig. 9. Estabilidad en función de la concentración de los desemulsionantes comerciales R1 y R2 durante la deshidratación electrostática de la emulsión W/O 10:90 v/v, 1 kV/cm DC, 16,7 min, electrodo tipo cilindro

La Fig. 9 muestra que las condiciones óptimas son diferentes para cada desemulsionante y que incluso la "sensibilidad" o anchura de la zona "óptima" puede variar, aún cuando el resultado en cuanto a separación sea el mismo. Por ejemplo, para separar 50% de agua con las dos formulaciones al mismo tiempo medio, se requieren 300 mg/L del desemulsionante comercial R1, mientras que el producto R2 amerita una dosis más alta (500 mg/L). Tales resultados son indicativos de la eficiencia de cada producto para romper una emulsión de un crudo particular

4 Conclusiones

Las pruebas de botella "aceleradas" con el deshidratador electrostático de laboratorio, diseñado para tal fin, permiten establecer un método sistemático de ensayo de laboratorio para evaluar productos desemulsionantes en un tiempo muy corto, típicamente unos 15 a 20 min. El mecanismo de electrocoalescencia en este equipo es inducido por la formación de una película de agua sobre el electrodo, que promueve el drenaje del agua coalescida (efecto "ascensor descendente"), y por lo tanto, una rápida separación del agua emulsionada.

Agradecimiento

Se agradece la colaboración del personal de CITEC-ULA en la construcción del prototipo de deshidratador, particularmente al Lic. José María Zambrano. Se agradece a la Universidad de Los Andes y al Programa Franco-Venezolano de Cooperación de Postgrados (PCP-FONACIT-MCT) por facilitar la colaboración tripartita entre la Universidad de Oriente (Puerto La Cruz), la Universidad de Los Andes (Mérida) y la Universidad de Pau (Francia) durante la tesis doctoral de uno de los autores (SM). Se agradece también el financiamiento parcial del trabajo reportado en este artículo por parte del FONACIT (AP-97-003719 y S1-2001-001156) y del CDCHT-ULA (I-834-05-08-AA e I-815-05-08-A).

Referencias

Angle CW, 2001, Chemical demulsification of stable crude oil and bitumen emulsions in petroleum recovery - A review, In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Sjoblöm J. Ed., Chap. 24 Marcel Dekker, pp. 541-594.

Aubry JM, Schorsch G, 1999, Formulation – Présentation générale, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J2-110, pp. 1-20.

Bourrel M, Salager JL, Schechter RS, Wade WH, 1978, Formulation optimum des systèmes micellaires pour la récupération asistée du pétrole: Comparaison des tensio-actifs anioniques et non-ioniques, Colloques Nat. CNRS Physico-Chimie des Composés Amphiphiles, 983, pp. 337-343.

Broze G (Ed.), 1999, Handbook of Detergents - Part A:

Properties, Surfactant Science Series vol. 82, Chapter 8 Marcel Dekker New York, pp. 253-302.

Cárdenas A, Fillous L, Rouvière J, Salager JL, 2001. An experimental method to estimate the interfacial mass transfer through the interfacial region of liquid membrane systems, Ciencia, 9, 70-78.

Cottrell FG, 1911, US Patent 987-114.

Fillous L, Cárdenas A, Rouvière J, Salager JL, 1999, Interfacial mass-transfer versus formulation in multiple phase anionic surfactant-oil-water systems, J. Surfactants Detergents 3, pp. 303-307.

Goldszal A, Bourrel M, 2000, Demulsification of crude oil emulsions: Correlation to microemulsion phase behavior, Ind. Eng. Chem. Res., 39, pp. 2746-2751.

Griffin WC, 1949, Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, pp. 311-326.

Johansen RT, Berg RC (Eds.), 1971, Chemistry of oil recovery: based on a symposium, Am. Chem. Soc. ACS Symposium Series, pp. 91. Kilpatrick PK, Spiecker PM, 2001, Asphaltene Emulsions, En Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom, Ed. Marcel Dekker New York, pp.707-730.

Kumar P, Mittal K (Eds.), 1999, Handbook of Microemulsions Science and Technology, Marcel Dekker, New York, p. 340.

Marfisi S, 2005, Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos, Tesis doctoral en Ciencias Aplicadas, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

Salager JL, Loaiza-Maldonado I, Miñana-Pérez M, Silva F, 1982, Surfactant-Oil-Water Systems near the affinity inversion. Part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and Stability, J. Dispersion Science and Technology, 3 (3), pp. 279-292.

Salager JL, 1987, Bases fundamentales del papel de la química deshidratante: Influencia de la formulación físicoquímica sobre la estabilidad de una emulsión, Revista Técnica. INTEVEP, 7, pp. 3-15.