



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**MEJORAMIENTO DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN EMPLEADA EN EL  
PROCESO DE AQUACONVERSIÓN**

Tutor Académico:  
**Dr. Juan PEREIRA.**

Autor:  
**CONTRERAS, Roberto**

Tutor Industrial:  
**M.Sc. Franklin QUINTERO.**

Valencia, Febrero del 2015.





## AGRADECIMIENTO

A Dios por darme las herramientas necesarias y sabiduría para afrontar cada reto. Por poner en mi camino grandes oportunidades.

A mis padres, hermana y sobrinos por su apoyo incondicional. Son la fuente más grande de motivación y voluntad.

A mi tutor industrial Franklin Quintero por su disposición, transferencia de conocimiento, amistad y consejos valiosos en mi crecimiento profesional y personal.

A mi Tutor académico Juan Carlos Pereira por sus acertados aportes y disposición en la realización de éste trabajo especial de grado.

A Mary por tu invaluable ayuda durante el proceso de realización de este trabajo, siempre te estaré grandemente agradecido.

A Sergio Rosales, Xiomara Segovia, Jesús Arellano, y José Miguel González, por sus múltiples consejos y apoyo durante mi estadía en PDVSA-INTEVEP.

A mis compañeros de tesis de PDVSA-INTEVEP, Ramsés Melean, Eduardo Reina y Ezequiel Rodríguez, por el ameno compartir cada día como tesistas.

A mis amigos de la Universidad de Carabobo por su constante apoyo y aportes durante el desarrollo de mi carrera y particularmente de mi trabajo especial de grado.

A la ilustre Universidad de Carabobo y a mis profesores por brindarme las herramientas necesarias para lograr consolidarme como ingeniero.



## DEDICATORIA

*A mis padres, a mi hermana y a mis sobrinos por haberme acompañado desde el principio de este camino y ser mi motivación en todo momento. A mis amigos por su hermandad y haber formado parte de mi experiencia de vida.*



## RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos del estudio de estabilidad de la emulsión catalítica empleada en la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> formulada con los tensoactivos A, B y C como aditivos emulsionantes.

La metodología experimental consistió en la construcción de isothermas de adsorción líquido-líquido a través del método de la gota giratoria para el sistema: solución bimetálica / HVGO-tensoactivo. Posteriormente se prepararon emulsiones de acuerdo al protocolo empleado en el proceso de AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> a distintas concentraciones de tensoactivo. Dichas emulsiones se sometieron a dos pruebas de estabilidad: i) volumen de separación de fases, a fin de cuantificar la tasa de coalescencia de los sistemas evaluados. ii) distribución de diámetro de gotas en función del tiempo, a través del procesamiento de imágenes empleando la herramienta computacional Intepxel.

Los resultados de la evaluación demuestran que el aditivo tipo tensoactivo A presenta un mejor desempeño que el aditivo C con respecto a la estabilidad de las emulsiones formuladas a temperaturas de 40 y 60 °C, aumentando 2 y 10 veces el tiempo de estabilidad de las emulsiones respectivamente.



## ÍNDICE GENERAL

	Página
AGRADECIMIENTO .....	II
DEDICATORIA .....	III
RESUMEN .....	IV
ÍNDICE GENERAL .....	V
ÍNDICE DE TABLAS .....	VIII
INDICE DE FIGURAS .....	IX
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>3</b>
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA .....	3
1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....	5
1.3 OBJETIVOS .....	6
1.4 JUSTIFICACIÓN .....	6
1.5 LIMITACIONES .....	7
<b>II. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>8</b>
2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	8
2.2. BASES TEÓRICAS DE LA INVESTIGACIÓN.....	11
2.2.1 Superficie e interfase .....	11
2.2.2. Métodos para medir la tensión superficial/interfacial .....	12
2.2.3. Tensoactivo.....	19
2.2.4. Emulsiones .....	25



<b>III. MARCO METODOLÓGICO</b> .....	39
3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	39
3.2. FASES METODOLÓGICAS.....	39
3.3. Identificación de aditivos de tipo tensoactivo que por su estructura química estabilizan emulsiones de tipo agua en aceite (W/O) con la finalidad de reconocer los aditivos potencialmente útiles.....	41
3.4. Determinación de la isoterma de adsorción en una interfase agua-aceite para los distintos tensoactivos seleccionados con el propósito de conocer la actividad interfacial para formar emulsiones.....	42
3.5. Ejecución de barridos de formulación en distintos ambientes fisicoquímicos con el fin de establecer las mejores condiciones para incrementar la estabilidad de la emulsión. ....	45
3.6. Evaluación de la estabilidad de las emulsiones formuladas por medio de microscopía y pruebas de botella a fin de jerarquizar su estabilidad.....	48
3.7. Calculo de la relación costo-beneficio del empleo de las emulsiones propuestas para seleccionar la formulación más adecuada. ....	49
<b>IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS</b> .....	50
4.1. Identificación de aditivos tipo tensoactivo que por su estructura química estabilicen emulsiones de tipo agua en aceite (W/O) con la finalidad de reconocer los aditivos potencialmente útiles.....	50
4.2. Determinación de las isotermas de adsorción en una interfase agua-aceite para los distintos tensoactivos seleccionados con el propósito de conocer la actividad interfacial para formar emulsiones.....	52
4.2.1 Análisis termogravimétrico de los tensoactivos empleados en la preparación de las emulsiones catalíticas .....	55
4.3. Ejecución de barridos de formulación en distintos ambientes fisicoquímicos con el fin de establecer las mejores condiciones para incrementar la estabilidad de la emulsión. ....	57
4.4. Evaluación de la estabilidad de las emulsiones formuladas por medio de microscopía y pruebas de botella a fin de jerarquizar su estabilidad.....	59
4.4.1. Volumen de separación de fase .....	59
4.4.2. Tiempo de estabilidad de las emulsiones .....	64
4.4.3. Distribución de diámetro de gotas de las emulsiones catalíticas.....	65



---

4.4.4. Perfil reológico de las emulsiones catalíticas evaluadas .....	67
4.5. Cálculo de la relación costo-beneficio del empleo de las emulsiones propuestas para seleccionar la formulación más adecuada. ....	70
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>77</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>
<b>APÉNDICE A.....</b>	<b>82</b>
<b>APÉNDICE B.....</b>	<b>90</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1	Valoración del HLB en la matriz de selección..... 41
Tabla 3.2.	Valoración del tipo de tensoactivo en la matriz de selección ..... 41
Tabla 3.3.	Valoración del punto de nube de los tensoactivos selección ..... 42
Tabla 3.4	Valoración de la cantidad disponible de los tensoactivos ..... 42
Tabla 4.1.	Matriz de selección de los tensoactivos potencialmente útiles..... 51
Tabla 4.2.	Valores de tensión interfacial y concentración en el mínimo de tensión de los tensoactivos a 40 y 60 °C..... 54
Tabla 4.3	Formulación de emulsiones catalíticas a temperaturas de 40 y 60°C con el aditivo tensoactivo A..... 57
Tabla 4.4.	Formulación de emulsiones catalíticas a temperaturas de 40 y 60°C con el aditivo tensoactivo B..... 57
Tabla 4.5.	Formulación de emulsiones catalíticas a temperaturas de 40 y 60°C con el aditivo tensoactivo C..... 58
Tabla 4.6.	Test de dispersión en agua y aceite de las formulaciones a 40 y 60°C..... 59
Tabla 4.7.	Tiempo de estabilidad de las emulsiones evaluadas..... 64
Tabla 4.8.	Viscosidad del HVGO a una tasa de corte de 50 s <sup>-1</sup> a temperaturas de 40 y 60°C..... 65
Tabla 4.9.	Variación del D50 de las emulsiones preparadas con los tensoactivos A, B y C a temperaturas de 40 y 60 °C..... 65
Tabla 4.10.	Costos unitarios de materia prima y químicos empleados en la tecnología AQUACONVERSIÓN..... 70
Tabla 4.11.	Costos de servicios empleados en la tecnología AQUACONVERSIÓN® ..... 70



Tabla 4.12.	Estructura de costos operacionales de la tecnología AQUACONVERSIÓN® empleando la emulsión EA2000.....	71
Tabla 4.13.	Estructura de costos operacionales de la tecnología AQUACONVERSIÓN® empleando la emulsión EB2000.....	72
Tabla 4.14.	Estructura de costos operacionales de la tecnología AQUACONVERSIÓN® empleando la emulsión EC3000.....	73
Tabla 4.15.	Costo-Beneficio de las emulsiones propuestas.....	74

#### ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
<b>Figura 1.1.</b>	Esquema de AQUACONVERSIÓN a boca de pozo.....	4
<b>Figura 2.1.</b>	Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas del seno de un líquido y en la superficie libre.....	11
<b>Figura 2.2.</b>	Interfase entre dos líquidos inmiscibles.....	12
<b>Figura 2.3.</b>	Método del anillo para medir tensión superficial.....	13
<b>Figura 2.4.</b>	Método de la placa de Wilhelmy.....	13
<b>Figura 2.5.</b>	Elevación capilar.....	14
<b>Figura 2.6.</b>	Método de la gota pendiente.....	15
<b>Figura 2.7.</b>	Método de la gota colocada.....	16
<b>Figura 2.8.</b>	Método de la gota giratoria.....	17
<b>Figura 2.9.</b>	Esquema de una molécula de tensoactivo.....	19
<b>Figura 2.10.</b>	Propiedades fundamentales de los tensoactivos.....	20
<b>Figura 2.11.</b>	Concentración micelar crítica.....	22
<b>Figura 2.12.</b>	Emulsiones O/W y W/O.....	28
<b>Figura 2.13.</b>	Emulsiones múltiples.....	29
<b>Figura 2.14.</b>	Mecanismos de desestabilización de las emulsiones.....	33
<b>Figura 2.15.</b>	Proceso de coalescencia.....	35
<b>Figura 2.16.</b>	Separación de fases de una emulsión.....	37
<b>Figura 2.17.</b>	Fracción de volumen coalescido en función del tiempo.....	38



<b>Figura 3.1.</b>	Esquema de las fases metodológicas de la investigación.....	40
<b>Figura 3.2.</b>	Componentes del tensiómetro de gota giratoria.....	44
<b>Figura 3.3.</b>	Termobalanza modelo SETSYS Evolution TGA, marca SETARAM Instruments.....	45
<b>Figura 3.4.</b>	Montaje experimental del sistema de preparación de emulsiones....	46
<b>Figura 3.5.</b>	Protocolo de preparación de las emulsiones.....	47
<b>Figura 3.6.</b>	Reómetro modelo PHYSICA MCR 30.....	49
<b>Figura 4.1.</b>	Tensión interfacial en función de la concentración de tensoactivo a 40 °C.....	52
<b>Figura 4.2.</b>	Tensión interfacial en función de la concentración de tensoactivo a 60 °C.....	53
<b>Figura 4.3.</b>	Termograma de los tensoactivos A, B y C.....	55
<b>Figura 4.4.</b>	dTG de los tensoactivos A, B y C.....	56
<b>Figura 4.5.</b>	Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo A para la temperatura de 40 °C.....	60
<b>Figura 4.6.</b>	Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo A para la temperatura 60 °C.....	61
<b>Figura 4.7.</b>	Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo B a 40 °C.....	63
<b>Figura 4.8.</b>	Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo B a 60 °C.....	63
<b>Figura 4.9.</b>	Viscosidad en función de la tasa de corte para las formulaciones EA500, EA1000 y EA2000 a temperaturas de 40 y 60 °C.....	68
<b>Figura 4.10.</b>	Viscosidad en función de la tasa de corte para las formulaciones EB50, EB100, EB1000 y EB2000 a temperaturas de 40 y 60 °C...	68
<b>Figura 4.11.</b>	Viscosidad en función de la tasa de corte para las formulaciones EC500 y EC3000 a temperaturas de 40 y 60 °C.....	69



**Figura 4.12.** Viscosidad en función de la tasa de corte de la fase externa de las emulsiones evaluadas (HVGO) a temperaturas de 40 y 60 °C.....

## INTRODUCCIÓN

La tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> consiste en el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, con vapor de agua y un catalizador emulsionado con el gasóleo del mismo crudo. A través de este proceso se obtiene un crudo mejorado transportable de 13 °API, que finalmente es ajustado a 16 °API, con lo cual disminuye considerablemente (hasta en 45 %) el uso de crudos livianos y medianos como diluentes (Pereira, et al. 1999). Sin embargo, las emulsiones empleadas en este proceso para transportar al catalizador se desestabilizan en un tiempo de 4 y 0,5 horas de almacenamiento estático empleando el tensoactivo C a temperaturas de 40 y 60 °C respectivamente. En este sentido el objetivo de la investigación es mejorar la estabilidad de la emulsión empleada en el proceso de AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup>.

El estudio de estabilidad de la emulsión se encuentra relacionada con el área de fenómenos interfaciales; la cual se encarga del estudio de los fenómenos producidos en una interfase o cuya existencia está ligada a la presencia de una interfase.

Se parte de la selección de los aditivos de tipo tensoactivos A y B que por sus características pueden mejorar la estabilidad de emulsiones W/O. Con tal fin, se ejecutan ensayos dirigidos al estudio de las propiedades interfaciales del tensoactivo C usado actualmente y de los tensoactivos sugeridos A y B tales como construcción de isothermas de adsorción y análisis termogravimétrico. Posteriormente se formulan emulsiones con los distintos tensoactivos y se realizan estudios de estabilidad por medio de pruebas de botella y distribución de diámetros de gotas. Finalmente se lleva a cabo un estudio económico para la selección de la formulación más adecuada.

El desarrollo de esta investigación se estructura en cinco capítulos, partiendo del capítulo I; donde se presenta la formulación del problema así como la relevancia del mismo, posteriormente el capítulo II muestra los fundamentos teóricos donde se suministra la información necesaria para la sustentación y entendimiento del tema en estudio, en el capítulo III se encuentra el marco metodológico, en el que se muestran las herramientas metodológicas necesarias para el logro de los objetivos, en el capítulo IV se presentan los resultados experimentales y su análisis,



posteriormente se presentan las conclusiones y por último se muestra las referencias bibliográficas seguida de los respectivos apéndices.

La investigación es de gran importancia, debido a que está orientada a mejorar la estabilidad de la emulsión que transporta los catalizadores empleados en la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> promoviéndose el mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados para facilitar su transporte y procesamiento. De esta manera se abren las puertas a la obtención de más de 12 billones de dólares que yacen en la Faja Petrolífera del Orinoco como crudo pesado y extrapesado, además de emplear un proceso donde dicho crudo es mejorado sin generar problemas de taponamiento en los reactores, ni producir coque, el cual constituye un pasivo ambiental.



### I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

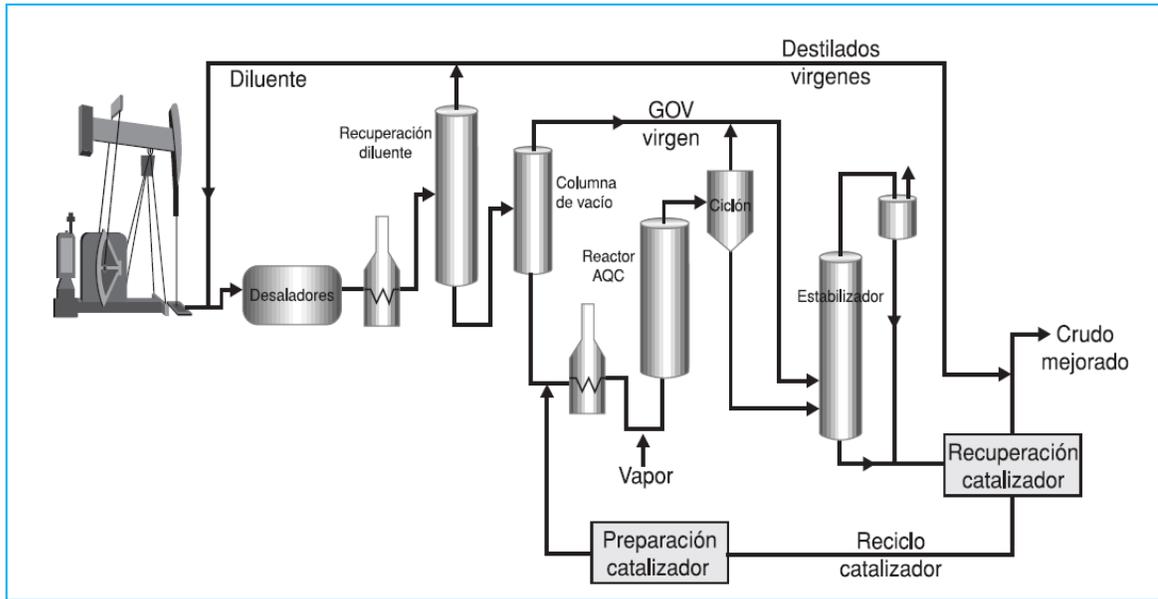
A continuación se muestra el problema que origina el desarrollo de este trabajo de grado, así como la descripción de la situación actual y la situación deseada. En función de este planteamiento se definen y presentan los objetivos que rigen la investigación.

#### 1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Intevep es una filial de Petróleos de Venezuela ubicada en la ciudad de los Teques del estado Miranda, cuya orientación es desarrollar soluciones tecnológicas, con especial énfasis en las actividades de Exploración, Producción, Refinación e Industrialización. Es responsabilidad de Intevep, el resguardo del acervo tecnológico de PDVSA. Intevep impulsa la cooperación e integración con el sector técnico-científico e industrial de Venezuela y asegura, al mismo tiempo, la correcta gestión ambiental en las operaciones de PDVSA a través de acciones de planificación, evaluación y corrección.

Entre las múltiples tecnologías realizadas por Intevep se encuentra AQUACONVERSION<sup>®</sup>. Esta consiste en el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, con vapor de agua y un catalizador emulsionado con el gasóleo del mismo crudo. Gracias a este proceso se obtiene un crudo mejorado transportable de 13 °API, que finalmente es ajustado a 16 °API, con lo cual disminuye considerablemente (hasta en 45 %) el uso de crudos livianos y medianos como diluentes.

La tecnología AQUACONVERSION<sup>®</sup> inhibe la producción de coque, pues tiene la ventaja de transportar el catalizador a las macromoléculas a convertir, resultando en un proceso más rápido y eficiente que aquellos donde se utilizan catalizadores sólidos. En esos casos las macromoléculas son transportadas al catalizador y de no llegar prontamente hasta los sitios activos del mismo se convierten progresivamente en productos más densos, tapando los poros del catalizador sólido, haciendo ineficaz su acción y produciendo finalmente coque.



**Figura 1.1.** Esquema de AQUACONVERSIÓN a boca de pozo, (Pereira, 1999).

En la Figura 1.1 se muestra la aplicación en boca de pozo de AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> donde el crudo pesado y extrapesado es desalado, separado de las fracciones ligeras, para ser puesto en contacto en el reactor AQC con una corriente de vapor de agua y los catalizadores emulsionados, obteniéndose así el crudo mejorado. El interés en el desarrollo de tecnologías para el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados se fundamenta en que Venezuela posee las reservas de crudo más grande del mundo ascendiendo a 297.735 mb de acuerdo al boletín estadístico anual emitido por la OPEP durante el 2013, de estas reservas cerca de 40 % son de crudo pesado y extrapesado ubicados en la Faja Petrolífera del Orinoco. No obstante, la baja gravedad específica de estos crudos le atribuye un valor bajo en el mercado y su alta viscosidad dificulta y hace más costoso su transporte a los centros de refinación.

La tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> es por lo antes expuesto de gran importancia en la industria petrolera, pues permite elevar el valor comercial de los crudos pesados y extrapesados y facilita su transporte a los centro de refinación. Sin embargo, las emulsiones empleadas en AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> para transportar al catalizador se desestabilizan al transcurrir 4 horas de almacenamiento entre 40 y 60 °C separándose la fase acuosa de la fase orgánica. Esta ruptura de la dispersión inhibe las ventajas de la catálisis dispersa y en consecuencia coarta el empleo de esta tecnología.



En tal sentido se requiere formular una emulsión para transportar los catalizadores empleados en la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> que sea estable por un período de tiempo mayor a 4 horas de almacenamiento a temperaturas de 40 y 60 °C, debido a que la dispersión del medio acuoso (catalizadores) es una condición necesaria para aumentar la conversión de los crudos pesados y extrapesados.

### 1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En la aplicación de la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> es necesario el uso de un sistema emulsionado que se mantengan estable en un período mayor a 4 horas de almacenamiento a temperaturas de 40 y 60 °C.

#### 1.1.1. Situación Actual

La tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> no cuenta con una emulsión formulada como medio de transporte de catalizadores que se mantenga estable sin sufrir separación de fases considerable, a una temperatura igual o mayor a 40°C durante 4 horas de almacenamiento o más.

La separación de fases no permite que los catalizadores se encuentren dispersos disminuyendo la posibilidad de contacto con las macromoléculas de crudo pesado y extrapesado por lo que su mejoramiento a productos de mayor valor comercial se ve comprometido.

#### 1.1.2. Situación Deseada

Formular una emulsión como medio de transporte de los catalizadores en la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> que sea estable por más de 4 horas de almacenamiento en un rango de temperatura de 40 a 60 °C, de manera que los catalizadores se encuentren de forma dispersa.



### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.1.3. Objetivo General

Mejorar la estabilidad de la emulsión empleada en la tecnología AQUACONVERSIÓN®.

#### 1.1.4. Objetivos Específicos

1. Identificar aditivos de tipo tensoactivo que por su estructura química estabilicen emulsiones de tipo agua en aceite (W/O) con la finalidad de reconocer los aditivos potencialmente útiles.
2. Determinar la isoterma de adsorción en una interfase agua-aceite para los distintos tensoactivos seleccionados con el propósito de conocer la actividad interfacial para formar emulsiones.
3. Ejecutar barridos de formulación en distintos ambientes fisicoquímicos con el fin de establecer las mejores condiciones para incrementar la estabilidad de la emulsión.
4. Evaluar la estabilidad de las emulsiones formuladas por medio de microscopía y pruebas de botella a fin de jerarquizar su estabilidad.
5. Calcular la relación costo-beneficio del empleo de las emulsiones propuestas para seleccionar la formulación más adecuada.

### 1.4 JUSTIFICACIÓN

Venezuela cuenta con las reservas certificadas de crudo más grande del mundo, de las cuales un 40% es crudo pesado y extrapesado ubicado en la Faja Petrolífera del Orinoco, lo que constituye aproximadamente 120.000mb de crudo pesado y extrapesado. Sin embargo, por la baja gravedad específica y alta viscosidad de estos crudos, su valor comercial es bajo y el transporte a centros de refinación es difícil y costoso por requerir el uso de diluentes y temperaturas sumamente altas para su transporte. Por otra parte los procesos actualmente empleados para el procesamiento de crudos pesados y extrapesado tales como el craqueo térmico y catalítico generan pasivos ambientales (coque) presentado problemas de taponamiento en los reactores.



Los objetivos planteados en esta investigación son de gran importancia, debido a que están orientados a mejorar la estabilidad de la emulsión que transporta los catalizadores empleados en la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> promoviendo el mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados para facilitar su transporte y procesamiento. De esta manera se abren las puertas a la obtención de más de 12 billones de dólares que yacen en la Faja Petrolífera del Orinoco como crudo pesado y extrapesado, además de emplear un proceso donde dicho crudo es mejorado sin generar problemas de taponamiento en los reactores, ni producir coque, el cual constituye un pasivo ambiental.

### 1.5 LIMITACIONES

La confidencialidad de aspectos relacionados con la emulsión empleada en la actualidad, interfiere con la formulación de nuevas emulsiones. De igual manera, la cantidad disponible de tensoactivos, catalizadores y crudo representaron limitaciones en las pruebas asociadas a la preparación de las emulsiones.



## II. MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan los trabajos previos de mayor importancia que representan un aporte a la investigación, así como las definiciones y aspectos teóricos fundamentales para la presentación del trabajo realizado

### 2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

**Pereira, P. et al. (1999) La investigación y desarrollo en mejoramiento de crudos extrapesados en Pdvsa-intevep: AQUACONVERSION<sup>®</sup>. Venezuela.**

En este trabajo se revisa desde una perspectiva técnico-conceptual las ideas desarrolladas con el objetivo de generar u optimizar procesos para el mejoramiento de la extensa reserva de crudos extrapesados que posee Venezuela. Esta revisión concluye en una síntesis, que se ha nutrido de la selección y armonización de los varios avances obtenidos a través de la investigación en otros procesos tales como el hidrocraqueo, la coquificación, la viscorreducción y finalmente el vapor reformado. Así, desde perspectivas de investigación conceptualmente distintas se ensambla el proceso de PDVSA ya ampliamente conocido como AQUACONVERSION<sup>®</sup>.

El principal aporte de este trabajo es la identificación del alcance de la tecnología AQUACONVERSION<sup>®</sup> y en consecuencia las ventajas de su implementación y correcto funcionamiento en la industria. Así como la descripción de la tecnología y su ubicación en el procesamiento del petróleo.

**Marfisi, S. et al. (2005) Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. Universidad de los Andes. Venezuela.**

El objetivo de este trabajo fue relacionar la estabilidad de emulsiones W/O con el proceso de deshidratación de crudos. Por otra parte se midió la evolución dinámica de la tensión interfacial y se analizó la influencia de diferentes variables de composición-formulación fisicoquímica en la estabilidad de la emulsión. Se encontró que la velocidad de transferencia del deshidratante es acelerada con alcoholes como el sec-butanol, con una reducción sustancial de la tensión interfacial. El mejor deshidratante, a una concentración específica, produjo una apreciable separación del agua emulsionada, con alta tasa de coalescencia.

Este trabajo representa un aporte a la metodología para la formulación y estudio de estabilidad de emulsiones. El propósito del mismo es desestabilizar la emulsión W/O, siendo esta



la principal diferencia de la investigación, donde se busca aumentar la estabilidad del sistema emulsionado.

**Moradi, M. et al. (2010) Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. Universidad de Wyoming. Estados Unidos.**

En este trabajo se determinó la distribución de tamaño de gotas de emulsiones de agua en aceite por procesamiento digital óptico de micrografías. Se tomó el tiempo de evolución de la distribución de tamaño de gotas como un indicador de la estabilidad de las emulsiones por un período de 7 días y se comparó con pruebas de botellas y electro-reología, demostrando resultados consistentes. De igual forma se desarrolló un procedimiento para obtener alícuotas homogéneas de las emulsiones empleadas.

El aporte de este trabajo consiste en la metodología para determinar la distribución de tamaño de gotas y en su empleo como indicador de la estabilidad de las emulsiones. Se diferencia de la investigación en que los tiempos de medición son distintos y en que las formulaciones difieren entre sí, además no se estudiaron criterios como el D50 que será considerado en la investigación.

**Ushikubo, F. Cunha, R. (2012) Stability mechanisms of liquid wáter-in-oil emulsions. Universidad de Campinas. Brazil.**

El objetivo de la investigación fue estudiar los mecanismos de estabilidad de emulsiones agua-en-aceite en diferentes sistemas. Se empleó dos tipos de aceites y tres emulsionantes. El análisis de la estabilidad se realizó mediante distintos criterios, la estabilidad cinética a través del SI (sedimentation index) como el porcentaje de volumen de fase acuosa separada en relación al volumen total. Por microscopía óptica mediante la distribución de tamaño de partícula. Ensayos reológicos y análisis estadísticos.

El aporte de este trabajo a la investigación es la metodología de los criterios empleados para estudiar la estabilidad de las emulsiones del tipo W/O, principalmente el porcentaje de separación de fase acuosa y el análisis entorno a este. En este trabajo se varían la relación agua-aceite. Mientras que en la investigación se varían la temperatura y la concentración de tensoactivo. Esta es la principal diferencia entre el trabajo y la investigación.



**Abdel, R. (2012) Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions. Egyptian Petroleum Research Institute. Egipto.**

El objetivo de este trabajo es detallar los diferentes factores que afectan la estabilidad de petróleo crudo emulsionado y algunos factores causantes de la precipitación de asfaltenos. En el mismo se distinguen los tipos de emulsiones y sus propiedades, así como los mecanismos de ruptura de las emulsiones (floculación, sedimentación y coalescencia). De igual forma se ahonda en la estabilización de las emulsiones.

Representa un aporte para la investigación pues permite explicar el mecanismo a través del cual tiene lugar la desestabilización de las emulsiones y así comprender los fenómenos que conllevan a la separación de fases.

**Aguirre, N.et al. (2013) Estudio de las interacciones polímeros-surfactante, para la recuperación de crudo extrapesado en yacimiento de la faja petrolífera del Orinoco. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.**

El objetivo de la investigación fue estudiar las interacciones polímero surfactante en solución acuosa, para determinar su efecto en la recuperación de crudo extrapesado de un yacimiento de la faja petrolífera del Orinoco. El procedimiento metodológico consistió en determinar la isoterma de adsorción líquido-líquido a través de medidas de TIF, estudiar el comportamiento de fases de la solución acuosa de surfactante en presencia de crudo a una relación agua/crudo 50/50, medición de ángulo de contacto, y por último cuantificar la recuperación de crudo producto de la inyección del sistema surfactante y polímero-surfactante a través de pruebas de desplazamiento. La evaluación del sistema crudo/surfactante/aditivos/agua, a través de las pruebas de comportamiento de fases y tensión interfacial arrojaron que la concentración óptima de surfactante para la formulación es 1000 ppm.

El aporte de este trabajo a la investigación es la metodología empleada para determinar la isoterma de adsorción líquido-líquido a través del método de la gota giratoria. Sin embargo, se diferencia de la investigación en que trabajan con soluciones poliméricas en lugar de soluciones de catalizadores.

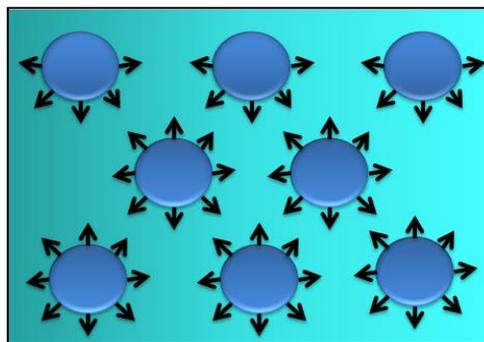
## 2.2. BASES TEÓRICAS DE LA INVESTIGACIÓN

### 2.2.1 Superficie e interfase

Rosen (2004) define una superficie como el área de contacto entre un gas y una fase condensada (líquido o sólido). Define además una interfase como la superficie de contacto entre dos fases condensadas (dos líquidos o un líquido y un sólido).

#### 2.2.1.1 Tensión superficial e interfacial

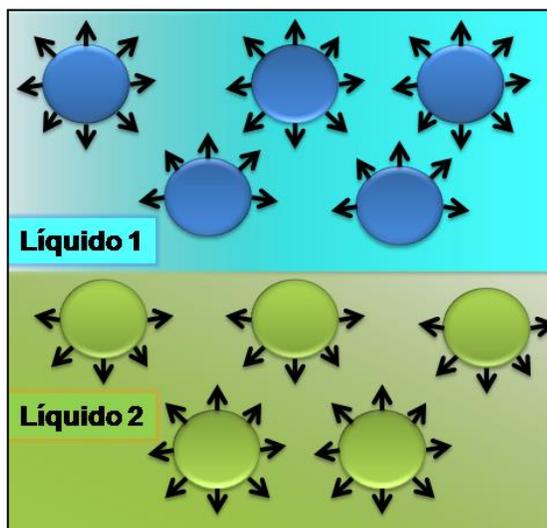
Según Maron y Prutton (1990) las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de un líquido, son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas en el seno del líquido están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable, pero tienden a equilibrarse (Figura 2.1). Por el contrario, las moléculas de la zona superficial no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y por lo tanto estas moléculas están desequilibradas con un efecto neto hacia el seno del líquido. Esta fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie.



**Figura 2.1.** Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas del seno de un líquido y en la superficie libre, (Modificado Contreras, 2014).

Es decir, para una superficie mínima se cumple una energía mínima y por lo tanto la superficie de un líquido tiende a contraerse, el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable.

La tensión interfacial es además una medida de la diferencia en la naturaleza de las dos fases en contacto con la interfase. A mayor disimilitud en su naturaleza mayor será la tensión interfacial. Las unidades comúnmente empleadas para medir la tensión interfacial y superficial son dinas/cm o mN/m. Rosen (2004).



**Figura 2.2.** Interfase entre dos líquidos inmiscibles, (Modificado Contreras, 2014).

### 2.2.2. Métodos para medir la tensión superficial/interfacial

Antón (2005) clasifica los métodos empleados para medir la tensión superficial-interfacial en:

#### 2.2.2.1. Métodos basados en la medición de una fuerza

##### Método del anillo:

Un anillo se coloca sobre la superficie del líquido y se mide la fuerza requerida para separar el anillo de la superficie (Figura 2.3). En este método debe asegurarse el mojado completo del anillo para obtener resultados reproducibles y de significado. Es un método sencillo, rápido de alta precisión, no muy dependiente del ángulo de contacto. Es una variante del método de la placa que tiene ciertas ventajas en cuanto a la precisión.

Al medir la tensión superficial o interfacial de solución(es) que contienen surfactantes se presenta un problema adicional: el tiempo de equilibración. En efecto en este método, se modifica la superficie al arrancar el anillo, en particular en la zona donde se ejerce la fuerza de tensión, cosa que no ocurre en el método de la placa.

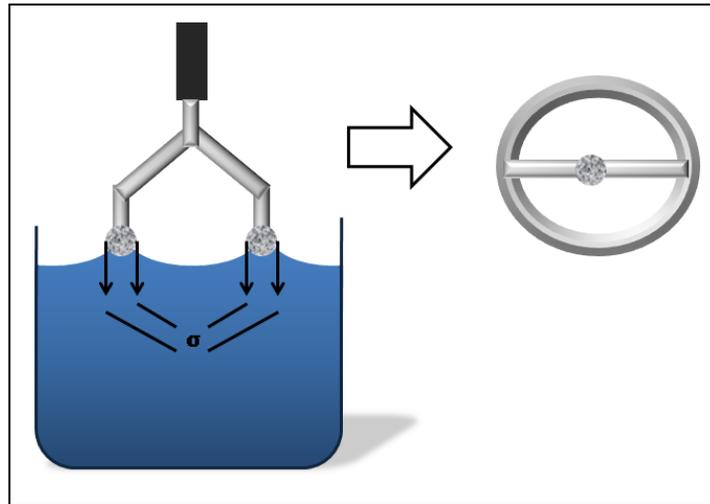


Figura 2.3. Método del anillo para medir tensión superficial, (Modificado Contreras, 2014).

#### Método de la placa de Wilhelmy:

En este método se mide la fuerza hacia abajo que sobre una placa lisa ejerce la superficie o interfase a la cual se desea determinar la tensión cuando esta placa toca exactamente esa superficie o interfase (Figura 2.4).

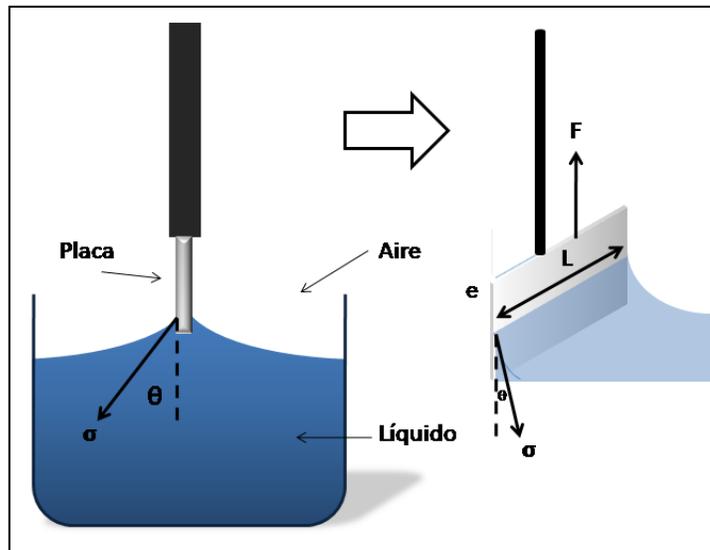


Figura 2.4. Método de la placa de Wilhelmy, (Modificado Contreras, 2014).

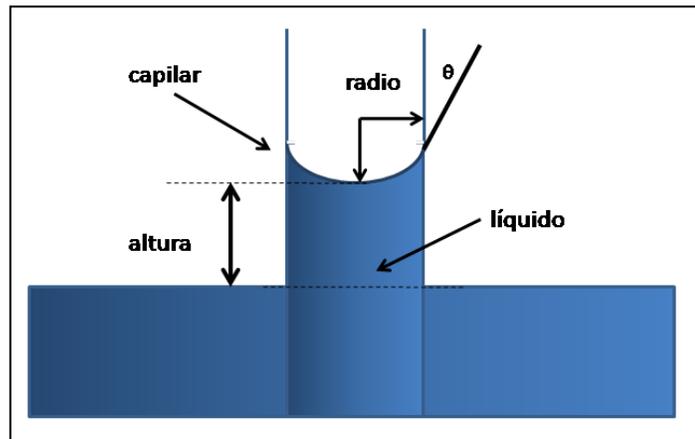
La placa, en general muy fina se constituye de platino y su geometría se conoce exactamente. La medida de la fuerza se hace uniendo la placa a una balanza sensible de torsión, con alguna clase de dispositivo de elevación, bien para bajar la placa hacia la superficie del

líquido o elevar la superficie del líquido hacia a la placa. La “F” representa la fuerza vertical ejercida para despegar la placa, “L” representa la longitud de la placa, “e” representa el grosor de la placa y “ $\theta$ ” es el ángulo formado entre la placa y el menisco del líquido.

### 2.2.2.2. Métodos basados en medición de la presión:

#### Método de la elevación capilar:

El líquido asciende dentro de un tubo de diámetro pequeño (capilar) hasta que la presión hidrostática debido a la columna de líquido se iguala a la tensión superficial relacionada al ángulo de contacto. Se puede deducir la tensión superficial a partir del valor de altura alcanzada por el líquido (Figura 2.5)



**Figura 2.5.** Elevación capilar, (Modificado Contreras, 2014).

Cuanto más fino el capilar, más alto el ascenso. En la práctica el ascenso capilar se torna medible para capilares extremadamente finos, por lo que no es un método de medición usual. Sin embargo, el ascenso capilar es extremadamente importante en sistemas porosos, y es responsable de la subida del líquido en un papel filtro o en una tela cuya parte inferior está tocando el líquido.

#### Método de presión máxima de burbuja:

Una pequeña burbuja de gas se insufla por el extremo de un capilar sumergido en un líquido. Mientras la burbuja crece, la presión dentro de ella crece, pero el radio de curvatura disminuye. El valor de presión máxima se logra cuando la burbuja es una semiesfera, siendo el

radio de curvatura mínimo. Un mayor crecimiento de la burbuja en este punto induce la ruptura de la misma y un ascenso del líquido por el capilar.

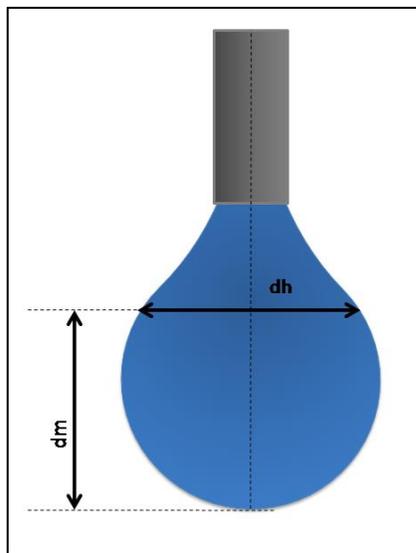
Ciertos aparatos de medición en continuo (y aparatos de control) están basados sobre este principio, ya que basta disponer de una fuente de gas a presión levemente superior a la necesaria, y dejar que se escape algo de gas hasta que la presión se equilibre. Es un buen método para medición en línea en una planta industrial. Sin embargo no es el más indicado para una medición de laboratorio.

### 2.2.2.3. Métodos basados en las medidas geométricas o de deformación de una interfase en un campo gravitacional.

#### Método de la gota Pendiente

Una gota que se deja colgar produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que tiende a encogerla (Figura 2.6). La medida de los diámetro  $d_m$  y  $d_h$  permite hallar la tensión interfacial.

El método se aplica para tensiones intermedias, ya que es poco preciso para tensiones muy altas (la gota es esencialmente esférica) y que por otra parte la gota tiende a descolgarse si la tensión es muy baja (0,01 dina/cm).



**Figura 2.6.** Método de la gota pendiente, (Modificado Contreras, 2014).

Donde

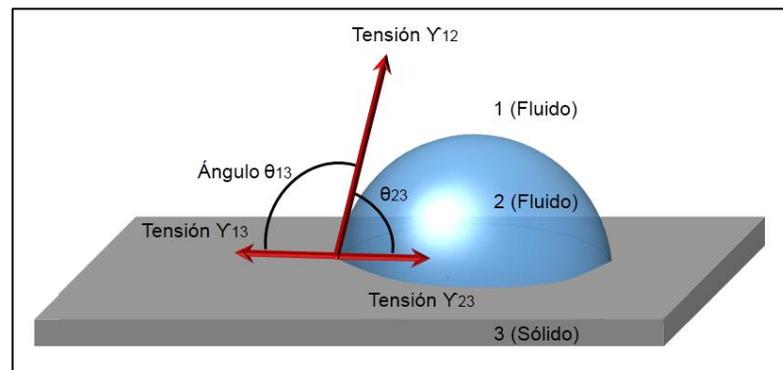
$d_m$ : diámetro máximo de la gota

$d_h$ : diámetro de la gota a distancia de  $d_m$  desde el extremo inferior

En este método se presentan problemas experimentales por la estabilidad de la gota y la mojabilidad del tubo capilar.

### Método de la gota colocada:

Consiste en deducir la tensión de la forma geométrica de una gota (Figura 2.7) de fluido (2) colocada sobre una superficie plana de un sólido (3), estando todo el sistema sumergido en un fluido de menor densidad (1).



**Figura 2.7.** Método de la gota colocada, (Modificado Contreras, 2014).

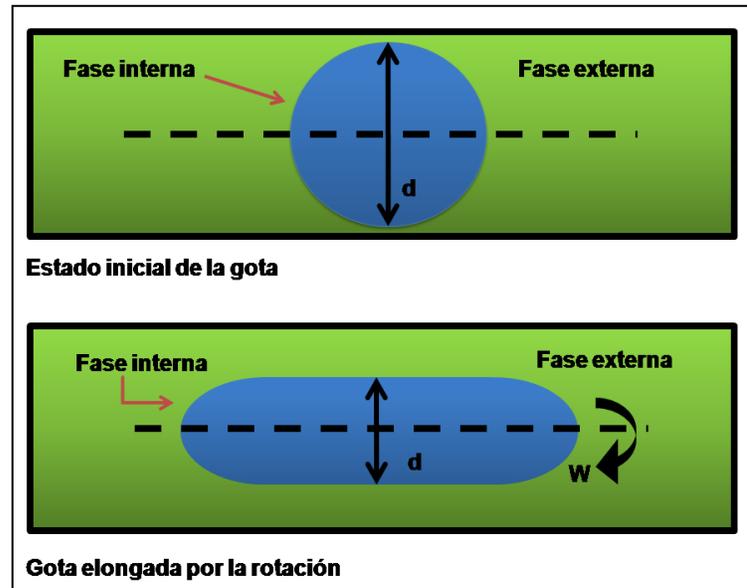
El método es apropiado para un rango bastante amplio de valores de tensión, y se aplica con la misma facilidad para tensión superficial como para tensión interfacial. El aparato requiere una celda termostataada (lo que permite trabajar a alta temperatura) y un dispositivo de telemedición de longitud montado sobre un banco óptico.

El mismo tipo de aparato que permite usar el método de la gota colocada permite usar el método de la gota pendiente; además este método permite en general medir también el ángulo de contacto cuando se acompaña de un dispositivo de retículo inclinado.

### Método de la gota giratoria:

El método de la gota giratoria es empleado para medir tensión interfacial/superficial en sistemas líquido/líquido y líquido/gas, permite además medir tensiones ultra bajas. Las mediciones se realizan con dos líquidos inmiscibles contenidos en un tubo capilar horizontal con

rotación. La fase externa es aquella que posee mayor densidad, mientras que la fase interna es una gota formada por el líquido de menor densidad y que es colocada dentro del líquido más denso. La rotación del tubo capilar horizontal crea una fuerza centrífuga hacia las paredes del tubo produciéndose una elongación en la gota del líquido menos denso hasta que se equilibren la tensión interfacial y las fuerzas centrífugas (Figura 2.8).



**Figura 2.8.** Método de la gota giratoria, (Modificado Contreras, 2014).

- **Modelo de Vonnegut (gota con forma cilíndrica)**

Se aplica para las siguientes condiciones: la elongación de la gota se detiene cuando están balanceadas las fuerzas centrífugas por las tensiones interfaciales, y la longitud de la gota excede cuatro veces su diámetro. En este sentido, se puede considerar la fase interna como un cilindro con extremos semiesféricos y la fuerza de gravedad es despreciable a medida que se incrementa la velocidad de rotación. Seifert, Möbius, y Miller (1998); Princen, (1995).

Para satisfacer la aproximación de Vonnegut (modelo cilindro) la gota debe ser alargada, es decir, la longitud debe ser mayor a cuatro veces el diámetro. Se ha demostrado que esta fórmula es válida con 0,1 % de error si la longitud de la gota excede 4 veces su diámetro. En la práctica se utiliza una gota más alargada, la cual realmente se parece más a un cilindro, pero vale la pena comentar que en el hemisferio al extremo de la gota no se tiene el mismo radio que en el centro del cilindro. Esto es debido al hecho de que la aceleración centrífuga no es constante, pero aumenta con la distancia del eje. Salager (2005)



El valor de tensión interfacial viene dado por:

$$\sigma = \left( \frac{\Delta\rho \cdot \omega \cdot r^3 \cdot}{4} \right) \quad (2.1)$$

Donde:

$\Delta\rho$  : diferencia de densidades entre la fases externa e interna, (g/cm<sup>3</sup>).

$\omega$ : velocidad angular, (rpm).

r: radio de la zona central del gota elongada, (cm).

$\sigma$ : tensión interfacial, (mN/m).

El modelo de Vonnegut indica que una tensión baja está asociada con un radio pequeño, es decir con una gota alargada y con una velocidad de rotación baja. Mientras que una alta tensión está asociada a una alta velocidad de rotación y la gota no pudiera ser bastante alargada para la aproximación.

- **Modelo de Young-Laplace (gota con geometría esférica y elíptica)**

Según Aguirre (2013) el modelo de Young-Laplace plantea la relación entre la curvatura, la energía libre y diferencia de presión entre las dos fases. El mecanismo de equilibrio entre las fases separadas por una interfase esférica viene dada por:

$$\Delta\rho = \frac{2\sigma}{R_0} \quad (2.2)$$

Donde:

$R_0$ : radio de la esfera, (cm).

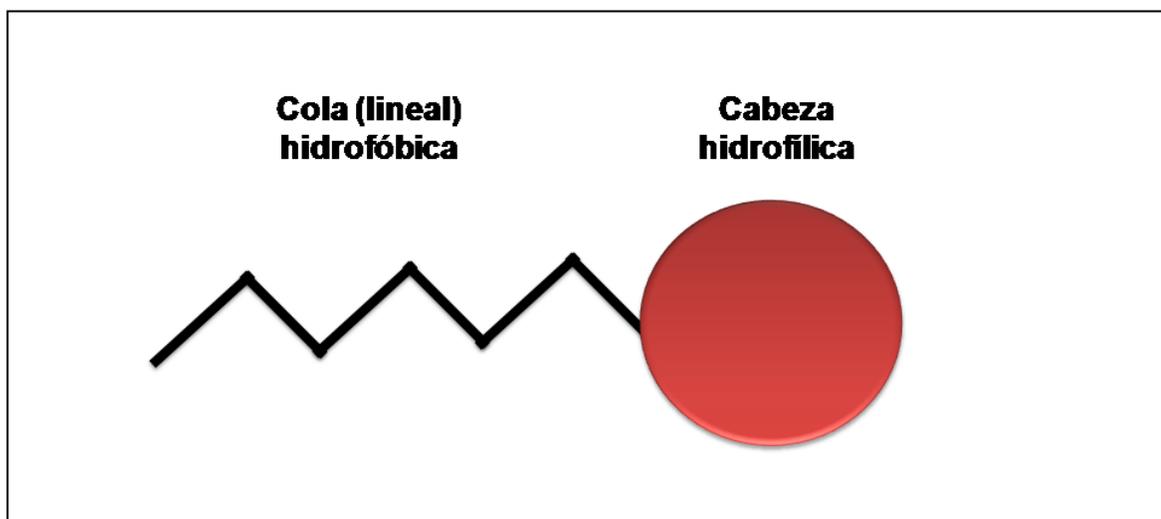
Para cualquier otra forma que no presente condición esférica, se necesitan al menos dos radios curvos ortogonales máximos quedando la ecuación 2.3:

$$\Delta\rho = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{2}{R_2} \right) \quad (2.3)$$

### 2.2.3. Tensoactivo

Es una sustancia que cuando está presente en un sistema a bajas concentraciones, tiene la propiedad de absorberse sobre la superficie o interfase del sistema y alterar en gran medida la energía libre superficial o interfacial de las superficies (o interfases). El término interfase indica un enlace entre dos líquidos inmiscibles; el término superficial denota una interfase donde una fase es gas, usualmente aire Rosen (2004).

Los tensoactivos tienen una estructura molecular característica. Como se muestra en la Figura 2.9 consiste de una cabeza polar hidrofílica y una cadena lineal hidrófoba.



**Figura 2.9.** Esquema de una molécula de tensoactivo, (Modificado Contreras, 2014).

#### 2.2.3.1. Clasificación de los tensoactivos según su disociación en medio acuoso

Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico (Rosen, 2004):

##### **Aniónicos:**

Están compuestos por un anión anfifílico y un catión, el cual es generalmente un metal, o un amonio cuaternario. Estos tensoactivos son los de mayor producción y uso, se les emplea como detergentes, jabones o agentes espumantes. Por ejemplo  $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$  (jabón),  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  (alquibencenosulfonado)



### **Catiónicos:**

En solución se disocian en un catión anfifílico y un anión, el cual es por lo general un ion halogenuro. Por ejemplo,  $\text{RN}^{+3} + \text{Cl}^-$  (sal de una cadena corta de amina),  $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$  (cloruro de amonio cuaternario )

### **Anfotéricos:**

Combinan en una sola molécula un grupo aniónico y un grupo catiónico, siendo los aminoácidos y fosfolípidos ejemplos de este tipo de tensoactivos. Son de poco uso, debido a que su costo de producción es muy elevado. por ejemplo,  $\text{RN}^+ \text{H}_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$ ,  $\text{RN}^+ (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SO}_3^-$

### **No iónicos:**

Estos surfactantes no producen iones en solución acuosa y por lo tanto son compatibles con los demás tipos de surfactantes y pueden integrarse en formulaciones complejas. Por otra parte son muchos menos sensibles que los surfactantes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente cationes divalentes.

Los surfactantes no-iónicos son en general buenos detergentes humectantes y emulsionantes. Algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Por todas estas propiedades, se encuentran hoy en día en todos los tipos de formulaciones detergentes líquidos o en polvo, y en otras aplicaciones.

Uno de los tipos de tensoactivos no-iónicos son las aminas etoxiladas. Estos aditivos, particularmente los que poseen pocos grupos óxido de etileno, exhiben un carácter catiónico a pH ácido. Al añadir más grupos óxido de etileno, las aminas etoxiladas pierden poco a poco su carácter catiónico para transformarse en surfactantes predominantemente no-iónicos. Por este carácter levemente catiónico, se adsorben sobre superficies metálicas (cargadas negativamente) y resultan ser excelentes inhibidores de corrosión. Son también excelentes agentes emulsionantes y dispersantes, y los productos con 2-4 grupos EO pueden esencialmente considerarse como catiónicos más hidrosolubles (por la cadena poli-EO) y tienen aplicaciones semejantes.



### 2.2.3.2. Eficiencia y efectividad del tensoactivo

Según Rosen (2004) cuando se realiza la comparación entre diferentes tensoactivos, es necesario diferenciar entre la concentración de tensoactivo requerido para producir un cambio en la tensión interfacial y la máxima reducción en la tensión interfacial que puede obtenerse independientemente de la concentración, el primer parámetro es llamado eficiencia y el segundo es la efectividad.

### 2.2.3.3. Propiedades de los tensoactivos:

Los tensoactivos poseen dos propiedades fundamentales derivadas de su estructura: de una parte, su capacidad de “adsorberse” en la interfase y de otra parte su tendencia a “asociarse” para formar estructuras organizadas conocidas como micelas.

#### **La adsorción:**

Una característica fundamental de los tensoactivos es su tendencia a adsorberse en la interfase con una orientación dada (Rosen, 2004).

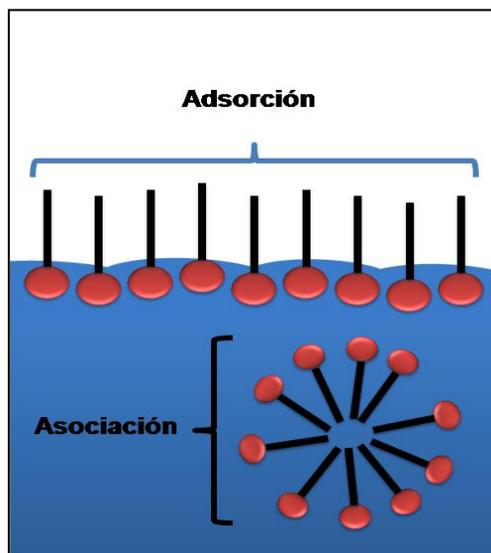
La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o una interfase líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial de donde proviene el nombre de “tensoactivo”. La disminución de la tensión favorece la deformación y ruptura de la interfase, originando la formación de sistemas dispersos (Quintero, 2010).

#### **La asociación**

La asociación es un fenómeno impulsado por efectos hidrófobos cuando se añade más tensoactivo a una solución acuosa (Figura 2.10), lo cual provoca que se formen micelas a partir de una cierta concentración, la llamada “concentración micelar crítica” (Quintero, 2010).

La formación de micelas o micelización es un fenómeno importante no solo porque un gran número de fenómenos interfaciales tales como la detergencia, solubilización y formación de emulsiones, dependen de la existencia de micelas en solución, sino además esto afecta otros

fenómenos interfaciales tales como la reducción de tensión interfacial y superficial, que no involucran micelas directamente. Las micelas se han vuelto objeto de gran interés en la química orgánica y la bioquímica, debido a su inusual catálisis en las reacciones orgánicas y por su similitud a membranas biológicas y proteínas globulares (Rosen, 2004)

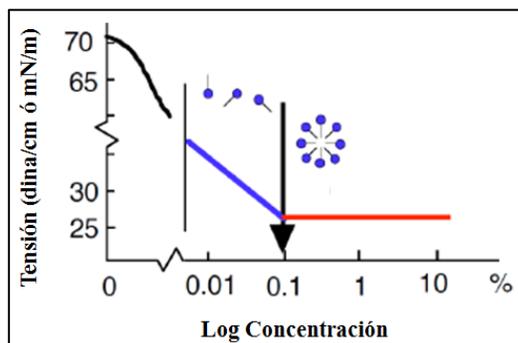


**Figura 2.10.** Propiedades fundamentales de los tensoactivos, (Aguirre, 2013).

#### 2.2.3.4. Concentración micelar crítica (CMC)

A medida que la concentración del surfactante aumenta, se incrementa el número de moléculas de disponible para adsorberse en la superficie y la tensión superficial continua disminuyendo.

Eventualmente se alcanza una concentración de surfactante en la cual existen suficientes moléculas para saturar la interfase. Si la interfase se satura a una dada concentración de surfactante, la tensión superficial permanece constante, a pesar de que se aumente dicha concentración (Figura 2.11).



**Figura 2.11.** Concentración micelar crítica, (Mod. Contreras, 2014).



A partir de la CMC, las moléculas que no tienen cabida en la interfase comienzan a formar agregados entre ellas. Estos agregados se conocen como micelas y la concentración a la cual comienzan a formarse, se conoce como concentración micelar crítica (Rivas, 1999).

La determinación del valor de la concentración micelar crítica es comúnmente llevada a cabo por medio de conductividad eléctrica, tensión superficial, dispersión de luz, o espectroscopía fluorescente.

### **Propiedades fundamentales de la CMC**

Según Salager (1993) existen las siguientes propiedades fundamentales entorno a la cmc

1. Encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de surfactante en estado molecular (monomérico) o no-asociado, queda prácticamente constante; sin embargo, se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre micelas y la fase acuosa.
2. Los diámetros de las micelas (10-100 Å) y el número de moléculas por micela o número de agregación, depende del tipo de surfactante y del ambiente físico-químico (electrólito, alcohol, temperatura).
3. Las tensiones superficial e interfacial de un sistema que contiene un surfactante puro no varían cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas.
4. Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, etc) siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante; en ciertos casos extremos, se pueden aún obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, con apenas algunos por cientos de surfactantes, lo que indica que existen interacciones muy fuertes.



### 2.2.3.5. Balance lipofílico-hidrofílico (HLB)

Es un método empleado para la selección de surfactante, comprende un número de (1-20) que es indicativo de la conducta emulsionante y hace referencia al balance entre las estructuras hidrofílicas y lipofílicas de la molécula. En algunos casos, el número de HLB es calculado para la estructura de la molécula; en otros casos, se ha basado en data experimental de formación de emulsiones.

El HLB Constituye una expresión de la atracción relativa de un tensoactivo respecto al agua y al aceite, determinada principalmente por la composición química y las características de ionización. El HLB de un aditivo tensoactivo no está directamente relacionado con la solubilidad, pero determina el tipo de la emulsión que tiende a formarse. Se trata de una indicación de las características de comportamiento y no una indicación de la eficiencia del emulsionante. Instituto Americano Del Petróleo [API], (2001).

Materiales con altos valores de HLB forman emulsiones del tipo O/W y sustancias con bajos valores de HLB tienden a formar emulsiones del tipo W/O.

Un valor de 3-6 es el rango recomendado para emulsiones W/O; 8-18 es el recomendado para emulsiones O/W.

### 2.2.3.6. Punto de nube

El punto de nube también llamado punto de turbidez corresponde a la temperatura a la cual se inicia una transición de fase, separándose de la solución acuosa, una fase que contiene surfactante con un poco de agua.

El punto de nube es esencialmente independiente de la concentración de surfactante. Se explica este fenómeno de la manera siguiente. A medida que aumenta la temperatura, se van desolvatando las cadenas polióxido de etileno y como consecuencia se reduce la hidrofiliidad del surfactante. La CMC del surfactante disminuye y el número de agregación crece; las micelas aumentan de tamaño, y al llegar a cierto valor (centenares de Amgstrons) empiezan a interactuar con la luz, produciendo una turbidez. Si se sigue aumentando la temperatura, las micelas llegan a un tamaño suficiente (micrómetro) para que la gravedad las pueda sedimentar, produciéndose una separación de fase.



#### 2.2.4. Emulsiones

Son sistemas dispersos, constituidos por dos líquidos inmiscibles, con la fase dispersa (interna) presente en la forma de pequeñas gotas en una fase continua (externa). La emulsificación de un líquido inmiscible en otro normalmente requiere la presencia de un tercer componente con actividad interfacial conocido como emulsificante, que facilita la formación de una emulsión estable López (2004).

Desde el punto de vista fisicoquímico una emulsión se puede definir como una dispersión termodinámicamente inestable de dos líquidos inmiscibles, la cual puede durar minutos, horas días o incluso años en separarse Kilpatrick y Spiecker (2001).

##### 2.2.4.1. Preparación de las emulsiones (componentes, materiales y métodos)

Según Brochette (2000) la formación de una emulsión requiere los siguientes componentes, materiales y métodos:

##### Fases líquidas no miscibles

Para realizar una emulsión, son necesarios dos líquidos no miscibles: una fase no polar y una fase polar. En la mayoría de los casos la fase polar es una solución acuosa. Ejemplos de la fase grasa pueden incluir:

- Los aceites minerales (aceites de parafina, nafténico)
- Alcoholes y ácidos grasos de cadena larga
- Compuestos esterificados (ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicol, triglicéridos)
- Los aceites de silicona (pentadiméthylsiloxane, hexadiméthylsiloxane)
- Aceites fluorados
- Ceras (que son emulsificadas fundidas) (cera de carnauba, cera de Bee)
- Diferentes fases complejas de grasa (aceite crudo, betún)

##### Medios de dispersión Mecánicos

Aunque la agitación manual ocasionalmente es suficiente, generalmente se requiere un medio de agitación mecánico para obtener emulsiones duraderas. Se pueden utilizar diferentes



medios mecánicos de dispersión: ancla, hélice, multipala, mezclador estático, molino coloidal, dispersor ultrasonido, homogenizador de alta presión. El tipo de sistema de dispersión se selecciona de acuerdo con el tamaño de gotas deseado en la emulsión. El sistema mecánico además del cizallamiento también es responsable de asegurar la circulación y transporte de suficiente líquido, de manera que todo el volumen pueda pasar a través de la zona de dispersión.

### **Agente emulsionante**

Para que la emulsión sea duradera es necesario utilizar un agente emulsionante. Aunque puede facilitar la dispersión por la reducción de la tensión interfacial, el rol de este agente es estabilizar el sistema disperso e inhibir los fenómenos de desestabilización.

Entre los emulsionantes se incluyen los tensoactivos, los polímeros, los sólidos en polvo, las proteínas, entre otros. Los emulsionantes ampliamente más utilizados son los tensoactivos.

### **Procedimiento**

El procedimiento establece el orden de introducción de los constituyentes, temperaturas en las distintas etapas de la preparación, los tipos de agitación (pala, ancla, turbina), las velocidades y tiempos de agitación, el tiempo de enfriamiento. El procedimiento es un elemento esencial: los mismos componentes, la misma máquina, con procedimientos distintos, por ejemplo, el orden de introducción de los componentes puede dar lugar a emulsiones radicalmente distintas.

Típicamente, la fase dispersa se introduce gradualmente en la fase continua. Por ejemplo, el aceite se vierte en la fase acuosa para preparar una emulsión de aceite en agua.

Si los sistemas se introducen en caliente o si es necesario pasar por una etapa donde la temperatura es elevada, el procedimiento debe tener en cuenta la existencia de componentes que pueden ser volátiles.

#### **2.2.4.2. Formulación físico-química**

Es el conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias empleadas (agua, aceite, tensoactivo) así como la temperatura y presión. Estas variables se pueden clasificar como:



### **Variables de composición:**

Se refiere a las cantidades de las diferentes sustancias involucradas en el sistema, como la proporción relativa de las fases, dada por la relación agua-aceite WOR y la concentración de tensoactivo (Márquez, 2006).

- **Variables externas:**

Principalmente la temperatura, tiene una influencia notable sobre la fisicoquímica del sistema que contiene surfactante no iónicos, y la presión, aunque esta última no posee mucha influencia sobre las condiciones fisicoquímica del sistema.

- **Variables de formulación o naturaleza:**

Están relacionadas con la naturaleza fisicoquímica del sistema. La fase acuosa, caracterizada por la salinidad. La fase aceite, caracterizada por el tipo de compuesto oleico y el tensoactivo caracterizado por su estructura.

### **2.2.4.3. Clasificación de las emulsiones**

Según el tamaño de la partícula de la fase dispersa:

- **Macroemulsión:**

Son mezclas estabilizadas cinéticamente en al menos dos líquidos inmiscibles donde uno de los líquidos son gotas con un diámetro mayor a 1  $\mu\text{m}$ . Las macroemulsiones dispersan la luz y tienen un aspecto lechoso. Son termodinámicamente inestables pero pueden estabilizarse por aplicación de energía cinética. El empleo de surfactante induce mayor estabilidad.

- **Nanoemulsión:**

Es un sistema estable termodinámicamente, se forma de manera espontánea. Se comporta como una fase única, es transparente y presenta interfase definida. El sistema disperso está compuesto por gotas de tamaño menor a 0.1  $\mu\text{m}$ .

### Según la naturaleza de la fase dispersa:

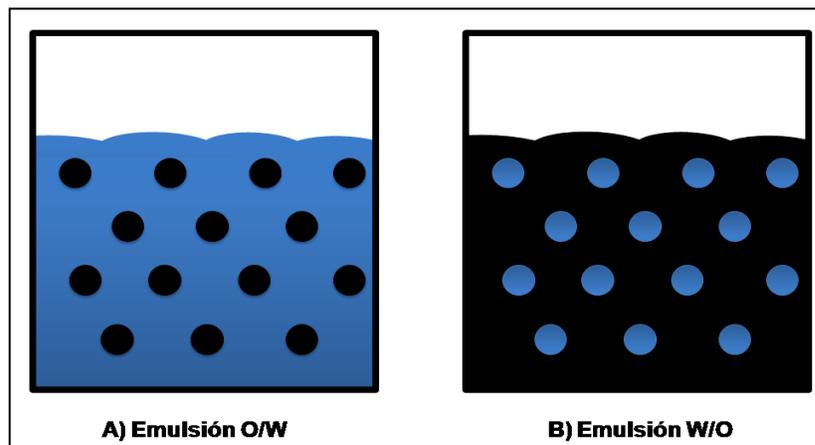
Rosen (2004) clasifica a las emulsiones de acuerdo a la naturaleza de la fase dispersa de la siguiente manera:

- **Aceite en agua:**

Es la dispersión en fase acuosa de un líquido inmisible con agua (o con una solución acuosa) al que se le llama aceite independientemente de su naturaleza (Figura ). El aceite en este caso es la fase discontinua (interna) y la fase acuosa es la fase externa. A éste tipo de emulsiones se le llama O/W del inglés Oil/Water.

- **Agua en aceite:**

Es la dispersión de agua en una fase aceite (W/O). En este caso la fase interna es el agua y la fase continua es el aceite (Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Emulsiones O/W y W/O, (Mod. Contreras, 2014).

- **Múltiples:**

Estas se caracterizan por el hecho de que las gotas de la fase dispersa contienen a su vez gotitas de líquido inmisible con el de las gotas que las contiene y por lo general igual o miscible con la fase continua. En la Figura 2.13, se muestra los dos tipos corrientes de emulsiones múltiples. En estas figuras la fase de las gotitas no es del mismo color que la fase externa para indicar que no son necesariamente las mismas.

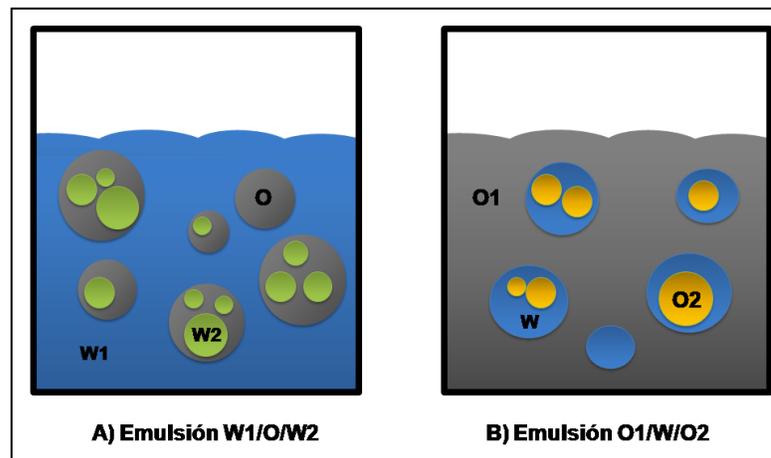


Figura 2.13. Emulsiones múltiples, (Modificado Contreras, 2014).

#### 2.2.4.4. Regla de Bancroft

El tipo de emulsión formada por la fase acuosa y fase aceite dependen principalmente de la naturaleza del agente emulsificante. En general, emulsiones O/W son producidas por agentes emulsificantes que son más soluble en la fase acuosa que en la fase aceite. Mientras que las emulsiones W/O son producidas por agentes emulsificantes que son más solubles en la fase aceite que en la fase acuosa (Alejandro, 2006).

#### 2.2.4.5. Propiedades que afectan la estabilidad de las emulsiones

Según Marfisi (2004) las propiedades que afectan la estabilidad de las emulsiones son:

**Tensión interfacial:** Una reducción de la tensión interfacial no es suficiente para aumentar la estabilidad de la emulsión. Estudios de tensión interfacial dinámica entre crudo y agua muestran que la tensión disminuye con el tiempo y que se requieren varias horas de contacto para obtener un valor estable.

**Viscosidad de la fase continua:** Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.



**Tamaño de la gota:** Gotas muy pequeñas menores de 10  $\mu\text{m}$  generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.

**Relación de volumen de fase:** Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.

**Temperatura:** Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción del surfactante y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión. En presencia de surfactantes aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa, mientras que lo inverso ocurre con surfactantes no-iónicos.

**pH:** La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas que estabilizan las emulsiones agua-aceite. Ajustando el pH se puede minimizar la rigidez de la película que estabiliza la emulsión y aumentar la tensión superficial. La estabilización de la tensión interfacial depende del pH de la fase acuosa, por lo cual la adsorción en la interfase presenta una histéresis que indica que las diferentes moléculas emulsionantes (surfactantes naturales que contienen grupos ácidos y bases) poseen cinéticas de equilibrio muy diferentes.

**Envejecimiento de la interfase:** A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 a 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. Además, la cantidad de agentes emulsionantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias con el paso del tiempo.

**Salinidad de la salmuera:** La concentración de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducirla.



**Tipo de aceite:** Los crudos con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de aceite determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.

**Diferencia de densidad:** La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia.

**Presencia de cationes:** Los cationes divalentes como calcio y magnesio tienen tendencia a producir una compactación de las películas adsorbidas, probablemente por efecto de pantalla electrostática de un lado, y por otro, la precipitación de sales insolubles en la interfase.

**Propiedades reológicas:** Generalmente, cuando una interfase con moléculas de surfactantes adsorbidas se estira o dilata se generan gradientes de tensión. Los gradientes de tensión se oponen al estiramiento e intentan restaurar la uniformidad de la tensión interfacial. Como consecuencia, la interfase presenta una cierta elasticidad. Éste es el efecto llamado Gibbs-Marangoni.

### 2.2.4.6. Mecanismos que afectan la estabilidad de emulsiones

Las gotas dispersas en una emulsión están siempre sometidas a un movimiento Browniano, por lo cual, a menudo ocurren choques entre ellas. La estabilidad de las emulsiones depende de la magnitud de las interacciones entre las gotas durante los choques. Las interacciones entre las partículas pueden ser de dos tipos: atracción y repulsión. Cuando la atracción predomina sobre la repulsión, las energías libres de activación contra la floculación y la coalescencia son muy bajas o nulas, las gotas se adhieren y la emulsión flocula y/o coalesce. En este caso las energías libres de activación contra la floculación y la coalescencia son muy bajas o nulas. Cuando la repulsión domina, las energías libres de activación frente a la floculación y a la coalescencia son altas y la emulsión permanece estable en su estado disperso. Las fuerzas de atracción de Van de Waals están siempre presentes en cualquier sistema disperso, de allí que una emulsión es estable cuando existe una fuerte energía de repulsión que contrarreste dicha atracción. Las fuerzas de repulsión en emulsiones son normalmente de origen eléctrico, debido a la repulsión electrostática entre las dobles capas eléctricas que rodean las gotas dispersas, o de



origen estérico, debido a la repulsión entre las capas de surfactantes no-iónicos, adsorbidas sobre las superficies de las gotas dispersas.

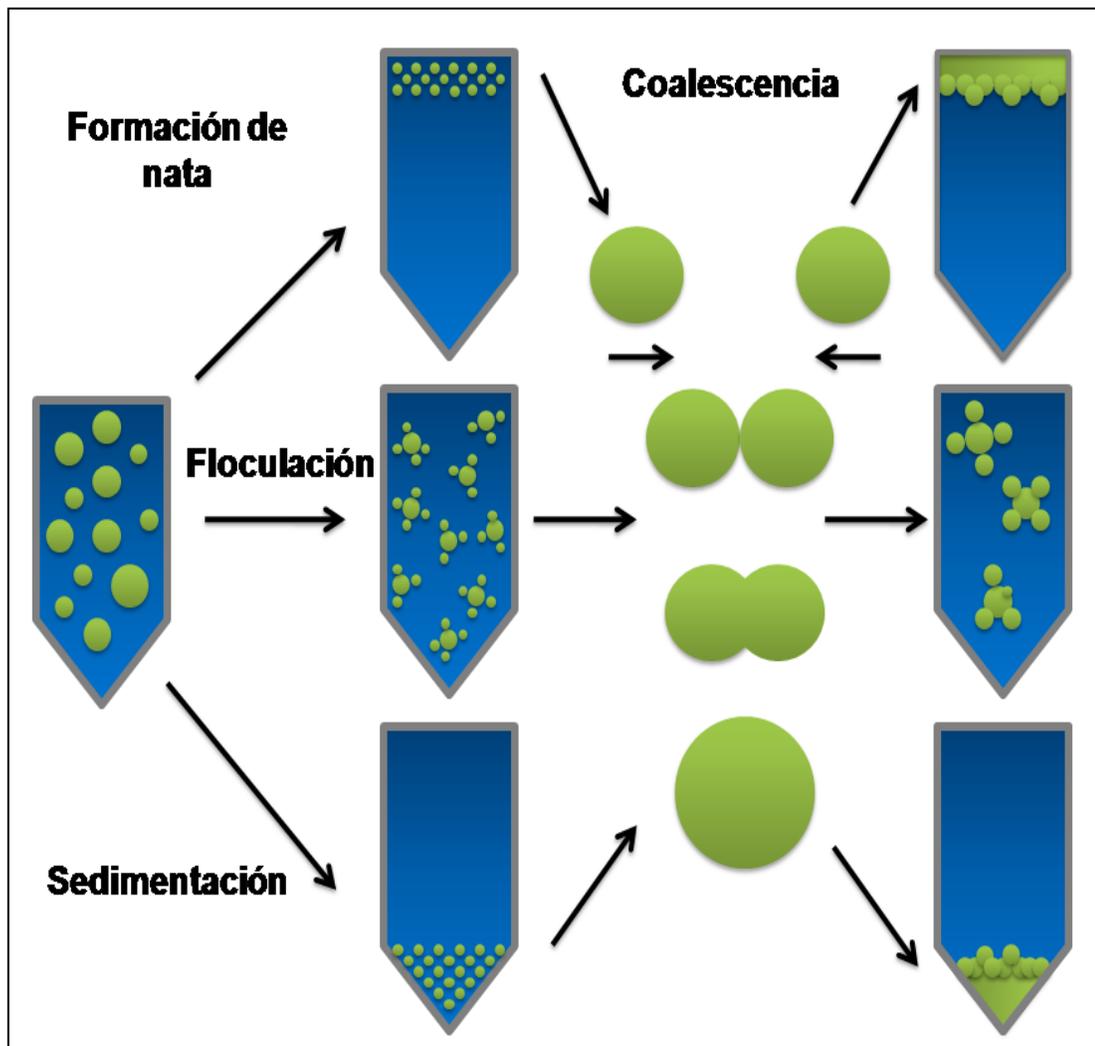
Según Cárdenas, Rossi, Pazos, y Rivas (1997) las alteraciones que puede experimentar una emulsión, y que son indicios de falta de estabilidad, se manifiestan a través de los siguientes mecanismos:

**Sedimentación y/o formación de nata:** Es la agregación de las gotas bajo la influencia de la gravedad, como consecuencia de una diferencia de densidad apreciable entre las fases continua y dispersa (Figura ). Cuando la fuerza de gravedad excede el movimiento térmico de las gotas, se desarrolla un gradiente de concentración en el sistema en donde las gotas más grandes se mueven a mayor velocidad hacia la superficie (si la densidad de la fase dispersa es menor que la de la fase continua) o hacia el fondo (si la densidad de la fase dispersa es mayor que la de la fase continua). En los casos extremos las gotas se concentran en la superficie (“creaming”) o en el fondo (sedimentación). En ninguna de estas situaciones las gotas pierden su individualidad y el sistema es reversible.

**Inversión:** Cambio de una emulsión de aceite en agua a otra de agua en aceite. La inversión puede ser promovida por varios factores entre los cuales destacan la temperatura, cambios en la formulación del sistema y efectos de tipo mecánico, entre otros.

**Floculación:** Fenómeno mediante el cual las gotas de una emulsión forman arreglos tridimensionales, en los cuales estas no pierden sus propiedades individuales (Figura ). La Floculación promueve un incremento de la viscosidad con el tiempo de almacenamiento de la emulsión; puede evitarse mediante una barrera energética suficientemente alta entre el estado disperso y floculado.

**Coalescencia:** Es el fenómeno que ocurre cuando dos o más gotas de una emulsión se unen para formar otra de mayor tamaño (Figura 2.14). Al iniciarse la coalescencia las gotas van aumentando progresivamente de diámetro, hasta que finalmente la emulsión se rompe y las fases se separan completamente.



**Figura 2.14.** Mecanismos de desestabilización de las emulsiones, (Cárdenas 1997).

- **Etapas del proceso de coalescencia:**

Según Cárdenas et al. (1997) la coalescencia tiene lugar mediante las siguientes etapas:

- i) Aproximación de las gotas:

Las gotas se aproximan entre sí por efecto de una fuerza externa (Figura 2.15.a). En emulsiones diluidas, la fuerza externa proviene del movimiento browniano. Bajo condiciones estáticas las gotas se encuentran tan cercas unas de otras, que se deforman de tal manera que dejan de ser esféricas. En emulsiones concentradas las gotas están separadas por una película



de fase continua. Bajo condiciones dinámicas; es decir cuando las emulsiones pasan a través de bombas o son transportadas a lo largo de tuberías la fuerza externa es suministrada por la tasa de corte que se aplica para promover el movimiento de dicho fluido.

- ii) Deformación de las gotas al estar relativamente cerca y formación de una película líquida interfacial entre las superficies planas paralelas de las mismas:

Cuando la distancia de separación de las gotas se hace muy pequeña, las superficies de ellas se deforman y se genera una película líquida interfacial plana de fase continua, de espesor  $H$ , que las mantiene separadas (Figura 2.15.b). Eventualmente, la película líquida interfacial puede adquirir bajo ciertas condiciones un espesor, que se conoce como espesor crítico  $H_{crit}$  (Figura 2.15.c). La presión del líquido en la película interfacial es mayor que la presión en la zona externa de la fase continua. Como consecuencia, el líquido de la película tiende a desplazarse hacia el seno de la fase continua por efectos de capilaridad, lo que implica una disminución progresiva del espesor de la película interfacial, hasta que eventualmente las gotas se tocan formando flóculos y/o coalesciendo.

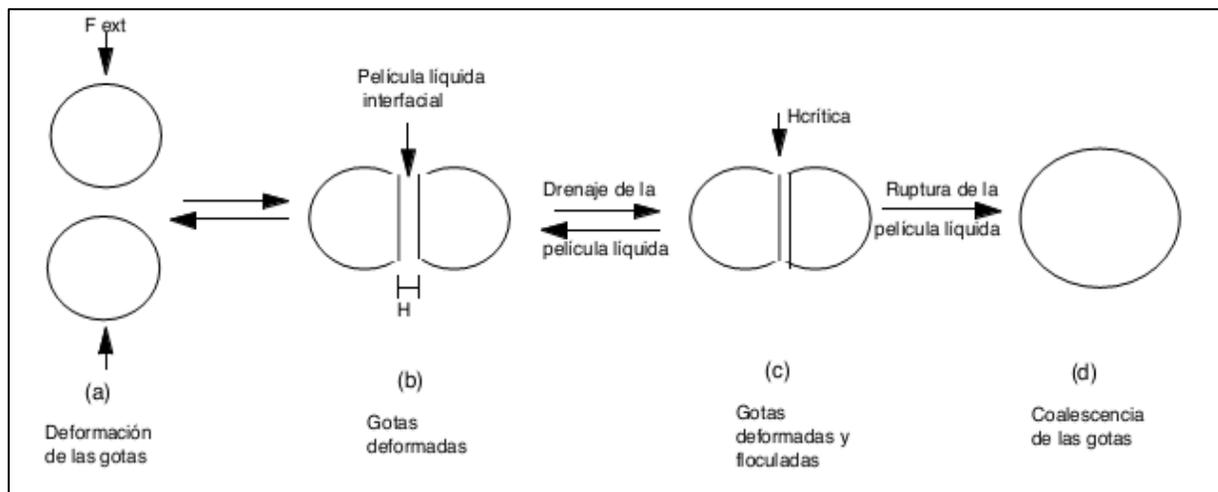
La presión de separación es la fuerza por unidad de área interfacial, normal a la superficie plana de las gotas, que contrarresta el exceso de presión dentro de la película líquida interfacial y evita el drenaje de esta.

Desde el punto de vista físico-químico la presión de separación está constituida por la contribución de las fuerzas de atracción de Van der Waals, las fuerzas de repulsión electrostáticas y de las interacciones estéricas. La fuerza de separación puede ser positiva o negativa lo que contribuye a la estabilización o desestabilización de esta.

- iii) Drenaje y ruptura de la película líquida interfacial que separa las gotas:

Para que haya una ruptura o desaparición de la película interfacial (Figura 2.15.b). es necesario que las contribuciones negativas (atracción) a la presión de separación sean mayores que en las contribuciones positivas (repulsiones). Las contribuciones positivas a la presión de separación son introducidas por el surfactante, luego la presencia de este es de importancia fundamental para incrementar valores de fuerza de repulsión electrostática e

interacciones estéricas. Evidentemente los tensoactivos son los responsable de conferir la estabilidad a las emulsiones.



**Figura 2.15.** Proceso de coalescencia, (Cárdenas, 1997).

#### 2.2.4.8. Medición de la estabilidad de las emulsiones

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable y en algún momento se separará en dos fases. Es relativamente sencillo decir que una emulsión se ha roto, pero es difícil definir experimentalmente un valor de su estabilidad.

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente. La formulación de la emulsión se hace de modo que ésta permanezca inalterada con el tiempo que transcurre desde su preparación, hasta su consumo o utilización, en las condiciones en las cuales puede estar sometida.

**Distribución de tamaños de gotas:** Se puede determinar la distribución de tamaño de gotas de una emulsión por varios métodos experimentales, basados en fenómenos físicos. Se pueden clasificar por un lado, en métodos globales que se basan sobre una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que por lo tanto dan solo un diámetro equivalente; y por otro lado en métodos individuales que consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño. (Salager, 1991)



**Reflectancia:** Para Lloyd (1959) la intensidad de coloración de una emulsión O/W, cuya fase interna contiene un colorante, decrece con el diámetro de gota (a contenido de fase interna constante) para gotas de tamaño 1-30  $\mu\text{m}$ .

**Turbidez:** Cuando la luz atraviesa una emulsión conteniendo dos líquidos de índice de refracción diferentes, una parte de la luz es absorbida, y otra parte desviada (dispersada o difundida), lo que reduce la cantidad transmitida. Si un haz de luz monocromática pasa a través de una emulsión mono dispersa diluida, la cantidad de luz dispersada es proporcional al cuadrado del diámetro de gota y a una función " $\xi$ " llamada coeficiente de dispersión (Salager, 1991).

Los métodos anteriores están concebidos principalmente para emulsiones O/W. Sin embargo, muchas emulsiones de importancia son ópticamente opacas, en particular las de agua en crudo (Rosales et al, 2010). Para el caso de emulsiones W/O ópticamente opacas una de las técnicas de estudio de distribución de tamaño de gotas es la microscopía.

- **Microscopía y análisis de imágenes**

La observación directa o la fotografía en microscopía óptica es el método más simple, permite al operador pronunciar un juicio acerca del tamaño o de la forma de las gotas. Sin embargo, se vuelve extremadamente tedioso y a menudo distorsionado cuando se quiere hacer medidas objetivas, como determinaciones de tamaño de gota. El límite inferior de la microscopía óptica es del orden de 1  $\mu\text{m}$ , en buenas condiciones de iluminación y de contraste interfacial; sin embargo a estas dimensiones, el movimiento browniano se vuelve un problema y se requiere utilizar películas muy sensibles y alumbrados flash para inmovilizar la imagen.

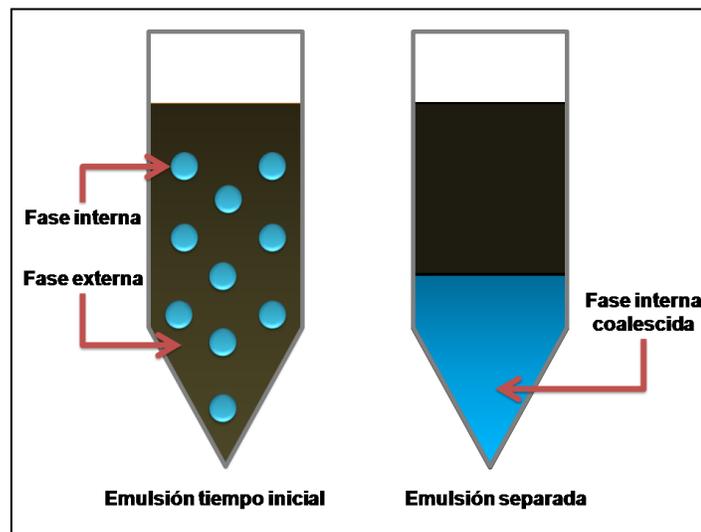
La precisión del analizador de imagen está siempre limitada por la precisión del microscopio que se usó para tomar la foto. El costo de adquisición de tales equipos es elevado, y se justifican solo con un uso intensivo y sistemático. La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, permite un análisis de estructuras más pequeñas, tales como microemulsiones. Sin embargo, su uso está limitado por los requerimientos de alto vacío, y las dificultades preparativas tales como criofractura o réplica. (Salager, 1991)

En el análisis de distribución de tamaño de gotas comúnmente se emplean los percentiles estándar. Un percentil es una medida de posición usada en estadística para indicar el valor debajo

del cual se encuentra un porcentaje de elementos dentro de un grupo y se basa en la división del total de datos en 100 partes. En este orden de ideas D50 es la lectura de diámetro tal que el 50 % del conjunto de partículas se encuentran por debajo de su valor. D10 es la lectura de diámetro tal que el 10 % del conjunto de partículas se encuentran por debajo de su valor y finalmente D90 es el diámetro tal que el 90 % del conjunto de partículas se encuentran por debajo de su valor. (Alvarado, 2008)

- **Separación de fases**

Brochette (2000) explica que esta prueba, consiste en observar el comportamiento de una emulsión con el tiempo a una temperatura dada. Alrededor de 100mL de la emulsión recién preparada se introduce en una probeta especialmente construida. La probeta se observa en intervalos de tiempo regular (dependiendo de la velocidad de los fenómenos de desestabilización) para observar las separaciones eventuales y registrar la altura de los límites entre las zonas de aspectos diferentes (Figura 2.16). Por ejemplo, en el caso de una emulsión W/O: cantidad de agua sedimentada en la base de la ampolla, fase aceite en exceso en la parte superior de la ampolla.

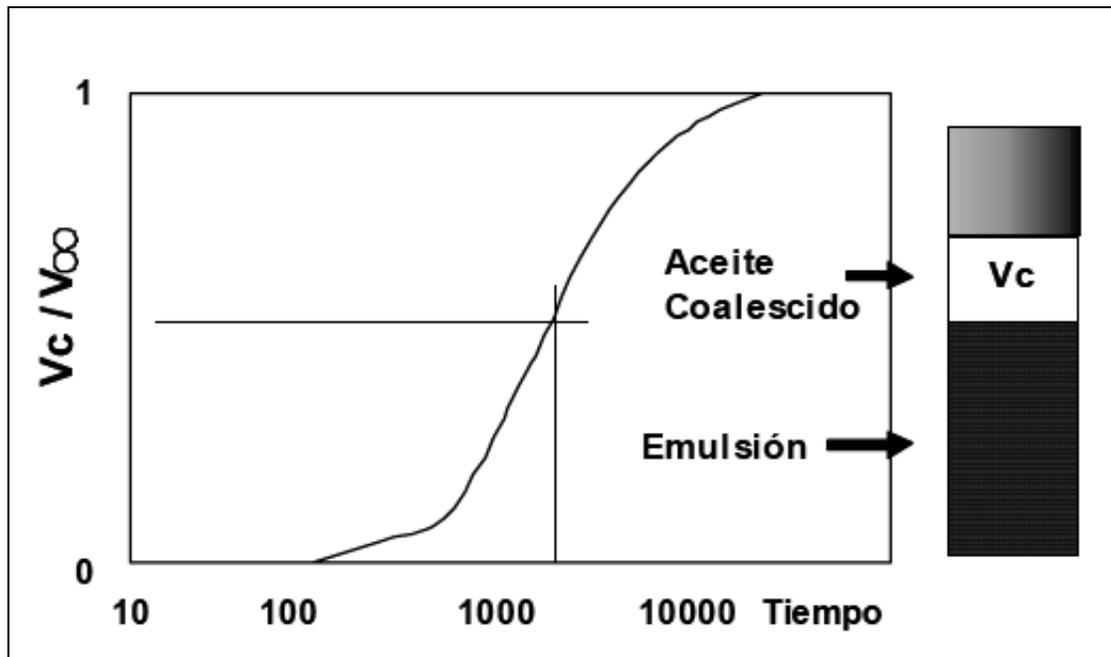


**Figura 2.16.** Separación de fases de una emulsión, (Modificado Contreras, 2014).

Según Marfisi (2005) la Figura 2.17 indica la fracción de volumen coalescido en función del tiempo. Esta curva posee una forma sigmoide, la cual es característica de un proceso con varias etapas. Durante un cierto período inicial no se separa ningún tipo de volumen, este periodo

de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas “no se tocan”.

En realidad, las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, en la cual la interacción entre las interfases empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retraso en el proceso de coalescencia. Cuando las películas intergotas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200 Å son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen de fase separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendiente de la curva, cuya forma sigmoide puede interpretarse como la función acumulativa de una distribución normal o log-normal, lo que no es de extrañar por el carácter aleatorio del proceso de ruptura.



**Figura 2.17.** Fracción de volumen coalescido en función del tiempo, (Marfisi, 2005).

### 2.2.5. Relación Costo Beneficio

Es el cociente de dividir el valor actualizado de los beneficios del proyecto (ingresos) entre el valor actualizado de los costos (egresos). Los beneficios actualizados son todos los ingresos actualizados del proyecto, y los costos actualizados son todos los egresos o “salidas” del proyecto desde costos de operación, hasta los servicios.



## III. MARCO METODOLÓGICO

A continuación se define el tipo de investigación, también se presentan las actividades y procedimientos que se deben cumplir para lograr los objetivos planteados.

### 3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

De acuerdo a la metodología, la investigación es de tipo *experimental*, pues se manipulan distintas variables (concentración de tensoactivo, tipo de tensoactivo y temperatura) con el propósito de observar sus efectos en la estabilidad de emulsiones (taza de separación de fases y distribución de diámetro de gotas en el tiempo). Este procedimiento permite determinar el tensoactivo y la concentración adecuada del mismo para mejorar la estabilidad de la emulsión en estudio (Arias, 2006).

Según los objetivos planteados la investigación es del tipo *analítica*, pues contempla la elaboración de isothermas de adsorción líquido-líquido con el fin de analizar cómo es la tensión interfacial para formar emulsiones. De igual forma se realizaron matrices de análisis de los resultados de estabilidad de emulsión, para conocer como el tipo y concentración de tensoactivo y la temperatura afectan la tasa de separación de fases y la distribución de diámetro de gotas en el tiempo. Es decir, como las propiedades inherentes al tensoactivo afectan la estabilidad de las emulsiones (Hurtado, 2010).

### 3.2. FASES METODOLÓGICAS

Para el desarrollo de este trabajo especial de grado se establecieron actividades cronológicamente organizadas que permitieron el logro de los objetivos planteados. La metodología de la investigación se dividió en seis etapas como se muestra en la Figura 3.1.

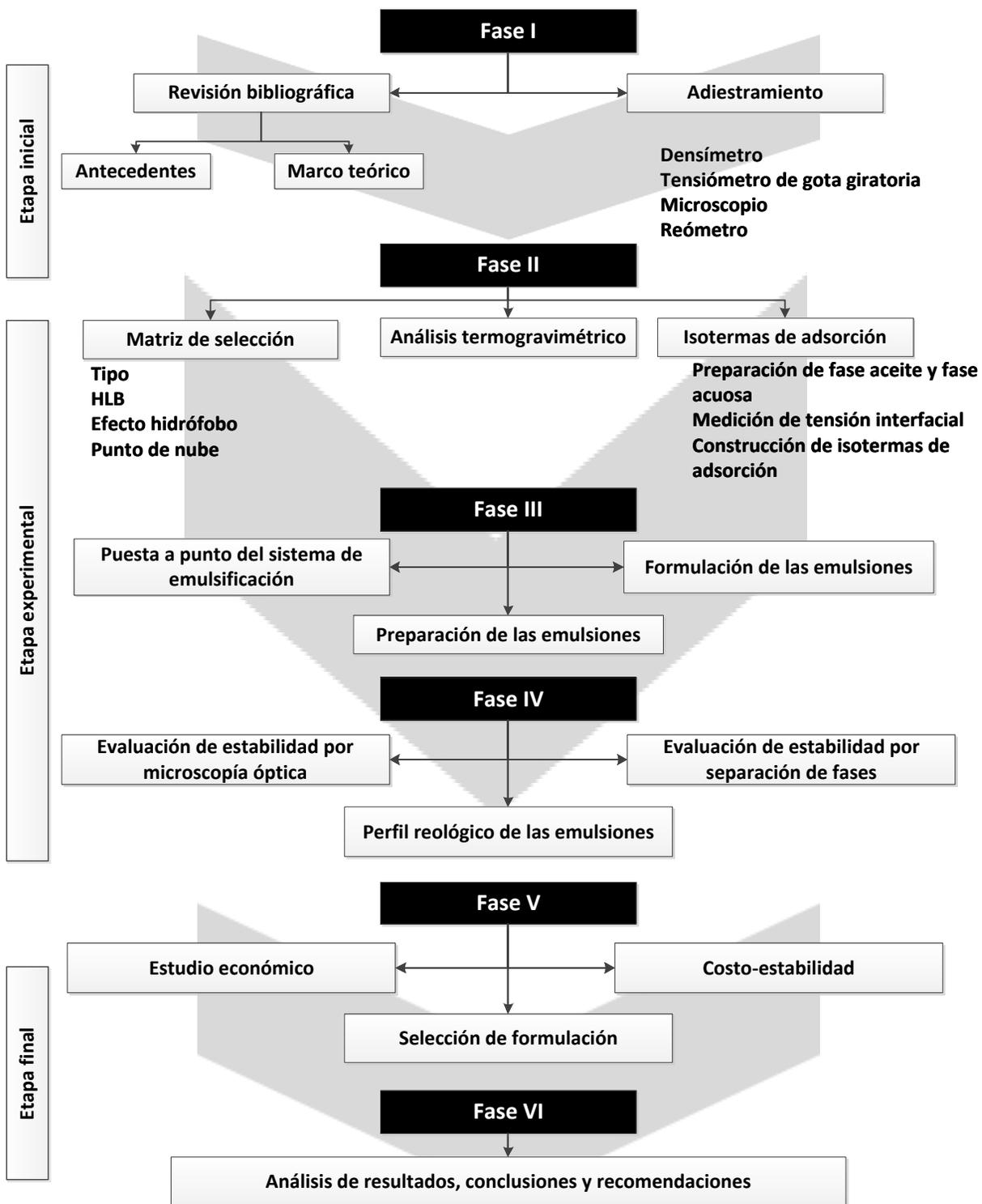


Figura 3.1. Esquema de las fases metodológicas de la investigación.



### 3.3. Identificación de aditivos de tipo tensoactivo que por su estructura química estabilizan emulsiones de tipo agua en aceite (W/O) con la finalidad de reconocer los aditivos potencialmente útiles.

Se realizó una matriz de selección para los tensoactivos disponibles en el laboratorio tomando como parámetros el HLB, tipo de tensoactivo, punto de nube, y cantidad disponible.

La ponderación de cada ítem para la evaluación se muestra a continuación:

#### i) HLB:

Es una medida de la tendencia del aditivo tensoactivo a formar emulsiones O/W o W/O. Este criterio tiene un valoración de 30 por ser una característica fundamental para formar el tipo de emulsión deseada. La asignación del valor se realizó mediante la siguiente escala:

Tabla 3.1. Valoración del HLB en la matriz de selección

Ponderación	1	2	3	4	5	5	4	3	2	1
HLB	<4	4	5	6	7	8	9	10	11	12

#### ii) Tipo de tensoactivo

El aditivo debe tener una estructura tal que no reaccione con los metales presentes en la fase acuosa para poder actuar como agente tensoactivo. En este sentido conviene el uso de tensoactivos no-iónicos. La valoración para éste criterio es de 20 y se realizó a través de la siguiente escala:

Tabla 3.2. Valoración del tipo de tensoactivo en la matriz de selección

Ponderación	4	3	2	1
Tipo de tensoactivo	No-iónico	Catiónico	Aniónico	Anfotérico



**iii) Punto de nube**

El tensoactivo debe tener un punto de nube mayor a la temperatura a la que está sometida la emulsión para que el aditivo pueda conservar sus propiedades emulsionantes, este criterio tiene una valoración de 30. La ponderación se realizó a través de la siguiente escala:

Tabla 3.3. Valoración del punto de nube de los tensoactivos

Ponderación	5	4	3	2	1
Punto de nube	>60°C	60	60-40	40-20	<20

**iv) Cantidad disponible**

Debe contarse con la cantidad suficiente de tensoactivo para llevar a cabo las pruebas de caracterización y de estabilidad. Este factor es de gran importancia debido a que algunos de los aditivos pueden ser importados y el proceso de compra no es siempre el más expedito. En este sentido se estima una cantidad de 500 gramos por aditivo tensoactivo para el desarrollo de la fase experimental. Este ítem tiene un criterio de 20.

Tabla 3.4. Valoración de la cantidad disponible de los tensoactivos

Ponderación	3	2	1
Cantidad disponible	>500g	500g	<500g

**3.4. Determinación de la isoterma de adsorción en una interfase agua-aceite para los distintos tensoactivos seleccionados con el propósito de conocer la actividad interfacial para formar emulsiones.**

Se construyeron isotermas de adsorción líquido-líquido con los tensoactivos escogidos a través de la matriz de selección para los sistemas solución bimetálica/HVGO-tensoactivo de acuerdo al siguiente procedimiento:



#### **i) Preparación de la fase acuosa:**

Se mezcló en un vaso de precipitado de 100 mL durante 30 minutos empleando un agitador magnético 50 gramos de solución 1 + 2 (pesados previamente en la balanza analítica en una relación másica de 83 % solución 1 y 17 % solución 2). Posteriormente se midió la densidad de la fase acuosa (solución 1+2) a temperaturas de 40 y 60 °C de acuerdo al procedimiento presentado en el apartado 1 del APÉNDICE A.

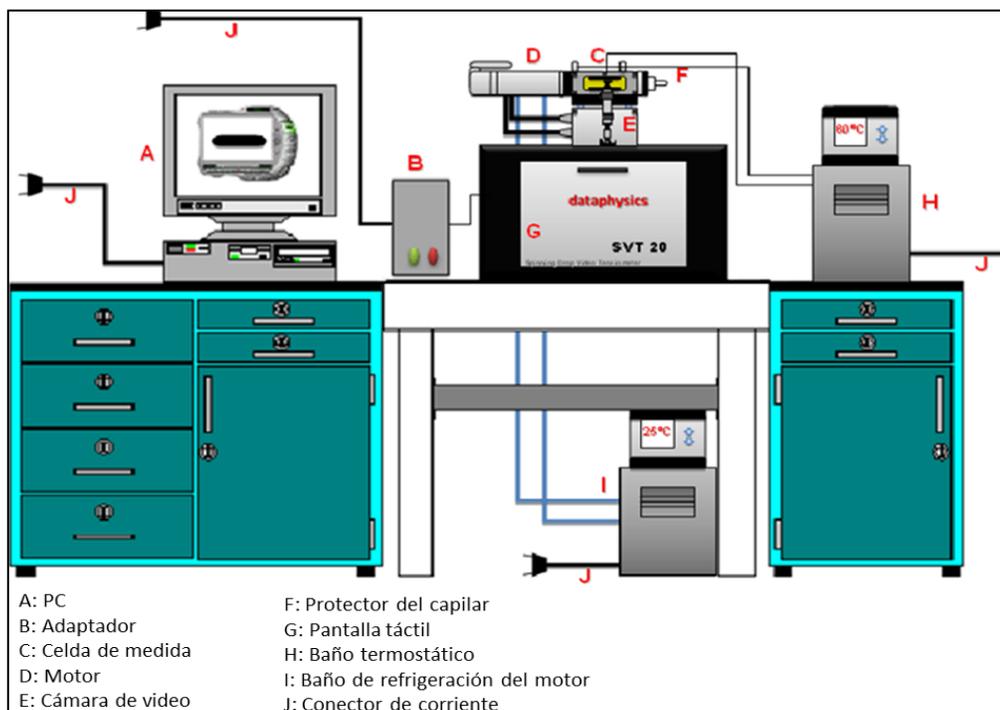
#### **ii) Preparación de la fase aceite:**

Con cada tensoactivo escogido se prepararon mezclas de HVGO-tensoactivo en vasos de precipitado de 100 mL cubriendo el rango de concentración desde 0 hasta 1400 ppm. Cada sistema se mezcló empleando el agitador magnético durante 30 minutos. Posteriormente se midió la densidad de la fase aceite (HVGO + tensoactivo) a temperaturas de 40 y 60 °C de acuerdo al procedimiento presentado en el apartado 1 del APÉNDICE A.

#### **iii) Medición de la tensión interfacial**

Se midió la tensión interfacial con el equipo SVT20 (Figura 3.2). siguiendo el procedimiento que se presenta en el apartado 2 del APÉNDICE A a temperaturas de 40 y 60 °C entre la solución acuosa y la fase aceite a cada una de las concentraciones de tensoactivo. Antes de comenzar el registro de tensión interfacial se esperó 15 minutos para garantizar que el sistema alcance el equilibrio térmico y el tensoactivo se encuentre completamente adsorbido en la interfase. Posteriormente se midió la tensión durante 30 minutos. Este procedimiento se realizó por triplicado para cada uno de los sistemas estudiados.

Finalmente se graficó la tensión interfacial en función de la concentración de tensoactivo obteniéndose así la isoterma de adsorción líquido-líquido para cada sistema estudiado a temperaturas de 40 y 60 °C.



**Figura 3.2.** Componentes del tensiómetro de gota giratoria.

#### iv) Análisis termogravimétrico de los tensoactivos seleccionados

Para realizar los análisis térmicos, se empleó un equipo modular de análisis termogravimétrico de alto desempeño, marca SETARAM Instruments, modelo SETSYS Evolution TGA (Figura 3.3). Este equipo está dotado con un accesorio que permite el registro simultáneo de la variación térmica de peso TG y la variación térmica diferencial de temperatura DTA. El equipo cuenta con crisoles de Platino, los cuales pueden soportar temperaturas hasta 1.000 °C. Permite además realizar análisis con un flujo de gas seco de Argón a 20 mL/min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde 25 °C hasta una temperatura de 1.000 °C (Manual termobalanza, 2005).



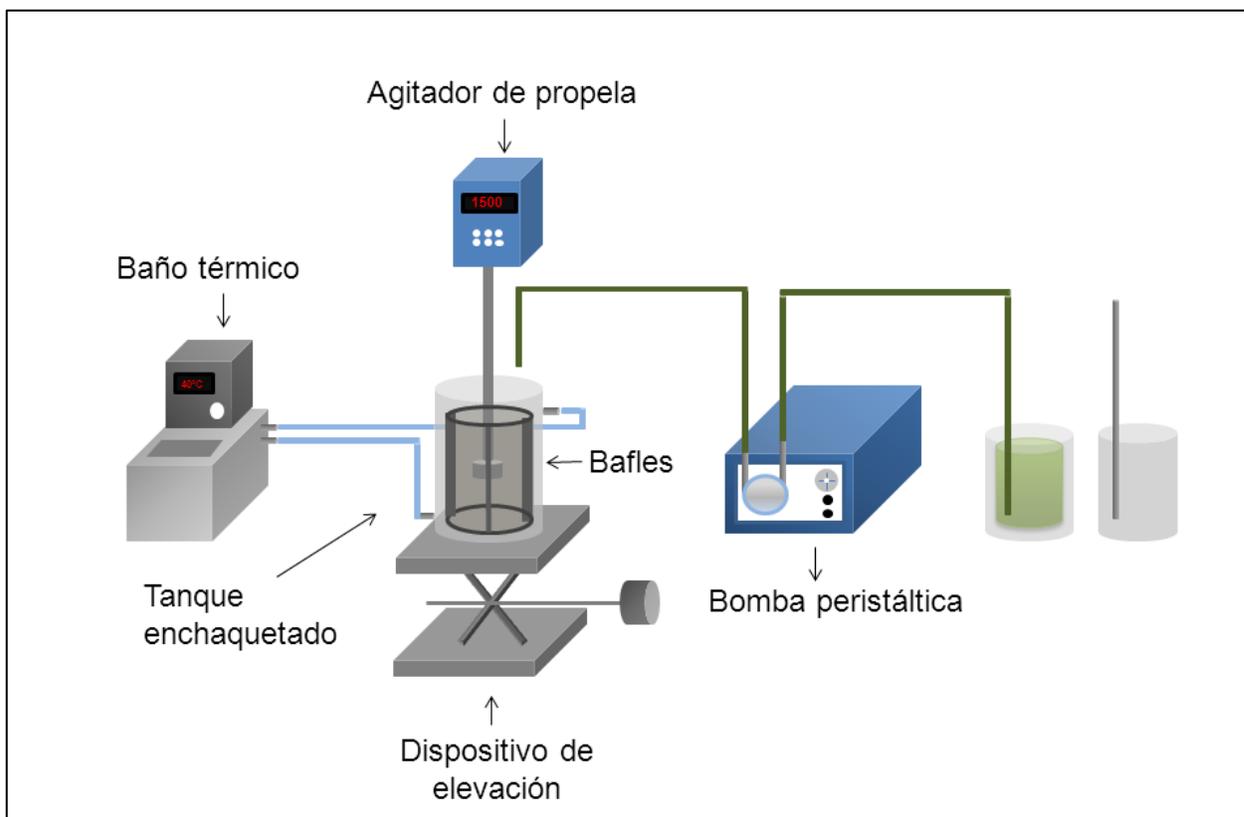
**Figura 3.3.** Termobalanza modelo SETSYS Evolution TGA, marca SETARAM Instruments.

### **3.5. Ejecución de barridos de formulación en distintos ambientes fisicoquímicos con el fin de establecer las mejores condiciones para incrementar la estabilidad de la emulsión.**

#### **i) Puesta a punto del sistema de preparación de las emulsiones**

Se identificaron los materiales y equipos necesarios para preparar las emulsiones: tanque enchaquetado, agitador de propela, baño térmico, mangueras plásticas resistentes a temperaturas entorno a los 60 °C, gato mecánico, baffles y bomba peristáltica.

Se colocó el agitador en un soporte y se ajustó en el mismo, se colocaron y fijaron 4 baffles de 1 cm de ancho y 12 cm de alto a 90° en el interior del tanque enchaquetado. Se conectó el baño térmico al tanque enchaquetado a través de las mangueras plásticas. Se colocó el tanque sobre un gato mecánico para ajustar la altura a 4 cm. Se instaló una bomba peristáltica para la dosificación de la fase interna de la emulsión. El montaje del sistema de preparación de las emulsiones se realizó siguiendo el esquema empleado en la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> a escala laboratorio. En la Figura 3.4 se muestra el sistema de preparación de las emulsiones.



**Figura 3.4.** Montaje experimental del sistema de preparación de emulsiones.

## ii) Formulación de las emulsiones

A partir de las isothermas de adsorción se determinó la concentración de tensoactivo en donde la tensión interfacial es mínima, esta concentración se empleó como referencia para formular las emulsiones a tres concentraciones de tensoactivo: por debajo del mínimo de tensión, en el mínimo de tensión, y por encima del mínimo de tensión. El mismo procedimiento se repitió para los distintos tensoactivos seleccionados.

Las variables de formulación manipuladas fueron: el tipo de tensoactivo, concentración de tensoactivo y temperatura de la emulsión.

## iii) Preparación de las emulsiones

Se prepararon 500 g de las emulsiones siguiendo el protocolo empleado en la tecnología Aquaconversión® (Figura 3.5) de acuerdo al siguiente procedimiento experimental:

1. Se pesó 472,92 g de HVGO en un beaker de 1000 mL empleando la balanza analítica.

2. Se pesó y adicionó la cantidad de tensoactivo (según la concentración) al HVGO.
3. Se trasvasó mezcla del HVGO + tensoactivo al tanque enchaquetado.
4. Se fijó el baño térmico a la temperatura de estudio (40 y 60 °C según el caso).
5. Se agitó por 15 minutos empleando el agitador Caframo a 1500 rpm.
6. Se pesó 4,64 g de solución 1 en la balanza analítica.
7. Se conectó la manguera de succión de la bomba peristáltica al contenedor de la solución 1.
8. Se encendió la bomba peristáltica dosificándose la solución A en la mezcla HVGO + tensoactivo y se agitó por 20 minutos.
9. Se pesó 22,45 g de solución 2 en la balanza analítica.
10. Se conectó la manguera de succión de la bomba peristáltica al contenedor de la solución 2 y se agitó por 20 minutos.

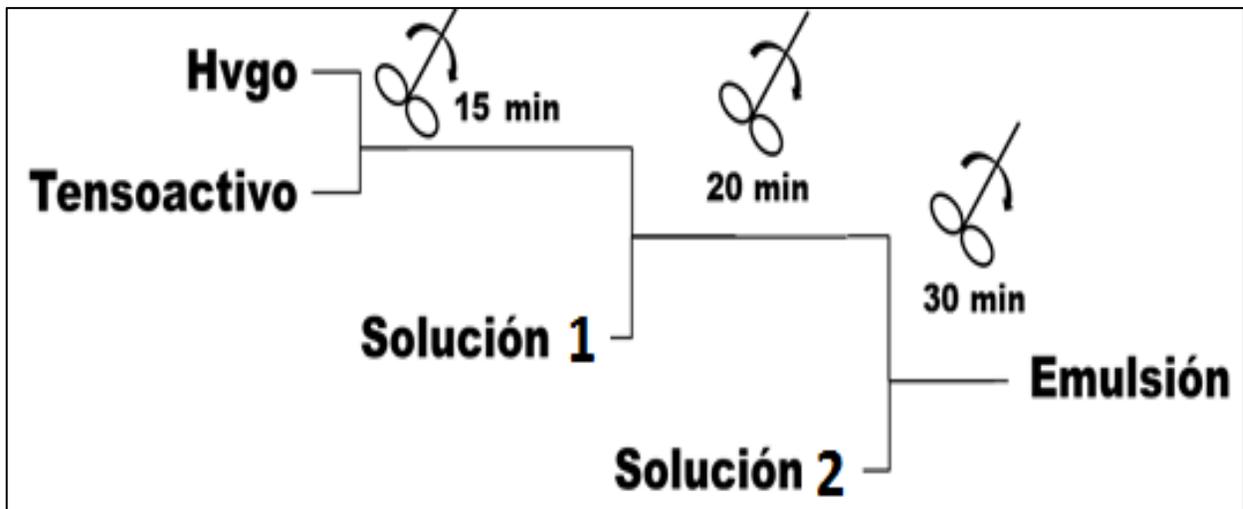


Figura 3.5 Protocolo de preparación de las emulsiones.

### iii) Test de dispersión de las emulsiones formuladas

1. Se tomó una gota de la emulsión y se adicionó a un vaso de precipitado con agua destilada.
2. Se observó la dispersión de la emulsión en medio acuoso.
3. Se adicionó una gota de la emulsión en un vaso de precipitado con HVGO.
4. Se observó la dispersión de la emulsión en medio aceite.



### 3.6. Evaluación de la estabilidad de las emulsiones formuladas por medio de microscopía y pruebas de botella a fin de jerarquizar su estabilidad.

#### i) Análisis de estabilidad empleando las pruebas de botellas

La metodología experimental consistió en añadir 100 mL de emulsiones en probetas graduadas. Las mismas se colocaron en un baño térmico a la temperatura de estudio. De manera continua se cuantificó el volumen de fase acuosa separada durante un periodo de 24 horas. Este procedimiento se realizó por triplicado a temperaturas de 40 y 60 °C para cada formulación.

#### ii) Análisis de estabilidad empleando la técnica de microscopía óptica.

Se colocaron 100 mL de la emulsión en una probeta graduada. La misma se introdujo en un baño térmico y se fijó la temperatura de estudio. Se extrajo una gota de la probeta a la altura de 10 cm y se tomaron micrografías de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3 del APÉNDICE A. Este procedimiento se realizó durante 24 horas para las distintas emulsiones formuladas y a las distintas temperaturas de estudio por triplicado.

Las micrografías se procesaron empleando el programa INTEPXEL de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Abrir la carpeta del programa, seguidamente ubicar el nombre del archivo INTEPXEL.sce, hacer doble click. De esta manera se abrirá SCILAB y en particular el módulo principal del programa.
2. Hacer clic en el icono “Play” para dar inicio al programa.
3. Introducir el nombre del archivo de imagen con su extensión entre comillas y presionar el botón ok.
4. Seleccionar el valor de aislamiento como aquel que separa los dos grupos más grandes de tonos e introducirlo en la ventana y presionar ok.
5. Identificar si es preciso o no invertir la imagen de acuerdo a los siguientes casos: fase continua negra y gotas blancas, no es preciso invertir. Fase continua blanca y gotas negras, si es preciso invertir. Una vez introducido el criterio se presiona ok.
6. Introducir el factor de conversión de micras a pixel (um/pixel) y presionar ok.

Al concluir el análisis de imagen y los cálculos, se generan de acuerdo a la selección del usuario los gráficos de distribución de gotas y los valores del D90, D50 y D10. (Contreras, Quintero, Rosales y González, 2014)

### iii). Perfil reológico de las emulsiones

Se tomaron muestras de cada formulación y se llevaron al reómetro (Figura 3.6). Seguidamente se midió la viscosidad de las emulsiones en función de la tasa de corte de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 4 del APÉNDICE A para las temperaturas de 40 y 60 °C. Los resultados obtenidos se representaron gráficamente para la construcción del perfil reológico y su posterior análisis.



**Figura 3.6.** Reómetro modelo PHYSICA MCR 30, marca Anton Paar.

### 3.7. Calculo de la relación costo-beneficio del empleo de las emulsiones propuestas para seleccionar la formulación más adecuada.

Se realizó un estudio económico orientado a la relación costo beneficio resultante del empleo de las emulsiones propuestas. Con tal fin se determinó la empresa y país productor de los tensoactivos. Se solicitó cotizaciones de costo de los mismos. Se determinó el costo asociado a cada formulación y se comparó la relación costo-estabilidad para seleccionar la formulación más adecuada.



### IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados y discusiones de las diferentes pruebas realizadas de acuerdo a los objetivos planteados en la investigación.

#### **4.1. Identificación de aditivos tipo tensoactivo que por su estructura química establezcan emulsiones de tipo agua en aceite (W/O) con la finalidad de reconocer los aditivos potencialmente útiles.**

La selección de los aditivos se llevó a cabo a través de la matriz de selección de aditivos potencialmente útiles mostrada en la tabla 4.1.

El HLB fue uno de los criterios con mayor valoración (30) debido a que permite predecir el tipo de emulsión a formar, y para el caso específico de la emulsión requerida en la tecnología Aquaconversión<sup>®</sup> debe ser del tipo W/O por lo tanto el tensoactivo ha de tener un HLB de 7 a 8. En este sentido se asignó una ponderación en escala del 1 al 5 en donde los aditivos con un HLB de 7 a 8 tienen una ponderación de 5 y a medida que el HLB se aleja del requerido la ponderación también disminuye de 5 a 1 pues la tendencia es a formar emulsiones distintas a las W/O conforme el valor de HLB se aleja de 7-8.

El tipo de tensoactivo tuvo una valoración de 20 debido a que se requiere el uso de aditivos no iónicos para evitar el encapsulamiento de los catalizadores. Su valoración fue menor que el HLB y cantidad disponible porque no es un criterio que afecta directamente la estabilidad de la emulsión pero sí influye en la aplicación de la misma. Se asignó una escala del 1 al 4 que obedece a los 4 principales tipos de tensoactivos donde la ponderación más alta (4) se asoció a los aditivos no-iónicos pues se evitaría el encapsulamiento de los catalizadores, la ponderación de 3 se asignó a los aditivos catiónicos debido a que las catalizadores son metales cargados positivamente y en este caso también se evitaría el encapsulamiento de los mismos, la ponderación de 2 y 1 se asignó a los aditivos aniónicos y anfotéricos respectivamente, pues en ambos casos tendría lugar el encapsulamiento de los catalizadores.

La cantidad disponible también tuvo una de las valoraciones más altas (30) esto obedece a lo difícil y lento que puede resultar el proceso de adquisición de los aditivos tensoactivos, debido al costo de los mismos y a que muchos de estos deben importarse. En este sentido debe garantizarse que se cuenta con la cantidad suficiente para el desarrollo experimental. Se estimó una cantidad requerida de 500g de tensoactivo tomando en cuenta todas las pruebas a realizarse, la



ponderación se llevó a cabo bajo una escala del 1 al 3 donde la ponderación de 3, 2 y 1 le fue asignada a los aditivos con una disponibilidad mayor a 500g, de 500g y menor a 500g respectivamente.

El criterio punto de nube contó con una valoración de 20 pues el mismo indica la temperatura más alta a la cual el tensoactivo permanece en solución sin salirse de fase. La ponderación se llevó a cabo de acuerdo a la escala del 1 al 5, donde la ponderación más alta (5) se asignó a los aditivos con un punto de nube mayor a 60°C por ser la temperatura más elevada de formulación, la ponderación de 4 se asignó a los aditivos con punto de nube de 60°C por estar justo en el margen de la temperatura más alta de formulación, los aditivos con punto de nube de 60 a 40°C se les asignó una ponderación de 3, debido a que el punto de nube es menor a 60°C pero está por encima a los 40°C correspondiente a la menor temperatura de formulación, la ponderación 2 se asignó a los tensoactivos con punto de nube entre 40 y 20°C por encontrarse por debajo de la temperatura mínimo de formulación, finalmente la ponderación de 1 se asignó a los aditivos con punto de nube menor a 20°C por estar muy por debajo a la temperatura mínima de formulación de las emulsiones.

Cabe destacar que el estado físico, tipo y cantidad disponible de los tensoactivos son propiedades en donde los aditivos poseen una evaluación muy similar, esto conlleva a que el HLB y el punto de nube sean los criterios que permiten finalmente discernir cuales son los posibles tensoactivos a emplear. En este sentido se seleccionaron A y B como aditivos potencialmente útiles para mejorar la estabilidad de la emulsión empleada en la tecnología AQUACONVERSIÓN®.

Tabla 4.1. Matriz de selección de los tensoactivos potencialmente útiles

Criterio	Alternativas									
	GZA	AKN100	DTA3	DTA5	DTA9	A	PSMU	PSMO	PSMT	B
HLB (30)	1	1	3	3	1	4	1	1	1	4
Tipo (20)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Cantidad disponible (30)	3	3	3	3	2	3	2	2	2	3
Punto de nube (20)	4	5	2	3	4	5	3	4	3	4
Puntaje total	290	320	290	320	270	410	240	270	240	380



El aditivo A es una amina etoxilada de carácter no iónico con características orientadas a formar emulsiones del tipo W/O. El tensoactivo B es de tipo éster de fosfato, el mismo es un aditivo no iónico con capacidades emulsionantes para formar dispersiones W/O. Sin embargo, el tensoactivo C (empleado actualmente) es una mezcla de ácidos grasos con derivados de imidazolina, este aditivo es de carácter catiónico y su función principal es generar cambios de mojabilidad en inhibir corrosión en fluidos de perforación por lo que es considerado como un emulsionante secundario, por esta razón la emulsión empleada actualmente se desestabiliza en un tiempo menor a 4 horas a 40°C.

### **4.2. Determinación de las isothermas de adsorción en una interfase agua-aceite para los distintos tensoactivos seleccionados con el propósito de conocer la actividad interfacial para formar emulsiones.**

Cuando se realiza la comparación entre diferentes tensoactivos, es necesario diferenciar entre la concentración de tensoactivo requerido para producir un cambio en la tensión interfacial y la máxima reducción en la tensión interfacial que puede obtenerse independientemente de la concentración, el primer parámetro es llamado eficiencia y el segundo es la efectividad (Rosen, 2004).

Se determinó la tensión interfacial a 40 y 60 °C de los sistemas solución bimetálica / HVGO con los tensoactivos A y B adicionalmente se empleó el aditivo utilizado actualmente en la tecnología denominado tensoactivo C. La Figura 4.1 y Figura 4.2 muestran la variación de la tensión interfacial en función de la concentración de tensoactivo.

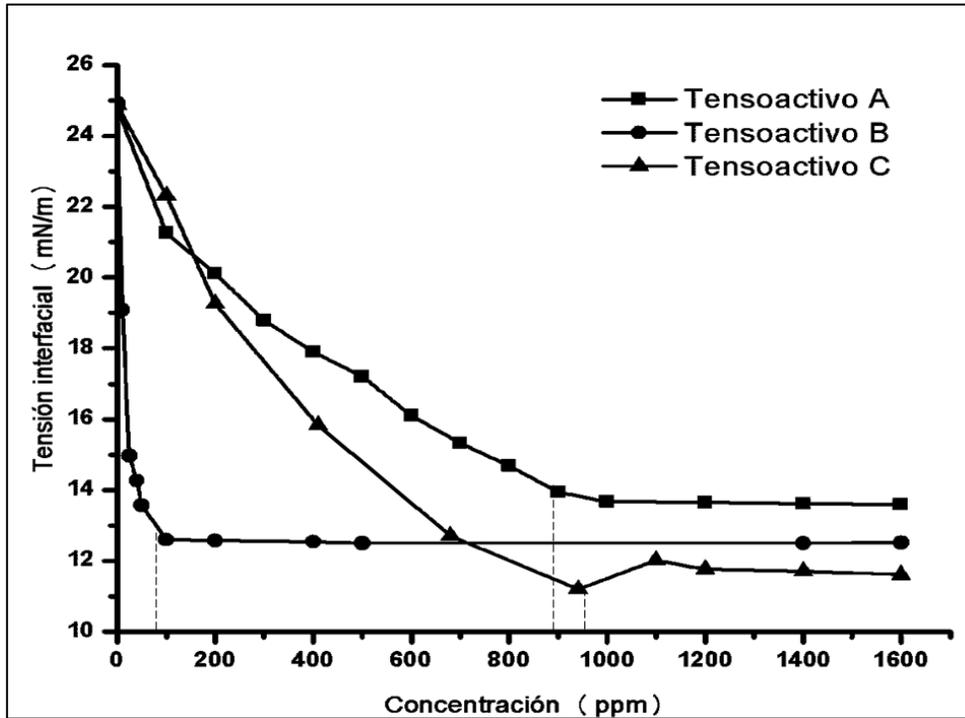


Figura 4.1. Tensión interfacial en función de la concentración de tensoactivo a 40 °C.

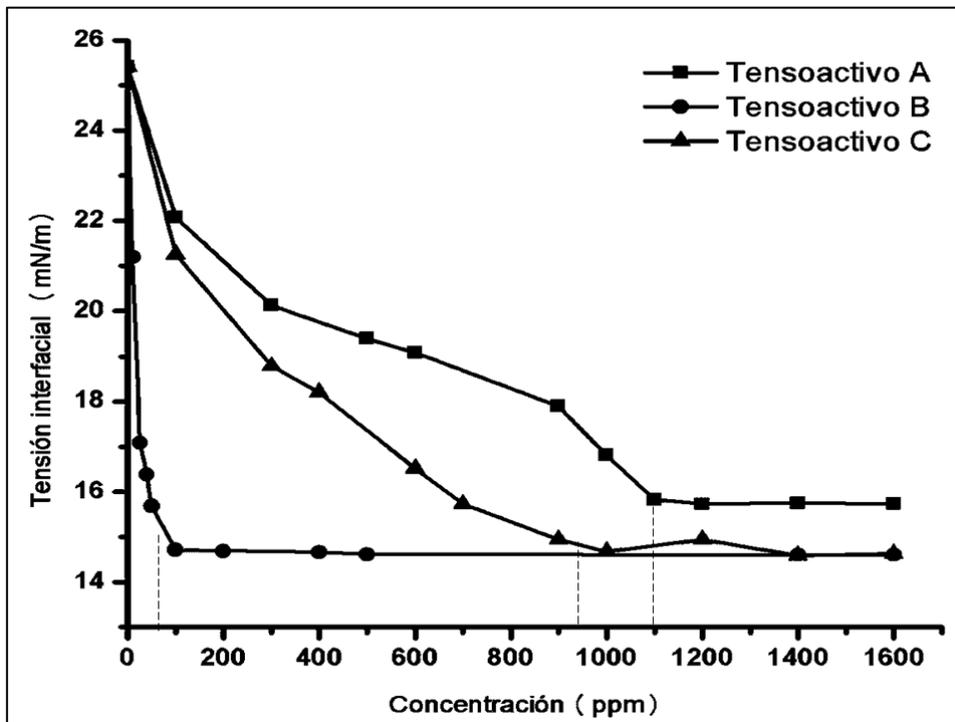


Figura 4.2. Tensión interfacial en función de la concentración de tensoactivo a 60 °C.



Una característica fundamental de los tensoactivos es su tendencia a adsorberse en la interfase con una orientación definida. Cuando una molécula de tensoactivo se ubica de forma orientada en una interfase, se dice que se adsorbe. En la Figura 4.1 y Figura 4.2 puede observarse como la tensión interfacial disminuye a medida que aumenta la concentración de tensoactivo. Este es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de la energía libre, al ubicarse los tensoactivos A, B y C en la interfase para satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. A medida que se adsorba mayor cantidad de tensoactivo en la interfase habrá una disminución de la tensión interfacial entre ambos líquidos no miscibles (Rivas y Gutiérrez, 1999).

Existe un punto donde la concentración de tensoactivo es tal que no existe interfase disponible para que continúe la adsorción del mismo, por lo que el tensoactivo excedente se asocia entre sí y la tensión interfacial permanece constante (ver Figura 4.1 y Figura 4.2). El mínimo de tensión del tensoactivo A ocurrió a una concentración de 890 y 1100 ppm a las temperaturas de 40 y 60 °C respectivamente (Tabla 4.2). El mínimo de tensión del tensoactivo B se obtuvo a una concentración de 76 y 49 ppm a las temperaturas de 40 y 60 °C respectivamente (Tabla 4.2). El mínimo de tensión del tensoactivo C se obtuvo a una concentración de 950 y 920 ppm a las temperaturas de 40 y 60 °C respectivamente (Tabla 4.2).

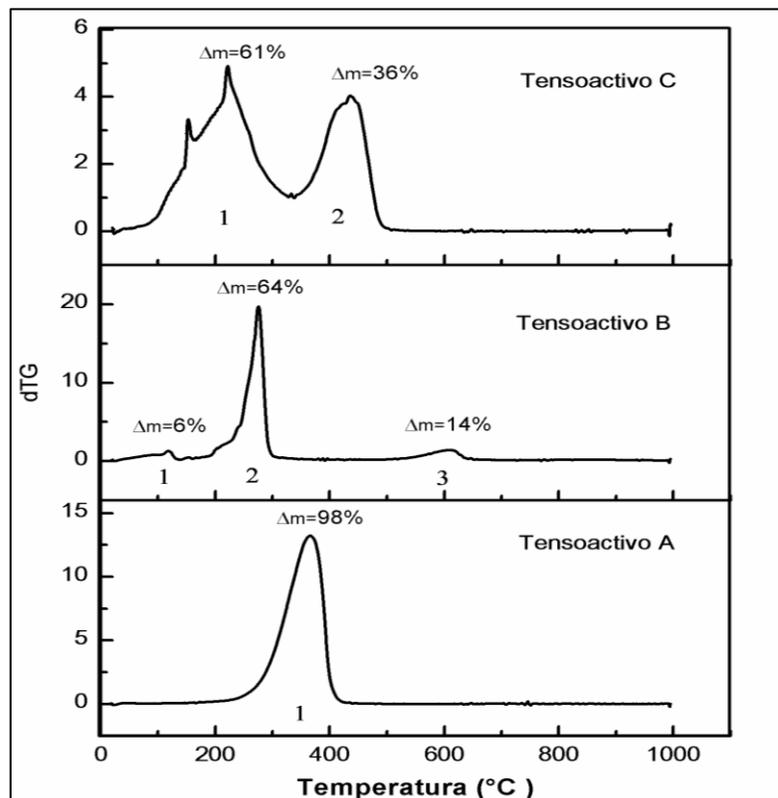
Tabla 4.2. Valores de tensión interfacial y concentración en el mínimo de tensión de los tensoactivos a 40 y 60 °C

Tensoactivo	$\gamma$ mínima <sub>40°C</sub> (mN/m)	concentración (ppm, 40 °C)	$\gamma$ mínima <sub>60°C</sub> (mN/m)	concentración (ppm, 60 °C)
A	13,8 ± 0,2	890 ± 1	15,8 ± 0,2	1100 ± 1
B	12,6 ± 0,3	76 ± 1	14,9 ± 0,3	49 ± 1
C	10,9 ± 0,3	950 ± 1	14,6 ± 0,1	920 ± 1

De acuerdo a la Figura 4.1 y Figura 4.2 los valores de tensión interfacial son más elevados a la temperatura de 60 °C, esto se atribuye a que el aumento de la temperatura disminuye el efecto de solvatación del tensoactivo, generándose además rompimientos de puentes de hidrógenos, por lo que el enlace entre la parte polar del tensoactivo y la fase acuosa se debilita, retirándose de la interfase y generando así un aumento en la tensión interfacial



Como se evidencia en la Figura 4.3 el aditivo A es el único que presenta éste comportamiento, por lo tanto es el más adecuado en términos del estudio termogravimétrico para emplearse como agente emulsionante.



**Figura 4.4.** dTG de los tensoactivos A, B y C.

La Figura 4.4 muestra la derivada de TG de cada aditivo en función de la temperatura. Esta gráfica permite discernir el número de etapas de descomposición y el porcentaje de los compuestos que conforman cada aditivo (Haines, 1995). El pico 1 del tensoactivo A tiene lugar entre 90 y 477°C y la variación de masa es del 98% esto es indicativo de que el aditivo está conformado principalmente por un compuesto y el 2% restante se atribuye a un solvente. El tensoactivo B presenta tres picos, el primero ocurre alrededor de 100 °C con una pérdida de masa del 6% correspondiente al agua presente en la formulación del aditivo B. El pico 2 del aditivo B ocurre entre 140 y 425 °C con una pérdida de masa del 64%, este se atribuye componente principal del aditivo B. El pico 3 del aditivo B tiene lugar entre 425 y 738 °C con una pérdida de masa del 1 % atribuida a un alcohol. El aditivo C presenta dos picos, esto es de esperarse ya que el mismo es una mezcla de dos componentes, el pico 1 tiene lugar entre 21 y 332 °C con una pérdida de masa del 61 %, este pico corresponde al componente principal del tensoactivo C



(inhibidor de corrosión). El pico 2 del tensoactivo C ocurre entre 332 y 540 °C con una pérdida de masa del 36% correspondiente a los ácidos grasos presentes en el aditivo C.

### 4.3. Ejecución de barridos de formulación en distintos ambientes fisicoquímicos con el fin de establecer las mejores condiciones para incrementar la estabilidad de la emulsión.

El barrido de concentraciones de los tensoactivo A y B, se realizó tomando como referencia las isotermas de adsorción obtenidas en el objetivo 2 (Figura 4.1 y Figura 4.2) empleando las concentraciones resultantes por debajo del mínimo de tensión, en las adyacencias del mínimo de tensión y por encima del mínimo de tensión, como las concentraciones de tensoactivo en las formulaciones. En el caso del tensoactivo C por ser el empleado actualmente solo se utilizó concentraciones por debajo del mínimo de tensión y por encima del mínimo de tensión (concentración actual). La máxima concentración empleada debe ser inferior a 3000 ppm como requerimiento de la tecnología. Finalmente los resultados del barrido de formulación se muestran en las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5.

Tabla 4.3. Formulación de emulsiones catalíticas a temperaturas de 40 y 60 °C con el aditivo tensoactivo A

Emulsión	Concentración de A (ppm)	Fase acuosa (%)	Fase aceite (%)
EA500	500	5	95
EA1000	1000	5	95
EA2000	2000	5	95

Tabla 4.4. Formulación de emulsiones catalíticas a temperaturas de 40 y 60 °C con el aditivo tensoactivo B

Emulsión	Concentración de B (ppm)	Fase acuosa (%)	Fase aceite (%)
EB50	50	5	95
EB100	100	5	95
EB1000	1000	5	95
EB2000	2000	5	95



Tabla 4.5. Formulación de emulsiones catalíticas a temperaturas de 40 y 60 °C con el aditivo tensoactivo C

Emulsión	Concentración de C (ppm)	Fase acuosa (%)	Fase aceite (%)
EC500	500	5	95
EC3000	3000	5	95

En todos los casos el WOR fue de 5% fase acuosa y 95% fase aceite, variándose únicamente la concentración y tipo de tensoactivo, para las temperaturas de 40 y 60 °C. La propuesta de formulaciones a temperatura de 60°C radica en que la disminución de 60 °C a 40 °C en la tecnología representa inconvenientes y costos desde el punto de vista ingenieril, en este sentido conviene formular sistemas estables por más de 4 horas a la temperatura de 60 °C evitando costos operacionales adicionales para disminuir la temperatura.

Las formulaciones se llevaron a cabo adicionando el tensoactivo en la fase aceite agitándose por un período de 15 minutos garantizándose la difusión del aditivo en el seno del líquido. Posteriormente se adicionó la solución 1 a un flujo másico constante de 2 g/min, agitándose por un período de 20 min. La solución 2 se adicionó a un flujo másico constante de 2 g/min, agitándose por un período de 30 min.

Cada formulación se sometió al test de dispersión en agua y en aceite para verificar el tipo de emulsión obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6.

En todos los casos al adicionar la gota de emulsión en medio acuoso, permaneció flotando sin dispersarse. Por el contrario al adicionar la gota de la emulsión en medio aceite la misma se dispersó. Esto implica que la fase continua de las emulsiones es aceite.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 4.6 se evidencia que todas las formulaciones tienen como fase continua aceite y fase dispersa agua por lo cual se trata de emulsiones del tipo W/O.



Tabla 4.6. Test de dispersión en agua y aceite de las formulaciones a 40 y 60 °C

Formulación	Medio de dispersión	
	T=40°C	T=60°C
EA500	Aceite	Aceite
EA1000	Aceite	Aceite
EA2000	Aceite	Aceite
EB50	Aceite	Aceite
EB100	Aceite	Aceite
EB1000	Aceite	Aceite
EB2000	Aceite	Aceite
EC500	Aceite	Aceite
EC3000	Aceite	Aceite

#### 4.4. Evaluación de la estabilidad de las emulsiones formuladas por medio de microscopía y pruebas de botella a fin de jerarquizar su estabilidad.

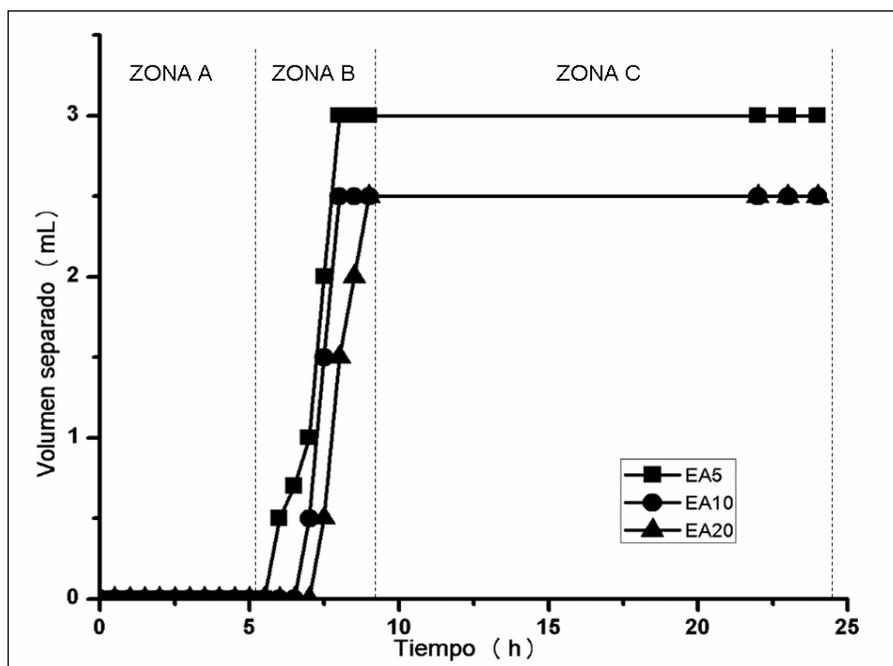
Existen cuatro principales mecanismo por el cual una dispersión (líquido-líquido) puede desestabilizarse: i) sedimentación, es la agregación de las gotas bajo la influencia de la gravedad, como consecuencia de una diferencia de densidad apreciable entre las fases. ii) inversión, es el cambio de una emulsión de aceite en agua a otra de agua en aceite o viceversa. iii) floculación, ocurre cuando las gotas de una emulsión forman arreglos tridimensionales, en los cuales estas no pierden sus propiedades individuales. iv) coalescencia, es el fenómeno que ocurre cuando dos o más gotas de una emulsión se unen para formar otra de mayor tamaño.

##### 4.4.1. Volumen de separación de fase

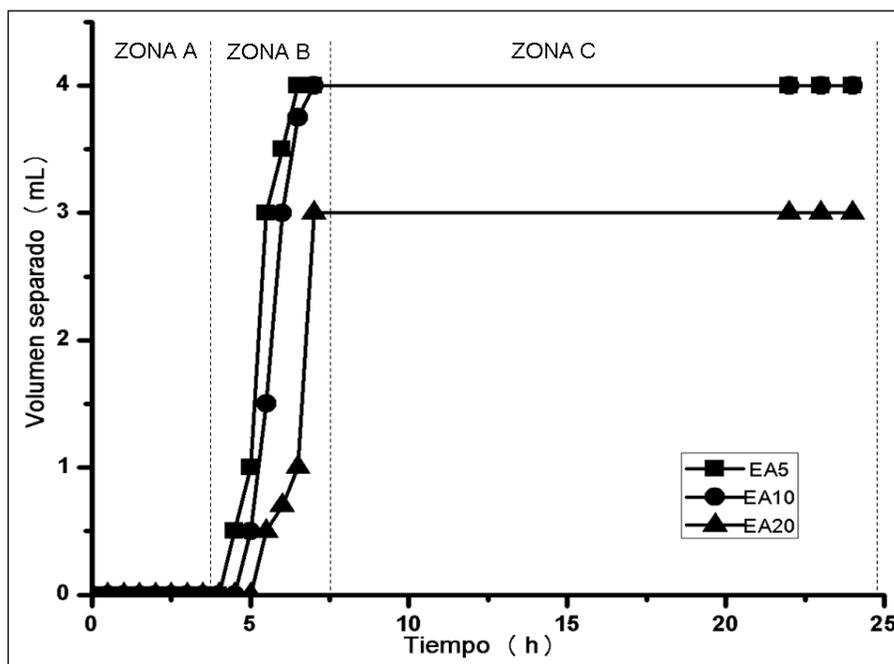
Un criterio para estudiar la estabilidad de emulsiones es tomar el tiempo en el cual se separa una cierta fracción de la fase que coalesce.

### 4.4.1.1. Volumen de separación de fases de las emulsiones preparadas con el aditivo tensoactivo A

Como se muestra en la Figura 4.5 el volumen de separación de fase interna de las emulsiones EA500, EA1000 y EA2000, a una temperatura de 40 °C fue de 3, 2,5 y 2,5 mL, esto representa el 60, 50 y 50% de separación respectivamente al término de las 24 horas. Por su parte las emulsiones EA500, EA1000 y EA2000 a la temperatura de 60°C evidenciaron una separación de la fase interna de 4, 4 y 3 mL (Figura 4.6), lo cual representa el 80, 80 y 60% de separación respectivamente al término de las 24 horas. El aumento en fase interna separada con la temperatura se debe a que la adición de calor a la emulsión aumenta el movimiento molecular, las gotas de la fase acuosa se expanden y la película que rodea a éstas se rompe o reduce su resistencia; así mismo la viscosidad de la fase externa disminuye con el aumento de la temperatura, reduciendo su capacidad para mantener mayor volumen de gotas en suspensión permitiendo el asentamiento más rápido de las gotas y en consecuencia la tasa de coalescencia aumenta.



**Figura 4.5.** Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo A para la temperatura de 40 °C.



**Figura 4.6.** Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo A para la temperatura 60 °C.

La Figura 4.5 y Figura 4.6 son características de un proceso de desestabilización con varias etapas. La zona A corresponde a un tiempo inicial donde no se observa separación de volumen de fases; las gotas “no se tocan” y no ocurre coalescencia. La zona B es la parte ascendente de la curva, corresponde a un proceso de coalescencia en donde las películas intergotas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200 Angstrom, son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia y la formación de un volumen de fase separado que va aumentando al transcurrir el tiempo (Marfisi, 2005). La zona C es una etapa invariable, donde el volumen separado se mantiene constante en el tiempo, debido a que las gotas que están dispersas en el HVGO están muy retiradas entre sí, y no ocurre un acercamiento tal que permita generar el fenómeno de floculación y coalescencia.

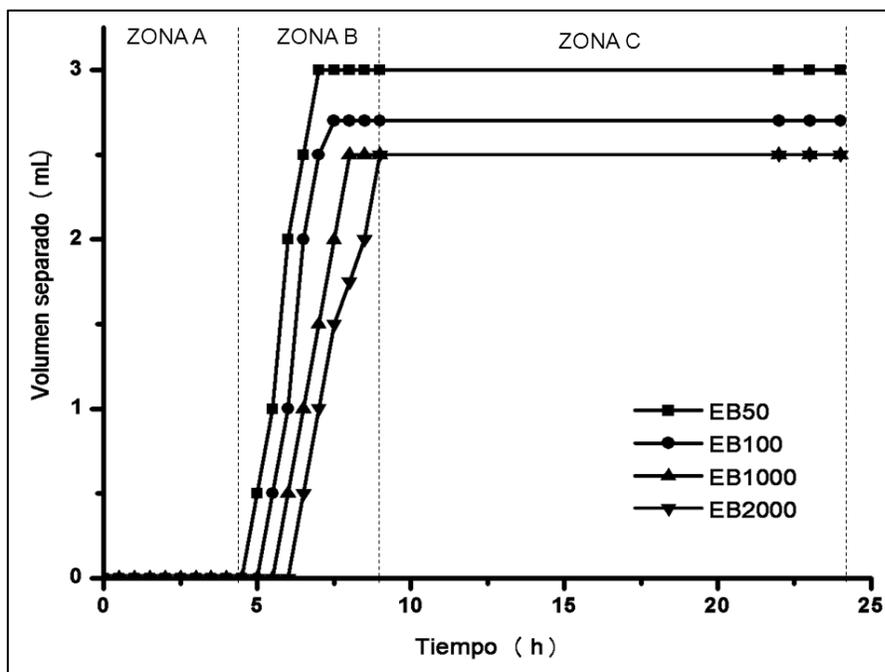
La formulación que muestra una menor separación de fase interna a 40 y 60 °C es EA2000 como se muestra en las Figuras 4.5 y Figura 4.6. Esto se debe a que para lograr una emulsión estable, la superficie de las gotas debe estar completamente recubierta por moléculas de tensoactivo. Dichas moléculas adsorbidas sobre la superficie de las gotas están equilibrio con un exceso de tensoactivo existente. Durante la aplicación de cizalla aumenta el área interfacial, como consecuencia de este aumento de área, la interfase se satura de moléculas de tensoactivo



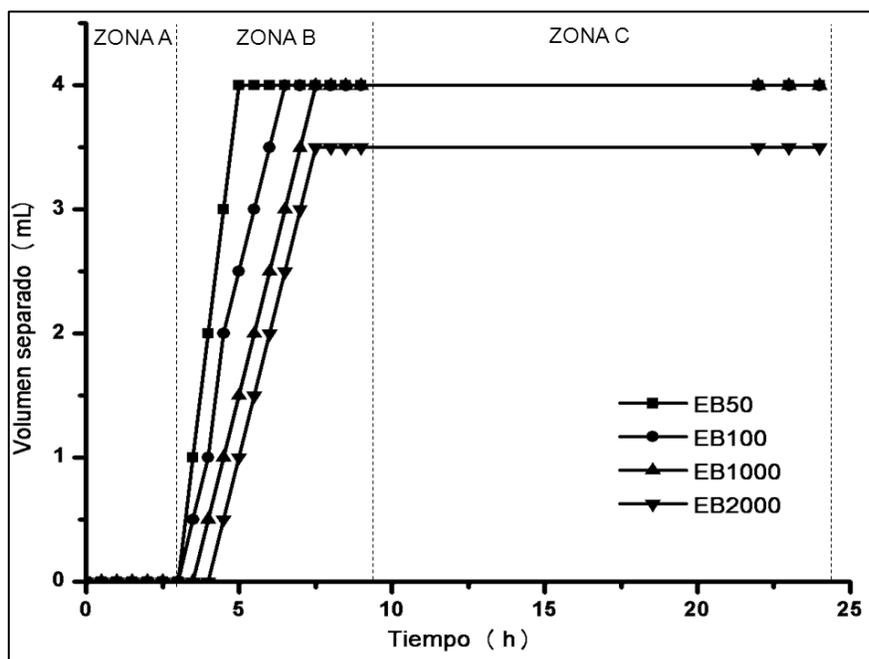
quedando zonas desprotegidas, mediante las cuales se puede producir la coalescencia, una vez que la película interfacial se drene. En el caso de la emulsión EA2000 existe suficiente tensoactivo en la fase, éste se difunde rápidamente hacia la interfase y se adsorbe sobre las zonas desprotegidas lo que evita el drenaje de la película líquida interfacial y la coalescencia de las gotas. En el caso de EA500 la concentración de tensoactivo es baja. La cantidad de tensoactivo en el seno del líquido no es la suficiente para lograr recubrir la gota, como consecuencia al drenar la película interfacial, las gotas se unen y favorecen la coalescencia (Cárdenas et al., 1997).

### **4.4.1.2. Volumen de separación de fases de las emulsiones preparadas con el aditivo tensoactivo B**

Como se muestra en la Figura 4.7 el volumen de separación de fase interna de las emulsiones EB50, EB100, EB1000 y EB2000 a una temperatura de 40°C fueron 3,0 mL, 2,7 mL, 2,5 mL y 2,5 mL, esto representa el 60, 54, 50 y 50% de separación respectivamente al término de las 24 horas. Por su parte las emulsiones EB50, EB100, EB1000 y EB2000 a la temperatura de 60 °C evidenciaron una separación de la fase interna de 4,0 mL, 4,0 mL, 4,0 mL y 3,5 mL (Figura 4.8), lo cual representa el 80, 80, 80 y 70% de separación respectivamente al término de las 24 horas. El aumento en fase interna separada con la temperatura se debe a que la adición de calor a la emulsión aumenta el movimiento molecular, las gotas de la fase acuosa se expanden y la película que rodea a éstas se rompe o reduce su resistencia; así mismo la viscosidad de la fase externa disminuye con el aumento de la temperatura, y según la ley de Stokes la velocidad de sedimentación de las gotas es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido (Delgado, 2013), reduciendo su capacidad para mantener mayor volumen de gotas en suspensión y en consecuencia la tasa de coalescencia aumenta.



**Figura 4.7.** Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo B a 40 °C.



**Figura 4.8.** Separación de la fase interna de las emulsiones preparadas con distintas concentraciones del tensoactivo B a 60 °C.



#### 4.4.2. Tiempo de estabilidad de las emulsiones

Como se evidencia en la Tabla 4.7 las emulsiones catalíticas EA500, EA1000 y EA2000 a temperatura de 40 °C se mantuvieron sin presentar separación de fases por un período de 5½ h, 6½ h y 7 h. Por su parte a la temperatura de 60 °C permanecieron estables por un período de 4 h, 4½ h, 5 h y ½ h respectivamente. Las emulsiones catalíticas EC500 y EC3000 a temperatura de 40 °C no evidenciaron sedimentación por un periodo de 4 y 5 h. Sin embargo, a temperatura de 60 °C se mantuvieron sin sedimentar ¼ y ½ h respectivamente. En este sentido la formulación EA2000 es más estable que la formulación EC3000 a temperaturas de 40 y 60 °C en un 75 y 900%.

Tabla 4.7. Tiempo de estabilidad de las emulsiones evaluadas

Emulsión	Tiempo de estabilidad $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (h)	Tiempo de estabilidad $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (h)
EA500	5 ½	4
EA1000	6 ½	4 ½
EA2000	7	5
EB50	4	1
EB100	5	2
EB1000	5 ½	2
EB2000	7	4
EC500	5	¼
EC3000	4	½

Cuando se incrementa la temperatura de 40 a 60 °C la sedimentación comienza a ocurrir a los 30 minutos de preparación de la emulsión, esto se atribuye a que el aumento de la temperatura disminuye la viscosidad del sistema en un 70% (Tabla 4.8) siendo menor su resistencia al flujo de las gotas, facilitándose la formación de los flóculos y aumentando la rapidez del proceso de sedimentación.



Tabla 4.8. Viscosidad del HVGO (fase externa de las emulsiones catalíticas evaluadas) a una tasa de corte de  $50 \text{ s}^{-1}$  a temperaturas de 40 y 60 °C

Viscosidad HVGO (cP) $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ T=40 °C	Viscosidad HVGO (cP) $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ T=60 °C
168	47,4

#### 4.4.3. Distribución de diámetro de gotas de las emulsiones catalíticas

Tabla 4.9. Variación del D50 de las emulsiones preparadas con los tensoactivos A, B y C a temperaturas de 40 y 60 °C

Emulsión	D50 inicial T=40 °C ( $\mu\text{m}$ )	D50 final T=40 °C ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta\text{D50}$ T=40 °C ( $\mu\text{m}$ )	D50 inicial T=60 °C ( $\mu\text{m}$ )	D50 final T=60 °C ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta\text{D50}$ T=60 °C ( $\mu\text{m}$ )
EA500	21	26	5	24	31	7
EA1000	19	24	5	19	29	10
EA2000	19	24	5	19	29	10
EB50	20	36	16	20	40	20
EB100	18	32	14	19	37	18
EB1000	17	30	13	18	35	17
EB2000	15	22	7	17	27	10
EC500	12	26	14	19	33	14
EC3000	12	29	17	21	36	15



La resistencia de la emulsión a experimentar fenómenos tales como la floculación, sedimentación, y coalescencia, puede evaluarse por medio del diámetro de gotas de la fase dispersa. En el estudio de estabilidad de emulsión es importante identificar los cambios en la distribución de tamaño de diámetro de gotas. En La Tabla 4.9 se muestra la variación del D50 de las distintas formulaciones evaluadas a temperaturas de 40 y 60 °C. En el análisis de distribución de tamaño de gotas comúnmente se emplean los percentiles estándar. Un percentil es una medida de posición usada en estadística para indicar el valor debajo del cual se encuentra un porcentaje de elementos dentro de un grupo y se basa en la división del total de datos en 100 partes. En el caso de la distribución de diámetros de gotas para las emulsiones el percentil de uso más extendido es el D50. El mismo es la lectura de diámetro tal que el 50% del conjunto de gotas poseen diámetros menores al D50 y el restante 50% poseen valores de diámetros mayores al D50.

La Tabla 4.9 muestra que los diámetros de gotas iniciales de las emulsiones EC500 y EC3000 a temperatura de 40 °C son de 12  $\mu\text{m}$ . Los diámetros de gotas iniciales de las formulaciones EC500 y EC3000 a la temperatura de 60 °C son de 19 y 21  $\mu\text{m}$  respectivamente. En el caso de las emulsiones EA500, EA1000 y EA2000a temperatura de 40 °C los diámetros de gotas iniciales fueron 21, 19 y 19  $\mu\text{m}$ . Mientras que a temperatura de 60 °C los diámetros de gotas iniciales fueron 24, 19 y 19  $\mu\text{m}$  respectivamente.

El D50 se mantiene alrededor de 19  $\mu\text{m}$  a 26  $\mu\text{m}$  para las emulsiones preparadas con el tensoactivo A (EA500, EA1000 y EA2000). Mientras que las emulsiones preparadas con los tensoactivos B y C (EB50, EB100, EB1000, EB2000, EC500 y EC3000) a pesar de comenzar con diámetros de gotas muy pequeños aumentan rápidamente de tamaño y alcanzan valores de hasta 36  $\mu\text{m}$ . Esto es indicativo de que los tensoactivos B y C tienen una menor capacidad de mantener el diámetro de gotas, y por ello las emulsiones tienden a desestabilizarse rápidamente. Por su parte el tensoactivo A mantiene el diámetro de gotas (D50) en un rango constante por lo que su desestabilización es más lenta.

Los diámetros de gota en las emulsiones evidencian un incremento con respecto al aumento de la temperatura de 40 a 60°C (Tabla 4.9). Para las formulaciones EA500, EA1000, EA2000, EB50, EB100, EB1000, EB2000, EC500 y EC3000 para la temperatura de 40 °C hay un incremento del



diámetro de 24, 26, 26, 80, 78, 76, 47, 117 y 142%. Para la temperatura de 60 °C hay un incremento del diámetro de 29, 50, 50, 50 94, 94, 71, 74 y 71% respectivamente. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, las gotas se deforman más fácilmente y en mayor extensión, por lo cual se ven desprotegidas de tensoactivo y el proceso de coalescencia ocurre más rápido (Cárdenas et al., 1997).

#### 4.4.4. Perfil reológico de las emulsiones catalíticas evaluadas

Las formulaciones evaluadas EA500, EA1000, EA2000, EB50, EB100, EB1000, EB2000, EC500 y EC3000 son sistemas diluidos con un contenido de fase interna del 5% por esta razón las propiedades reológicas de la emulsiones se asemejan a la fase externa (HVGO) convergiendo la viscosidad en función de la tasa de corte al valor de viscosidad del HVGO (Figura 4.12).

La viscosidad de las emulsiones EA500, EA1000, EA2000, EB50, EB100, EB1000, EB2000, EC500, EC3000 y del HVGO disminuye con el aumento de la temperatura de 40 a 60 °C en un 70 % (Figura 4.9, Figura 4.10 y Figura 4.11). Esto debido a que un incremento en la temperatura aumente la velocidad de las moléculas que conforman el sistema evaluado. Disminuyendo así las fuerzas de cohesión y adhesión, resultando en una disminución de la resistencia molecular interna al desplazamiento. Ruiz, M. (2004).

El comportamiento reológico de las emulsiones EA2000 y EB2000 es similar a la formulación EC3000 con una diferencia de viscosidad evaluada a una tasa de corte de 50 s<sup>-1</sup> de 2 y 1% a temperaturas de 40 °C y de 6 y 4% a 60 °C. Esto implica que la formulación EA2000 y EB2000 pueden emplearse como alternativa a la EC3000 sin variar significativamente las propiedades de transporte de la emulsión.

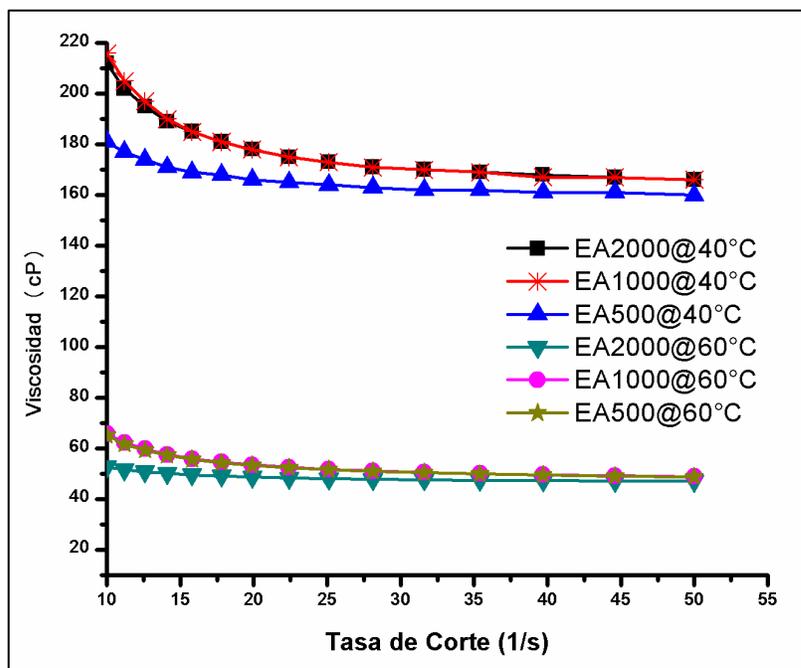


Figura 4.9. Viscosidad en función de la tasa de corte para las formulaciones EA500, EA1000 y EA2000 a temperaturas de 40 y 60 °C.

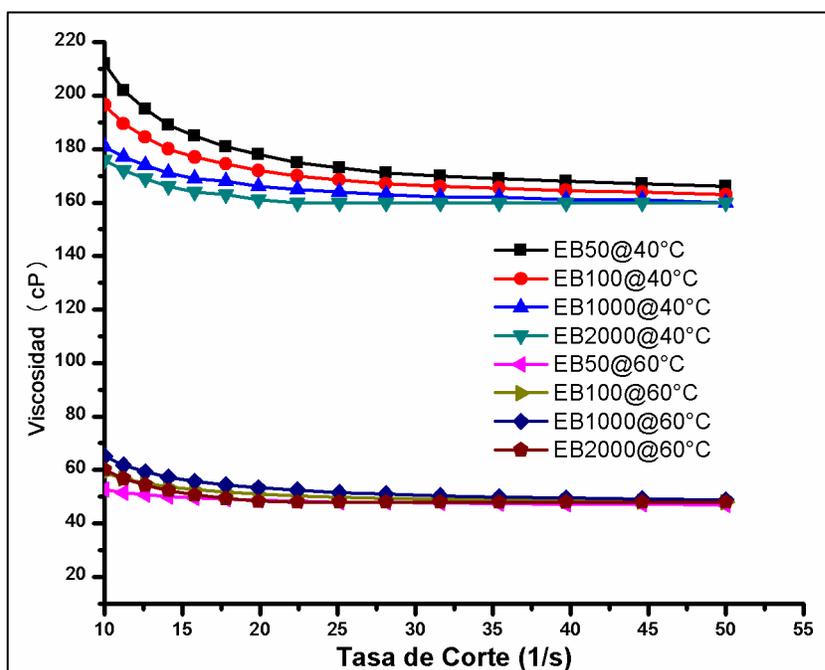


Figura 4.10. Viscosidad en función de la tasa de corte para las formulaciones EB50, EB100, EB1000 y EB2000 a temperaturas de 40 y 60 °C.

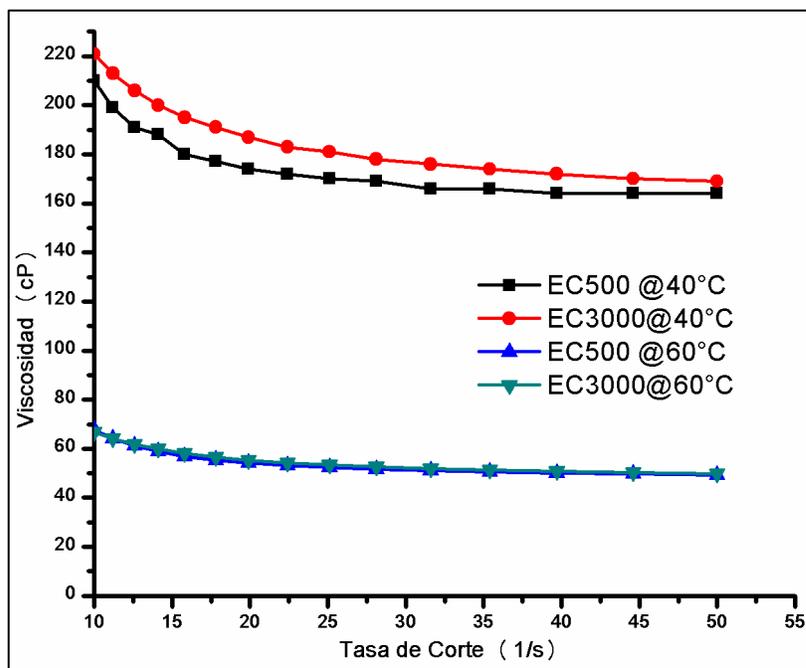


Figura 4.11. Viscosidad en función de la tasa de corte para las formulaciones EC500 y EC3000 a temperaturas de 40 y 60 °C.

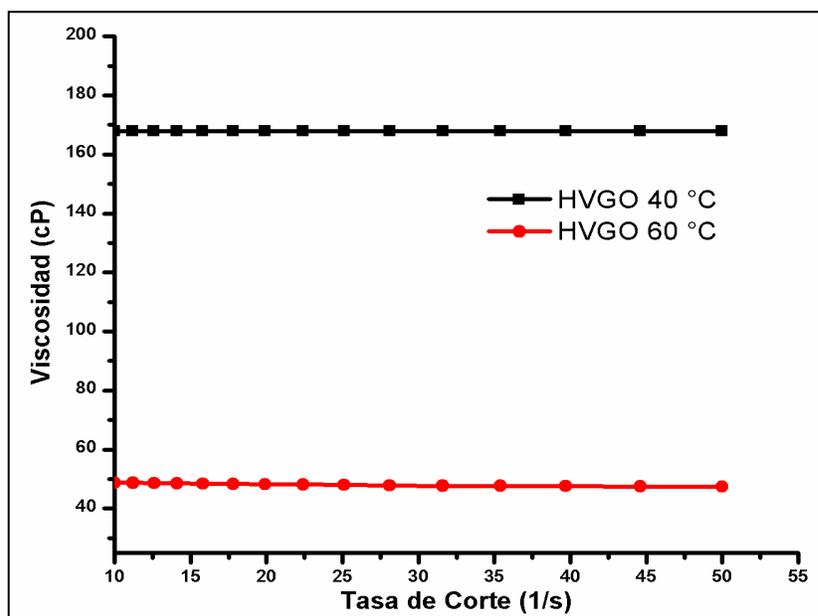


Figura 4.12. Viscosidad en función de la tasa de corte de la fase externa de las emulsiones evaluadas (HVGO) a temperaturas de 40 y 60 °C.



**4.5. Cálculo de la relación costo-beneficio del empleo de las emulsiones propuestas para seleccionar la formulación más adecuada.**

Los volúmenes considerados de los crudos involucrados en el módulo de mejoramiento fueron los siguientes:

- Crudo extrapesado: 50000 BPSD
- Crudo producto Aquaconversion®: 49843 BPSD

Los costos de operación, también llamados costos de producción, consisten en costos variables y costos fijos. Los costos variables consisten en gastos operativos por materia prima, químicos, servicios industriales y demás consumibles. Los costos fijos incluyen: mano de obra, costos de mantenimiento y seguros.

Tabla 4.10. Costos unitarios de materia prima y químicos empleados en la tecnología AQUACONVERSIÓN®

Materia Prima	Precio Unitario
Aditivo HP	1497 \$/ Ton
Aditivo AA	650 \$/ Ton
Aditivo AN	11370 \$/ Ton
Aditivo RE	13529 \$/ m <sup>3</sup>
Inhibidor de corrosión	10398 \$/ m <sup>3</sup>
Neutralizante	6597 \$/ m <sup>3</sup>
MDEA	2770 \$/ Ton
Carbón activado	1105 \$/ m <sup>3</sup>
Soda Caústica	518 \$/ Ton

Tabla 4.11. Costos de servicios empleados en la tecnología AQUACONVERSIÓN®

	Precio Unitario
Agua	0,014 USD/gal
Gas natural	0,82 USD/MMBTU
Nitrógeno	0,0049 USD/SCF
Electricidad	0,05 USD/KWH



#### IV.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A continuación se presentan las estructuras de costos operacionales para las dos emulsiones propuestas que cumplen con los requerimientos de estabilidad EA2000 y EB3000 y para la emulsión empleada actualmente EC3000

Tabla 4.12. Estructura de costos operacionales de la tecnología AQUACONVERSIÓN® empleando la emulsión EA2000

	Consumo	Unidad	Precio Unitario	Unidad	Costo (MM US\$/año)
Tensoactivo A	0,87	Ton /d	2410	\$/ Ton	0,692
Aditivo HP	1,41	Ton /d	1497	\$/ Ton	0,697
Aditivo AA	1,21	Ton /d	650	\$/ Ton	0,260
Aditivo AN	2,84	Ton /d	11370	\$/ Ton	10,656
Aditivo RE	923,41	m <sup>3</sup> /año	13529	\$/ m <sup>3</sup>	12,493
Inhibidor de corrosión	1,92	m <sup>3</sup> /año	10398	\$/ m <sup>3</sup>	0,020
Neutralizante	1,21	m <sup>3</sup> /año	6597	\$/ m <sup>3</sup>	0,008
MDEA	19,3	Ton	2770	\$/ Ton	0,053
Carbón activado	1	m <sup>3</sup>	1105	\$/ m <sup>3</sup>	0,001
Soda Caústica	8	Ton	518	\$/ Ton	0,004
Agua	244,4	m <sup>3</sup> /h	0,014	USD/gal	7,159
Gas natural	11901	Kg/h	0,82	USD/MMBT U	3,460
Nitrógeno	1825	N m <sup>3</sup>	0,0049	USD/SCF	0,000
Electricidad	10386	KW/H	0,05	USD/KWH	3,113
Seguro					17,510
Labor + mantenimiento					17,970
				Costo total	76,095



#### IV.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Tabla 4.13. Estructura de costos operacionales de la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> empleando la emulsión EB2000

	Consumo	Unidad	Precio Unitario	Unidad	Costo (MM US\$/año)
Tensoactivo B	0,87	Ton/d	15250	\$/ Ton	4,378
Aditivo HP	1,41	Ton/d	1497	\$/ Ton	0,697
Aditivo AA	1,21	Ton/d	650	\$/ Ton	0,260
Aditivo AN	2,84	Ton/d	11370	\$/ Ton	10,656
Aditivo RE	923,41	m <sup>3</sup> /año	13529	\$/ m <sup>3</sup>	12,490
Inhibidor de corrosión	1,92	m <sup>3</sup> /año	10398	\$/ m <sup>3</sup>	0,020
Neutralizante	1,21	m <sup>3</sup> /año	6597	\$/ m <sup>3</sup>	0,010
MDEA	19,3	Ton	2770	\$/ Ton	0,050
Carbón activado	1	m <sup>3</sup>	1105	\$/ m <sup>3</sup>	0,001
Soda Caústica	8	Ton	518	\$/ Ton	1,370
Agua	244,4	m <sup>3</sup> /h	0,014	USD/gal	7,180
Gas natural	11901	Kg/h	0,82	USD/MMBT U	3,460
Nitrógeno	1825	N m <sup>3</sup>	0,0049	USD/SCF	0,003
Electricidad	10386	KW/H	0,05	USD/KWH	4,110
Seguro					18,510
Labor + mantenimiento					18,970
				Costo total	82,164



#### IV.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Tabla 4.14. Estructura de costos operacionales de la tecnología AQUACONVERSIÓN® empleando la emulsión EC3000

	Consumo	Unidad	Precio Unitario	Unidad	Costo (MM US\$/año)
Tensoactivo C	1,31	Ton /d	12177	\$/ Ton	5,264
Aditivo HP	1,41	Ton /d	1497	\$/ Ton	0,697
Aditivo AA	1,21	Ton /d	650	\$/ Ton	0,260
Aditivo AN	2,84	Ton /d	11370	\$/ Ton	10,656
Aditivo RE	923,41	m <sup>3</sup> /año	13529	\$/ m <sup>3</sup>	12,490
Inhibidor de corrosión	1,92	m <sup>3</sup> /año	10398	\$/ m <sup>3</sup>	0,020
Neutralizante	1,21	m <sup>3</sup> /año	6597	\$/ m <sup>3</sup>	0,010
MDEA	19,3	Ton	2770	\$/ Ton	0,050
Carbón activado	1	m <sup>3</sup>	1105	\$/ m <sup>3</sup>	0,001
Soda Caústica	8	Ton	518	\$/ Ton	1,370
Agua	244,4	m <sup>3</sup> /h	0,014	USD/gal	7,180
Gas natural	11901	Kg/h	0,82	USD/MMBTU	3,460
Nitrógeno	1825	N m <sup>3</sup>	0,0049	USD/SCF	0,003
Electricidad	10386	KW/H	0,05	USD/KWH	4,110
Seguro					18,510
Labor + mantenimiento					18,970
				Costo total	83,050



Tabla 4.15. Costo-Beneficio de las emulsiones propuestas

<b>Formulación</b>	<b>Costo MM US\$/año</b>	<b>Beneficio MM US\$/año</b>	<b>Relación Costo- Beneficio %</b>
EA2000	76,095	65,4	86
EB2000	82,164	59,3	72
EC3000	83,050	58,5	70

Como se muestra en la Tabla 4.12, Tabla 4.13, Tabla 4.14 y Tabla 4.15 los costos por el uso de los tensoactivos A, B y C en la tecnología considerando la concentración a emplearse de cada aditivo en la emulsión son de 0,692, 4,378 y 5,264 MMUS\$/año. El empleo del tensoactivo B resulta un 17% menos costoso que el aditivo C mientras que el empleo del tensoactivo A resulta en un 87% menos costoso que el aditivo C. En este sentido el empleo del tensoactivo A representa un ahorro de 4,572 MM US\$/año. Las emulsiones EA2000 y EB2000 generan un beneficio de 65,4 y 59,3 MM US\$/año lo que representa un incremento del beneficio de 12 y 1,2 % respecto a la formulación empleada actualmente. En este sentido la formulación EA2000 posee una relación Costo-Beneficio del 86%, mayor que las formulaciones EB2000 y EC3000 por lo tanto es la más adecuada en términos económicos.

El tensoactivo A es manufacturado por la empresa Oxiteno, posee oficinas comerciales en Sao Paulo, Bogotá, Buenos Aires, Caracas, Ciudad de México, Chicago, Bruselas, Shanghai y Montevideo y unidades industriales en cinco países: Brasil, Estados Unidos, México, Uruguay y Venezuela. Posee además una capacidad productiva de 12 millones de toneladas anuales. El tensoactivo B es producido por la empresa PPS, posee oficinas comerciales y plantas de industrialización en Venezuela y Colombia con una capacidad de producción de 66000 toneladas anuales. El tensoactivo C es producido por Polyacid, C.A. con plantas productivas en Venezuela. El aditivo tensoactivo A no solo es más económico que el aditivo B y C (empleado actualmente) sino que se produce por una trasnacional que cuenta con plantas industriales en Venezuela y países aliados económicamente facilitando la adquisición y su eventual importación (en caso de problemas de la planta en Venezuela) aunado a esto la capacidad de producción del aditivo A es 18.801% mayor respecto al aditivo B por lo que el empleo del tensoactivo A representa un respaldo para satisfacer las cantidades que puedan requerirse de este aditivo en la industria.



## CONCLUSIONES

- ✓ Los aditivos tensoactivos potencialmente útiles seleccionados son el A y B con un puntaje de 410 y 380 respectivamente.
- ✓ El tensoactivo A alcanza el mínimo de tensión interfacial a una concentración de 890 y 1100 ppm a 40 y 60 °C respectivamente.
- ✓ El tensoactivo B alcanza el mínimo de tensión interfacial a una concentración de 76 y 49 ppm a 40 y 60 °C respectivamente.
- ✓ El tensoactivo C alcanza el mínimo de tensión interfacial a una concentración de 950 y 920 ppm a 40 y 60 °C respectivamente.
- ✓ Todas las emulsiones formuladas fueron del tipo W/O de acuerdo la prueba de dispersión.
- ✓ De las emulsiones preparadas con el tensoactivo A la formulación recomendada es la EA2000 que contiene 2000 ppm de tensoactivo A, dado que tarda más tiempo en comenzar a separarse y reporta el menor tamaño de diámetro de gotas en función del tiempo que el resto de concentraciones del tensoactivo.
- ✓ De las emulsiones preparadas con el tensoactivo B la formulación recomendada es la EB3000 que contiene 3000 ppm del tensoactivo B, dado que tarda más tiempo en comenzar a separarse y reporta el menor tamaño de diámetro de gotas en función del tiempo que el resto de concentraciones del tensoactivo.
- ✓ La emulsión catalítica de la tecnología AQUACONVERSIÓN<sup>®</sup> al emplear el aditivo tensoactivo C como agente emulsionante a una concentración de 3000 ppm comienza a desestabilizarse en un tiempo de 4 horas a 40 °C y a los 30 minutos a 60 °C.



- ✓ Existe una correspondencia entre los resultados obtenidos de distribución de tamaño de diámetro de gotas y los de volumen de separación de fases. Evidenciándose que las emulsiones con mayor aumento del D50 en función del tiempo, se desestabilizan y separan de fase en un tiempo más corto.
- ✓ Las formulaciones EA2000 y EB2000 pueden emplearse como alternativa a la EC3000 sin variar significativamente las propiedades de transporte de la emulsión.
- ✓ Las formulaciones EA2000, EB2000 y EC3000 presentan una relación costo beneficio de 86%, 72% y 70% respectivamente.
- ✓ La formulación recomendada es la EA2000 pues satisface todos los requerimientos técnicos y es más económica que las formulaciones EB2000 y EC3000.



## RECOMENDACIONES

- ✓ Proponer más tensoactivos como aditivos potencialmente útiles cuya fabricación sea estrictamente nacional.
- ✓ Instalar el accesorio automático de inyección de fase interna al tensiómetro de gota giratoria para facilitar la introducción de la gota en el sistema.
- ✓ Realizar barridos de formulación a concentraciones entre 1000 y 2000 ppm del tensoactivo A.
- ✓ Realizar la toma de micrografías para el estudio de distribución de diámetro de gotas a través de una capilar en lugar de hacerlas sobre un portaobjetos.
- ✓ Construir un equipo formado por tres probetas enchaquetadas con vidrio para facilitar la lectura de volumen interno coalescido.
- ✓ Estudiar la influencia de polímeros y co-surfactantes en conjunto con los tensoactivos sobre la estabilidad de la emulsión.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel, R. (2012). Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions. Crude Oil. En R. Abdel. *Emulsions Composition Stability and Characterization* (pp. 183-204). Egipto: Intech.
- Aguirre, N. (2013). Estudio de las interacciones polímeros-surfactante, para la recuperación de crudo extrapesado en yacimiento de la faja petrolífera del Orinoco. Tesis de Pregrado. Universidad Central de Venezuela.
- Alejandro, F. (2006). Preparación, Caracterización y Estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. Tesis de Doctorado. Universidad de Granada. Granada: España.
- Alvarado, J., y Obagi, J. (2008). Fundamentos de inferencia estadística. Bogotá: Pontificia Universidad Javeriana
- Amine, C., Dreher, J., Helgason, T., y Tadros, T. (2014). Investigation of emulsifying properties and emulsion stability of plant and milk proteins using interfacial tension and interfacial elasticity. Science. Elsevier
- Anton Paar. (2012). Instruction Manual DMA 4500. Austria.
- Anton, R. (2005). Tensión Interfacial. Cuaderno FIRP, Nro. 203A, Laboratorio FIRP. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- Arias, F. (2006). El proyecto de investigación Introducción a la metodología científica. Caracas: Episteme.
- Balestrini, M. (2002). Cómo se elabora el Proyecto de Investigación. Caracas: Panapo.
- Brochette, P., (2000). Émulsification : Elaboration et étude des emulsion. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés. Vol. 2, pp. 150.1-150.22.
- Brown, M. (1998). Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice. Amsterdam: Elsevier Science
- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., y Burdge, J. (2004). Química La Ciencia Central. México: Prentice Hall.



- Cárdenas A., Rossi, S., Pazos, D., y Rivas, H. (1996). Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte II. Flocculación de emulsiones estabilizadas con surfactantes no-iónicos. *Visión Tecnológica*. Vol. 4, 27-36.
- Cárdenas A., Rossi, S., Pazos, D., y Rivas, H. (1997). Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte III. Coalescencia. *Visión Tecnológica*. Vol. 4, 105-118.
- Cole-Parmer. (2008). Manual de uso del Propulsor digital de bomba MASTERFLEX®. Canada: Thermo Fisher Scientific Inc.
- Contreras, R., Quintero, F., Rosales, S., y Gonzáles, J. (2014). Desarrollo de un programa computacional en código abierto para determinar la distribución de diámetros de partículas en sistemas dispersos por medio del procesamiento de imágenes. Informe técnico PDVSA-Intevep. Miranda, Venezuela.
- Dataphysics. (2016). Operating manual Dataphysics SVT 20N. Spinning Drop Tensiometer. Alemania: office Dr. Wolfram Waibler.
- Delgado, J., Gutiérrez, C., Salazar, F., Guevara, M., Mercado, R., y Pereira, J.(2013). Aplicación de conceptos clásicos en la práctica ingenieril. La ley de Stokes como herramienta conceptual en el análisis de procesos de deshidratación del petróleo. *Ingeniería Química*. Vol. 24, 57-62
- Forgiarini, A., Marquez, L., y Salager, J. (2006). Nanoemulsiones. Cuaderno FIRP, Nro. S237-A, Laboratorio FIRP,. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. Páginas.
- Haines, P., (1995). Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. Blackie Academic & Professional.
- Herrilco, E. (2009). Manual del microscopio Zeiss Axioskop. Universidad del país Vasco.
- Hiemenz, P., y Rajagopalan, R. (1997). Principles Of Colloid and Surface Chemistry. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Houel, A. (2006). USER MANUAL INSTRUCTIONS PHYSICA MCR501 ANTON PAAR. Austria
- Hurtado, J. (2010) Metodología de la Investigación. Guía para la comprensión Holística de la ciencia. Caracas: Quiron Ediciones.



- Ingeniería Económica PDVSA-INTEVEP. (2012). INGENIERÍA CONCEPTUAL DEL MODULO AQUACONVERSION® 50 MBD PARA LA FPO. Miranda-Venezuela.
- Instituto Americano Del Petróleo (2001). Procedimiento Estándar para las Pruebas de Fluidos de Perforación. Dallas.
- Israelachvili, J. (2011). Intermolecular and Surface Forces. Waltham: Elsevier
- Kilpatrick, P., y Spiecker, M. (2001). “Asphaltene Emulsions” Encyclopedic Handbook of Emulsions Technology, 30, pp. 707 – 730
- López, E. (2004). Influencia de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones. Tesis de Maestría. Universidad de los Andes- Mérida-Venezuela.
- Manual termo balanza (2005).
- Marfisi, S. (2005). Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. Tesis de Doctorado. Universidad de los Andes.
- Marón, S., y Prutton, C. (1990). Fundamentos de Fisicoquímica. México D.F.: Noriega-Limusa
- Márquez, R. (2006). Obtención de emulsiones parenterales mediante el método de transición de fases. Tesis de Pregrado en Ingeniería en Sistema. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela.
- Mora, H. (2002). Introducción a SCILAB. Bogotá: Universidad Nacional De Colombia
- Moradi, M., Alvarado, V., y Huzurbazar, S. (2011). Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. *Energy Fuels*. 25, 260–268.
- Mott, R. (2004) Mecánica de fluidos aplicada. Mexico: Prentice Hall Hispanoamericana S.A.
- OPEC. (2013). Annual Statistical Bulletin.
- Pereira, P., Machín, I., Salerno, G., Cotte, G., Higuerey, I., Andriollo, A., Córdova, J., Zacarias, L., Marzin, R., y Rivas, G. (1999). La investigación y desarrollo en mejoramiento de crudos extrapesados en pdvsa-intevep: Aquaconversion®. *Acta Científica Venezolana*. 50, 48-53.
- Princen, H. (1995). Some Aspects of Spinning Drop Tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 169, 241-243.



- Quintero, F., González, J., Arellano, J., Rosales, S., y Mas, M., (2010). Adsorption of surfactants with different degrees of ethoxylation on hematite weighting material and its effect on the tribological properties of water-based drilling fluids. Informe Técnico. PDVSA-INTEVEP.
- Rivas, H., Brito, L., Morales, A., Cárdenas, A., y Gutiérrez, X. (1996). Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte I. Floculación de emulsiones estabilizadas con surfactantes iónicos. *Visión Tecnológica*. Vol. 3, 5-12.
- Rivas, H., y Gutiérrez, X. (1999), Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas de sus Aplicaciones en la Industria Petrolera. *Acta Científica Venezolana*. Vol. 50, 54-65.
- Rosales, S., Vermáez, O., López, E., Tomassi, A., Carrasquero, M., Mas, M., Escalona E., Marcana L., y Torres A. (2010). Método para determinar la estabilidad de emulsiones a partir de medidas de reometría dinámica. Comunicación presentada al Seminario de Fluidos de Perforación, Cementación y Completación de Pozos. PDVSA-INTEVEP.
- Rosen, M. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New Jersey: Wiley Interscience.
- Ruiz, M. (2004). *Manual de estadística*. Sevilla: eumed.
- Salager, J. (1991). Métodos de análisis granulométrico. Cuaderno FIRP, Nro. S552-A, Laboratorio FIRP. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- Salager, J. (1993). Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno FIRP, Nro. 201A, Laboratorio FIRP,. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. Páginas.
- Salager, J. (2005). Principio del tensiómetro de Gota Giratoria. FIRP, Nro. S705-A, Laboratorio FIRP, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. Páginas.
- Seifert, A., Möbius, D., y Miller, R. (1998). *Spinning drop tensiometry. Studies in Interface Science*. Elsevier
- Ushikubo, F. Cunha, R. (2012) *Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions*. Universidad de Campinas. Brazil.
- Wade, L., (2004). *Química Orgánica*. Madrid: Prentice Hall.



## APÉNDICE A

Procedimientos para la operación de los distintos equipos empleados durante el desarrollo experimental de la investigación

### **1. Procedimiento para medir la densidad con el densímetro digital DMA-4500**

1. Conectar el densímetro a la fuente de energía eléctrica.
2. Colocar el botón de encendido en posición “On”.
3. Esperar que cargue la interfaz de usuario.
4. Ajustar la temperatura de medición:
  - 4.1. Presionar el botón “menú”.
  - 4.2. Seleccionar el ítem “Temperatura”.
  - 4.3. Fijar la unidad en grados Celsius “°C”.
  - 4.4. Establecer la temperatura de medición empleando los botones “Left” y “right”.
  - 4.5. Presionar el ítem “Esc”.
  - 4.6. Seleccionar “Yes”.
  - 4.7. Presionar “Esc” dos veces para llegar a la pantalla de medición.
5. Limpiar el sistema de medición.
  - 5.1. Agregar acetona con ayuda de una piseta a través de la manguera ubicada en la parte lateral derecha del equipo hasta observar que la acetona salga por la manguera posterior al recipiente de desechos.
  - 5.2. Apretar ligeramente la manguera y retirar la punta de la piseta.
  - 5.3. Mantener la manguera elevada hasta que salga toda la acetona hacia el recipiente de desechos.
  - 5.4. Agregar agua destilada con ayuda de una piseta a través de la manguera ubicada en la parte lateral derecha del equipo hasta observar que el agua salga por la manguera posterior al recipiente de desechos.
  - 5.5. Apretar ligeramente la manguera y retirar la punta de la piseta.
  - 5.6. Mantener la manguera elevada hasta que salga toda el agua destilada hacia el recipiente de desechos.
6. Secar el sistema de medición.
  - 6.1. Presionar el botón “pump” ubicado en el panel frontal para encender la bomba.



- 6.2. Colocar la punta de la manguera de recepción de muestra en la boquilla de la bomba ubicada en la parte lateral derecha del equipo.
- 6.3. Esperar que se seque los restos de fluidos contenidos en las mangueras y en el capilar.
- 6.4. Desconectar la manguera de recepción de muestra de la boquilla de la bomba.
- 6.5. Presionar el botón “pump” para apagar la bomba.
7. Introducir la muestra.
  - 7.1. Extraer con una jeringa la muestra.
  - 7.2. Colocar la punta de la jeringa en la manguera de recepción de muestra.
  - 7.3. Introducir la muestra hasta que la misma llene todo el capilar tomando cuidado de que no queden burbujas de aire.
  - 7.4. Dejar la jeringa conectada a la manguera.
8. Presionar el ítem “Star” para medir.
9. Anotar el resultado reportado en la pantalla.
10. Expulsar la muestra:
  - 10.1. Apretar ligeramente la manguera y retirar la jeringa.
  - 10.2. Mantener la manguera elevada hasta que salga toda la muestra hacia el recipiente de desechos.
11. Limpiar y secar el sistema de medición de acuerdo a los pasos 5 y 6.
12. Apagar el equipo colocando el botón de encendido en posición “Off”.
13. Desconectar el cable de la fuente de energía eléctrica.

## **2. Procedimiento para medir la tensión interfacial con el equipo SVT20**

1. Encender y preparar el equipo.
  - 1.1. Presionar el botón de encendido del sistema de refrigeración.
  - 1.2. Presionar el botón de encendido de la fuente de energía.
  - 1.3. Apretar el botón de encendido ubicado en la parte trasera de la consola de medición.
  - 1.4. Pulsar el botón de encendido del baño térmico.
  - 1.5. Encender la computadora, presionando los botones de encendido del CPU, y el monitor.
  - 1.6. Esperar que cargue el sistema operativo.
  - 1.7. Ejecutar el programa.



2. Lavar el capilar:
  - 2.1. Sostener la boquilla del capilar con los dedos pulgar e índice y asegurar el fondo del capilar en el interior de la mano.
  - 2.2. Llenar con solvente MONA el interior del capilar.
  - 2.3. Agitar suavemente el capilar para expulsar el solvente.
  - 2.4. Quitar los residuos del solvente con agua corriente.
  - 2.5. Llenar el interior del capilar con solución jabonosa.
  - 2.6. Agitar suavemente el capilar para expulsar la solución jabonosa.
  - 2.7. Quitar los residuos de solución jabonosa con agua corriente.
  - 2.8. Agitar suavemente el capilar para expulsar el agua corriente.
  - 2.9. Llenar el interior del capilar con acetona.
  - 2.10. Agitar suavemente el capilar para expulsarla acetona.
  - 2.11. Quitar los residuos de acetona con agua corriente.
  - 2.12. Agitar suavemente el capilar para expulsar el agua corriente.
  - 2.13. Llenar el interior del capilar con agua destilada.
  - 2.14. Agitar suavemente el capilar para expulsar el agua destilada.
  - 2.15. Llenar el interior del capilar con agua tridestilada.
  - 2.16. Agitar suavemente el capilar para expulsar el agua tridestilada.
  - 2.17. Poner a secar el capilar en un vaso de precipitado mayor o igual a 100 mL.
3. Calibración del equipo.
  - 3.1. Llenar el capilar limpio y seco con la fase externa.
  - 3.2. Introducir el sistema de referencia en el capilar y ajustar el set-up.
  - 3.3. Colocar la palanca móvil en posición “Open”.
  - 3.4. Sostener el fondo del capilar con los dedos pulgar e índice.
  - 3.5. Introducir el fondo del capilar en el orificio lateral derecho de la cámara de medición.
  - 3.6. Desplazar el capilar cuidadosamente y girarlo parcialmente en caso de atasco. Evitar mover el capilar hacia los laterales.
  - 3.7. Ajustar el fondo del capilar en el orificio interno de la cámara de medición.
  - 3.8. Verificar que la aguja de referencia se encuentra centrada. De no ser así girar el capilar hasta centrarla.
  - 3.9. Colocar la palanca móvil en posición “Close”.



- 3.10. Marcar el ítem “Calibration”.
  - 3.11. Desplazar la cámara a la derecha hasta el máximo valor permitido en el panel táctil.
  - 3.12. Fijar la luminosidad a una magnitud de 30 en la pantalla táctil del equipo.
  - 3.13. Ajustar el zoom girando el tornillo que se encuentra debajo del sistema de ajuste del foco. Asegurarse de fijar un zoom que permita captar todo el tamaño de las gotas a estudiar.
  - 3.14. Ajustar el foco del equipo girando el tornillo que se encuentra debajo de la cámara. Establecer un valor de enfoque que permita obtener bordes bien definidos.
  - 3.15. Colocar la densidad de la solución acuosa (con metales) en el ítem “ $\rho$  fase 1”.
  - 3.16. Colocar en índice de refracción de la solución acuosa (con metales) en el ítem correspondiente.
  - 3.17. Marcar el ítem “axe y” como referencia.
  - 3.18. Ubicar el rectángulo verde sobre la imagen de la aguja.
  - 3.19. Ajustar los extremos superior e inferior del recuadro a los bordes de la aguja. Para mayor precisión ajustar combinando las teclas “ctrl” + “dirección arriba” ó “dirección abajo”.
  - 3.20. Leer en la pantalla el número de pixeles del eje “y”.
  - 3.21. Dividir el valor de pixeles leído entre el diámetro de la aguja previamente medido (0,70 mm).
  - 3.22. Introducir el factor obtenido en paso anterior (pixel/mm) en el ítem correspondiente.
4. Introducción de la fase externa (solución acuosa).
    - 4.1. Sostener la boquilla del capilar limpio y seco (de acuerdo al paso 2) con los dedos pulgar e índice y asegurar el fondo del capilar en el interior de la mano.
    - 4.2. Llenar el capilar con la solución acuosa del sistema a medir.
    - 4.3. Dar golpes suaves a la base de capilar manteniendo una ligera inclinación para que ascienda cualquier burbuja de aire.
    - 4.4. En caso de liberarse burbujas de aire adicionar la cantidad necesaria de fase externa para llenar el capilar.



- 4.5. Llenar el interior del set-up con solución acuosa apretando ligeramente la válvula de retención para evitar que drene el fluido.
  - 4.6. Colocar el set-up en la boquilla del capilar y enroscarlo dejándolo parcialmente abierto.
  - 4.7. Introducir el fondo del capilar en el orificio lateral derecho de la cámara de medición.
  - 4.8. Desplazar el capilar cuidadosamente y girarlo parcialmente en caso de atasco. Evitar mover el capilar hacia los laterales.
  - 4.9. Ajustar el fondo del capilar en el orificio interno de la cámara de medición.
  - 4.10. Colocar la palanca móvil en posición “Close”.
  - 4.11. Ajustar la inclinación de la base a un valor de “-11”.
  - 4.12. Asignar el valor de rpm a 50 y hacer clic en “Run”.
  - 4.13. Aumentar el valor de los rpm a 500 y luego continuar ascendiendo de 500 en 500 hasta un valor de 3000 rpm.
  - 4.14. Mantener esta velocidad de giro y posición por 3 minutos de manera que cualquier burbuja de aire ascienda y se libere a través del set-up.
  - 4.15. Disminuir el ángulo de inclinación a cero.
  - 4.16. Disminuir los rpm de 500 en 500 hasta llegar a “0”.
  - 4.17. Colocar la palanca móvil en posición “Open” sacar de forma cuidadosa al capilar y girarlo parcialmente en caso de atasco. Evitar mover el capilar hacia los laterales.
  - 4.18. Desenroscar el set-up del capilar.
  - 4.19. Adicionar la solución acuosa necesaria para llenar el capilar.
  - 4.20. Llenar el interior del set-up con solución acuosa apretando ligeramente la válvula de retención para evitar que drene el fluido.
  - 4.21. Colocar el set-up en la boquilla del capilar y enroscarlo dejándolo completamente cerrado.
5. Introducción de la fase interna.
    - 5.1. Introducir la aguja de una jeringa con solución de Amigre 3-Diesel/Crudo a través del orificio del set-up.
    - 5.2. liberar la cantidad de fluido de fase interna necesaria para formar una gota.
  6. Ajuste del capilar en el equipo.
    - 6.1. Introducir el fondo del capilar en el orificio lateral derecho de la cámara de medición.



- 6.2. Desplazar el capilar cuidadosamente y girarlo parcialmente en caso de atasco. Evitar mover el capilar hacia los laterales.
- 6.3. Ajustar el fondo del capilar en el orificio interno de la cámara de medición.
- 6.4. Colocar la palanca móvil en posición “Close”.
7. Ajuste de la gota.
  - 7.1. Ajustar la inclinación de la base a un valor de “-11”.
  - 7.2. Asignar el valor de rpm a 50 y hacer clic en “Run”.
  - 7.3. Aumentar el valor de los rpm a 500 y luego continuar ascendiendo de 500 en 500 hasta un valor adecuado para realizar la medición. Conforme se aumenta los rpm debe ajustarse el ángulo de manera que la gota se ubique en la región visible de la cámara.
  - 7.4. Ubicar la cámara en una posición que permita apreciar la gota.
8. Ajuste del tipo y frecuencia de medición.
  - 8.1. Seleccionar de acuerdo a la forma y dimensión de la gota el tipo de medida. Haciendo clic en la opción respectiva (full, left, right o cylinder ).
  - 8.2. Seleccionar el modo de medición.(manual fit, profilefit o fastfit).
  - 8.3. Seleccionar la frecuencia de medición deseada.
  - 8.4. Colocar la densidad de la fase interna en el ítem “ $\rho$  fase 2”.
  - 8.5. Hacer clic en el botón “apply”.
9. Realizar la medición de tensión interfacial.
  - 9.1. Ajustar el cuadro alrededor de la gota de acuerdo al tipo de medición a realizar.
  - 9.2. Hacer clic en el ícono de medición.
  - 9.3. Hacer clic en el ícono de reconocimiento de contorno.
  - 9.4. Almacenar los valores reportados.
11. Apagar el equipo.
  - 11.1. Apagar el computador mediante la ruta inicio>apagar>aceptar.
  - 11.2. Esperar que se apague el computador.
  - 11.3. Presionar el botón de apagado del monitor.
  - 11.4. Apretar el botón de apagado ubicado en la parte trasera de la consola de medición.
  - 11.5. Presionar el botón de apagado de la fuente de energía.
  - 11.6. Presionar el botón de apagado del sistema de refrigeración del motor.



### 3. Procedimiento para tomar micrografía con el microscopio ZEISS

1. Encender el microscopio presionando el botón de encendido.
2. Encender la lámpara del microscopio presionando los botones laterales al botón de encendido.
3. Regular la luminosidad de la lámpara a través del dial.
4. Colocar el porta objetos con la muestra en la placa de observación y fijarlo con las pinzas de seguridad.
5. Centrar la muestra mediante el tornillo ubicado en el extremo lateral derecho de la placa.
6. Seleccionar el lente de acuerdo a la resolución deseada.
7. Ajustar con el tornillo macrométrico la distancia entre el lente y la muestra hasta que se perciba una imagen adecuada.
8. Terminar de enfocar la imagen empleando el tornillo micrométrico.
9. Escoger el filtro que permita el mayor contraste de la imagen.
10. Ajustar el zoom a través del tornillo ubicado en la zona lateral superior del microscopio.
11. Encender la computadora, presionando los botones de encendido del CPU, y el monitor.
12. Esperar que cargue el sistema operativo.
13. Halar la palanca ubicada en la zona superior del microscopio para permitir la observación de la imagen de forma electrónica.
14. Abrir el programa de captura de imagen.
15. Capturar y guardar la imagen de la emulsión.

### 4. Procedimiento para medir la viscosidad en función de la tasa de corte con el viscosímetro Anton Paar.

1. Encendido del equipo.
  - 1.1. Encender el compresor presionando el botón verde y esperar un minuto.
  - 1.2. Tapar los orificios de salida del aire de purga y esperar que se establezca la presión a 5 Bar.
  - 1.3. Encender el baño de refrigeración presionando el botón “On”.
  - 1.4. Encender el reómetro presionando el botón ubicado en el extremo lateral izquierdo y esperar que la pantalla indique “STATUS OK”.
2. Ajustar el motor del equipo.



- 2.1. Introducir la geometría en la parte superior del reómetro.
- 2.2. Seleccionar la opción *Motor Adjustment* de la pestaña Service.
- 2.3. Hacer click en el botón Star y esperar que concluya el ajuste de motor.
3. Ajustar momento de inercia.
  - 3.1. Seleccionar la opción *Meas Sistem* de la pestaña Service.
  - 3.2. Hacer click en el botón Star y esperar que concluya el ajuste de momento de inercia.
4. Configurar la plantilla de medición.
  - 4.1. Fijar la temperatura de estudio (40 °C y 60 °C).
  - 4.2. Establecer el rango de tasa de corte.
5. Realizar la medición de acuerdo el siguiente protocolo.
  - 5.1. Seleccionar en el panel de control el símbolo de flecha hacia arriba y esperar que la geometría suba por completo.
  - 5.2. Adicionar la muestra de la emulsión en el colector del equipo hasta llegar a la línea negra.
  - 5.3. Seleccionar en el panel de control el símbolo de flecha hacia abajo y esperar que la geometría baje por completo y se sumerja en la emulsión.
  - 5.4. Verificar que la pantalla del equipo refleja la temperatura de medición deseada.
  - 5.5. Verificar que el baño está recirculando el fluido de refrigeración.
  - 5.6. Cubrir la zona de medición con el protector para evitar alteraciones en la medida.
  - 5.7. Presionar el botón Star y esperar que el equipo realice la medición.
  - 5.8. Seleccionar en el panel de control el símbolo de flecha hacia arriba y esperar que la geometría suba por completo.
  - 5.9. Retirar la geometría y limpiarla con papel especial.
  - 5.10. Sacar el colector de muestra del equipo, y desechar la emulsión en el lugar destinado para tal fin.
  - 5.11. Limpiar el colector de muestra con papel especial e introducirlo nuevamente en el equipo.
6. Apagar el equipo:
  - 6.1. Presionar el botón ubicado en la parte lateral izquierda del reómetro.
  - 6.2. Apagar el baño de refrigeración presionando el botón “Off”.
  - 6.3. Apagar el compresor presionando el botón verde.



## APÉNDICE B

A continuación se muestra los lineamientos generales para el desarrollo del programa INTEPXEL empleado en la determinación de distribución de diámetros de gotas de las emulsiones evaluadas.

### Entorno de programación

El código de este programa se escribió con Scilab5.4.1, software libre y de código abierto (distribuido bajo licencia CeCILL- compatible con GPL) desarrollado por Scilab Enterprises. Disponible en <http://www.scilab.org> haciendo uso del toolbox “ImageProcessingDesign” disponible en Atoms. Scilab esta destinado al cálculo numérico, proporciona un entorno de computación de gran alcance para aplicaciones de ingeniería y científicas. Scilab incluye cientos de funciones matemáticas. Tiene un lenguaje de programación de alto nivel que permita el acceso a estructuras de datos avanzados, y a funciones gráficas en 2-D y 3-D.

El programa se desarrolló en Scilab5.4.1, debido a que es un software libre y de código abierto, lo cual evita el pago de licencia.

El código fue dividido en seis módulos, cada uno con una función específica:

### Módulo de lectura de imagen y tratamiento primario

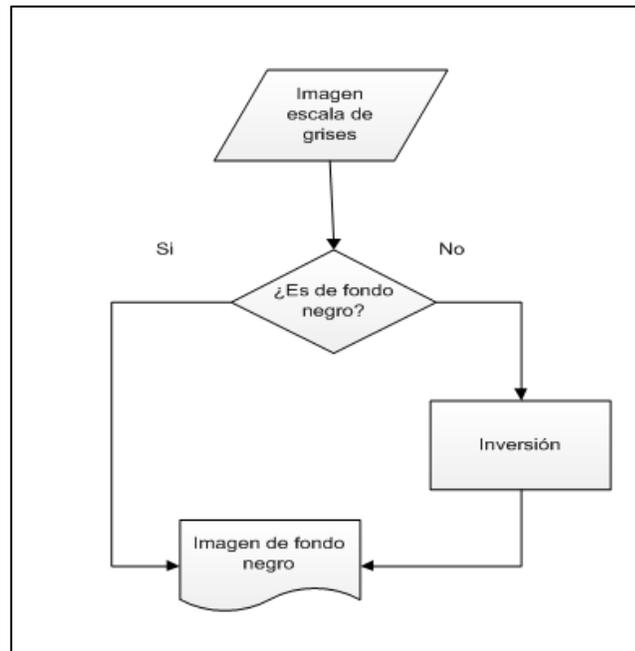
Se utilizó el comando “ReadImage” para abrir la imagen de la emulsión que el usuario desea analizar y mediante “RGB2Gray” se transforma la imagen original representada en tres dimensiones a una nueva matriz bidimensional a escalas de grises. Posteriormente se genera un histograma de colores (Figura) a través de “CreateHistogram”, este comando grafica el porcentaje de partículas en función del diámetro de las mismas.



**Figura B.1.** Diagrama de flujo del módulo de lectura y tratamiento primario

### **Módulo de inversión de imagen**

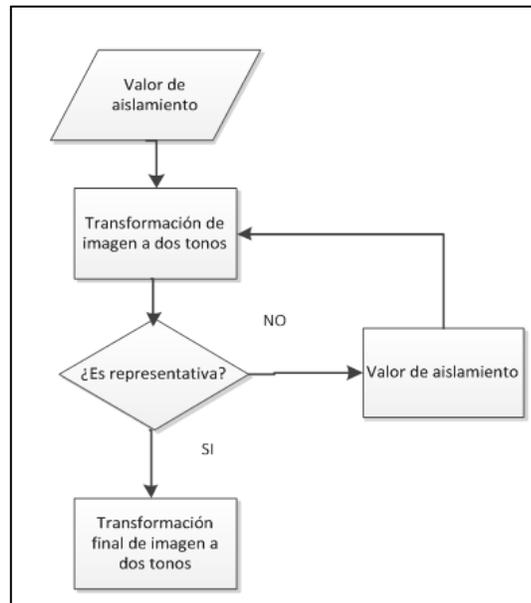
Fue empleada una secuencia que divide la imagen en dos tonos para facilitar la detección de las gotas. Dado que el programa está diseñado para reconocer las gotas como color blanco se estableció una estructura condicional de manera que si las gotas son negras puedan invertirse a blancas. De esta manera se puede determinar la distribución de gotas en emulsiones de fase externa agua o crudo Figura .



**Figura B.2.** Diagrama de flujo del módulo de inversión de imagen

### Módulo de Ajuste de imagen

Este módulo permite refinar la imagen hasta que sea representativa, es decir, posea bordes bien definidos y se separen claramente el color de las gotas y el color de la fase continua, para ello deberán introducirse valores de aislamiento hasta que la imagen reportada por el programa tenga las mismas características que la microfotografía Figura .



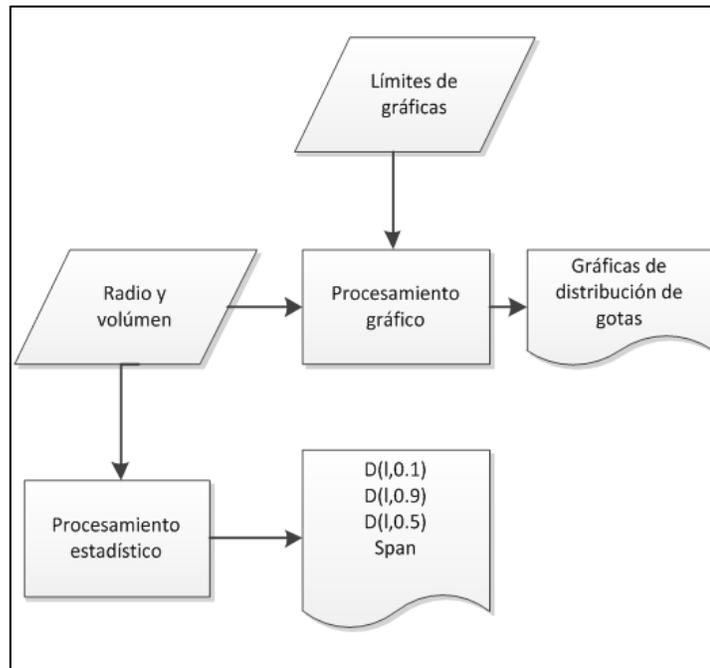
**Figura B.3.** Diagrama de flujo del módulo de ajuste de imagen

### Módulo de Cálculos

Se estableció la búsqueda de gotas como bloques de píxeles asociándolos mediante el comando “SearchBlobs”, este comando localiza grupos de píxeles, los identifica y diferencia del resto de grupos de píxeles. Luego para determinar el número de gotas se utilizó el comando “lenght”, este permite contar el número de grupos de píxeles. El área de cada gota es calculada a través de “PixelIndexMatrix”. Este comando determina el número de píxeles que conforman un bloque. Finalmente se estableció un bucle para determinar el radio de cada gota y clasificarlas en rangos.

### Módulo de Resultados

Se empleó el comando “histplot”, el cual genera un histograma de frecuencia para graficar la distribución de gotas (Baudin, 2010) como un histograma de frecuencia de radio de gotas y de volumen de gotas. La distribución porcentual del radio y volumen de las gotas se creó por medio del comando “plot2d”, éste permite graficar dos variables. Los reportes estadísticos se crearon mediante los comandos “median”, “st\_deviation” y “gsort” (Duran, 2011) y luego se ubicó cada valor de acuerdo al criterio de los métodos Figura .



**Figura B.4.** Diagrama de flujo del módulo de resultados

### Módulo principal

Hace un llamado a los módulos anteriores en uno solo de manera que permita ejecutarlos de forma consecutiva como un solo comando. Para ello se empleó la orden “exec”.