

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE EMULSIONES W/O Y O/W

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Castro A. Ketty
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE EMULSIONES W/O Y O/W

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Jimmy Castillo
TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Yani Carolina Araujo

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Castro A. Ketty
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

Caracas, 7 de Junio, 2011

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Ketty Castro A., titulado:

“Estudio Experimental de las Variables que Afectan las Propiedades Interfaciales de Emulsiones w/o y o/w”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por la autora, lo declaran APROBADO.

Profesor Francisco Yáñez
Jurado

Profesora Adriana García
Jurado

Profesor Jimmy Castillo
Tutor Académico

Dra. Yani Carolina Araujo
Tutor Industrial

Dedicado

A Dios y a mi madre...!!!

AGRADECIMIENTOS

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, por ser mi casa de estudios en la carrera de Ingeniería Química, y ser parte de mi vida. He tenido el placer de estar en este recinto, muchas gracias por todo lo que me has dado y por todo lo que me darás.

A mi tutor Jimmy Castillo quién con gran esfuerzo y dedicación supo llevar y orientar la ejecución de este trabajo de investigación. Agradezco su apoyo, paciencia y valioso asesoramiento.

A mi tutora Yani Araujo quien con su dedicación y ayuda hizo posible que este trabajo se entregue con gran detalle y presentación. Agradezco su atención y apoyo siempre al alcance.

Agradezco a la profesora Lola de Lima y Diana Carrasco, por su colaboración y muy especialmente, al profesor Vincent Pisitelli por haberme brindado su desinteresada ayuda cuando lo he necesitado.

A todos los miembros profesores, tesistas, pasantes y afines del Laboratorio de Espectroscopia Láser por su inmensa calidad humana y profesional; quienes de alguna manera intervinieron en el desarrollo de este trabajo.

A mi familia quienes con su apoyo y colaboración quienes hicieron posible que culminaran mis estudios. Mi madre, por su comprensión, apoyo y siempre allí. Mis hermanos Edith y Rogers gracias por todo. Mi tía Lourdes por sus consejos.

A mi Dieguito, quien con su dulzura y cariño me anima, te quiero mi mosquito!!!

A todos mis amigos, amigas y todas aquellas personas que han sido importantes para mí durante todo este tiempo: Liz, Diana, Peggy, Leska, etc. por los ánimos, por su alegría, por su apoyo y por todo el tiempo que he tenido la suerte de poder compartir con ellas. A Boris por haber estado siempre a mi lado cuando lo he necesitado y, por supuesto, por todo lo que hemos disfrutado juntos. Y siempre allí Ofni, con su valiosa colaboración en todo.

A mis vecinos muy especiales de la Residencias Bambusal: Mariela, Marisela, Adela, y todos los demás integrantes del piso 17. Por los momentos compartidos.

Un agradecimiento muy especialmente a la profesora Aura Briceño, por su amistad.

Y sobre todo gracias a Dios, por haberme regalado esta preciosa vida, por estar a mi lado en todo momento y por darme su aliento por medio de tanta gente.

...a todos ustedes, gracias como estrellas en el universo!!!!

RESUMEN

Castro A., Ketty

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE EMULSIONES W/O Y O/W

Tutor Académico: Prof. Jimmy Castillo. Tutor Industrial: Dra. Yani

Araujo. Tesis. Ciudad, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de

Ingeniería Química. Año 2011, nº pág. 141

Palabras Claves: EMULSIONES, SURFACTANTES, ESTABILIDAD, TENSION INTERFACIAL, DISPERSION, TAMAÑO DE GOTA, CENTELLA ASIÁTICA Y CASTAÑA DE INDIAS.

Resumen. Se realizó un estudio experimental de las variables que afectan, las propiedades interfaciales de las emulsiones w/o y o/w; así como la evaluación de dos surfactantes de origen vegetal. Se formuló emulsiones w/o y o/w utilizándose un crudo liviano (API de 36,45) proveniente de un yacimiento venezolano y dos tipos de agua de formación sintética a diferentes concentraciones de sales, con la finalidad de obtener emulsiones estables y reproducibles, mediante agitación mecánica. Se evaluaron las variables: velocidad de agitación, relación o/w y w/o, tiempos de agitación, salinidad del agua y concentración de surfactantes. Obteniéndose como parámetros óptimos: velocidad de agitación 300 rpm, la relación agua-crudo a 80/20 y 50/50, tiempo de agitación 45 min. A las emulsiones formuladas se les adicionó surfactantes naturales de origen vegetal (*Centella Asiática*, y *Castaña de Indias*) a concentraciones de 100 ppm y 1000 ppm, Ambos, compuestos están formados por diferentes porcentajes de saponinas triterpénicas; se midió la estabilidad de las emulsiones mediante las técnicas interfaciales y fisicoquímicas tales como el método de la botella, Tamaño y Dispersión de gota y Tensión Interfacial. Se obtuvo que entre los dos surfactantes, la emulsión agua-crudo con *Castaña de Indias* demostró una mayor efectividad, presentando un porcentaje de separación de aproximadamente 15%, mientras que para las emulsiones agua-crudo con *Centella Asiática* a la misma concentración se obtuvo un 30% a temperatura ambiente. Se considera entonces que la *Castaña de Indias* se ubica más fácilmente en la interface agua-crudo disminuyendo la tensión superficial del sistema, obteniéndose así emulsiones más estables en el tiempo al disminuir los fenómenos de floculación y coalescencia.

INDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN	4
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
ANTECEDENTES	5
OBJETIVOS	12
Objetivo General	12
Objetivos Específicos	12
CAPITULO II MARCO TEÓRICO	13
FENÓMENOS INTERFACIALES	13
SISTEMAS DISPERSOS	16
Sistemas Liofílicos y Liofóbicos	17
TERMODINÁMICA DE LOS FENÓMENOS INTERFACIALES	20
Tensión Superficial	20
Tensión Interfacial	22
Métodos para Medir la Tensión Superficial	24
SURFACTANTES	26
Clasificación de los Surfactantes	29
Surfactantes de Origen Natural	33
Propiedades de los Surfactantes	33
Aplicaciones de los Surfactantes	41
Evaluación de Surfactantes	42

Formulación Fisicoquímica en Sistemas Surfactante/Agua/Aceite	43
EMULSIONES	44
Principales Variables en el Proceso de Preparación de una Emulsión	45
Clasificación de la Emulsiones	46
Propiedades de las Emulsiones	48
Conductividad	48
Viscosidad	48
Efectos Electroviscosos	50
Distribución de Tamaño de Gota	50
Estabilidad	52
Mecanismos Involucrados en la Ruptura de una Emulsión	53
Aplicación de las Emulsiones	55
Fenómenos y Factores Involucrados en la Formación y Preparación de Emulsiones	57
Principios del Proceso de la Emulsificación	59
Métodos de Dispersión de Alta Energía	60
Métodos de Dispersión de Baja Energía	61
Técnicas para la Preparación de Emulsiones	62
Método para Caracterizar Emulsiones o/w o w/o	66
Caracterización de Emulsiones	68
Medición de Estabilidad	68
Método de la Botella	69
Medición de Tamaños de Gota y Distribución de	

Tamaños	70
CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO	75
MATERIALES Y EQUIPOS	75
Fluidos	75
Materiales de Laboratorio	77
Equipos	78
MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS	79
Caracterización de Fluidos	79
Densidad	79
Gravedad Especifica	79
Grado API	80
Viscosidad	80
Análisis Elemental	80
Formulación de emulsiones w/o y o/w	81
Preparación del Agua de Formación	81
Preparación de Emulsiones	81
Selección de la velocidad de agitación y tiempo para la formación de la emulsión	82
Selección de la relación de las emulsiones w/o y o/w a formular	84
CARACTERIZAR MEDIANTE TECNICAS INTERFACIALES Y FISICOQUIMICAS LAS EMULSIONES W/O Y O/W	84
Método de la botella	84
Tamaño y Distribución de Gotas	86
Tensión interfacial	89

Esquema General de Trabajo Experimental	92
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	94
RESULTADOS	95
CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS	95
FORMULACIÓN DE EMULSIONES	96
Efecto de la velocidad de agitación en la estabilidad durante la formación de emulsiones	96
Efecto de la concentración de agua en la estabilidad durante la formación de las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2	99
Efecto de la salinidad del agua de formación en la estabilidad durante la formación espontánea las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2	102
Efecto de Distribución y Tamaño de gota en la estabilidad durante la formación de emulsiones sin surfactantes y con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal	103
Efecto de la concentración del surfactante en la Distribución y Tamaño de gota en la estabilidad durante la formación de emulsiones con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal	106
Evaluación de Tensión Superficial para crudo y aguas de formación tipo 1 y tipo 2	109
Efecto de Tensión Superficial en la estabilidad durante la formación de emulsiones con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal	109
CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	112
BIBLIOGRAFÍA	114
APÉNDICE	119
Apéndice A. Caracterización de fluidos	120

Apéndice B. Efecto de la velocidad de agitación en la estabilidad durante la formación de emulsiones	122
Apéndice C. Efecto de la concentración de agua en la estabilidad durante la formación de las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2	127
Apéndice D. Efecto de Distribución y Tamaño de gota en la estabilidad durante la formación de emulsiones sin surfactantes y con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal y Método de la botella	131
Apéndice E. Efecto de Tensión Superficial en la estabilidad durante la formación de emulsiones con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal	138
GLOSARIO	140

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Sistemas micro heterogéneos	14
Tabla 2. Tipos de sistemas dispersos	16
Tabla 3. Composición de las aguas empleadas en el estudio	75
Tabla 4. Componentes de la <i>Centella Asiática</i> (Wagner, H y Bladt, S. 1996)	76
Tabla 5. Componentes de la <i>Castaña de India</i> . (Wagner, H y Bladt, S. 1996)	77
Tabla 6. Relación agua/crudo empleadas en el estudio	81
Tabla 7. Barrido de velocidad y tiempo de agitación para la formulación de emulsiones w/o	83
Tabla 8. Señales características de espectros de IR de Saponinas.	120
Tabla 9. Valores de velocidad de agitación 125 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w ₂ /o, relación 80/20	122
Tabla 10. Valores de velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w ₂ /o, relación 80/20	123
Tabla 11. Valores de velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w ₂ /o relación 80/20	124
Tabla 12. Valores de velocidad de agitación 800 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w ₂ /o, relación 80/20	125
Tabla 13. Valores de velocidad de agitación 1300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w ₂ /o, relación 80/20	126

Tabla 14.	Valores para emulsiones w_1/o con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.	127
Tabla 15.	Valores para emulsiones w_2/o con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.	128
12Tabla	Valores para emulsiones o/w_1 con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.	129
Tabla 17.	Valores para emulsiones o/w_2 con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.	130
Tabla 18.	Resultados de tensión para la calibración del equipo con agua de-ionizada	138
Tabla 19.	Resultados de tensión de crudo, agua de formación tipo 1 (w_1), y agua de formación tipo 2 (w_2), durante 5 días	138
Tabla 20.	Resultados de Tensión para emulsiones w_2/o 50/50 sin surfactante y dos surfactantes naturales a dos diferentes concentraciones	139
Tabla 21	Resultados de Tensión para emulsiones w_2/o 80/20 sin surfactante y dos surfactantes naturales a dos diferentes concentraciones	139

LISTA DE GRÁFICOS

		Página
Figura 1	Representación esquemática de las fuerzas que sienten las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie.	20
Figura 2	Representación esquemática de una interfase curva.	22
Figura 3	Esquema para explicar la tensión interfacial.	23
Figura 4	Método de Du Nouy para medir γ .	24
Figura 5	Método de Wilhelmy para medir γ .	24
Figura 6	Método la gota pendiente para medir γ .	25
Figura 7	Método la gota colocada para medir γ .	26
Figura 8	Representación esquemática de la estructura típica de un surfactante.	27
Figura 9	Dodecil sulfato de sodio o SDC.	28
Figura 10	Representación esquemática de un surfactante aniónico	29
Figura 11	Representación esquemática de un surfactante no iónico	30
Figura 12	Representación esquemática de un surfactante catiónico.	31
Figura 13	Fórmulas desarrolladas de algunos surfactantes.	32
Figura 14	Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase.	35
Figura 15	Micelas y otras estructuras de autoasociación de surfactantes.	36
Figura 16	Variación de la tensión superficial del agua en función de la concentración de surfactante.	37
Figura 17	Adsorción en una interfase sólido-líquido.	38
Figura 18	Algunos ejemplos de agregados de agentes tensioactivos en disolución: a) Micelas directas. b) Micela cilíndrica	40

directa. c) Cristal líquido con estructura laminar. d) Vesícula. e) Micela inversa.

Figura 19	Resumen de las propiedades de los surfactantes.	40
Figura 20	Diagrama esquemático de una emulsión.	45
Figura 21	Emulsiones simples.	46
Figura 22	Emulsiones múltiples.	47
Figura 23	Variación de la viscosidad relativa de una dispersión en función del contenido de fase interna.	50
Figura 24	Histogramas con diferentes distribuciones de tamaño de gota	51
Figura 25	Mecanismos involucrados en la ruptura de la estabilidad.	55
Figura 26	Variación del tamaño de gota promedio y la viscosidad de una emulsión, cuando la energía de agitación usada para producirla es incrementada.	60
Figura 27	Métodos de inversión de fases (a) Método del agente surfactante en la fase acuosa y (b) Método del agente surfactante en la fase oleica.	65
Figura 28	Estabilidad de la emulsión de acuerdo con los resultados obtenidos por Shinoda. El punto PIT en este caso está en 75 °C. A temperaturas inferiores se obtienen emulsiones o/w, mientras que a temperaturas mayores se obtienen emulsiones w/o.	68
Figura 29	Medición de la estabilidad a través de la fracción de volumen coalescido en función del tiempo	70
Figura 30	Principio de los aparatos de orificio de tipo contador "Coulter".	73
Figura 31	Principio de los aparatos de difracción de luz láser.	73
Figura 32	(a) Estructura química de la <i>Centella Asiática</i> (b) Estructura química de asiaticosido. (Wagner, H y Bladt, S. 1996)	76

Figura 33	Modelo de la molécula de aescina principal componente saponina de la <i>Castaña de India</i> . (Wagner, H y Bladt, S. 1996)	77
Figura 34	Algunos equipos de laboratorio. (a) Balanza analítica Adventurer OHAUS. (b) Baño ultrasonido modelo Elma E 30H. (c) Equipo Infrarojo Nicolet 380 FT-IR (d) Homogenizador Heilpolph RZR 50 (e y f) Tensiómetro de gota y Microscópio óptico diseñado por equipo de laboratorio Laser UCV.	78
Figura 35	Sistemas para la elaboración de emulsiones o/w o w/o.	83
Figura 36	Especificaciones detalladas para el proceso de formulación. Recipiente empleado y geometría de la agitación con Heilpolph RZR 50.	83
Figura 37	Relación volumen coalescido y volumen total del método de la botella	85
Figura 38	Microscópio Óptico para medir Tamaño y Distribución de gota. Diseñado por equipo de laboratorio Laser, Fac. Ciencias. UCV.	86
Figura 39	Imagen para obtener Distribución y Tamaño de gotas de una emulsión	87
Figura 40	Representación del análisis de partículas realizado por el software EPAR 1.0 de análisis para Windows.	87
Figura 41	Representación del análisis consolidado realizado por el software EPAR 1.0 de análisis para Windows.	88
Figura 42	Equipo diseñado para medir Tensión Interfacial por equipo de laboratorio Laser, Fac. Ciencias. UCV.	90
Figura 43	Imagen de una gota colgante	91
Figura 44	Representación del análisis de Tensión superficial por el software de análisis para Windows.	92
Figura 45	Esquema general de procedimiento experimental.	93
Figura 46	Velocidad de agitación 125 rpm, temperatura ambiente, emulsión w ₂ /o y relación 80/20 constantes, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min	96

Figura 47	Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constantes, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.	97
Figura 48	Velocidad de agitación 500 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constante, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min	97
Figura 49	Velocidad de agitación 800 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constante, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.	98
Figura 50	Velocidad de agitación 1300 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constante, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.	98
Figura 51	Emulsiones w_1/o , velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.	100
Figura 52	Emulsiones w_2/o , velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.	100
Figura 53	Emulsiones o/w_1 , velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.	101
Figura 54	Emulsiones o/w_2 , velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.	101
Figura 55	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o , 50/50 sin surfactante. Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente.	104
Figura56	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o , 50/50 con 100 ppm centella. Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente.	104
Figura 57	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o , 50/50 con 100 ppm castaña. Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente.	105
Figura 58	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o , 50/50 con 1000 ppm centella Velocidad de agitación 300 rpm,	107

	temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo	
Figura 59	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o , 50/50 con 1000 ppm castaña. Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo	107
Figura 60	Tensión superficial para el crudo, agua de formación tipo 1 y tipo 2	109
Figura 61	Tensión superficial para emulsiones 50/50 w_2/o	110
Figura 62	Tensión superficial para emulsiones 80/20 w_2/o	110
Figura 63	Espectro de IR medio del extracto de metanol de la <i>Castaña de Indias</i> .	121
Figura 64	Espectro de IR medio del extracto de metanol de la <i>Centella Asiática</i> .	121
Figura 65	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o 80/20 sin surfactante. Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes.	131
Figura 66	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o 80/20 con 100 ppm <i>Centella Asiática</i> . Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes	132
Figura 67	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o 80/20 con 100 ppm <i>Castaña de Indias</i> . Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes	132
Figura 68	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o 80/20 con 1000 ppm <i>Centella Asiática</i> . Velocidad de agitación 300 rpm, y temperatura ambiente, constantes	133
Figura 69	Distribución de Tamaño de Partícula w_1/o 80/20 con 1000 ppm <i>Castaña de Indias</i> . Velocidad de agitación 300 rpm, y temperatura ambiente, constantes	133
Figura70	Emulsiones w_1/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.	134

Figura 71	Emulsiones w_1/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.	134
Figura 72	Emulsiones w_1/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.	135
Figura 73	Emulsiones w_1/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.	135
Figura 74	Emulsiones w_2/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.	136
Figura 75	Emulsiones w_2/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.	136
Figura 76	Emulsiones w_2/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.	137
Figura 77	Emulsiones w_2/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.	137

LISTA DE SIMBOLOS

g	Aceleración de la gravedad en m/s^2
w	Agua
ΔA	Diferencia de área
C_i	Constantes características de la emulsión $i= 1$ y 2 (de valor típico 0,55 y 60 respectivamente)
o	Crudo
ρ	Densidad en g/cm^3
d	Diámetro de gota, en nm
D_s	Diámetro de la gota a la distancia D_E de la extremidad de la gota, en μm .
D_E	Diámetro máximo de la gota, en μm .
dv/s	Diámetro promedio en relación volumen/superficie
$\Delta\rho$	Diferencia de densidad que hay entre la sustancia bajo estudio y la densidad de su alrededor, en g/cm^3
ΔG_{em}	Energía libre de Gibbs de las emulsiones, como una función de las dimensiones de la gota en J/mol.
β	Factor de forma de la gota, adimensional.
API	Gravedad API, de sus siglas en inglés American Petroleum Institute, adimensional, adimensional.
Ge	Gravedad específica, adimensional
%R	Porcentaje de reflectancia para una longitud de onda visible dada, adimensional.
$\emptyset$	Proporción volumétrica de la fase interna

R_0	Radio de curvatura de la base de la gota
V_c	Relación de volumen de agua separado en cm
V_t	Relación de volumen total de muestra en cm
ω	Trabajo, en joules
γ	Tensión superficial en dinas/cm o mN/m
t	Tiempo en s.
η	Viscosidad cinemática en Cp
η_0	Viscosidad de la fase externa en Cp
η_E	Viscosidad propuesta por Einstein en Cp
v	Volumen, cm ³

INTRODUCCIÓN

Gran número de actividades industriales involucran procesos de contacto, transporte o separación de sistemas multifásicos. Cuando están presentes varias fases en coexistencia, existen interfases, y en la mayoría de los casos estas interfases están cubiertas de sustancias tensoactivas o surfactantes, bien sea de origen natural o intrínseco al proceso, o porque se añadieron como aditivos.

Desde los inicios de la explotación del petróleo, la industria petrolera ha enfrentado gran cantidad de problemas, entre los cuales destaca la producción conjunta de agua y crudo que ocasiona la formación de emulsiones no deseadas. La formación de emulsiones puede ocurrir durante la recuperación, el tratamiento y el transporte del petróleo crudo. Sin embargo, la formación de emulsiones no siempre constituye un problema, de hecho, muchas compañías emplean sistemas de emulsiones para transportar crudos pesados.

En el caso de la producción conjunta agua-crudo, entre las razones más importantes para eliminar el agua del crudo (en general, a menos de 1%), se destacan el aumento del costo de transporte y bombeo, la corrosión en las instalaciones de transporte y de refinación y, la demanda de calor; ya que las emulsiones tienen asociado un mayor volumen y viscosidad que el crudo.

Las interfases juegan un papel fundamental para la formación de emulsiones, sistemas formados por dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales está dispersada en la otra en forma de gotas a través de sustancias que modifican la actividad interfacial denominadas surfactantes. Estos surfactantes actúan en muy baja concentración, y son capaces de afectar las propiedades fisicoquímicas del sistema.

Las emulsiones son empleadas en múltiples procesos industriales y domésticos incluyendo polimerización, agricultura, industria textil, plástico,

construcción, papelera, minería, metalurgia, procesos de extracción específica de solventes, deshidratación de crudo, acondicionamiento de alimentos y bebidas, cremas cosméticas y productos farmacéuticos, almacenamiento y transporte de petróleo, etc. El estudio de las emulsiones ha generado gran interés debido a sus múltiples aplicaciones.

Los surfactantes pueden formar emulsiones porque son compuestos que poseen una doble afinidad, están formados por una parte que es afín a sustancias polares (como el agua) y otra parte que posee mayor afinidad con sustancias apolares (como el crudo), por consiguiente pueden estabilizar una interfase agua-crudo o viceversa, ubicándose espacialmente en una parte de la estructura dentro del agua y la otra dentro del crudo. De aquí se deriva la gran importancia de los surfactantes en la generación de interfases, debido a que cumplen la función de emulsionante o tensoactivo y de estabilizador de emulsiones.

Actualmente existen muchos métodos para formación de emulsiones dependiendo del campo de aplicación de estas. En todos los casos, los procesos de formación, estabilidad y el rompimiento de una emulsión son controlados por variables críticas que influyen de manera determinante en las propiedades fisicoquímicas de los sistemas. Entre estas variables se encuentran la temperatura, composición del agua (presencia de iones divalentes), composición del crudo, concentración de surfactante, etc.

El tamaño de gota, estabilidad y viscosidad de una emulsión dependen de la formulación fisicoquímica, por consiguiente, si se determina el estado fisicoquímico de una emulsión y como afectan sus propiedades las variables de formulación se pueden desarrollar productos con una notable especificidad.

Los surfactantes forman estructuras de asociación en medios líquidos que presentan a la vez características de sólido y de líquido. Se ha determinado que éstas tienen una influencia fundamental en la formación de emulsiones a

través de métodos de emulsificación por transición de fases, que consisten en la inversión de una emulsión de fase externa oleosa a una de fase externa acuosa a través de una serie de transformaciones de las estructuras, debido a cambios que se producen en las interacciones moleculares por variaciones del estado fisicoquímico del sistema, donde se presenta la ventaja de que existe un mínimo gasto de energía para incrementar el área interfacial.

En este trabajo se realiza una evaluación experimental del efecto de las variables temperatura, salinidad del agua de formación, concentración de surfactante, relación crudo y agua de formación, etc., que influyen en la estabilidad de emulsiones. De igual manera, se estudia la dependencia de la formación de emulsiones w/o y o/w con el método de obtención (método de dispersión de baja energía e inversión de fase).

En el Capítulo I se presenta el planteamiento del problema, los antecedentes más relevantes encontrados en la literatura en el campo de obtención y la caracterización de emulsiones en la industria petrolera. En este capítulo también se presentan los objetivos planteados para la realización de este trabajo.

En el Capítulo II se presentan los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo de la investigación, entre los más importantes los fenómenos interfaciales, sistemas dispersos, surfactante y emulsiones. Se hace énfasis en la descripción de las principales variables que afectan el proceso de preparación de las emulsiones, así como, los factores que afectan la estabilidad, y mecanismos que involucrados en la ruptura de las mismas.

En el Capítulo III se desarrolla el marco metodológico experimental de la investigación, se presenta una descripción de los materiales, instrumentos y los procedimientos experimentales utilizados. En el Capítulo IV se presenta el análisis y discusión de los resultados de la investigación. Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones mas relevantes que se desprenden de este estudio.

CAPITULO I

FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El estudio de sistemas dispersos e interfases como los encontrados en las operaciones relacionadas con la industria petrolera, tiene un considerable interés tecnológico y al mismo tiempo constituye un reto desde el punto de vista fundamental, en virtud de la gran complejidad que despliegan y de la riqueza de su comportamiento fisicoquímico. El comportamiento y propiedades de estos sistemas, no del todo conocidos en la actualidad, son responsables de problemas de gran impacto económico, como por ejemplo la paralización de operaciones de producción y transporte por la precipitación de asfáltenos y parafinas causantes de obstrucciones y taponamientos, alta estabilidad de emulsiones de o/w y de w/o o dificultad para su formación, bajo rendimiento en los procesos de conversión y mejoramiento de crudos.

Uno de los problemas que se presentan en el almacenamiento y transporte de crudos, es la inestabilidad de las emulsiones formadas. Por tanto, el estudio, diagnóstico y prevención de estos problemas están asociados con el desarrollo de nuevas tecnologías, equipos, sensores y metodologías diseñados a la medida, que puedan ser empleados bajo condiciones severas de operación.

En este trabajo se plantea como interrogante principal la evaluación experimental del efecto de variables que influyen en la estabilidad de emulsiones.

ANTECEDENTES

Desde sus inicios la industria petrolera ha enfrentado problemas debido a la existencia de fenómenos interfaciales, desde las operaciones de perforación hasta el acondicionamiento de los productos acabados; es por ello que el uso de surfactantes se ha convertido en una práctica común en las operaciones de perforación, producción, transporte y refinación de petróleo (Schramm, 2000).

Uno de los usos de surfactantes en la industria es para el rompimiento de emulsiones que se originan en la producción conjunta de agua y crudo. Otra aplicación importante se presenta en la producción de emulsiones estables de crudos en agua o viceversa (o/w, o w/o) con propósitos de extracción, transporte y almacenamiento del crudo.

La formación de este tipo de emulsiones para reducir la viscosidad de crudos, es una alternativa a métodos convencionales tales como el calentamiento o la dilución con crudos livianos o gasóleos, los cuales implican enormes costos de inversión y de funcionamiento. En las últimas décadas se han utilizado diferentes tipos de surfactantes (no-iónicos, aniónicos, etc.) para emulsionar el crudo en agua. Haciéndose así, necesario un buen conocimiento de las emulsiones para controlar y mejorar los procesos en todas las etapas. Por lo tanto, muchos estudios se han realizado en los últimos años con el fin de mejorar la comprensión de estos sistemas complejos (Langevin, Poteau, Hénaut y Argillier 2004).

En 1994, Sanchez y Zakin realizaron estudios para encontrar un medio que permitiera transportar el crudo Grosmont (Canadá) el cual es altamente viscoso, usando emulsiones estables concentradas de crudo en agua (o/w). Para tal fin, diseñaron y construyeron una planta piloto para el proceso semi-

continuo que producía por lote 45 litros de emulsiones concentradas de o/w (52-70% vol. crudo). Observaron que la viscosidad de la emulsión concentrada se minimiza al aumentar la temperatura de la emulsificación, reduciendo la velocidad de rotación para aquellas soluciones concentraciones de Hidróxido de Sodio (NaOH) por debajo del índice de acidez. Además, estos estudios revelaron que la pérdida de energía específica para el transporte turbulento de emulsiones concentradas disminuyó a medida que la concentración de la fase oleosa aumentó hasta un 65% en volumen de crudo en agua, siendo la concentración más alta para las mediciones de turbulencia que podrían realizarse.

En el análisis de envejecimiento para evaluar la estabilidad de emulsiones agua en crudo basado en algunos crudos del Mar del Norte de la plataforma continental de Noruega, exponiendo el crudo a la atmósfera y luz, **Rønningsen, Sjöblom y Mingyuan (1995)**, demostraron que la tensión interfacial de un crudo en agua, se reduce en forma importante como resultado del envejecimiento. Esto parece ser causado por la formación de diversos productos de oxidación, principalmente compuestos carbonilos, además que la emulsión w/o se vuelve más estable. Del mismo modo, observaron la inversión de esta tendencia, lo que indica que los productos se oxidan aún con la actividad interfacial alta, pero tienen bajos beneficios en la formación de películas en las etapas posteriores al envejecimiento.

Garfias y Pérez (2002) realizaron estudios sobre las variables (voltaje, concentración de sal en la fase acuosa, concentración de surfactante, porcentaje de agua emulsionada, porcentaje de dilución y temperatura) que afectan la rapidez del proceso de deshidratación (eliminación del agua emulsionada) y desalado del crudo Maya (México), al aplicar un campo eléctrico de corriente continua. Para tal fin construyeron un electrodeshidratador en operación por lotes; que permitía reducir el 40 % del voltaje originalmente requerido. También se modificó el nivel de la fase

acuosa existente entre los dos electrodos para incrementar la rapidez de inducción eléctrica de las gotas de agua emulsionada, promoviendo la separación de fases.

Concluyeron que la deshidratación y el desalado del crudo Maya dependen principalmente de la viscosidad del mismo. Además, mediante la aplicación del porcentaje de deshidratación se selecciono el surfactante más adecuado para la deshidratación del crudo Maya, así como también, les permitió seleccionar el porcentaje de agua de dilución más apropiada para desalar el crudo Maya, el cual resulto ser 3%.

Langevin, Poteau, Hénaut y Argillier (2004) plantearon que la estabilidad y la reología de emulsiones de crudo pesado dependen de varios parámetros. El conocimiento de la tensión superficial por sí sola no es suficiente para entender las propiedades de emulsión. Se debe considerar así mismo la viscosidad la cual juega un papel importante en una variedad de procesos dinámicos.

La viscosidad de las emulsiones es menos sensible a la temperatura en comparación con la viscosidad de un crudo pesado. La complejidad de las emulsiones de crudo pesado proviene de la composición del petróleo en términos de la superficie activa de las moléculas que contienen el crudo, como los ácidos grasos de bajo peso molecular, ácidos naftalenicos y asfáltenos. Estas moléculas pueden interactuar desplazándose en la interfase aceite/agua y el comportamiento no lineal de la reología de las capas de asfáltenos. Esto podría explicar los diferentes comportamientos entre las emulsiones, surfactantes y asfáltenos.

Experimentalmente, obtuvieron que las emulsiones de crudo pesado o bitúmenes en agua es un medio eficientes para reducir la viscosidad del fluido en mas o de 2 órdenes de magnitud, lo que se logra mediante la adición de un surfactante hidrofílico o la activación surfactantes naturales

contenidos en el crudo con una base fuerte. Emulsiones adecuadas para el transporte por tuberías, que contiene hasta un 75% del crudo, se han hecho con algunos tipos de crudo mezclando con agua alcalina

La principal aplicación de la emulsión acuosa de petróleo pesado es el proceso ORIMULSIÓN desarrollado por PDVSA (Petróleos de Venezuela) en los años ochenta. ORIMULSIÓN es una emulsión de bitumen acuosa, compuesta de 30% de agua y 70% natural de petróleo extra pesado, que se utiliza directamente como materia prima para la generación de energía en plantas termoeléctricas. La viabilidad de esta tecnología ha sido claramente demostrada por el desarrollo a gran escala de los productos comerciales. **(Salager, Briceño y Brancho, 2001)**

Pekdemir, Copur, y Urum (2005) realizaron estudios de emulsiones producidas por un crudo Ekofis proveniente del Mar de Norte de Noruega, usando cinco biosurfactantes (ramnolipido, tanino, saponina, lecitina y aesina extraídas de la planta castaño de india (Hippocastanacea)), y un agente tensoactivo sintético (dodecil sulfato de sodio), para la eliminación de crudo de un suelo contaminado. Las emulsiones fueron elaboradas a 20°C a diferentes concentraciones de la solución de surfactante (0,05, 0,5 y 5% peso) y la relación volumétrica de agua en crudo (75/25, 50/50 y 25/75). Las emulsiones formadas las clasificaron como w/o o o/w, midiendo la conductividad eléctrica a 15°C.

Los resultados de **Pekdemir y colaboradores (2005)** muestran que las emulsiones se formaron debido a la concentración de la solución de surfactante y a la relación de volumen de la fase dispersa. También, midieron la estabilidad y eficiencia de la emulsificación de las soluciones de biosurfactantes preparadas en agua destilada o agua de mar. Entre los biosurfactantes el ramnolipido mostró mayor emulsificación tanto en agua

destilada como en agua de mar, mientras que la menor se asoció a la lecitina y los taninos.

En sus estudios acerca de la recuperación de petróleo pesado en la Costas de los Campos da Dagin y Shengi de China, **Guo, Liu, Li, Wu, y Christy, (2006)**, revelaron que el carbonato de calcio (Na_2CO_3 al 1,2 %) reacciona con el hidrógeno de las fracciones de crudo, formándose las interfaces activas como del jabón, y éste se acumula en la emulsión w/o contribuyendo a la estabilidad de la misma, para emulsiones que contienen la solución alcalina de Na_2CO_3 , crudo pesado y un surfactante polimérico

En el año 2007, Delgado y colaboradores, evaluaron formulaciones para emulsionar crudo pesado en agua (70/30), utilizando surfactantes no-iónicos y aniónicos, mientras que aminas de cadena corta se emplearon como co-surfactantes. Obtuvieron emulsiones estables para sistemas simples y múltiples, cuyas viscosidades eran considerablemente menores a la viscosidad original del crudo, concluyendo, que las mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos originan una sinergia positiva incrementando la estabilidad de las emulsiones de crudo en agua, y que las aminas de cadena corta son excelentes co-surfactantes, ya que estabilizan las micelas formadas dentro del sistema surfactante/agua/crudo.

Alfonso y Delgado (2007) determinaron la influencia que ejerce la variación de temperatura (15, 25 y 35 °C) sobre las propiedades reológicas de las emulsiones de petróleo pesado en agua; para una mezcla formada por 70% de petróleo de 15°API, 29% de agua y 1% de surfactante. A partir del estudio reológico se establece el comportamiento de la viscosidad aparente con relación al gradiente de velocidad para diferentes temperaturas. Demostraron experimentalmente que la emulsión presenta propiedades pseudoplásticas; la presencia de la variación de temperatura no provocó variaciones en el índice de flujo, no siendo así con la viscosidad aparente y el índice de consistencia,

que disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que se corrobora con estudios de otros autores.

Rondón y colaboradores (2008) plantearon que la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo se garantizaba con la presencia de un surfactante natural que se forman durante la producción de petróleo. Estas emulsiones podrán desestabilizarse adicionando a la mezcla una concentración “óptima” de desemulsificante. La evidencia experimental indica que existe una cierta concentración crítica de surfactantes en el que la zona interfacial se satura. Más allá del umbral, que suele ser de 1000 ppm de surfactantes, la concentración de desemulsificante es constante para el rompimiento de la emulsión. Por ejemplo, cuando el crudo está muy diluido con un solvente, la concentración óptima de surfactante resulta ser proporcional a la concentración de asfáltenos presentes en el crudo. Sin embargo, la concentración real de tensoactivo para el más rápido rompimiento de la emulsión o por encima del umbral va a depender del desemulsificante y de la polaridad del diluyente.

En 2009, Abdurahman y Yunus realizaron estudios para separar el agua de una emulsión agua en crudo mediante desemulsificación química, para tres diferentes tipos de crudos provenientes de Iran, Kuwait y Malasia (Refinería de Petronas). La tasa de coalescencia de las gotas de agua fue estudiada en la presencia de un surfactante (Decylamine), además fueron medidos los tamaños de gota promedio. Observaron que durante el primer minuto la tasa de coalescencia fue más rápida y el tiempo de coalescencia binario durante este periodo fue de 10 segundos cuando se adiciona 50 mg/L de decylamine y 5 segundos cuando se agrega 100 mg/L. Los resultados mostraron la existencia de una fuerte correlación entre el alto rendimiento (coalescencia rápida) y el deselmulsificador o surfactante. Por otra parte, una alta relación resinas y asfáltenos, R/A, disminuye la estabilidad de la emulsión.

Márquez y colaboradores (2009) estudiaron la influencia de las variables salinidad, alcalinidad y cantidad de surfactantes sintéticos, (iónicos y no iónicos), adicionados en la fase acuosa, para formular emulsiones asfálticas, con el objetivo de ser aplicados como recubrimientos impermeabilizantes en edificaciones. Para la preparación de los sistemas emulsionados, utilizaron como producto bituminoso un crudo extrapesado procedente de Venezuela (gravedad API igual a 8,1°). Los resultados obtenidos muestran como las cuatro variables de formulación anteriormente mencionadas modifican una serie de propiedades físicas (viscosidad, tensión superficial y diámetro promedio de partícula) siendo determinantes para la obtención de emulsiones asfálticas estables, frente a los fenómenos de coalescencia y/o floculación, además de no observar incrementos significativos del diámetro promedio de partícula durante el período de almacenamiento.

OBJETIVOS

Objetivo General

Realizar un estudio experimental de las variables que afectan las propiedades interfaciales de las emulsiones w/o y o/w.

Objetivo Específicos

1. Caracterizar las propiedades físico químicas de los fluidos y del crudo determinando su densidad, viscosidad, y grado API.
2. Caracterizar los surfactantes de origen vegetal provenientes de *Castaña de India* y *Centella Asiática* por análisis elemental mediante espectroscopia de infrarrojo (IR).
3. Formular diferentes tipos de emulsiones w/o y o/w, estableciendo las variables críticas en la formación de emulsiones.
4. Caracterizar las propiedades interfaciales las emulsiones w/o y o/w formuladas, empleando métodos macroscópicos (pruebas de botella) y métodos microscópicos (Tamaño y Dispersión de gotas.) y Tensión superficial.
5. Evaluar el efecto de la salinidad del agua de formación y concentración del surfactante en las propiedades interfaciales de las emulsiones w/o y o/w formuladas.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

FENÓMENOS INTERFACIALES

Un fenómeno interfacial es por definición un fenómeno que se produce en una interfase o cuya existencia está ligada a la presencia de una interfase. Dos fases sólidas o líquidas en contacto poseen átomos o moléculas en ambos lados de la intercara, la cual difiere energéticamente del bulto (bulk) de cada una de las fases, debido a que interactúan justamente en la frontera de cada fase. El plano de contacto entre las partículas de la periferia de cada fase es denominada **Interfase**, es decir, una interfase es el límite entre dos fases inmiscibles. Las propiedades químicas de la interfase difieren generalmente de las del bulto. En muchos casos, la interfase es el lugar donde ocurren predominantemente las reacciones químicas (Shaw, 2003).

En las interfaces al igual que en las superficies tienen lugar fenómenos especiales bajo ciertas condiciones (energía superficial, energía interfacial, adsorción específica, transferencia de masa, catálisis heterogénea, doble capa eléctrica, etc.). La propiedad más relevante de la interfase es su área, la cual es en general grande en la mayoría de las aplicaciones de interés.

Con el fin de entender los procesos que ocurren en las interfases es necesario hacer referencia al denominado estado coloidal. La ciencia coloidal se encarga del estudio de sistemas en los cuales uno o más de un componente posee al menos una dimensión entre el rango de los nanómetros (10^{-9} m) y los micrones (10^{-6} m); es decir, se encarga del estudio

de sistemas heterogéneos que contienen simultáneamente moléculas grandes y/o partículas pequeñas (Shaw, 2003).

En la Tabla 1 se pueden observar los sistemas micro heterogéneos (Nano a Micro partículas). El rango de los sistemas coloidales de importancia práctica es muy grande. Entre los ejemplos de sistemas que se consideran coloidales (al menos en algún aspecto) se encuentran: Aerosoles, agroquímicos, cementos, cosméticos, emulsiones, textiles, espumas, tinta, pintura, papel, productos farmacéuticos, gomas, etc.

Tabla 1. Sistemas micro heterogéneos.

MEZCLAS	COLOIDES	SOLUCIONES
Partículas Grandes > 0,2 μm	Partículas Medianas 0,2 – 0,002 μm	Partículas Pequeñas < 0,002 μm

Se puede definir los coloides como aquellos sistemas en los que un componente se encuentra disperso en otro, pero las entidades dispersas son mucho mayores que las moléculas del disolvente. En principio, no existe ninguna regla fija que establezca el estado de agregación en el que se tienen que encontrar, tanto el material disperso como el medio que lo contiene. Por tanto, son posibles todas las combinaciones imaginables.

Entre los ejemplos de procesos en los cuales está implícita la existencia de un fenómeno coloide/superficie se encuentran: Adhesión, cromatografía, detergencia, flotación de minerales, precipitación, fenómenos electroforéticos, formación de emulsiones, polimerización de emulsiones (acondicionamiento de suelos), procesamiento de alimentos (refinación del azúcar), filtrado (clarificación del agua), catálisis heterogénea, perforación de pozos petroleros, lubricación (fenómenos de mojado), formulación de productos para la recuperación de petróleo, formulación de productos para garantizar la estabilidad del petróleo durante su transporte, etc. Estos

ejemplos, dan una idea clara de la importancia que tiene el estudio del estado coloidal.

La ciencia coloidal es multidisciplinaria, sin embargo, las áreas de física y la fisicoquímica son las que predominan. Debido a la complejidad de la mayoría de los sistemas coloidales, éstos no pueden ser tratados con la exactitud con la que se estudian la mayoría de los fenómenos de las áreas mencionadas. Las leyes naturales de la física y química que describen el comportamiento de los estados moleculares de la materia, son aplicables al estado coloidal.

La característica de la ciencia coloidal se encuentra en la importancia que poseen las propiedades fisicoquímicas de los sistemas estudiados. Los factores que contribuyen a definir la naturaleza de un sistema coloidal son: a) Tamaño de partícula, b) forma y flexibilidad de la partícula, c) propiedades de la superficie, d) interacciones partícula-partícula, y d) interacciones partícula-solvente (Shaw, 2003). Es importante resaltar que la materia en estado coloidal se caracteriza por presentar una relación área/volumen grande; aquí se hace referencia a la denominada superficie específica (área superficial por unidad de peso o por unidad de volumen de una partícula).

Los sistemas coloidales pueden ser agrupados en tres clasificaciones generales (Shaw, 2003):

- a) **Dispersiones Coloidales:** a) Termodinámicamente inestables debido a su alta energía libre superficial. b) Sistemas irreversibles ya que no son fáciles de reconstruir después de una separación de fases. c) El medio disperso solo es visible con un microscopio. d) Sistemas heterogéneos.
- b) **Soluciones Reales de Material Macromolecular (natural o Sintético):**
 - a) Termodinámicamente estables. b) Sistemas reversibles ya que se pueden reconstruir después de la separación del soluto del solvente. c) En estos sistemas las partículas dispersas son moléculas o iones. d) Sistemas homogéneos. e) No son visibles ni siquiera con microscopio electrónico.
- c) **Asociación de Coloides:** a) Termodinámicamente estables.

SISTEMAS DISPERSOS

Las dispersiones coloidales son sistemas de dos fases, y para cada partícula existe una superficie definida de separación. Así, se habla de un sistema disperso o dispersión cuando existen dos o más fases, estando subdividida alguna de ellas en partículas discretas (fase dispersa) y dispersadas en el seno de la otra (fase continua) (Heusch y Reizlein, 2002). En la Tabla 2 se observan diferentes tipos de sistemas dispersos en función a la naturaleza de las fases.

Tabla 2. Tipos de sistemas dispersos.

FASE CONTINUA	FASE DISPERSA	SISTEMA DISPERSO	EJEMPLOS
Gas	Gas	No existe	
	Líquido	Niebla, aerosol líquido, rocío	Aerosol
	Sólido	Humo, aerosol sólido	Polvo
Líquido	Gas	Espuma	Espuma Jabonosa
	Líquido _{inmiscible}	Emulsión	Leche, Mayonesa
	Sólido	Suspensión, dispersión, pasta, sol, gel, solución coloidal	Pasta Dental Helado, Queso
Sólido	Gas	Espuma sólida, zeolitas	Goma Espuma, Piedra Pómez
	Líquido	Emulsión sólida	Perla, Ópalo
	Sólido	Dispersión/suspensión sólida, aleación.	Pigmentos

A continuación se detallan las principales características de los sistemas dispersos mencionadas anteriormente:

- No suelen presentar un tamaño de partícula uniforme, sino que presentan una distribución de tamaños, que determina el denominado grado de dispersión: grueso, coloidal o de alta dispersión. Se caracterizan por un diámetro medio estadístico.

- b) Los sistemas dispersos presentan inestabilidad termodinámica, para su preparación se debe aplicar energía, lo que supone un incremento de la energía libre interfacial respecto al sistema de fases separadas, y tendrán una tendencia espontánea a su ruptura, es decir, a la separación de las fases que los constituyen.
- c) El tamaño de partícula de la fase dispersa para conferir cierta estabilidad al sistema debe ser del orden de 10^{-2} cm.
- d) La presencia de sustancias tensoactivas logra disminuir la tensión interfacial, y por tanto la energía libre interfacial, confiriendo mayor estabilidad a los sistemas dispersos. Por ello, para las aplicaciones de estos sistemas es casi siempre imprescindible la presencia de algún tensoactivo o mezcla de varios en su preparación. En ocasiones la presencia de los tensoactivos, con características adecuadas y cantidades, dan lugar a sistemas termodinámicamente estables como son las microemulsiones.
- e) Tienen gran importancia a nivel industrial y tecnológico dadas sus múltiples aplicaciones y constituyen la forma de presentación de numerosos productos, fundamentalmente alimentarios y cosméticos.

Sistemas Liofílicos y Liofóbicos

Los términos liofílico y liofóbico se emplean para describir la tendencia de una superficie o un grupo funcional a ser mojado o solvatado. Si el medio líquido es acuoso, se usan los términos hidrofílico e hidrofóbico. Las superficies liofílicas pueden transformarse en liofóbicas y viceversa (Shaw, 2003). Por ejemplo, una superficie de vidrio limpia pueden hacerse hidrofóbica mediante un recubrimiento con un silano; de igual modo, las gotas en una emulsión de hidrocarburo petróleo en agua, las cuales son hidrofóbicas, pueden transformarse en hidrofílicas mediante la adición de proteínas a la emulsión, en este caso las moléculas de proteínas se adsorben sobre las superficie de las gotas.

Esta terminología es útil cuando se consideran los fenómenos de actividad superficial. Las moléculas que forman los materiales superficialmente activos poseen una fuerte afinidad por las interfaces, debido a que ellas contienen regiones hidrofílicas y lipofílicas. Así, se distinguen:

- a. **Sistemas Coloidales Liófilos:** Aquellos donde la fase dispersa y el medio dispersante son afines; tienen carácter termodinámicamente estable. Atraer al disolvente donde se encuentra suspendido.
- b. **Coloides Coloidales Liófilos:** Aquellos donde la fase dispersa y el medio dispersante no son afines; no son termodinámicamente estables, aunque poseen una estabilidad de tipo cinético que les permite mantenerse en estado disperso durante largos periodos de tiempo. No existe atracción con el disolvente (o es poca).

A continuación se describen brevemente las principales fuerzas que actúan en los sistemas coloidales: Fuerzas atractivas de Van der Waals, fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas (Shaw, 2003, Salager, 2002a).

Fuerzas de Van der Waals: Las fuerzas de Van der Waals que actúan entre partículas coloidales son del mismo tipo que las que actúan entre átomos, moléculas o iones. Pero debido a la gran cantidad de moléculas que contiene cada partícula, son de mayor magnitud y suelen actuar a distancias más largas. Engloban tres componentes: interacción dipolo-dipolo o de Keeson, interacción dipolo-dipolo inducido o de Debye, e interacciones debidas a fluctuaciones en la distribución de densidad electrónica o de London.

La energía de Van der Waals entre un par de átomos o moléculas depende fundamentalmente de la distancia que los separa y de su naturaleza, a través de la llamada constante de London. En el caso de partículas compuestas por muchos átomos o moléculas, se puede suponer en principio que los pares de energía son aditivos, de forma que las interacciones atractivas serán mucho mayores.

Fuerzas Electrostáticas: Cuando dos partículas coloidales con carga superficial neta se aproximan entre sí, se produce una superposición de las partes difusas de sus correspondientes dobles capas eléctricas, dando lugar a fuerzas de tipo repulsivo. Dichas fuerzas fueron estudiadas independientemente por los soviéticos Derjaguin y Landau y por los

holandeses Verwey y Overbeek, por lo que la teoría resultante se conoce como teoría DLVO.

Repulsión Estérica: La aproximación de unas partículas a otras puede impedirse mediante la construcción de una barrera física a su alrededor, constituida por una capa adsorbida de macromoléculas, generalmente (aunque no necesariamente) no iónicas. Cuanto mayor sea el espesor de esta capa y la distancia entre las partículas, mayor será la estabilidad de la dispersión. A esta clase de proceso de estabilización se le denomina estabilización estérica y es la que se suele usar en medios no polares, donde la estabilidad electrostática es muy difícil de alcanzar.

Se pueden distinguir dos tipos de moléculas estabilizantes. En el primer tipo se incluyen polímeros de alto peso molecular, con una energía de adsorción por monómero pequeña pero finita. La adsorción tiene lugar en este caso mediante una configuración basada en ramificaciones orientadas hacia la disolución y colas en los extremos de la molécula que se pueden unir bastante lejos de la superficie. El segundo tipo lo constituyen macromoléculas de peso molecular relativamente bajo con un grupo de anclaje que se adsorbe con facilidad y una cola compatible con el disolvente (surfactantes).

La acción protectora en sí presenta dos elementos diferenciados. Cuando las colas de moléculas unidas a dos superficies se acercan entre sí, el aumento local de concentración da lugar a un aumento de energía libre y como consecuencia de ello a una repulsión (efecto osmótico). Al mismo tiempo, algunas de las colas pueden no caber en el espacio que queda entre las partículas, reduciéndose el número de posibilidades conformacionales, con lo que se producirá una pérdida de entropía (efecto de restricción de volumen), lo que constituye una nueva contribución a la repulsión.

TERMODINÁMICA DE LOS FENÓMENOS INTERFACIALES

Tensión Superficial

En la Figura 1 se representan las moléculas de un líquido contenido en un recipiente como pequeñas esferas azules. Aunque un líquido se adapta a la forma del recipiente que lo contiene, mantiene un volumen fijo al contrario que los gases. Esta integridad del líquido se debe a que las moléculas están sometidas a fuerzas de atracción-repulsión interactivas y en equilibrio que las mantienen a cierta distancia fija, si esta distancia tiende a alterarse por campos de presión, la fuerza correspondiente crece en valor para mantenerla, por tal motivo los líquidos son casi incompresibles y no cambian el volumen de manera apreciable cuando se someten a bajas presiones.

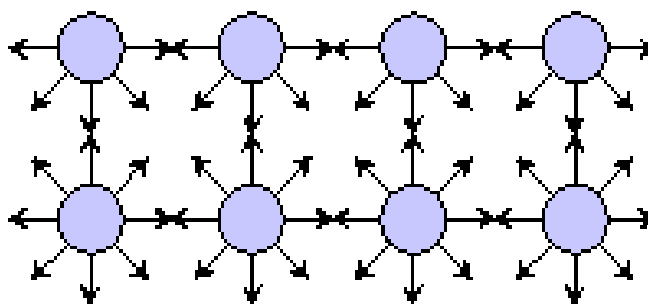


Figura 1. Representación esquemática de las fuerzas que sienten las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie (Anton de Salager, 2005).

En el interior del líquido, las moléculas están sometidas a las fuerzas de interacción en todas las direcciones (alrededor de una molécula actúan atracciones simétricas) por lo que la fuerza resultante es cero. Sin embargo, en la superficie una molécula se encuentra sólo parcialmente rodeada por moléculas, por lo que es inestable y en consecuencia es atraída por las moléculas laterales y por las que se encuentra en el seno del líquido, en este caso la fuerza resultante no es nula. Como resultado, el líquido tiende a contraer voluntariamente el área superficial, y se alcanzará el equilibrio cuando el área superficial alcance un valor mínimo. Las fuerzas

intermoleculares que contraen la superficie se denominan **Tensión Superficial**. En otras palabras, la tensión superficial de un líquido puede definirse como el trabajo necesario por unidad de superficie para retirar las moléculas del líquido de dicha superficie, (Anton de Salager, 2005).

A la fuerza que actúa por centímetro de longitud de una película que se extiende se le llama tensión superficial del líquido, la cual actúa como una fuerza que se opone al aumento de área del líquido. La tensión superficial es numéricamente igual a la proporción de aumento de la energía superficial con el área y se mide en erg/cm² o en dinas/cm. La energía superficial por centímetro cuadrado se representa con la letra griega gamma (γ). A mayor tensión superficial, mayor es la energía necesaria para transformar las moléculas interiores del líquido a moléculas superficiales, Ecuación 1

$$\omega = \gamma \Delta A \quad (1)$$

Termodinámicamente la tensión superficial es un fenómeno de superficie y es la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta que su energía de superficie potencial es mínima, condición necesaria para que el equilibrio sea estable. Como la esfera presenta un área mínima para un volumen dado, entonces por la acción de la tensión superficial, la tendencia de una porción de un líquido lleva a formar una esfera o a que se produzca una superficie curva o menisco cuando está en contacto un líquido con un recipiente.

γ depende de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura. Líquidos cuyas moléculas tengan fuerzas de atracción intermoleculares fuertes tendrán una γ elevada. El agua tiene una alta tensión superficial, debido a los puentes de hidrogeno.

En el caso más general, las interacciones atractivas que intervienen en este caso son las fuerzas cohesivas relacionadas a las atracciones intermoleculares que operan en el seno del líquido y las fuerzas adhesivas

que están presentes entre las moléculas del líquido y moléculas pertenecientes a una fase sólida como puede ser el vidrio o la superficie de un metal (Cortes, 1992). El efecto de las fuerzas intermoleculares es de orientar las moléculas hacia el interior de la superficie de un líquido, manteniéndolas unidas y formando una superficie lisa.

Tensión Interfacial

La **tensión interfacial** es la fuerza o tensión existente en la interfase entre dos líquidos inmiscibles. Si dos líquidos son miscibles, entre ellos no existe tensión interfacial alguna. Es decir, es el trabajo reversible o isotérmico necesario para aumentar el área de una interfase a composición constante. Los sistemas tienden a adoptar la configuración en la que presenten un área interfacial mínima. Para una interfase plana:

$$d\omega = -p dV + \gamma dA \quad (2)$$

En el caso de una interfase curva (Figura 2):

$$d\omega = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA \quad (3)$$

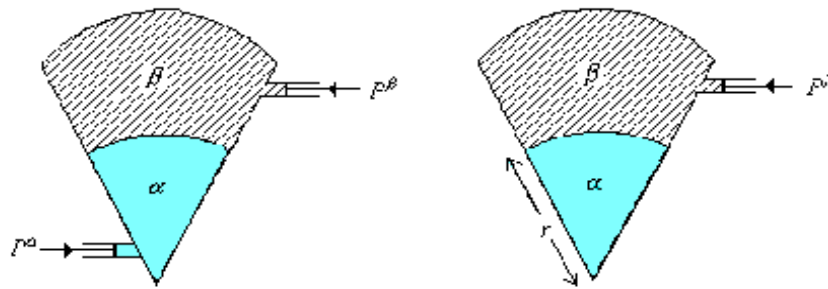


Figura 2. Representación esquemática de una interfase curva.

Es importante resaltar que no existe una diferencia fundamental entre los términos Superficie e Interfase, aunque se acostumbra a describir la frontera entre dos fases una de las cuales gaseosa como una superficie y la frontera entre dos fases no gaseosas como una interfase.

Como se mencionó anteriormente, las moléculas de la interfase entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos. Adicionalmente, éstos tendrán interacciones del tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión en la interfase tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados. Esto se explica como sigue: Una película muy fina se forma en un sólido metálico rectangular. Uno de los extremos es móvil. El trabajo (ω) requerido para crear la nueva superficie es proporcional al número de moléculas atraídas del seno del líquido a la superficie y por tanto al área de la nueva superficie (ΔA). La constante de proporcionalidad (γ) es la tensión superficial.

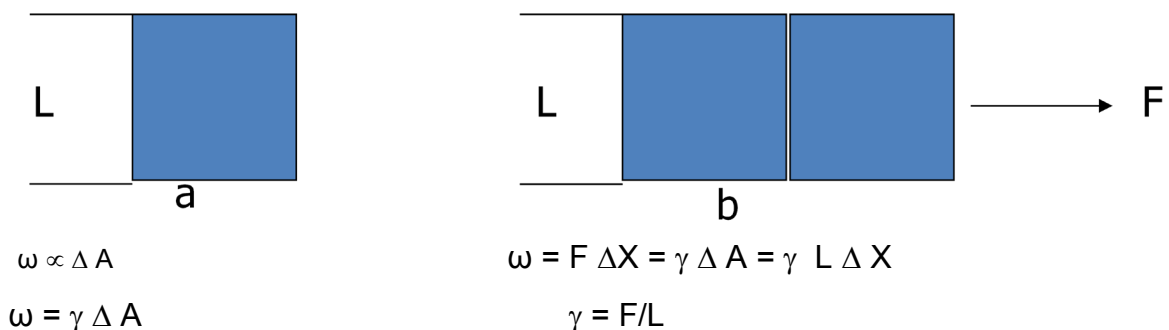


Figura 3. Esquema para explicar las tensión interfacial (Maza, 2010).

En la mayoría de los líquidos la tensión interfacial disminuye con el aumento de temperatura, de modo prácticamente lineal, y se hace muy pequeña en la región de temperatura crítica.

Métodos para Evaluar la Tensión Superficial

Existen varios métodos para medir o determinar la tensión superficial entre los que se pueden mencionar:

- a. **Método del anillo de Du Nouy:** Consiste en utilizar un anillo de platino que se coloca sobre la superficie del agua. Se mide la fuerza que se requiere para separar el anillo de la superficie del agua con una balanza de alta precisión (Figura 4).

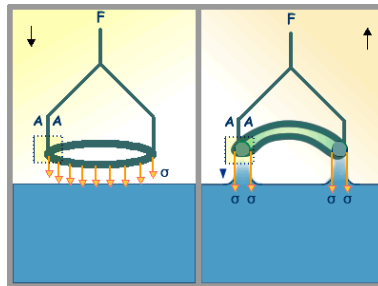


Figura 4. Método de Du Nouy para medir γ (www.tensiometry.com/STMethods).

- b. **Método del plato de Wilhelmy:** Usa una placa de detección de platino o vidrio. Cuando la parte inferior de la placa de detección hace contacto con una superficie líquida, el líquido moja el plato y se crea un menisco. En este instante, el área superficial del líquido se expande y la tensión superficial tiende a contraer dicha área y hundiendo la placa (Figura 5).

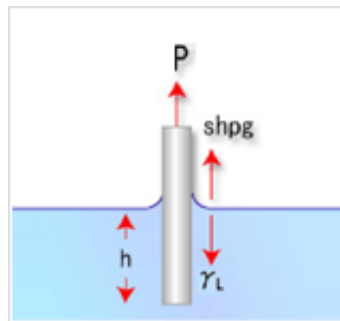


Figura 5. Método de Wilhelmy para medir γ (www.tensiometry.com/STMethods).

La tensión superficial se determina midiendo la fuerza que hace que la placa se hunda mediante un balance de fuerzas. γ es una fuerza por unidad de longitud y se calcula en relación al perímetro de la placa, corrigiéndose por el factor de flotabilidad (shpg) originado por la inmersión de la placa.

- c. **Método de la Gota Colgante.** Una gota de líquido se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad (Figura 6). Este método determina γ mediante un análisis de imágenes del perfil de la gota colgante y la densidad de la gota.

El perfil se describe a través de la ecuación de Young-Laplace.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_0^2}{\beta} \quad (4)$$

Donde: γ , es la tensión superficial en mN/m; $\Delta\rho$, es la diferencia de densidad que hay entre la sustancia bajo estudio y la densidad de su alrededor, en g/cm³; g, es la aceleración de la gravedad en m/s²; D_S , es el diámetro de la gota a la distancia D_E de la extremidad de la gota; D_E , es el diámetro máximo de la gota; β , es el factor de forma de la gota y R_0 es el radio de curvatura de la base de la gota.

En este método se presentan problemas experimentales por la estabilidad de la gota y la mojabilidad del tubo capilar (Figura 6).

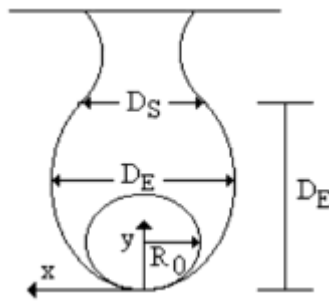


Figura 6. Método de la gota colgante. Muestra un esquema de una gota colgante, así como los parámetros que se extraen de la misma para realizar el cálculo de la tensión interfacial. (Camejo, 2005).

- d. **Método de la Gota Colocada:** se basa en el fenómeno de mojabilidad.

La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido (L) y un sólido (S), el ángulo de contacto (θ) es la traducción cuantitativa de este concepto. Éste se determina dibujando la tangente al punto en el que existen las tres fases (Figura 7).

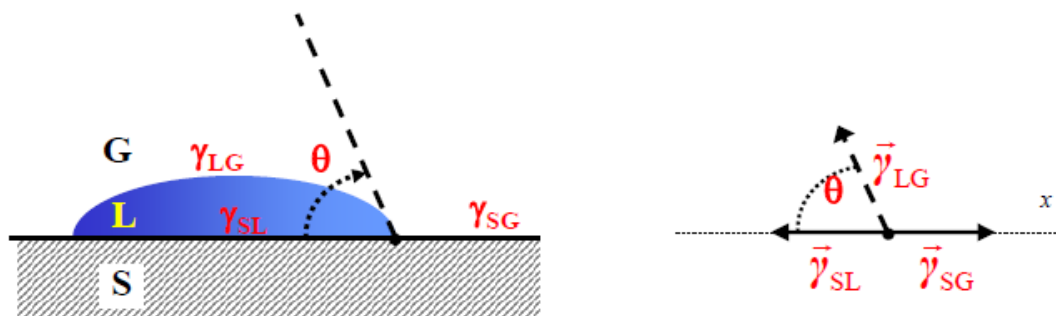


Figura 7. Método la gota colocada para medir γ (Anton de Salager, 2005).

En la línea de contacto trifásico existe un equilibrio vectorial de fuerzas por unidad de longitud. Este equilibrio se encuentra expresado por la ecuación:

$$\gamma_{SG} + \gamma_{LG} + \gamma_{SL} = 0 \quad (5)$$

donde γ_{SG} , representa la tensión interfacial de la interfase sólido – gas; γ_{LG} , es la tensión interfacial de la interfase líquido – gas, y γ_{SL} , es la tensión interfacial de la interfase sólido – líquido.

La ecuación de Young relaciona a estas tres tensiones como se muestra a continuación:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LG}}{\gamma_{SL}} \quad (6)$$

Si la superficie sólida es plana el método es más sencillo. Si el ángulo de contacto es muy pequeño, cercano a cero, la gota se extiende sobre el sólido y se dice que la mojabilidad es casi total.

SURFACTANTES

En la mayoría de las aplicaciones de interés, se encuentra en la interfase un tercer tipo de sustancia llamada **surfactante** del inglés "*surfactant*" (*surface active agent*). Estas sustancias permiten controlar las propiedades del sistema y según el caso y el uso se califican como jabón, detergente, tensoactivo, emulsionante, dispersante, espumante, humectante, hidrofobante, inhibidor de corrosión, etc. El surfactante juega un papel de primera importancia en los sistemas que poseen una fase continua líquida en

la cual el surfactante puede migrar por convección o difusión: las espumas, las emulsiones y las suspensiones (Salager, 1993).

Los surfactantes, también llamados tenso activos son sustancias compuestas por moléculas anfifílicas. La palabra anfífilo proviene de las raíces griegas del prefijo “**anfi**” que significa “doble”, y la otra “**filo**” que significa afinidad o atracción. Estas moléculas tienen dos partes: un **grupo polar** (o hidrofílica) y un **grupo apolar o no polar** (lipofílico o hidrofóbico). En Figura 8 se muestra la estructura química típica de un surfactante. Esta característica le confiere una doble afinidad, que desde el punto de vista fisicoquímico se define como una dualidad polar-apolar.

El grupo polar suele ser de menor longitud que el grupo apolar, aunque más voluminoso, por lo que se le llama a esta zona **cabeza**. El grupo apolar está formado por una cadena hidrocarbonada de tipo alquílico o alquilbencénico, a esta zona se le conoce como **cola**, aunque dada la versatilidad de la química de carbono podemos encontrar cadenas insaturadas, ramificadas o que contengan otros átomos distintos del carbono o del hidrógeno. Los surfactantes son sustancias capaces de modificar el comportamiento de fase en un sistema determinado.



Figura 8. Representación esquemática de la estructura típica de un surfactante.

El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como oxígeno (O), azufre (S), nitrógeno (N) o Fósforo (P); los grupos polares más comunes son los grupos polo-oxido de etileno, carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. Los grupos hidroxilo y éter deben tener un cierto orden de multiplicidad para producir un grupo polar apropiado (poli-ol, poli-éter). En cuanto al grupo apolar, éste es en general una cadena hidrocarbonada de tipo un hidrocarburo parafínico o alquil-aromático o alquilo ó alquil-arilo con típicamente 12 a 20 átomos de carbonos. La Figura 9 muestra la fórmula de un surfactante clásico, muy utilizado en la elaboración los champús, el dodecil sulfato de sodio o SDS.

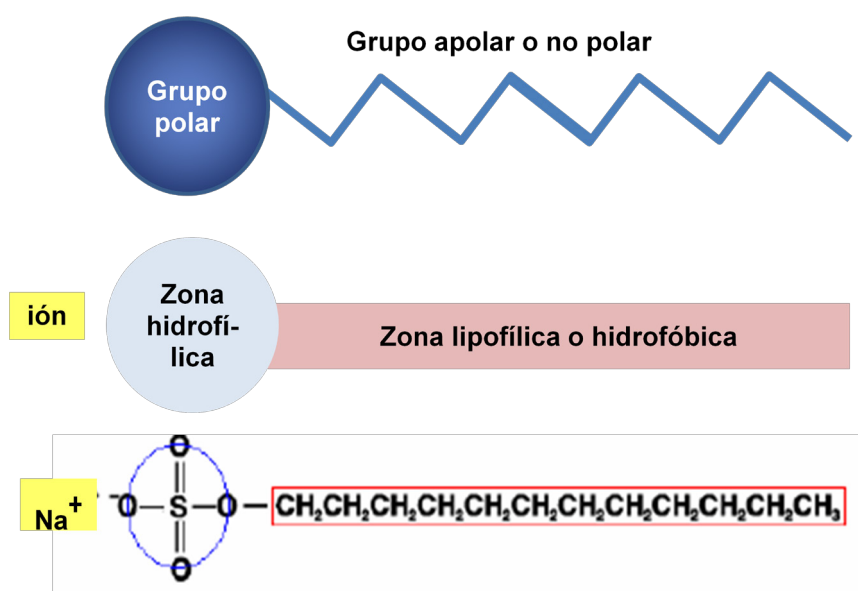


Figura 9. Dodecil sulfato de sodio.

El comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de las dos tendencias polar y apolar (Salager, 2002b). La adsorción de surfactantes en una superficie gas-líquido o en una interfase líquido-líquido, produce en general una reducción de la tensión superficial o interfacial, por lo que también son llamados tensoactivos (Salager, 1992).

Clasificación de los Surfactantes

Los surfactantes generalmente se clasifican de acuerdo a su ionización en medio acuoso (Salager, 2002b). Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros. Se clasifican por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula:

- a. **Surfactantes Aniónicos:** Son aquellos que se disocian en un ion surfactante cargado negativamente (anión) y un catión metálico, en general un metal alcalino o un amonio cuaternario (Figura 10).

Poseen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones con carga negativa responsables de la actividad superficial. Por lo general contienen uno de cuatro grupos polares solubles (carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato) combinado con una cadena hidrocarbonada hidrófoba. Si esa cadena es corta son muy hidrosolubles, y en caso contrario tendrán baja hidrosolubilidad y actuarán en sistemas no acuosos como aceites lubricantes.

A este tipo de surfactantes aniónicos pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos (detergentes en polvo), carboxilatos (los jabones), el dodecil (éster) sulfato (agente espumante más corriente), los xantatos (agentes colectores para flotación de minerales), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. Son los más utilizados en las formulaciones de detergentes en polvo para el lavado de ropa y en productos líquidos para uso en lavavajillas.

Estos son los surfactantes más importantes desde el punto de vista de la producción ya que representan más del 55% del total.

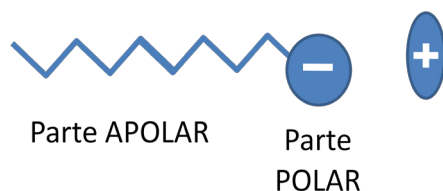


Figura 10. Representación esquemática de un surfactante aniónico.

- b. **Surfactantes No Iónicos:** Éstos no producen iones cuando se encuentran en solución acuosa (Figura 11), puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida, con elevada afinidad por el agua, lo cual los hace soluble en la misma. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno o propileno, entre estos se encuentran los surfactantes Tween y Span (ésteres de sorbitán etoxilados y no etoxilados respectivamente), utilizados en aplicaciones alimenticias y cosméticas debido a su baja toxicidad.

El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad. Son compatibles con todo tipo de surfactante. Los surfactantes no iónicos son mucho menos sensibles a los electrólitos que los surfactantes aniónicos y por tanto pueden usarse en medio salino, particularmente en agua dura que contiene iones bivalentes calcio y magnesio.

En general presentan bajo poder espumante y suelen ser productos líquidos y pastosos. En muchas aplicaciones se suelen agregar co-tensoactivos (alcoholes, ácidos y aminas de cadena corta) para mejorar su actuación.

Los surfactantes no iónicos representan un 40% de la producción total.

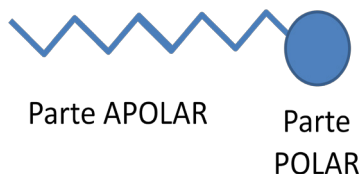


Figura 11. Representación esquemática de un surfactante no iónico.

- c. **Surfactantes Catiónicos:** En disolución originan iones positivos (+), poseen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa en iones con carga positiva responsables de la actividad superficial (Figura 12) y forman un catión orgánico anfífilo que generalmente posee un amonio cuaternario y un anión generalmente del tipo halogenuro.

La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de estos surfactantes es mucho más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utiliza salvo en caso de aplicación particular,

como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión, y puedan ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico, como bactericidas y anticorrosivos.

Se usan, exclusivamente en aplicaciones especiales que justifican su costo.

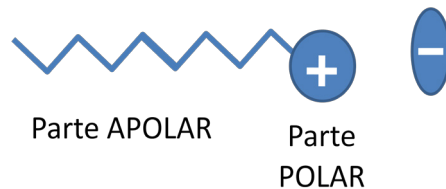


Figura 12. Representación esquemática de un surfactante catiónico.

- d. **Surfactantes Anfótericos:** Combinan dentro de una misma molécula los caracteres aniónico y catiónico. Son aquellos que tienen una combinación de surfactante aniónico y catiónico, dentro de una misma molécula, los caracteres aniónicos y catiónicos produce un surfactante llamado **anfótero**, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; de estos últimos los principales representantes son las lecitinas, las cuales constituyen la mayoría de los elementos estructurales de las membranas biológicas.

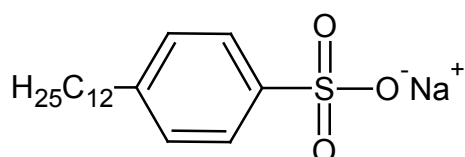
Ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alto. Cerca del punto isoelectrico son realmente anfóteros, es decir poseen dos cargas a la vez y presentan a menudo un mínimo de actividad superficial. Los anfóteros son en general tan caros como los catiónicos y por esta razón su utilización se reduce a aplicaciones particulares. No se utilizan mucho como materias primas para detergentes. Algunos proporcionan una excelente espumación y bajo nivel de irritabilidad cutánea y ocular, por lo que resultan muy apropiados en las formulaciones de champús. Son compatibles con todos los tipos de tensoactivos.

- e. **Otros Tipos de Surfactantes:** Hace unos veinte años surgieron los **surfactantes poliméricos**, éstos son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o de injertos. Algunos de estos surfactantes son indispensables en procesos donde están involucradas macromoléculas naturales como en la deshidratación de petróleo. Algo más reciente son los **surfactantes**

siliconados que se caracterizan por poseer grupos siliconados en su estructura, aumentándose el carácter hidrofóbico de la molécula.

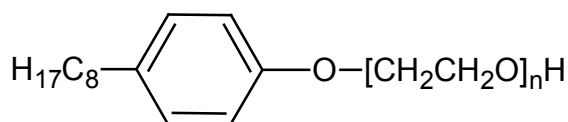
En la Figura 13 se muestran algunas formulas desarrolladas para describir surfactantes usados por diferentes industrias.

Los surfactantes también se clasifican según el origen de la materia prima: natural (animales, vegetales, microorganismos, etc.), sintético y fuentes petroquímicas. Normalmente sólo se tratan las materias primas de origen orgánico utilizadas para obtener la parte hidrofóbica o lipofílica de los surfactantes.



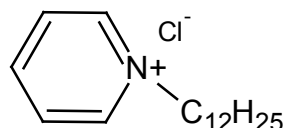
Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio

Aniónico



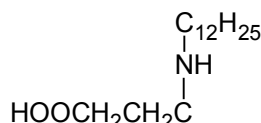
Octil Fenol Polietoxilado

No iónico



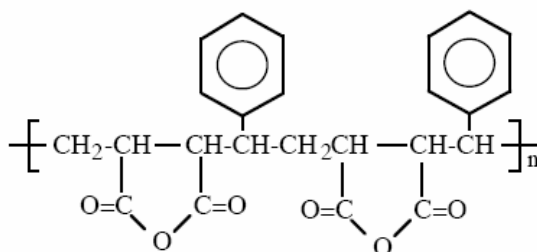
Cloruro de n-Dodecil Piridina

Catiónico

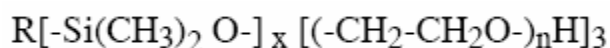


Dodecil Betaina

Anfótero



Surfactante polimérico



Siliconado

Figura 13. Fórmulas desarrolladas de algunos surfactantes.

Surfactantes de Origen Natural

Cuando la fuente o materia prima utilizada, para la fabricación u obtención del surfactante es renovable de origen natural se habla de *surfactantes naturales* o *tensoactivos naturales*. El interés de los surfactantes naturales radica en dos aspectos, su utilidad para la investigación básica de tensoactivos y su amplio rango de aplicaciones. En cuanto a la investigación básica, el conocimiento de los surfactantes naturales y sus propiedades físico-químicas contribuye a conocer mejor los procesos biológicos y los aspectos medioambientales en los que los surfactantes naturales están implicados. Y en cuanto a sus aplicaciones, en la búsqueda de productos mas respetuosos con el medio ambiente y con mayor biodegradabilidad está impulsando la sustitución de surfactantes sintéticos tradicionales por otros procedentes de materias primas naturales. (Salager, 2000, Pekdemir, 2005).

La expresión “*surfactante natural*” es necesario acotarla. En términos estrictos se puede considerar que un surfactante natural es aquel que proviene de una fuente natural renovable sin que haya sido sometido a síntesis química, o modificado por un tratamiento posterior a su extracción. Esto puede implicar a las dos partes de la molécula, tanto la hidrofílica como la hidrofóbica, o bien solo a una de ellas (Pekdemir, 2004). Esto se aplicaría a todas aquellas sustancias tensoactivas o surfactantes procedentes de animales o plantas en cuyos procesos biológicos tengan un papel similar al de sus aplicaciones técnicas. Por su alto costo solo se conocen unas pocas aplicaciones técnicas de sustancias que cumplan con esta definición. Un ejemplo de ello es la lecitina obtenida a partir de semilla de soja o de yema de huevo.

Propiedades de los Surfactantes

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales. Son capaces de ubicarse en una interfase de forma tal, que su grupo polar se encuentre

dentro del agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie. Esto hace que se modifique las interacciones interfaciales, según el fenómeno llamado **adsorción**, provocando un descenso de la tensión superficial (su propiedad principal es que tienen *actividad interfacial*) y también son capaces de asociarse para formar **agregados**, (estructuras de 10 a 100 Å de tamaño) de muy diversas características (Salager 2000).

Estas propiedades fundamentales de las soluciones de surfactantes son debido a las siguientes características:

Carácter Anfífilo: Los surfactantes son sustancias que poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. Por lo tanto, pertenecen a la clase de las sustancias **anfífilas** (Salager, 2002a). Como se mencionó anteriormente un anfífilo es una sustancia química cuya molécula posee una afinidad por las sustancias polares y apolares.

La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferencialmente en una superficie o una interfase. La Figura 14 muestra que la ubicación en la superficie o en la interface es la única forma que tiene un surfactante para satisfacer su doble afinidad grupo polar-agua (hidrofílico-agua) y grupo apolar-aceite (lipofílico-aceite). Si el surfactante está dentro del seno de la fase acuosa, su grupo polar está rodeado de moléculas de agua (solvatación) lo que es favorable para su **solubilización**, pero su grupo apolar está separando moléculas de agua, lo que es desfavorable. Si el surfactante está disuelto en una fase oleica, su grupo apolar posee interacciones con el solvente pero no su grupo polar.

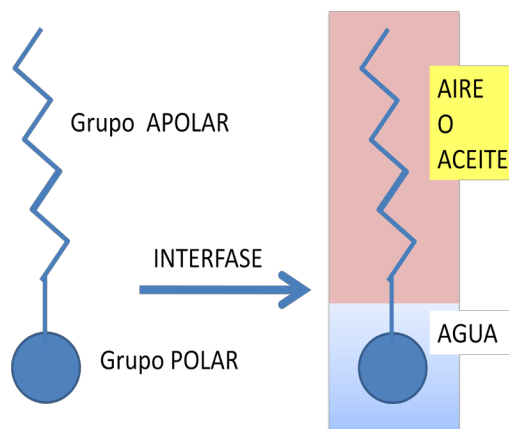


Figura 14. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase.

Se observa que las interacciones entre el grupo polar ionizado o el agua son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares, entre los grupos metilenos de la parte apolar con el aceite. En consecuencia un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posea un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado (carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio, fosfato, etc.), por eso un surfactante se esquematiza a menudo con una pequeña **"cabeza"** polar y una larga **"cola"** apolar. Ciertos anfífilos como por ejemplo los sulfonatos de tolueno o de isopropil benceno, no son surfactantes porque su grupo apolar es demasiado pequeño; son sustancias esencialmente solubles en agua, llamadas hidrofílicas (Salager, 1999a y 1999b).

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y el número de moléculas disueltas tienden a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada Concentración Micelar Crítica (CMC), el surfactante produce estructuras de moléculas anfífilas denominadas micelas (Figura 15). Estas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante es extraída del ambiente

acuoso. Una vez alcanzada el punto de CMC, la tensión superficial de la disolución permanece constante.

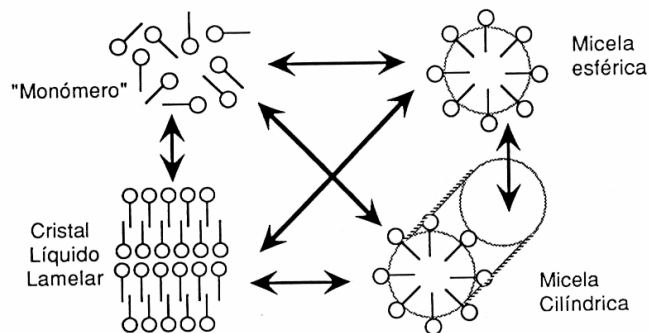


Figura 15. Micelas y otras estructuras de autoasociación de surfactantes (Salager, 2002a).

En la Figura 16 se muestra la variación de la tensión superficial con la concentración del surfactante, se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante a partir del valor que corresponde al agua pura; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire y la concentración de surfactante en la superficie crece rápidamente.

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa mono molecular de surfactante y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie se encuentra saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar. A partir de CMC, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales lipofílicas-hidrofílica y se observa el cambio a la zona III, en la cual la tensión superficial permanece constante (Salager, 1993).

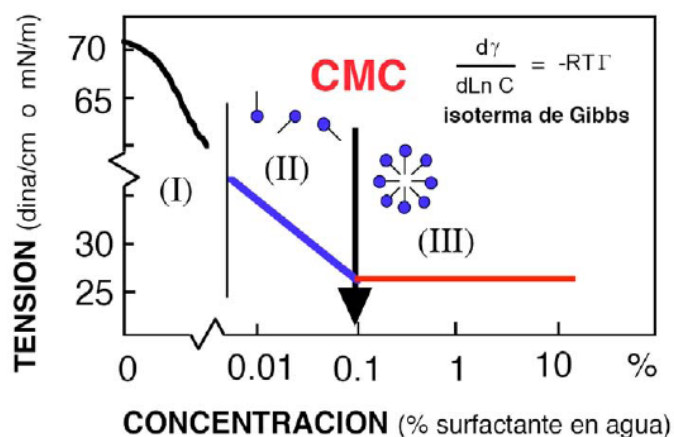


Figura 16. Variación de la tensión superficial del agua en función de la concentración de surfactante (Salager, 1993).

Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante llamada capacidad de **solubilización**; pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos, se pueden producir soluciones micelares de alta solubilización denominadas microemulsiones o cristales líquidos.

Adsorción: Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se **adsorbe**. 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. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-agua o líquido-sólido. En tal caso el llamado efecto hidrofóbico es la principal fuerza motriz, ya que remueve el grupo apolar del agua (Salager, 2002a).

En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola) (Figura 17). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo

electrostático, y por tanto no está limitada a los surfactantes o sustancias tensoactivos.

El agua contiene iones H^+ y OH^- susceptibles de adsorberse en una superficie sólida, dependiendo del pH; en consecuencia una superficie sólida mojada por agua posee en general una carga superficial no nula.

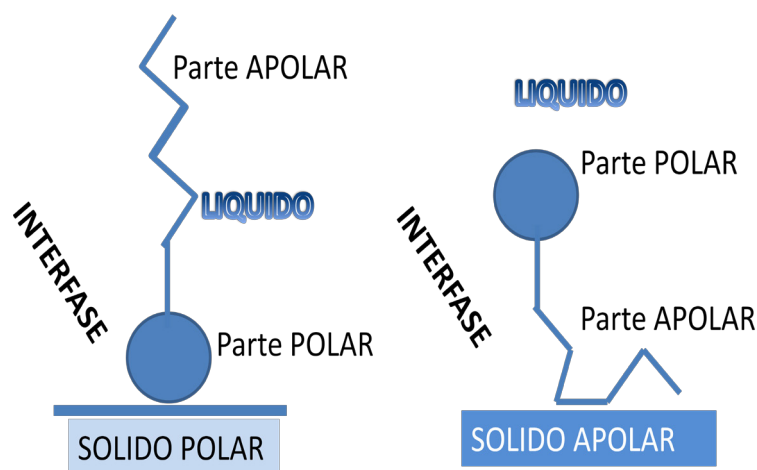


Figura 17. Adsorción en una interfase sólido-líquido.

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El **equilibrio adsorción-desorción** se establece entre la interfase y la o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor. En consecuencia se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible a la interfase, lo que resulta se llama **monocapa**.

En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones). Típicamente una molécula de surfactante ocupa unos 30-50 Å² de área interfacial. Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material.

Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interface entre la solución acuosa y una superficie metálica, está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrofóbica que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación. La hidrofobación se utiliza en la flotación de minerales o en la inhibición de la corrosión (Salager, 2000).

Asociación: Otra propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de **auto-asociación**. Como se desprende de los párrafos anteriores, las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrofóbico, a saber la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse.

Agregación de Tensioactivos: A concentraciones muy bajas de surfactante se tiene una disolución molecular. Con el aumento de la concentración se alcanza la CMC y, por consiguiente, comienza la formación de micelas en una primera fase en el que aparecen los fenómenos de autoagregación.

El tipo de micelas depende del surfactante, de su estructura molecular y de la concentración. El tamaño de las micelas es variable según el caso y, en general, aumenta con la concentración en el medio acuoso. Las micelas pueden tener forma básicas, tales como globular o esférica, tipo bastón, con forma de filamento, tipo gusano o con forma de disco o plato, etc. El incremento de la concentración puede conducir a la agregación ordenada de las micelas formando fases de cristal líquido hexagonal, cúbico, laminar o incluso formar en algunos casos fases vesiculares.

Además de estas fases a concentraciones altas de surfactantes pueden aparecer estructuras inversas en las que la parte hidrofóbica se sitúa hacia el exterior. El tipo de agregación determina las propiedades macroscópicas de sus disoluciones (Figura 18).

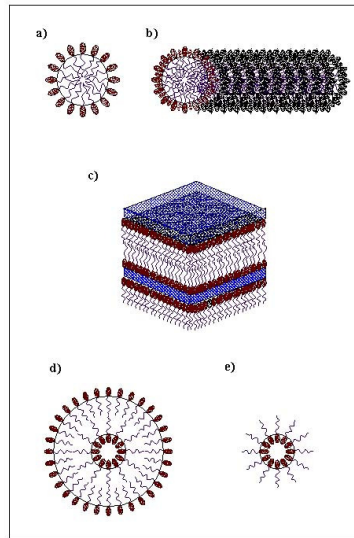


Figura 18. Algunos ejemplos de agregados de agentes tensioactivos en disolución: a) Micelas directas. b) Micela cilíndrica directa. c) Cristal líquido con estructura laminar. d) Vesícula. e) Micela inversa.

En la Figura 19 se muestran las propiedades fisicoquímicas y asociaciones moleculares de los surfactantes

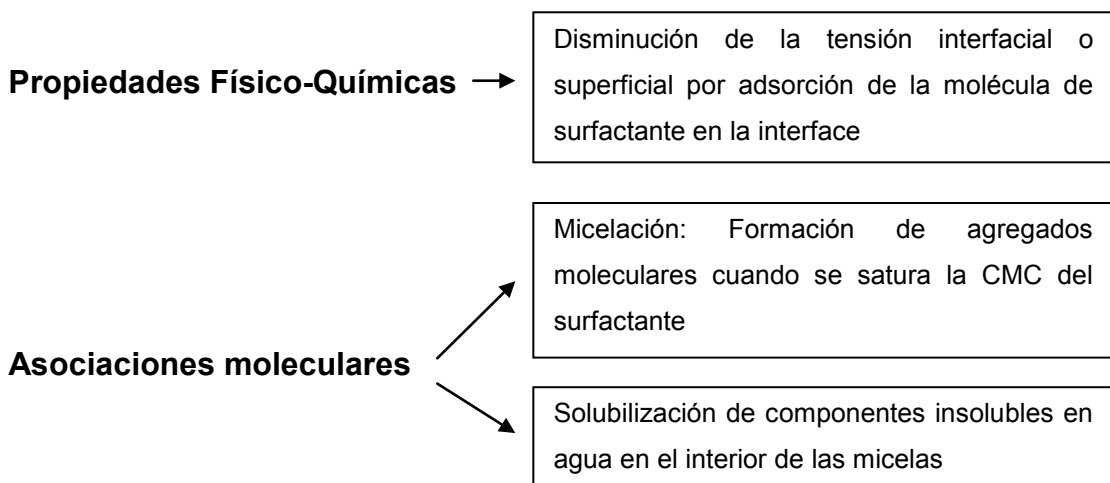


Figura 19. Resumen de las propiedades de los surfactantes.

Aplicaciones de los Surfactantes

Con respecto a las aplicaciones de los surfactantes en los procesos industriales, se pueden citar una gran variedad de actividades e industrias que hacen uso extensivo de ellos.

- a) Las industrias del sector higiene y salud producen un sin número de lociones, cremas, leches, espumas, ungüentos, suspensiones etc., en los cuales el acondicionamiento dispersado es esencial para conferirles las propiedades deseadas.
- b) La industria de la limpieza, bien sea con fines domésticos (jabones, detergentes, fórmulas para lavar ropa o platos, desinfectantes etc.) ó industriales (metal mecánica, agro alimenticia) es la que hace el mayor uso de surfactantes en forma de polvos ó líquidos.
- c) La industria de la celulosa y del papel involucra también numerosos fenómenos interfaciales, en cuanto a sus operaciones básicas (dispersión de fibra, preparación de encolados para recubrimientos, y acabados) así como en los nuevos procesos, tal como el des-tintado de papel reciclado que reúne operaciones de detergencia, dispersión y flotación.
- d) Las industrias de pinturas, barnices y tintas usan formulaciones complejas que involucran líquidos y sólidos finamente divididos y que son ejemplos típicos de dispersiones y emulsiones.
- e) La industria agro-alimenticia usa surfactantes en formulaciones pesticidas para pulverizar sobre las cosechas, en formulaciones limpiadoras o protectoras de frutas y vegetales, en el acondicionamiento de alimentos en forma de emulsiones, dispersiones o espumas. No habría mayonesa, ni helado, ni pan de emparedado esponjoso sin la presencia de surfactantes naturales o sintéticos.
- f) Varias operaciones fundamentales de la industria química y petroquímica involucran fenómenos interfaciales: enriquecimiento de minerales por flotación, lixiviación, intercambio iónico, extracción líquido - líquido, etc. Ciertos procesos tienen su fundamento en un sistema dispersado como la polimerización en emulsión o en suspensión, y la fabricación de espumas sólidas o elastómeras.
- g) La industria petrolera hace un uso intensivo de los surfactantes, desde su inyección en los yacimientos para vencer las fuerzas capilares que atrapan el petróleo en el medio poroso rocoso, hasta la utilización de la química deshidratante, o el acondicionamiento en forma de emulsión aceite en agua para conferir la forma de combustible fluido a los bitúmenes (Orimulsón) o residuos altamente viscosos, o para almacenar

y transportar los asfaltos destinados a la construcción o reparación de carreteras.

Evaluación de Surfactantes

Con el objeto de evaluar el desempeño de un surfactantes, es necesario llevar a cabo pruebas de laboratorio usando emulsiones.

La prueba de botella: Es usada comúnmente para determinar cuál de los químicos conocidos como surfactantes pueden romper la emulsión. Los resultados de esta prueba indican la relación requerida de componente de tratamiento para la emulsión, que es la más pequeña cantidad necesaria del químico para romper satisfactoriamente la emulsión.

La concentración del agente emulsionante es variable, pero en la práctica existen dos límites. Debajo de una concentración mínima del orden de 0,1% aproximadamente, no hay suficiente emulsionante para estabilizar la emulsión. Más allá de 5% aproximadamente, no se gana nada aumentando la concentración del surfactante. En las aplicaciones prácticas se encuentra una concentración de emulsionante en el intervalo de 0,2 - 3 %. Por razones de eficiencia y de costo se usa en general un emulsionante compuesto de una mezcla de varios surfactantes.

Sin embargo, la concentración de surfactantes típicamente empleada es del 1 al 5%, dependiendo de las características de la emulsión a tratar. Ésta consiste en someter la acción del surfactantes a una muestra representativa y evaluar, en función del tiempo, el porcentaje de agua separada.

Existen señales adicionales que complementan o confirman la evaluación del producto, como:

Cuando se vacían las botellas de prueba, en este momento se puede observar la capa pegada al envase. Si es cerosa y opaca quiere decir que el producto químico no está trabajando, si por el contrario la botella tiene una película brillante delgada y con gotas de agua, el producto tuvo un buen desempeño.

Otra herramienta de evaluación es observar el tamaño de las gotas formadas, si éstas son grandes y se encuentran en el fondo de la botella se puede decir que el producto es un coalescedor de alta eficiencia; otros, al formar gotas más pequeñas y dispersas en la botella, son coalescedores de mediana eficiencia.

Formulación Fisicoquímica en Sistemas Surfactante/Agua/Aceite

La formulación fisicoquímica tiene que ver con la naturaleza de los componentes, mientras que las cantidades relativas se consideran variables de composición. En el sistema más simple podemos encontrar tres componentes: el surfactante (s), el agua (w) y el aceite (o), cada uno con su potencial químico estándar que define su estado fisicoquímico a cierta temperatura y presión. El equilibrio fisicoquímico depende de un gran número de variables que pueden alterar el balance hidrofílico-lipofílico del sistema, en particular las variables intensivas llamadas de formulación (Salager, 1999a, Sepúlveda, 2006, Guanchez, 2005, Méndez, 2005).

Los tipos de variables en la formulación de estos sistemas son:

- a) **Variables de composición**, las cuales definen las fracciones o porcentajes (en peso, mol o volumen) de cada uno de los componentes del sistema, por ejemplo: la concentración del surfactante y la relación volumétrica agua/aceite o fracción volumétrica de fase acuosa.
- b) **Variables de formulación**, corresponden a la naturaleza fisicoquímica de cada uno de los componentes y al efecto de las variables externas.

- i. Salinidad de la fase acuosa (S en % NaCl respecto al agua).
 - ii. ACN (alkane carbon number), el número de alcanos de la molécula del n-alcano.
 - iii. Parámetro característico del surfactante que define su balance de afinidades para el agua y el aceite. (balance hidrofílico-lipofílico).
 - iv. Una función que da cuenta del efecto del alcohol y que depende a su vez del tipo de alcohol y de su concentración.
 - v. La temperatura
- c) Un tercer tipo de variable que generalmente se toma en cuenta en la formulación son los factores **fluido-mecánicos**, que comprenden las técnicas usadas en la preparación de las emulsiones, como la agitación, introducción de un líquido en otro por medio de orificios, tipo de cizallamiento y aparatos usados; también incluye las propiedades de los fluidos como la viscosidad, densidad entre otras.

EMULSIONES

Las emulsiones han sido de gran interés práctico por largo tiempo, ya que están presentes en muchos eventos de la vida cotidiana. Pueden encontrarse en importantes áreas tales como alimentos, cosméticos, industria farmacéutica, agrícola, etc. Las emulsiones se encuentran también en la industria petrolera, donde típicamente son sistemas indeseables que generalmente incrementan los costos de operación y reducen la eficiencia de los equipos de proceso.

Una emulsión se puede definir como una dispersión de dos líquidos inmiscibles más o menos estabilizada de un líquido en otro. Para formar una emulsión estable es necesario incluir un tercer componente denominado agente *emulsificante*, *surfactante*, o *emulsionante*.

Las emulsiones son sistemas formados por dos fases parcial o totalmente inmiscibles, en donde se mezclan íntimamente. Uno de los líquidos se dispersa en forma de pequeñas gotas o glóbulos llamada *fase dispersa*,

discontinua o interna, en el otro líquido circundante llamada *fase dispersante*, *continúa o externa*. La misión del surfactante es, por una parte, facilitar la extensión de la interfase durante el proceso de emulsificación, y por otra, estabilizar la emulsión retardando la coalescencia de las gotas de fase dispersa. En la Figura 20 se muestra un esquema representativo de una emulsión.

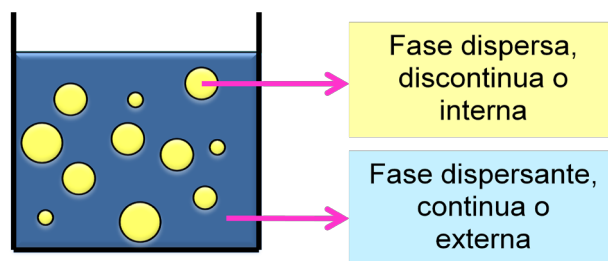


Figura 20. Diagrama esquemático de una emulsión.

Principales Variables en el Proceso de Preparación de una Emulsión

Las variables que afectan las condiciones del proceso de emulsificación según Salager, (1993) son

- a) **Variables de formulación:** Se refieren a la naturaleza del surfactante o agente emulsionante (para estabilizar la fase dispersa en la fase dispersante) y de las fases acuosa y oleosa (por lo menos dos líquidos inmiscibles entre sí), así como también la temperatura.
- b) **Variables de composición:** Comprenden la proporción relativa de agua y aceite, y concentración del surfactante.
- c) **Factores flujo-mecánicos:** Incluyen el procedimiento técnico-ingenieril, el tipo e intensidad de agitación y los aparatos utilizados para formar las emulsiones. En la generación de un trabajo a través de la turbulencia o agitación mecánica por un determinado tiempo o intensidad para dispersar un líquido dentro del otro.

En la mayoría de las emulsiones los dos líquidos involucrados son el agua (w=Water) y el aceite (o=Oil), ya sean realmente estos los líquidos inmiscibles; aunque en raras ocasiones se encuentre puros. El uso de esta

simbología se debe a que en castellano ambas palabras empiezan por la misma letra y por tanto se utiliza la nomenclatura anglosajona.

La fase acuosa puede consistir en soluciones de sales, azúcares, colorantes y materiales coloidales hidrofílicos. La fase oleosa puede consistir de mezclas de aceites esenciales, hidrocarburos, ceras, resinas y en general de materiales hidrofóbicos.

Clasificación de la Emulsiones

Según la naturaleza de su fase continua:

- a) **Emulsiones simples:** Cuando se trata de gotas de aceite dispersadas en agua se tiene una emulsión de aceite en agua o/w (Oil in Water), alternatively si las gotas de agua dispersadas en aceite se tiene una emulsión de agua en aceite w/o (Water in Oil) (Figura 21).

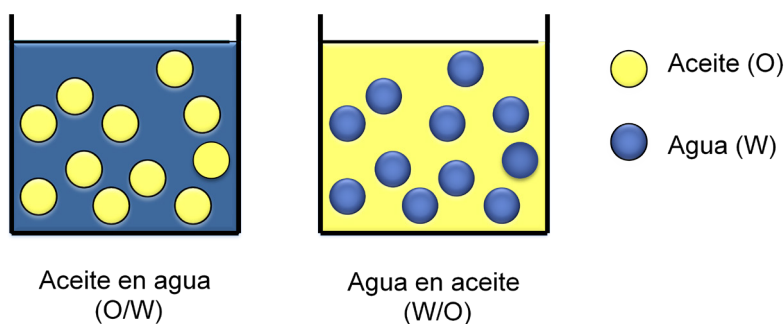


Figura 21. Emulsiones simples.

- b) **Emulsiones múltiples:** Son sistemas líquido-líquido dispersados en los cuales la fase interna es una emulsión. Se usa el símbolo w/o/w para una emulsión múltiple del tipo agua en aceite en agua, y o/w/o para la emulsión de aceite en agua en aceite. Es posible que las pequeñas gotas que están en las gotas de fase interna sean de un líquido diferente al de la fase externa, en tal caso se usa la simbología particular $w_1/o/w_2$ ó $o_1/w/o_2$, donde el subíndice 1 se refiere al líquido que forma las gotas pequeñísimas dentro de las gotas de la fase interna y el 2 a la fase externa. Por lo tanto, se permite el transporte por difusión de sustancias de la fase acuosa interna (w_1) hasta la fase acuosa externa (w_2) o viceversa (Figura 22).

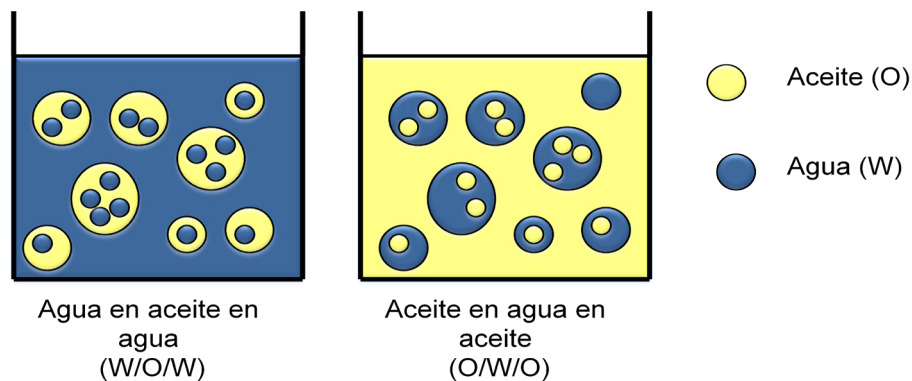


Figura 22. Emulsiones múltiples.

Según la naturaleza de su fase Interna:

Este tipo de clasificación se realiza según su contenido de la fase interna sin fijar de manera nítida las fronteras entre clases:

- a. **Emulsiones de muy bajo contenido de la fase interna:** Éstas pueden contener entre 0 y 5% de fase dispersa. Las gotas del líquido disperso no presentan interacciones significativas.
- b. **Emulsiones de bajo contenido de la fase interna:** El contenido de la fase interna se encuentra entre el 5 y 30% de la emulsión.
- c. **Emulsiones de contenido medio de la fase interna:** Estas emulsiones contienen de 30 a 70% de la fase interna. Sus propiedades son muy dependientes de la formulación y de los métodos de formación de la misma. Desde el punto de vista práctico, este tipo de emulsiones es la más frecuente en la industria.
- d. **Emulsiones de alto contenido de la fase interna:** Son aquellas que contienen por encima de 70% de fase interna. Su comportamiento es altamente impredecible. Este tipo de emulsión no es muy común, aunque puede encontrarse en la industria de alimento, productos farmacéuticos, cosmética y emulsiones asfálticas y bituminosas.

Según el tamaño de gotas:

En este tipo de clasificación se toma en cuenta el diámetro promedio característico:

- a) **Microemulsiones:** Son dispersiones por lo general transparentes con gotas de diámetro promedio de 10 a 100 nm.

- **Nanoemulsión:** Es un sistema polifásico que contiene gotas muy pequeñas (100-500 Å) dispersadas en una fase continua.
- b) **Macroemulsiones:** En este tipo de sistemas la dispersión es mayor a $> 1 \mu\text{m}$.

Propiedades de las Emulsiones

Entre las principales propiedades de las emulsiones se encuentran: Conductividad, viscosidad, efectos electroviscosos, distribución y tamaño de gota, estabilidad; a continuación se describirán cada una de ellas (Salager, 1999a).

Conductividad

Las conductividades de las dos fases que conforman una emulsión son en general muy diferentes, puesto que la fase acuosa contiene usualmente electrolitos disueltos. Por otra parte, la conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas, mientras que la fase dispersa no tiene continuidad entre los electrodos. Por lo tanto una emulsión de fase continua agua (o/w) posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa aceite (w/o) posee una baja conductividad. En ciertos sistemas w/o de alto contenido de fase interna se pueden formar cadenas de gotas de agua entre los electrodos, produciéndose un aumento considerable de conductividad a lo largo de estas cadenas, fenómeno llamado percolación (Salager, 1999a).

Viscosidad

La viscosidad de una emulsión depende de las interacciones a nivel molecular y de las propiedades fisicoquímicas de la interfase líquido-líquido. Es así como los factores que afectan la viscosidad de emulsiones se pueden clasificar en aquellos relacionados con las propiedades físicas (viscosidad de

la fase externa y contenido de fase interna) y los relacionados con las propiedades de la interfase (formulación y efectos electroviscosos) (Salager, 1999b).

- a) **Viscosidad de la fase externa:** Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa. El contenido de fase interna ϕ se define como la relación entre el volumen de fase dispersa y el volumen total de la emulsión. Tal relación es obvia a baja proporción de fase interna ($\phi < 2\%$), donde las gotas no interactúan entre sí. Sin embargo, a alto contenido de fase interna ($\phi > 70\%$) se presentan comportamientos no-Newtonianos (Salager, 1999b), debido a la resistencia al flujo originada por las interacciones entre las gotas.
- b) **Contenido de fase interna:** En ausencia de interacciones fisicoquímicas, se puede aplicar la regla siguiente: cuanto mas concentrado el sistema, más complejo es el comportamiento reológico y mayor es su viscosidad.

Existen diferentes modelos que tratan de describir el comportamiento reológico en emulsiones, Einstein en 1909 propuso la siguiente expresión para la viscosidad:

$$\eta_E = \eta_o (1 + 2,5\phi) \quad (7)$$

donde η_o es viscosidad de la fase externa, y ϕ es la proporción volumétrica de la fase interna

Válida solo para $\phi < 0,02$ es decir en el caso en que no existen interacciones de las gotas entre sí, sino solo interacciones entre las gotas y la fase externa.

La experiencia muestra que la viscosidad de una emulsión aumenta con ϕ como un polinomio para valores de ϕ intermedios y luego como una función exponencial para altos valores de ϕ , como se muestra en la Figura 23.

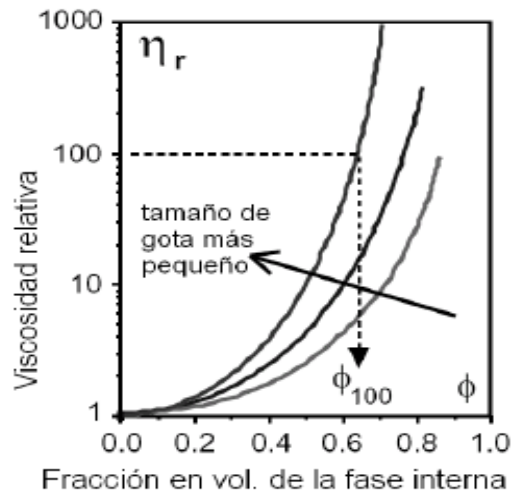


Figura 23. Variación de la viscosidad relativa de una dispersión en función del contenido de fase interna (Ramírez y col., 2002).

Efectos Electroviscosos

La electroviscosidad se produce en partículas en las que existe una doble capa eléctrica donde el movimiento de la fase externa situada entre dos gotas se encuentra retrasado, incrementado la resistencia a fluir del líquido en el sistema. Este fenómeno se presenta debido al drenaje de la película de fase externa que se encuentra entre dos gotas vecinas, lo que produce el arrastre de cargas eléctricas de la doble capa y, por consiguiente, una diferencia de potencial que genera una fuerza que se opone al flujo.

Además, este efecto puede influir de forma indirecta, suponiendo que el fluido de la doble capa está ligado a la gota, lo que se traduce en una mayor viscosidad por un aumento aparente del volumen de fase interna.

Distribución de Tamaño de Gota

Existen numerosos resultados que tienden a mostrar la relación siguiente: Cuanto menor sea el tamaño de gota, mayor la viscosidad; cuanto más amplia sea la distribución de tamaño de gota, menor la viscosidad (Salager,

1999b). La viscosidad de dispersiones diluidas es independiente del tamaño de gota hasta un valor de ϕ de 0,4. Mientras que en dispersiones concentradas ($\phi > 0,7$) se pueden desarrollar esfuerzos de fluencia y viscoelasticidad, cuya magnitud cobra importancia a medida que el tamaño de partícula disminuye.

La viscosidad de una emulsión es también función de la forma y distribución de tamaño de gota, ya que, a medida que aumenta la polidispersidad la viscosidad disminuye. Esto se debe a la forma en que se arreglan las partículas en el seno del fluido, las gotas más pequeñas pueden acomodarse entre los intersticios de las más grandes, reduciendo así las interacciones y, por consiguiente, la viscosidad. Cuando se mezclan dos emulsiones de un mismo contenido de fase interna pero de tamaños muy diferentes, la distribución resultante presenta una distribución bimodal, si las modas son suficientemente separadas se puede obtener una reducción considerable de la viscosidad.

La distribución de tamaño de gota se obtiene a través de un histograma donde se representa la fracción del volumen total (frecuencia) que ocupan las gotas de un diámetro determinado (clase) en el sistema. Estos pueden ser de distintos tipos, como los mostrados en la Figura 24. La distribución de tamaño de gota en una emulsión es frecuentemente del tipo normal o log-normal.

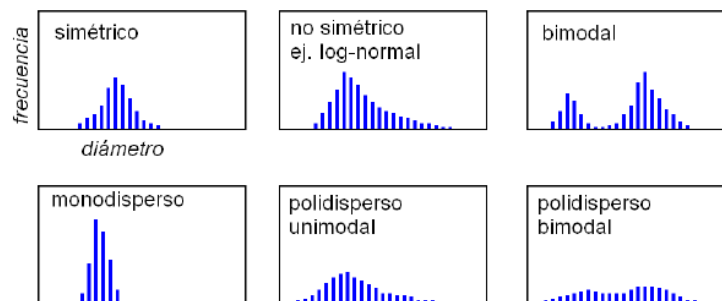


Figura 24. Histogramas con diferentes distribuciones de tamaño de gota (Salager, 2000).

Estabilidad

La estabilidad es una propiedad de fácil apreciación en los casos extremos en los cuales la emulsión coalesce completamente en algunos minutos o, al contrario, permanece aparentemente inalterada sin ninguna separación visible por varios meses.

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas presentes en una muestra de emulsión en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota en el tiempo, pero esto implica la perturbación o destrucción de la muestra.

La estabilidad de una emulsión depende de múltiples factores, entre ellos la formulación fisicoquímica, ya que, de esta dependen los mecanismos de estabilización interfacial tales como la repulsión electrostática, la repulsión estérica, el potencial de flujo y la viscosidad interfacial (Salager, 2002a). Se describirán los factores más relevantes para este trabajo.

- a) **Agente emulsionante:** La naturaleza, la eficiencia y cantidad del surfactante determina qué tipo de emulsión se puede formar.
- b) **Distribución y diámetro promedio de gota:** Se fundamenta en el hecho de que el tiempo de coalescencia aumenta o disminuye con la variación de estos dos parámetros, cuanto más estrecha es la distribución del tamaño de gota y más bajo sea el valor del diámetro promedio de gota, más estable es la emulsión.
- c) **Porcentaje de agua:** Cuando la emulsión de agua en aceite tiene un alto contenido de agua, aumenta considerablemente las colisiones entre gotas, lo cual tiende a desestabilizar la emulsión produciendo una inversión de fase.
- d) **Temperatura:** Un cambio de temperatura puede causar alteraciones en la tensión interfacial entre las dos fases, en la naturaleza y viscosidad de la película interfacial, en la solubilidad del surfactante, en la presión de vapor, la viscosidad de la fase continua y en la agitación térmica de las partículas dispersas que promueven cambios considerables en la estabilidad, causando la ruptura o intervención de la emulsión.

- e) **Viscosidad Interfacial:** Esta propiedad mide la resistencia de la capa emulsionante absorbida a deformarse; como esta capa esta ligada con la película de fase externa que debe drenarse, la viscosidad interfacial tiene que ver con la estabilidad.
- f) **Las cargas de las partículas (Potencial Zeta ζ).** El potencial entre la capa liquida de la superficie fuertemente enlazada a la partícula y la fase acuosa es llamado el potencial Zeta (ζ). Éste proporciona una medida de la carga superficial neta en la partícula y la distribución del potencial en la interface (Li y Tian, 2002). El potencial Zeta sirve como un parámetro importante en la caracterización de la interacción electrostática entre las partículas en sistemas dispersos y las propiedades de las emulsiones cuando son afectadas por este fenómeno eléctrico.
- g) **Densidad:** La diferencia de densidad de ambas fases es un factor que afecta directamente la estabilidad de la emulsión.
- h) **Almacenamiento:** El almacenamiento se puede ver afectado por las temperaturas altas y bajas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación.

Mecanismos Involucrados en la Ruptura de una Emulsión

El proceso de desestabilización de una emulsión involucra una serie de mecanismos reversibles (sedimentación, cremado o creamingy, floculación) e irreversibles (coalescencia, inversión de fases y la maduración de Ostwald (Salager, 2002a). Además, el acercamiento macroscópico de las gotas y drenaje de la película intergota según Jeffreys y Davies (1971)

- a) **Sedimentación:** Ocurre la separación de fases debido a la diferencia de densidades entre las mismas y el tamaño de gota de la fase dispersante. Se forman dos capas, donde la fase dispersa se encuentra en la parte inferior.
- b) **Cremado o creaming:** La formación de una fase superior constituida por gotas de la emulsión. La densidad de dicha fase es claramente menor que la del medio continuo. Se conoce también por **sedimentación inversa**. Por diferencia de densidades la fase menos densa sufre un empuje de Arquímedes para colocarse sobre la más densa, aunque esta separación puede no ser inmediata. Además, cuanto más pequeñas sean las gotas tanto más tarda en romperse la emulsión. Por otra parte, cuanto mayor sea la viscosidad de la fase continua, más estable será la emulsión; y por ello cuesta tanto separar las microgotas de agua del petróleo frío.

- c) **Floculación:** Se forman agregados de glóbulos que no se fusionan entre sí. En este proceso no se pierde la identidad y sin cambio de diámetro promedio de las gotas originales. Por tanto no hay reducción en el área superficial total, solo se imposibilitan algunos sitios activos. Estos agregados o flóculos sedimentan más fácilmente que las gotas individuales. Este fenómeno es reversible, pues los flóculos pueden descomponerse en sus gotitas iniciales (a veces es suficiente una leve agitación manual).
- d) **Coalescencia:** Las gotas se fusionan entre sí para formar una sola gota más grande, produciéndose en este caso que el área superficial total es reducida. En este proceso si se pierde la identidad de las partículas originales y se observa una separación completa de fases.
- e) **Inversión de fases:** La fase continua pasa a ser fase dispersa o viceversa, no hay separación de fases sino a la naturaleza se forma una emulsión.
- f) **Maduración de Ostwald:** Consiste en la difusión de la fase interna de las gotas más pequeñas hacia las más grandes debido a una diferencia de presión (la presión dentro de las gotas de una emulsión se denomina presión de Laplace). Por lo tanto, las gotas crecen a costa de las pequeñas perdiendo su identidad

Se trata de un fenómeno debido a transferencia de materia de tipo molecular y se considera que está relacionado con la disminución del potencial químico al aumentar el tamaño de las gotas, disminuye el potencial químico, este fenómeno causará que la emulsión gradualmente se irá deshaciendo hasta alcanzar la completa desestabilización del sistema, y finalmente quedando únicamente una gran gota de fase oleosa en el seno de la fase acuosa.

Parece obvio que la velocidad del fenómeno de maduración de Ostwald aumenta al hacerlo la solubilidad del aceite en la fase acuosa. Por consiguiente, la estabilidad de las emulsiones está estrechamente relacionada con la concentración (fracción en volumen) y las dimensiones de las gotas. La maduración de Ostwald es la mayor causa de inestabilidad en emulsiones que contienen compuestos de bajo peso molecular.

- g) **Acercamiento macroscópico de las gotas.** Corresponde al acercamiento de dos gotas más o menos grandes (diámetros entre 1 a 100 μ) debido al fenómeno de sedimentación gravitacional, dado por las leyes de Stokes (basada en la suposición de gotas esféricas rígidas) y de Hadamard (considera el movimiento convectivo interno en las gotas y el efecto de la viscosidad de las gotas). Cuando las gotas son menores de 5 μ y hay diferencia de temperatura en el sistema, está presente el movimiento Browniano y la termo-capilaridad.

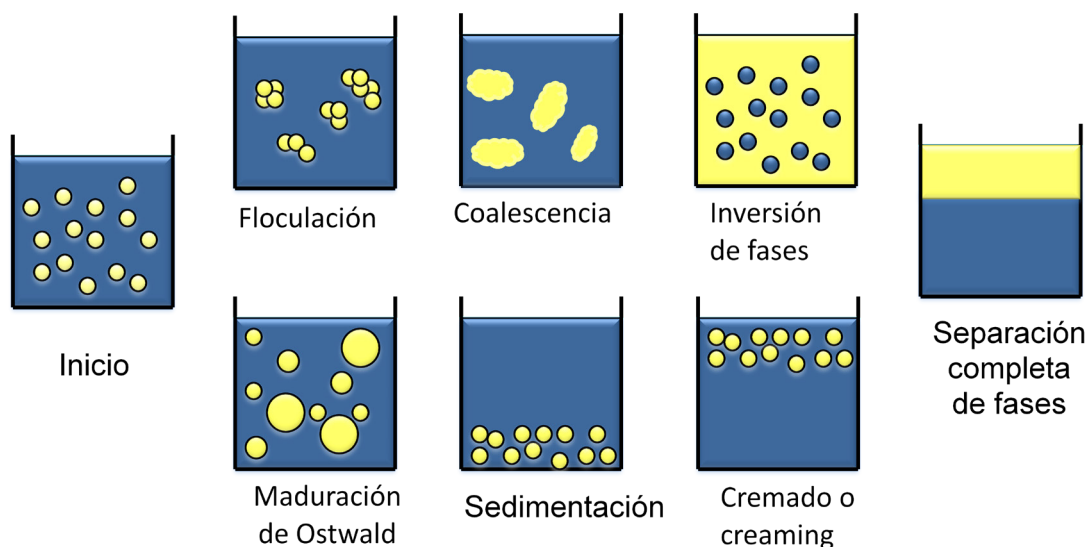


Figura 25. Mecanismos involucrados en la ruptura de la estabilidad.

- h) **Drenaje de la película intergota** Al final de la etapa de acercamiento macroscópico, las gotas se deforman (adelgazamiento) y se genera una película entre dos gotas, dando así inicio al un proceso llamada “drenaje de la película intergota”; donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos. La velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase. Cuando dos gotas se aproximan una a la otra debido a las fuerzas gravitacionales, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases.

El flujo de líquido trae consigo moléculas de surfactantes naturales y otras partículas de actividad superficial que se adsorben en la interfase, creando un gradiente de concentración. Esto produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión negativo), que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película intergota. Al adicionar al sistema un surfactante capaz de reducir sustancialmente la tensión interfacial (denominado desemulsionante o deshidratante), sus moléculas se adsorben en los espacios vacíos entre los surfactantes naturales, y el gradiente de tensión se vuelve positivo; esto induce a un aumento del drenaje de la película intergota.

Aplicación de las Emulsiones

Se encuentran emulsiones en las diferentes actividades industriales que hacen uso extensivo de ellas, a continuación se citan algunas de ellas:

- a) **Preparados farmacéuticos y cosméticos.** Como el caso de cremas (protectoras, limpiadoras, de noche, etc.), pastas dentífricas, espumas de baño, lociones capilares, supositorios, etc.
- b) **Agricultura.** Productos para tratamiento de suelos, aditivos fertilizantes, agentes de limpieza para frutas y hortalizas, agentes de limpieza para la industria de mantequilla y otros tipos de limpiadores.
- c) **Protectores de cosechas.** Como por ejemplo insecticidas naturales, fungicidas y herbicidas, entre otras aplicaciones.
- d) **Industria alimentaria.** Las aplicaciones son especialmente numerosas dentro de este campo. Se emplean en panadería y pastelería, en la preparación de margarinas, chocolates, aditivos para heladería, en la industria de bebidas, en salsas, colorantes alimentarios, etc.
- e) **Industria textil.** Productos para lanas, yute, algodón, tejidos, tintes, para tratamientos impermeabilizantes, en pastas de impresión, etc.
- f) **Industria de plásticos.** Se emplean emulsiones como medio de reacción o catálisis para la síntesis y producción de gran variedad de polímeros y plásticos, como cloropreno, estireno, polivinilos, acrilonitrilos, poliamidas, poliésteres, polietilenos, resinas de fenolformaldehído, etc.
- g) **Industria de la construcción.** Emulsiones o/w y w/o con asfaltos, cementos, agentes adherentes para hormigón, en dispersiones poliméricas de pinturas y yesos, para impregnaciones de madera, etc.
- h) **Pinturas y recubrimientos.** Se emplean pinturas presentadas como emulsiones w/o y o/w en sistemas no-acuosos y en sistemas acuosos, también se emplea para la eliminación de pintura y limpieza de superficies.
- i) **Industria papelera.** Son usadas emulsiones con agentes antiapelmazantes, como dispersiones de pigmentos blancos y de color, en baños de recubrimiento, en acabados del papel de varios tipos: absorbentes, impermeables, plastificados, etc., para el recubrimiento de fibras, limpieza de papel reciclado, engomados, etc.
- j) **Minería.** Se utilizan emulsiones como fluidos hidráulicos y para la flotación de minerales, metales no ferrosos, sales, etc.
- k) **Metalurgia.** Lubricantes en frío para el cortado, afilado, molturado, taladrado, etc., en aceites de pulido, en fraguado, en agentes anticorrosivos, pastas abrillantadoras, secadores para el metal, etc.
- l) **Industria petrolera.** Se emplean emulsiones o/w como coadyuvantes para la prospecciones y perforaciones, en procesos de de

emulsificación, en aditivos para el agua de lavado, para facilitar procesos de transporte, etc.

- m) **Industria química.** Se recurre a emulsiones tanto o/w como w/o para acelerar la cinética de algunas reacciones, en procesos de extracción o en procesos con catálisis micelar, entre otros. Es este un campo sobre el que se están focalizando grandes esfuerzos en investigación por su importancia económica y medioambiental,
- n) **Industria de detergentes.** Este campo es de especial importancia y las aplicaciones y utilidades son muy diversas. Se emplean en coloides protectores, en abrillantadores ópticos, en limpiadores industriales, en espumantes, en detergentes líquidos, en detergentes de bajo contenido en fosfatos, en humectantes, antiestáticos, para limpieza de cristales, etc.

Fenómenos y Factores Involucrados en la Formación y Preparación de Emulsiones

El proceso de emulsificación está relacionado con un firme incremento de la interface entre la fase oleosa y la fase acuosa. Este proceso no está favorecido energéticamente. La energía libre de Gibbs de las emulsiones contiene un término γA (donde γ es la tensión interfacial y A es el área total de la interface de la emulsión) de la superficie. Se puede expresar la energía libre de la emulsión, ΔG_{em} , como una función de las dimensiones de la gota:

$$\Delta G_{em} = -\gamma 3 v / d \quad (8)$$

donde d es el diámetro de gota y v su volumen. Esta relación muestra que la formación de una dispersión formada por gotas con un diámetro $d=100$ nm ($\gamma=50$ mN/m), requiere una energía de casi 27 J/mol. Desde un punto de vista químico esta no es una cantidad difícil de energía para usar. El valor de ΔG_{em} puede ser disminuido adicionando a la emulsión un surfactante que disminuya la tensión interfacial, γ .

Hay dos caminos para disminuir, la tensión superficial manteniéndose el volumen constante, la cantidad de energía necesaria para la producción de la emulsión. El primero es disminuir la tensión interfacial; el segundo es favorecer la formación de gotas muy grandes, esto es, disminuir el área de la interface. Mientras la primera aproximación es fácil de desarrollar (por ejemplo, en el caso de microemulsiones γ es casi cero y la formación de micro gotas es espontánea; el sistema es termodinámicamente estable), la segunda aproximación no es realizable por la dependencia de la estabilidad de la emulsión con el tamaño de gota.

Es necesario observar que la formación de la emulsión requiere una cantidad de energía mayor que la calculada de acuerdo con la fórmula previa por dos razones:

- a. Una introducción directa de energía es difícil técnicamente hablando: de hecho la agitación de una emulsión convierte la mayor parte de la energía en calor a causa de la fricción por la viscosidad.
- b. La estabilización de gotas con respecto a la coalescencia implica la existencia de una barrera de energía que evita la división de una gota en dos gotas más pequeñas, y la formación de una emulsión requiere que la cantidad de energía introducida en el sistema exceda esta barrera.

Como se ha indicado anteriormente, las emulsiones son sistemas lejos del equilibrio termodinámico. Por consiguiente, sus propiedades no dependen sólo de variables de estado, como la temperatura y la composición, sino también del método usado para la preparación de la emulsión. De ahí la importancia del estudio de los diferentes mecanismos de preparación de emulsiones. Aunque no es posible establecer reglas generales para los procesos de preparación de emulsiones, sin embargo, es posible destacar algunos factores importantes, que controlan dichos procesos de preparación y que influirán, por tanto, en la estabilidad de la emulsión.

Cabe preguntarse entonces qué determina la estructura o/w o w/o de la emulsión final. En respuesta a esta cuestión, se puede decir que la formación y estabilidad de las gotas, y por ende de la emulsión, depende de dos factores competitivos:

- a) La migración del surfactante en la superficie de las gotas (proceso de estabilización).
- b) La coalescencia de las gotas (proceso de desestabilización). Hay que considerar que la fase caracterizada por la mayor velocidad de coalescencia será la fase continua.

La formación de emulsiones y la estabilidad se ven afectadas también por la secuencia y metodología usada para la mezcla de los componentes de la emulsión.

Por ejemplo, se puede disolver el surfactante en la fase oleica o en la fase acuosa; el proceso de emulsificación puede ser llevada a cabo simplemente mezclando todos los componentes juntos o añadiendo despacio un fluido sobre el otro, etc. Se puede decir incluso que el diámetro medio de gota depende de la intensidad y la cantidad de energía introducida por la técnica de preparación empleada.

Principios del Proceso de la Emulsificación

Cuando una gota circula dentro de un tanque agitado y pasa cerca del aspa del impulsor es sometida a un fuerte cizallamiento que depende de la forma y de la velocidad de rotación del impulsor. El resultado de este cizallamiento puede ser un estiramiento más o menos pronunciado dependiendo de la tensión interfacial, la cual depende de la adsorción de surfactante y por tanto de la formulación en general, pero también depende de la viscosidad de los fluidos y de la presencia de otras gotas en la cercanía. La combinación de estos efectos con la intensidad y la duración del cizallamiento produce o no la ruptura en dos o más gotas.

Existen tres clases de operaciones para realizar el proceso de emulsificación, cada una basada en un principio diferente.

- La primera clase** abarca las operaciones que consisten en producir una inestabilidad de carácter flujo mecánico. Estas operaciones involucran en general dos etapas: (a) cizallamiento intenso que produce una conformación interfacial de gran área (ondas, gotas alargadas, chorros); (b) Inestabilidad hidrodinámica de dicha conformación interfacial, bajo el efecto de las fuerzas inerciales o capilares. A esta primera clase pertenecen la mayoría de los aparatos llamados dispersores: agitadores de hélice o turbina, homogeneizadores, orificios, molinos coloidales, dispersores ultrasónicos, dispersores de chorro o pulverizadores.
- La segunda clase** corresponde a un proceso que consiste en colocar gotas de la fase interna en el seno de la fase externa, mediante un proceso esencialmente físico, como es la condensación de vapor.
- La tercera clase** junta los diferentes mecanismos posibles de emulsificación espontánea, en los cuales la transferencia de masa es responsable de la inestabilidad de tipo fisicoquímico, sin ningún tipo de aporte mecánico externo. La Figura 26 muestra el efecto del incremento de la energía de agitación en el diámetro de gota y la viscosidad de emulsiones.

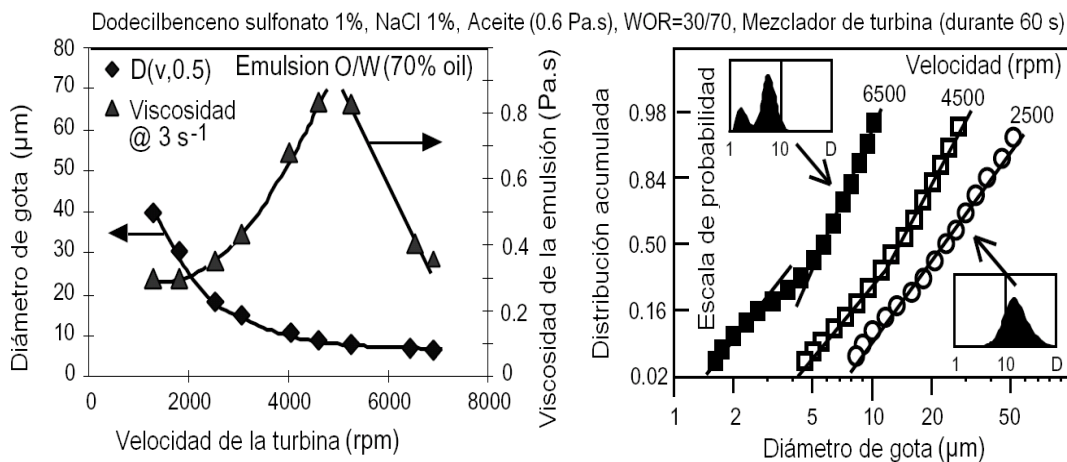


Figura 26. Variación del tamaño de gota promedio y la viscosidad de una emulsión, cuando la energía de agitación usada para producirla es incrementada (Ramírez y col., 2002)

Métodos de Dispersión de Alta Energía

Los métodos de dispersión comprenden la elongación de las gotas y la formación de la inestabilidad hidrodinámica, a través de un alto cizallamiento

generado por mezcladores de hélice o turbina, produciendo emulsiones gruesas (5-100 μ), que requieren para una mayor disminución de tamaño de gota una gran cantidad de energía mecánica para aumentar el área interfacial, debido a que la presión de Laplace aumenta al disminuir el tamaño de gota.

La formación de nanoemulsiones por métodos de dispersión generalmente es muy costosa, ya que, requiere la utilización de homogeneizadores o microfluidizadores de alta presión.

Entre los equipos usados para este método son:

- a. **Mezcladores de helice y turbina:** Un mezclador tiene esencialmente dos funciones: primero promover cerca del impulsor un rápido movimiento del fluido de tal forma que el mismo esté sometido a un campo de cizallamiento intenso; por otra parte el impulsor debe poder provocar dentro del tanque un movimiento de circulación convectiva global, de tal forma que todo el fluido pase a través de una zona de cizallamiento.

El cizallamiento puede aumentarse mediante sistemas de turbinas, las cuales impulsan el fluido radialmente y en ciertos casos contra un dispositivo obstructor. Las turbinas producen un campo de cizallamiento hiperbólico, cuyo efecto es un flujo elongado, el cual es en general mucho más eficiente que el cizallamiento lineal para poder producir emulsiones. En este último, las gotas ovaladas tienden a girar, mientras que en el primero, se alargan y se rompen. El mezclado global puede mejorarse mediante la ubicación céntrica del agitador, o por la colocación de deflectores que inhiben el movimiento rotacional de la masa líquida.

- b. **Orificios y homogeneizadores:** Al pasar por una restricción, la velocidad de un fluido aumenta y por lo tanto se incrementa el cizallamiento de tipo elongacional y como consecuencia la ruptura de la interface. Tales aparatos están alimentados con una dispersión gruesa o con un flujo difásico y producen una considerable disminución de tamaño de gota a cada paso.

Métodos de Dispersión de Baja Energía

La formación de nanoemulsiones requiere que el sistema emulsionado posea una formulación fisicoquímica característica que no puede ser alcanzada solo

por agitación mecánica. Para preparar una emulsión con tamaño de gota extremadamente pequeño no solo es necesario que el sistema final posea ciertas variables de composición y de formulación, también el procedimiento a través del cual se obtiene la emulsión es determinante.

Los métodos de baja energía para la formación de emulsiones comprenden un cambio en la situación fisicoquímica producido al cruzar la línea de inversión de fases. Esto es posible a través de tres métodos: inversión transicional, inversión catastrófica y emulsificación por transición de fases (inversión transicional + catastrófica).

Técnicas para la Preparación de Emulsiones

Se pueden dividir en dos métodos basados en principios diferentes:

Métodos físico-químicos o de condensación: Utilizan la energía interna de los componentes, energía externa que se necesita aplicar suele ser inferior que en los métodos mecánicos, se suelen obtener emulsiones monodispersas

Métodos mecánicos o de dispersión: Utilizan dispositivos de agitación, mucha energía aplicada se pierde por disipación viscosa, la turbulencia de agitación origina polidispersidad.

Sin embargo, en la práctica la unión o uso sistemático de uno de los principios de los métodos anteriormente descritos darán como origen a los siguientes métodos:

Métodos de micronización: El camino más simple para la obtención de una emulsión es proporcionar energía mecánica al sistema. Este propósito puede ser fácilmente alcanzado usando agitadores mecánicos, homogeneizadores o por efectos de cavitación por ultrasonidos. La dispersión mecánica puede llegar a ser difícil cuando los fluidos a emulsionar tienen muy diferentes viscosidades. Se ha observado que no es posible dispersar un líquido A en

un líquido B cuando la viscosidad de A es casi cuatro veces la viscosidad de B, así ocurre, por ejemplo, con sustancias resinosas en agua. En este caso una metodología alternativa es la producción de una emulsión B/A seguida de una inversión de fases, obteniendo la emulsión A/B (Abismäil y col. 1999; Canselier y col, 2001).

Por otra parte, se puede recurrir al proceso de emulsificación por ultrasonidos que usa la producción súbita y el consecuente colapso de las gotas de aire en el líquido. Este colapso, que produce un gran incremento de la presión local, es capaz de destruir una gota. La emulsificación por ultrasonidos presenta problemas en términos de reproducibilidad debido a la dificultad de controlar los núcleos de cavitación (dominios donde la presión del líquido es menor que la presión del vapor).

Método de inversión de fase: En esta técnica la emulsión o/w se prepara a partir de una emulsión w/o y una inversión de fase obtenida usando un mecanismo similar al que conduce a las microemulsiones bicontinuas (Solans y col., 2003). Con un bajo contenido en agua, en función de cada surfactante, la emulsión w/o no es conductora y el sistema está constituido por gotas de agua en aceite. Valorando esta emulsión con agua, se aprecia que la conductividad aumenta, alcanza un máximo y finalmente decrece. La adición de agua crea un medio continuo que desarrolla la formación de una dispersión de gotas de aceite en agua.

En este procedimiento, el surfactante debe estabilizar, incluso temporalmente, tanto la emulsión directa como la inversa. Hablando de manera general, la naturaleza anfifílica del surfactante hace posible esta estabilización transitoria. La fuerza conductora para el proceso de inversión completa está relacionada con la migración masiva del surfactante desde el aceite hasta la fase acuosa (Guanchez,2005). La principal ventaja de esta metodología es que la emulsión puede ser obtenida sin trabajo mecánico.

Para producir una emulsión o/w el surfactante es solubilizado en aceite y el agua es añadida lentamente bajo agitación continua. De esta manera se obtiene una emulsión w/o. Manteniendo la adición de agua, la viscosidad del sistema disminuye hasta que la concentración de agua alcanza el 50-70 % en peso. Con un mayor adición de agua la emulsión atraviesa el punto de inversión de fases (de w/o a o/w); fenómeno que va acompañado de una fuerte disminución de la viscosidad (Figura 27).

- a) **Método del agente surfactante en la fase acuosa:** Consiste básicamente en que el agente tensoactivo es directamente disuelto en la fase acuosa (w), agregando luego la fase oleica (o), acompañado de una gran agitación. Con este método se logran emulsiones de o/w.

Si se desea del tipo w/o la adición del aceite debe continuar hasta que suceda la inversión de fases.

- b) **Método del agente surfactante en la fase oleica:** Si el surfactante es disuelto en la fase orgánica de la emulsión puede entonces formarse de una de las dos maneras siguientes:

- i) Adicionando a la mezcla directamente agua, formándose espontáneamente una emulsión o/w. Esto es para aquellos fluidos cuyas densidades son muy parecidas entre sí.
- ii) Adicionando la fase acuosa directamente en la mezcla, formándose una emulsión w/o. acompañada de una gran agitación. Si se desea una del tipo o/w con este método, es necesario invertir la emulsión agregando más agua al sistema.

Método de la temperatura de inversión de fase: Se pueden obtener pequeñas gotas al emulsionar dos fluidos a una temperatura unos grados por debajo del punto de la Temperatura de Inversión de Fase (PIT) del surfactante. En el punto PIT, la tensión interfacial decrece muchísimo haciendo posible la formación de gotas muy pequeñas. Realizando un rápido enfriamiento de 25-30 °C de emulsiones preparadas a la temperatura de Balance Hidrofilo Lipofilo (HLB) se obtienen emulsiones con estabilidad cinética. Una vez terminado el proceso de “fragmentación” la temperatura disminuye poco a poco. Las emulsiones así preparadas son realmente muy

estables, en muchos casos son nanoemulsiones que no se ven afectadas por la coalescencia o la floculación (Solans y col., 2003; Shinoda y Saito, 1968).

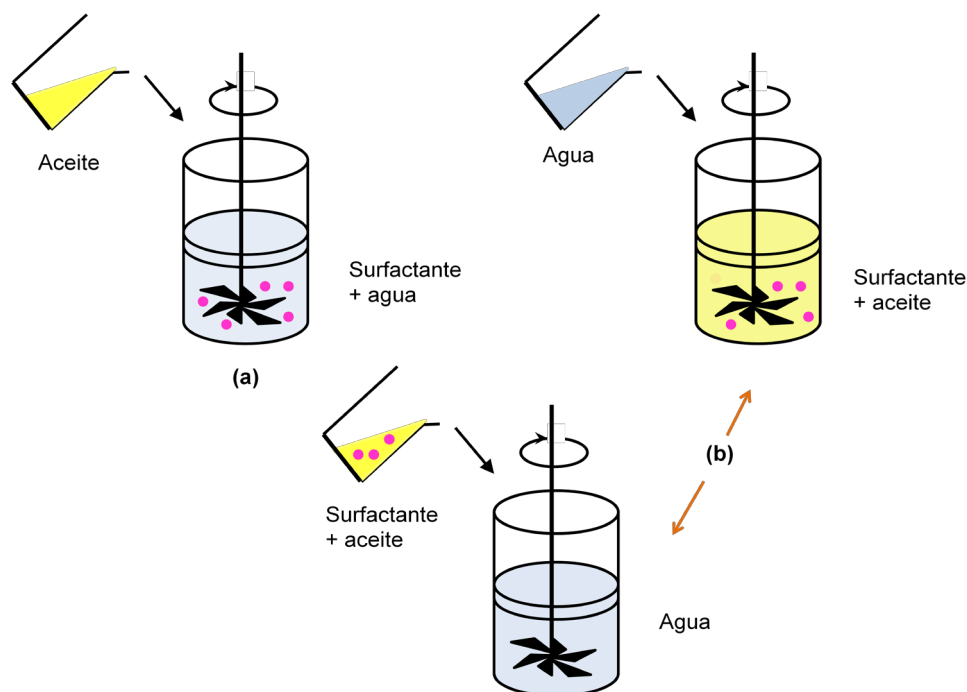


Figura 27. Métodos de inversión de fases (a) Método del agente surfactante en la fase acuosa y (b) Método del agente surfactante en la fase oleica.

Método de Nascente Soap: Es aplicable para aquellas emulsiones estabilizadas con jabón, pudiéndose ser utilizadas tanto para los de tipo o/w o w/o. Aquí el agente emulsionante es formado in situ donde la parte hidrofóbica del surfactante se disuelve en aceite y la parte hidrofílica en el agua. La formación del jabón en la interface, como ambas fases se encuentran en contacto, originan emulsiones estable.

Método alternativo de adición: Consiste en agregar el agua y el aceite alternadamente en porciones pequeñas sobre el agente emulsionante. Este método es recomendado para la preparación de emulsiones alimenticias, por ejemplo la mayonesa.

Métodos Para Caracterizar Emulsiones o/w o w/o

El método más simple para establecer la naturaleza de una emulsión (o/w ó w/o) es verificar la miscibilidad con disolventes acuosos y apolares. Una emulsión constituida por una dispersión de gotas de aceite en agua puede ser fácilmente diluida con agua, y, viceversa, una emulsión constituida por gotas de agua en aceite puede ser fácilmente diluida con aceite, sin separaciones de fase detectables en un período de tiempo suficientemente corto. Esta prueba puede ser fácilmente realizada con la ayuda de un microscopio óptico.

La Regla de Bancroft

En relación con lo anterior es importante tener presente la regla de Bancroft. Bancroft en 1913 fue el primer investigador que comprendió que la estructura de una emulsión, depende en gran medida de la naturaleza del surfactante utilizado. Bancroft estableció una regla empírica (sin dar mayores explicaciones) estableciendo que el líquido en el cual la solubilidad del tensoactivo es mayor actúa como fase continua de la emulsión.

Un clásico ejemplo es el comportamiento diferente del oleato de sodio y el oleato de calcio. El primero es soluble en agua y de hecho estabiliza emulsiones o/w, mientras que el segundo es soluble en disolventes apolares y estabiliza emulsiones w/o. Generalmente, se considera que la regla de Bancroft es válida. La regla de Bancroft muestra como la formación y la estabilidad de las emulsiones está estrechamente relacionada con la elección del surfactante.

En 1949 Griffin propuso la primera expresión numérica del concepto de formulación de los sistemas surfactante (S), aceite (O) y fase agua (W), denominada HLB (en inglés **Hydrophilic Lipophilic Balance**, Balance Hidrofílico-Lipofílico), como una medida de la afinidad relativa del surfactante

por las fases agua y aceite. El HLB mide en escala de 0 a 20, la importancia las interacciones del grupo hidrofílico en la molécula de surfactante. El valor de HLB es quizás el criterio más empleado para clasificar y emplear surfactantes; aquellos con HLB mayores a 11 son más solubles en agua y por lo tanto se recomiendan para preparar emulsiones o/w; y por lo contrario los surfactantes con HLB menores a 9 muestran mayor solubilidad en aceite y son por ello más efectivos para preparar emulsiones w/o.

La falla de este método es que no toma en cuenta el ambiente fisicoquímico del sistema, es decir, la salinidad del agua, el tipo de aceite, ni de otra variable de formulación. Las imprecisiones con este método pueden ser considerables, a veces del orden de 2 unidades. A pesar de ello, el HLB ha sido y es todavía una escala muy práctica que suministra un método de comparación entre sistemas semejantes con surfactantes de la misma familia (Salager, 1998).

La Temperatura de Inversión de Fase o Punto PIT

Está relacionado con la solubilidad del surfactante de acuerdo a la Regla de Bancroft. Este número, que relaciona la solubilidad de las partes hidrofílicas y lipofílicas del surfactante, tiene dependencia de la temperatura. La solubilidad de los surfactantes no-iónicos decrece de manera considerable cuando aumenta la temperatura, hasta que se alcanza la separación de fases. La temperatura a la que se produce la separación de fases se denomina temperatura de enturbiamiento. Por consiguiente, muchos surfactantes solubles en agua, estabilizan emulsiones o/w a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas su afinidad por el agua decrece fuertemente y entonces pueden estabilizar emulsiones w/o.

Shinoda fue el primero en describir este fenómeno. Definió el punto PIT (Phase Inversion Temperature) o punto de la Temperatura de Inversión de Fase (Shinoda y Kunieda, 1983), como la temperatura a la cual una emulsión

o/w se convierte en una emulsión w/o. Así, el punto PIT puede considerarse como la temperatura a la que las tendencias hidrofílicas y lipofílicas de un surfactante están perfectamente equilibradas. Puede verse un ejemplo de este fenómeno en la Figura 28.

Además, Shinoda subrayó cómo la estabilidad de una emulsión respecto de la coalescencia depende de la proximidad al punto PIT. De hecho, las emulsiones o/w son relativamente estables cuando el punto PIT es de 20 a 60 °C mayor que la temperatura de conservación de la emulsión. Las emulsiones preparadas con surfactantes no-iónicos muestran una mejor estabilidad (con respecto a la coalescencia) para surfactantes con un número consistente de números hidrofílicos.

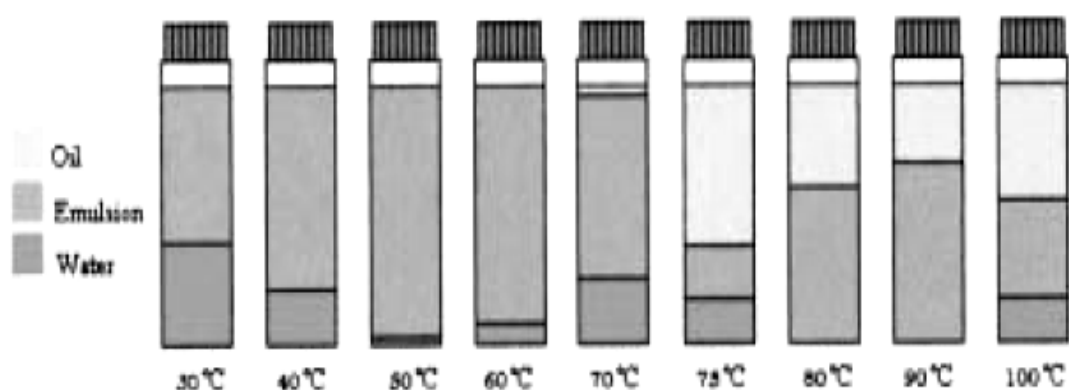


Figura 28. Estabilidad de la emulsión de acuerdo con los resultados obtenidos por Shinoda. El punto PIT en este caso está en 75 °C. A temperaturas inferiores se obtienen emulsiones o/w, mientras que a temperaturas mayores se obtienen emulsiones w/o.

Caracterización de Emulsiones

Medición de Estabilidad

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Desde el punto de vista experimental tal medición implica bien sea que se tome una muestra, o que se diluya el sistema completo con un gran exceso de fase externa. El resultado del primer método depende considerablemente de la posición del

muestreo y el segundo puede emplearse una sola vez, porque altera el estado del sistema.

Método de la Botella

En una emulsión, la floculación y coalescencia se manifiestan por la separación en dos regiones de apariencia diferentes. Por lo tanto, la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

La formación de una capa de nata en la parte superior se presenta por la sedimentación de floculas, proceso que puede durar varias horas, mientras que la coalescencia es un fenómeno mucho más lento.

La Figura 29 indica la fracción de volumen coalescido (V_c) con respecto al volumen total (V_t) 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 y floculación de las gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada donde las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, en la cual, la interacción entre las interfaces empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retardo (Salager, 2002a). Cuando las películas llegan a alcanzar un espesor del orden de $200 \text{ \AA}$, son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen separado, esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva. Con el fin de cuantificar la estabilidad con un valor numérico, se ha propuesto usar el tiempo requerido para que coalesca la mitad (u otra

fracción) del volumen de fase interna, por ejemplo el tiempo en el cual $V_c/V_t=2/3$.

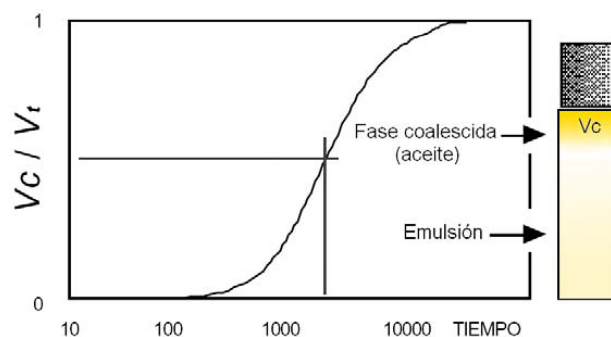


Figura 29. Medición de la estabilidad a través de la fracción de volumen coalescido en función del tiempo (Salager, 1999b).

Medición de Tamaños de Gota y Distribución de Tamaños

Estos parámetros son determinados experimentalmente, por varios métodos basados en fenómenos físicos, que podrían clasificarse por un lado, en **métodos "globales"** que determinan una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia, y que por lo tanto dan solo un diámetro equivalente. Por otro lado se encuentran los **métodos "individuales"** que consideran las propiedades a la escala de la gota, y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaño. Puede subdividirse de acuerdo con los fenómenos involucrados en: microscopia y análisis de imagen, dispersión de radiación, difracción de radiación, propiedades eléctricas y movimiento relativo gota-fase externa.

En las emulsiones ordinarias se habla a veces de diámetro promedio de las gotas. Sin embargo, las propiedades de la emulsión en particular su viscosidad no dependen solo del diámetro promedio, y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaño de gotas.

El tamaño promedio de gota, d , puede calcularse de diferentes formas según que el fenómeno de interés se relacione con el número de gota, su superficie o su volumen.

Se encuentran los métodos "individuales" que consideran las propiedades a la escala de la gota, que mediante microscopía, análisis de imagen y un análisis estadístico.

El tamaño y la distribución de tamaño de las gotas tiene influencia en las propiedades de las emulsiones, como la velocidad de degradación, la estabilidad a grandes tiempos, la resistencia al cremado, la textura y la apariencia óptica, la viscosidad, la eficiencia fisiológica y la reactividad química, como en el caso de la cinética de las reacciones de surfactantes, en las que el área interfacial entre la fase oleosa y la fase acuosa.

Métodos Globales: Se puede establecer, para gotas de tamaño 1-30 μ , que la intensidad de coloración de una emulsión o/w, cuya fase interna contiene un colorante, decrece con el diámetro de gota (para un mismo contenido de fase interna). Existe una relación lineal entre el porcentaje de reflectancia y el logaritmo del diámetro medio.

$$\log (\%R) = - C1 \log dv/s + \log C2 \quad (9)$$

donde $C1$ y $C2$ son constantes características de la emulsión (de valor típico 0,55 y 60 respectivamente), y dv/s el diámetro promedio en relación volumen/superficie, $\%R$ se refiere al porcentaje de reflectancia para una longitud de onda visible dada (por ejemplo 450 nm).

Métodos Individuales: Entre estos métodos se distinguen,

- a) **Microscopía y análisis de imágenes.** La observación directa o la fotografía en microscopia óptica son los métodos más simples, y los únicos que pueden considerarse como absolutos (Isaacs y Chow, 1992); permite al operador un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas. Sin embargo, se vuelven extremadamente tediosos y a

menudo es difícil hacer medidas objetivas, como la determinación del tamaño de gota.

El límite inferior de la microscopia óptica es del orden de $1\ \mu$, en buenas condiciones de iluminación y de contraste. Sin embargo, para tales dimensiones, el movimiento browniano se vuelve un problema y se requiere utilizar mucha sensibilidad y alumbrados flash para "inmovilizar" la imagen.

Las gotas grandes ($d > 100\ \mu$) pueden, por otro lado, aplastarse entre las láminas y por lo tanto aparecer con un diámetro aumentado o enmascarado, sin embargo se puede corregir este problema usando láminas especiales. Con la introducción de los microprocesadores en la instrumentación científica se han eliminado las tediosas operaciones de determinación de tamaño y conteo de gotas. En los aparatos modernos, la imagen es analizada por un detector fotoeléctrico de barrido, semejante a una cámara de video, que transforma la información óptica en una señal de video. Dicha señal, está luego manipulada por un sistema computarizado, cuyo análisis está limitado solo por la sofisticación del programa y la capacidad de computador.

De todas formas, conviene recordar que el análisis de imagen está siempre limitado por la precisión del microscopio que se usó para tomar la foto o el video. El costo de adquisición de tales equipos es elevado, y se justifican solo si se le va a dar un uso intensivo y sistemático.

La microscopia electrónica, tanto de transmisión como de barrido, permite un análisis de estructuras más pequeñas, tales como cristales líquidos o microemulsiones. Sin embargo, su uso está limitado por los requerimientos de alto vacío, y las dificultades preparativas tales como la criofractura o la necesidad de réplica.

- b) **Sedimentación.** La velocidad de sedimentación de una esfera en un campo gravitacional natural o artificial, depende del tamaño de las esferas.
- c) **Contadores de orificio.** Cuando una partícula o gota pasa a través de un orificio pequeño sumergido en una solución electrolítica, se modifican las líneas de corriente dentro del orificio, y por lo tanto la conductividad electrolítica entre dos electrodos situados a un lado y otro del orificio (Figura 30). La señal eléctrica obtenida al pasar la partícula a través del orificio está relacionada con su diámetro, siempre y cuando dicho diámetro sea del mismo orden de magnitud que el diámetro del orificio.

Dicho principio, llamado de Coulter, es la base de los contadores del mismo nombre. El aparato fué desarrollado en los años cincuenta para contar los glóbulos rojos en la sangre. Se usa fácilmente con dispersiones cuya fase externa acuosa contiene electrolitos. Sin embargo

se puede usar también con fases externas orgánicas, que se hacen conductoras con sustancias como el tiocianato de amonio.

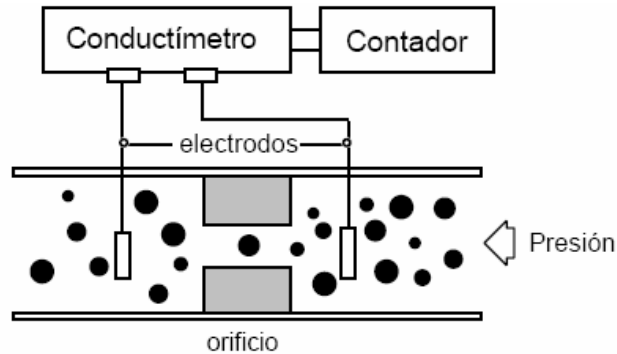


Figura 30. Principio de los aparatos de orificio de tipo contador "Coulter".

- d) **Difracción de luz láser.** Cuando un haz paralelo de luz coherente monocromática (láser) pasa a través de una pequeña zona conteniendo partículas o gotas, se forma un patrón de difracción superpuesto a la imagen, y mucho más amplio que aquella. Si se coloca una lente convergente después de la zona que contiene la dispersión, y se ubica una pantalla en el plano focal del lente, la luz no difractada forma una imagen en el foco, y la luz difractada forma un conjunto de anillos concéntricos alternativamente blancos y negros, llamado patrón de Fraunhofer.

El dispositivo de la Figura 31 es el principio de los analizadores de tamaño por difracción de luz. La teoría completa de dicho fenómeno está desarrollada en textos de óptica, y es bastante compleja para el no-físico.

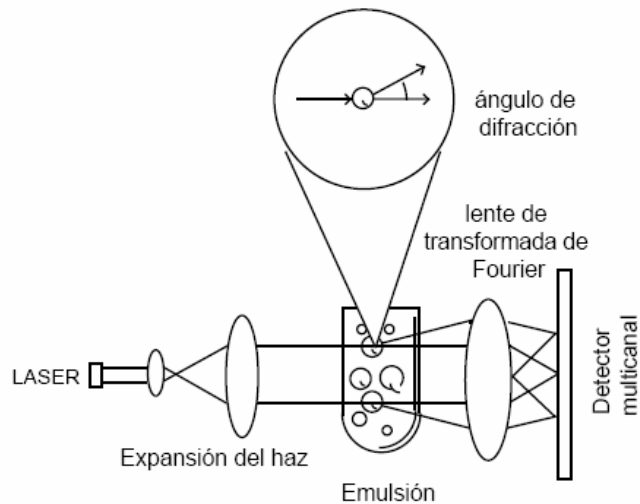


Figura 31. Principio de los aparatos de difracción de luz láser.

A partir de la información detectada de intensidad de luz difractada en función del ángulo de difracción, se puede calcular (con un algoritmo que exige el uso de un computador), la distribución de tamaño de partículas presentes en la dispersión. Al cambiar la distancia focal de la lente, se pueden cubrir un rango de tamaños entre 1-2000 μ . El rango de detección es mucho mayor que el de los demás aparatos, ya que puede haber un factor 100 entre el tamaño de la partícula más pequeña y el tamaño de la más grande.

Las ventajas de este tipo de aparato son múltiples, pero hay sin embargo dos inconvenientes. Como la gran mayoría de los métodos de análisis individual, el analizador por difracción de luz requiere una **emulsión diluida**, para evitar difracciones múltiples. Por otra parte el costo de estos aparatos es alto.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

El desarrollo experimental de este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Láser de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se presenta la lista de fluidos, materiales laboratorio, y equipos necesarios para la realización del trabajo de investigación.

Fluidos

En este estudio se emplearon los siguientes fluidos:

- a) **Crudo:** Se usó un crudo proveniente de un yacimiento venezolano. El crudo fue caracterizado para conocer su viscosidad y densidad utilizando las normas ASTM (American Society Testing and Materials).
- b) **Fase Acuosa:** Se emplearon dos aguas de formación sintética con diferente concentración, preparadas de acuerdo a las especificaciones descritas en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición de las aguas empleadas en el estudio.

Sales	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
Agua Tipo 1 (g/L)	13,497	0,160	0,249	0,050	1,722	0,795	0,429
Agua Tipo 2 (g/L)	15,689	0,120	0,129	0,020	-----	1,995	-----

- c) **Surfactante Natural:** Se emplearon dos tipos de mezclas de surfactantes de origen vegetal, una de las mezclas fue extraída de la *Centella Asiática*, que es una planta de la familia de las *Apiaceae* cuyos componentes se presenta en la Tabla 4. La segunda mezcla fue obtenida del *Aesculus hippocastanum* (*Castaña de Indias*), ésta pertenece a la familia de las *Hipocastanáceas*. En la Figura 32 se presenta la estructura química de la *Centella Asiática* y del asiaticosido.

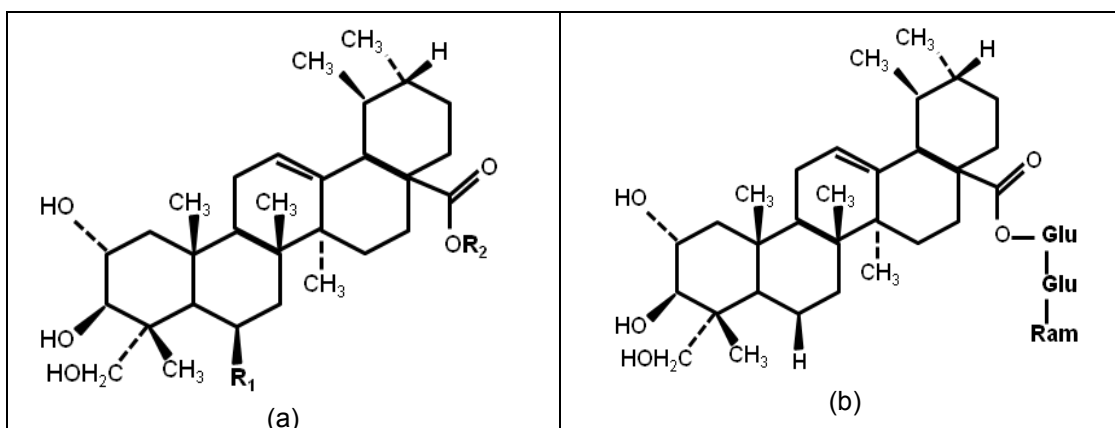


Figura 32. (a) Estructura química de la *Centella Asiática* (b) Estructura química de asiaticosido. (Wagner, H y Bladt, S. 1996)

Tabla 4. Componentes de la *Centella Asiática* (Wagner, H y Bladt, S. 1996)

	R ₁	R ₂
Asiaticósido	-H	-Glucosa-Glucosa-Ramnosa
Ac. Asiático	-H	-H
Madecasósido	-OH	-Glucosa-Glucosa-Ramnosa
Ac. Madecásido	-OH	-H

Los principios activos de la centella están asociados a las saponinas triterpénicas, que pueden variar del 1 al 8%, destacando el asiaticósido y el madecasósido, cuyos aglicones son los ácidos asiático y madecásido. El extracto también contiene taninos, aceite esencial, mucílagos, resina, aminoácidos libres, ácidos grasos y flavonoides (Wagner, H y Bladt, S. 1996).

En la Figura 33 se muestra un modelo de la molécula de aescina, principal componente de la *Castaña de Indias* y en la Tabla 5 se describe su composición. Saponinas triterpénicas pentacíclicas (15%), Escina o aescina. Otros compuestos polifenólicos: ácidos fenólicos o fenoles, cumarinas (2-

3%), flavonoides (0,3%), taninos, todos estos compuestos son solubles en agua (Wagner, H y Bladt, S. 1996).

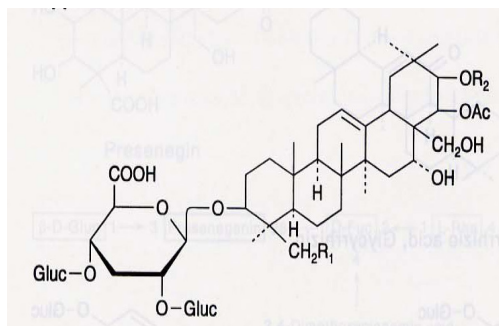


Figura 33. Modelo de la molécula de aescina, principal componente saponosido de la *Castaña de Indias*. (Wagner, H y Bladt, S. 1996)

Tabla 5 Componentes de la *Castaña de Indias*. (Wagner, H y Bladt, S. 1996)

$R_1 = \text{OH}$ **Aglicon:** Barringtonenol C

$R_1 = \text{OH}$ **Aglicon:** Protoaescigenin

$R_2 = \text{Tigloyl-, Anlicoyl-, 2-Methylbutyryl-or Isobutyryl}$

d) **Agua de-ionizada.**

Materiales de Laboratorio

- a) Balones aforados de 50, 100 y 1.000 mL
- b) Bureta de 50 mL
- c) Cilindros graduados de 10 y 100 mL
- d) Cubre objetos y portaobjetos.
- e) Gradillas
- f) Microjeringa y jeringas
- g) Nueces
- h) Picetas y goteros
- i) Picnómetro o botella de gravedad específica
- j) Pinzas
- k) Recipientes y transparentes de varias capacidades
- l) Soporte universal
- m) Vasos de precipitado o Beaker de 50, 250 y 600 mL
- n) Viales de 25 mL

o) Viscosímetro de Ostwald -Cannon-Fenske 350 Y827.

Equipos

A continuación se indican los equipos utilizados para la elaboración y análisis de las emulsiones. En la Figura 34 se muestran algunos de éstos.

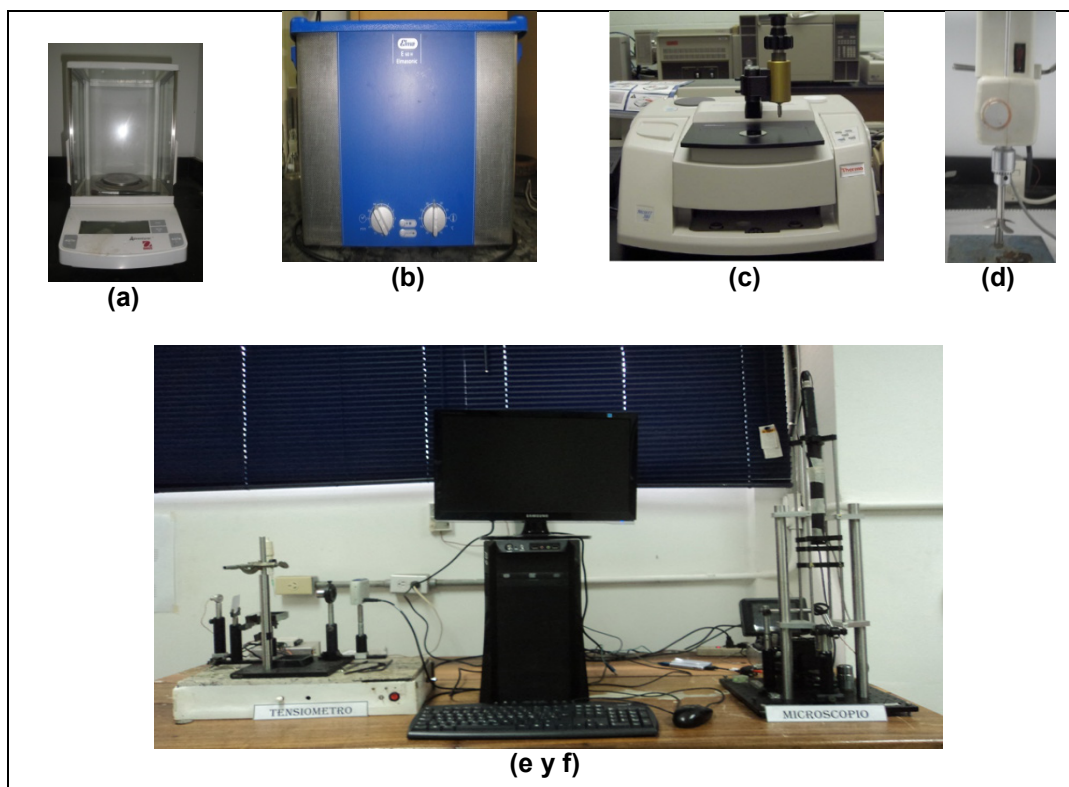


Figura 34. Algunos equipos de laboratorio. (a) Balanza analítica Adventurer OHAUS. (b) Baño ultrasonido modelo Elma E 30H. (c) Equipo Infrarrojo Nicolet 380 FT-IR (d) Homogenizador Heilpolph RZR 50 (e y f) Tensiómetro de gota y Microscópio óptico diseñado por equipo de laboratorio Laser UCV.

- a) Balanza analítica Adventurer OHAUS capacidad máxima 210 g ($\pm 0,0001$ g).
- b) Baño ultrasonido modelo Elma E 30H con regulador de tiempo máximo de 60 min a escala de 5 min y temperatura de 30 a 80 °C a escala de 5°C.
- c) Equipo Infrarrojo Nicolet 380 FT-IR Spectrometer de la casa Thermo Electron Corporation.

- d) Homogenizador mecánico Heilpolph RZR 50, que consta de un selector de velocidad de agitación con varias posiciones de 1/min 45-300 / 300-2000. Además, tiene un aspa tipo espiral de 5,2 cm de diámetro.
- e) Microscopio óptico estándar con capacidad de observar partículas hasta 200 nm (para medir gotas mayores a 1 micra).
- f) Tensiómetro de gota incorporado software para medir la tensión superficial. Diseñado en el Laboratorio Láser, ubicado en la Escuela de Química, de la Facultad de Ciencia, UCV.

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS

Para caracterizar las propiedades físico químicas del crudo se determinó la densidad, viscosidad, API. En el caso de las aguas de formación sintética preparadas y el agua de-ionizada se determinaron densidades. El surfactante fue sometido a análisis elemental mediante espectroscopia de infrarrojo.

Densidad

Para determinar la densidad de los líquidos (crudo y agua de formación) se utilizó un picnómetro de capacidad de 10 mL, en el cual se coloca la muestra de líquido. Se determina la masa del picnómetro con y sin líquido, a temperatura ambiente, luego se determina la masa en función de un volumen constante y se usa la norma ASTM D369 “Método Estándar para Determinación de la Gravedad Específica mediante el Picnómetro”.

Gravedad Específica

Es la relación existente entre la densidad absoluta de una sustancia y la densidad de una sustancia de referencia, donde esta última para el caso de los líquidos es el agua, ver Ecuación 10

$$Ge = \frac{m_{\text{picnometro}}^{\text{crudo}} - m_{\text{picnometro}}^{\text{seco}}}{m_{\text{picnometro}}^{\text{agua}} - m_{\text{picnometro}}^{\text{seco}}} \quad (10)$$

Gravedad API

La gravedad API, de sus siglas en inglés American Petroleum Institute, es una medida de densidad que describe que tan pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua. Es la relación correspondiente de peso específico y de la fluidez de los crudos con respecto al agua en la Ecuación 11

$$API = \frac{141,5}{G_e} - 131,5 \quad (11)$$

Viscosidad

Para determinar esta propiedad se utilizó el viscosímetro de Ostwald - Cannon-Fenske 350 Y827, se resalta que sólo se determinó la viscosidad cinemática del crudo.

La viscosidad se evaluó midiendo el tiempo necesario para que un volumen definido de líquido pueda pasar entre dos señales, cuando fluye, por la acción de la gravedad, a través de un tubo capilar vertical, denominado viscosímetro de Ostwald-Cannon-Fenske. El tiempo que tarda en pasar entre las dos señales el líquido problema, se compara con el tiempo que requiere un líquido de viscosidad conocida, generalmente agua. Si η_1 y η_2 son las viscosidades del líquido desconocido y del líquido de referencia en Cp, ρ_1 y ρ_2 las densidades, g/cm³ y t_1 y t_2 los tiempos de flujo respectivos, en segundos, la viscosidad absoluta del líquido problema η_1 se determina sustituyendo los valores experimentales en la Ecuación 12

$$\eta_1 = \frac{\rho_1 \cdot t_1}{\rho_2 \cdot t_2} \cdot \eta_2 \quad (12)$$

Análisis Elemental

Se realizaron análisis elementales para determinar la composición de los surfactantes empleados mediante técnicas de absorción de infrarrojos (IR).

FORMULACION DE EMULSIONES W/O Y O/W

Con la finalidad de obtener emulsiones estables y reproducibles de agua en crudo (w/o) o crudo en agua (o/w), se implementó una metodología experimental que consistió en la preparación de dos tipos de emulsiones usando dos agua de formación sintéticas diferentes (Tipo 1 o Tipo 2), luego se variaron los parámetros velocidad y tiempo de agitación, las relaciones de w/o y o/w, con la finalidad de evaluar el efecto de estos parámetros en la estabilidad.

Preparación del Agua de Formación: Según el tipo de agua de formación (Tipo 1 o Tipo 2) a preparar, se seleccionarán las sales (Tabla 3). Se pesó la cantidad de sal requerida en cada formulación, utilizando una balanza analítica Adventurer OHAUS. Una vez pesadas, las sales se mezclan en agua de-ionizada contenida en un balón aforado, el cual es colocado en un baño de ultrasonido modelo Elma E 30H y se agita por 30 minutos aproximadamente para garantizar la dilución total de las sales. Finalmente, el agua de formación sintética preparada se guarda en un envase rotulado, para su posterior uso y análisis.

Preparación de Emulsiones: Para la preparación de las emulsiones se emplearon las relaciones agua en crudo (w/o) o crudo en agua (w/o) que se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Relaciones agua/crudo empleadas en este estudio.

Relaciones de Agua y Crudo			
w/o		o/w	
50 %	50%	50 %	50%
60 %	40%	60 %	40%
70 %	30%	70 %	30%
80 %	20%	80 %	20%
90 %	10%	90 %	10%
95 %	5%	95 %	5%

Selección de la velocidad de agitación y tiempo para la formación de la emulsión: Se realizó un barrido de velocidades de agitación a 125 rpm, 300 rpm, 500 rpm, 800 rpm, 1300 rpm, para determinar la velocidad y el tiempo necesario para la formación de la emulsión; para ello se empleó un homogenizador mecánico Heilpolph RZR 50, que consta de un selector de velocidad de agitación con varias posiciones de 45-300 rpm y 300-2000 rpm. Además, tiene un aspa tipo espiral de 5,2 cm de diámetro. Manteniéndose constantes los siguientes parámetros: temperatura ambiente, concentración agua y crudo (80/20), para tiempos de 15 min, 30 min, 45 min, y 60 min, (ver Tabla 7).

El proceso para preparar una emulsión 80/20 de w_2/o consistió en mezclar 80 mL de agua de formación tipo 2 (w_2) con 20 mL de crudo (Figura 35). Las dispersiones son obtenidas a través de un método de dispersión de baja energía, mediante la técnica de inversión de fase; que consiste en agregar gota a gota la fase acuosa sobre la fase oleosa manteniendo una velocidad de agitación constante de 125 rpm (con el aspa a 1 cm de altura sobre el nivel de la base, Figura 36, se elimina así una posible fuente de variabilidad en los resultados), por un determinado tiempo de 15 min para obtener una emulsión w_2/o .

Finalmente se retira la mezcla del homogenizador y se vierte en viales con tapa de 25 mL los cuales se dejaron en reposo en una gradilla, con la finalidad de registrar día a día el volumen separado de las fases por un periodo de 8 días.

Se repite el procedimiento para tiempos de agitación de 30 min, 45 min y 60 min.

Tabla 7. Barrido de velocidad y tiempo de agitación para la formulación de emulsiones w/o

Velocidad (rpm)	125				300				500				800				1300			
Relación Agua/Crudo	w ₂ /o 80/20				w ₂ /o 80/20				w ₂ /o 80/20				w ₂ /o 80/20				w ₂ /o 80/20			
Temperatura.	Ambiente				Ambiente				Ambiente				Ambiente				Ambiente			
Tiempo (min)	15	30	45	60	15	30	45	60	15	30	45	60	15	30	45	60	15	30	45	60

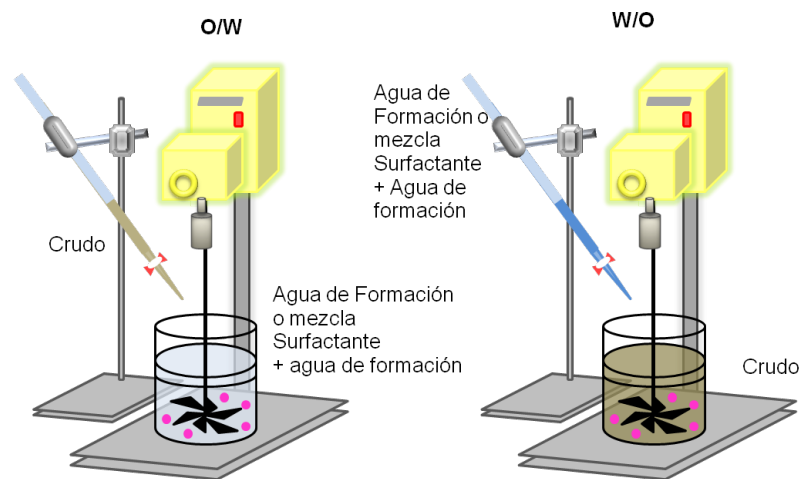


Figura 35. Sistemas para la elaboración de emulsiones o/w o w/o.

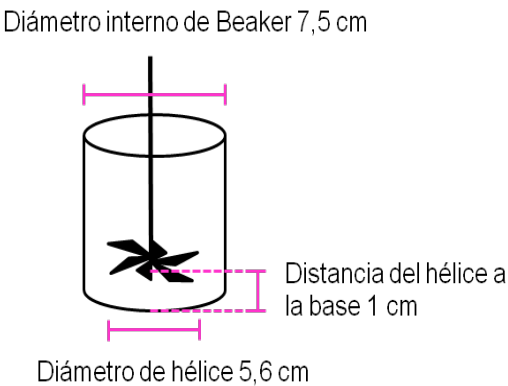


Figura 36. Especificaciones detalladas para el proceso de formulación. Recipiente empleado y geometría de la agitación con Heilpolph RZR 50

Selección de la relación w/o y o/w de las emulsiones a formular: Se realizó un barrido a diferentes concentraciones de agua y crudo (Tabla 4), manteniéndose constante los parámetros de temperatura, velocidad de agitación de 300 rpm y tiempo de 45 min. Para las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2 .

La elaboración de emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2 se realizó utilizando el método descrito en el capítulo anterior. Por ejemplo, para preparar una emulsión 80/20 (o/w_2) se mezclan 80 mL de crudo con 20 mL de agua de formación tipo 2 (w_2), (Figuras 27, 35 y 36). Las dispersiones son obtenidas, como se dijo anteriormente, a través de un método de dispersión de baja energía mediante la técnica de inversión de fase; se agregó gota a gota la fase oleosa sobre la fase acuosa manteniendo una velocidad de agitación constante de 300 rpm, por un tiempo de 45 min hasta obtener la emulsión o/w_2 . Finalmente, se retiró la mezcla del homogenizador y se vertió en viales con tapa de capacidad de 25 mL, éstos se dejaron en reposo en una gradilla, y se registró diariamente el volumen separado de las fases por un periodo de 8 días.

CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS INTERFACIALES Y FISICOQUÍMICAS LAS EMULSIONES W/O Y O/W

La estabilidad de las emulsiones se determinaron mediante dos métodos: inspección visual, observando el volumen separado de fase acuosa a través del tiempo (**método de la botella**); y utilizando los datos obtenidos de **tamaño y distribución de gotas** mediante un microscopio óptico estándar.

Método de la botella

Se realizaron “**Pruebas de Botella**”, cambiando diferentes variables de formulación (agua de formación tipo 1 y tipo 2) y de composición (concentración del surfactante 100 ppm y 1000 ppm y relación agua/crudo

Tabla 4), todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Se midió la relación porcentual del volumen de agua separado (V_c) y volumen total de muestra (V_t), Figura 37, durante el tiempo de observación experimental (cada 10 min por una hora, luego cada 30 min por hora y media y luego cada hora por 5 horas y finalmente dos veces al día por 5 a 8 días).

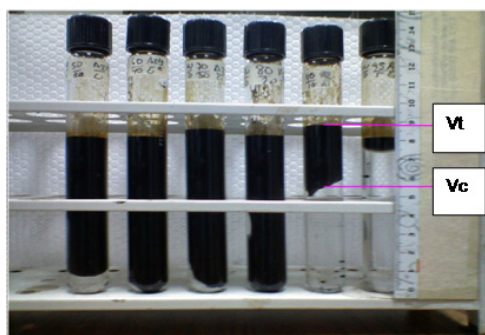


Figura 37. Relación volumen coalescido y volumen total del método de la botella.

Para estimar la influencia de los tensoactivos en la emulsión se evaluó la estabilidad de la emulsión en función del porcentaje de agua separada de mezcla y la evolución de la tensión interfacial en el tiempo. Una vez obtenidos estos valores de fase acuosa coalescida, durante el tiempo de observación, se procedió a construir la gráfica de estabilidad (procedimiento indicado en el Capítulo II), en función de la concentración y otra variable de formulación-composición, de esta forma se obtuvo el mínimo de estabilidad.

Esta prueba permite el análisis de la influencia de las variables: velocidad de agitación, relación de agua y crudo, salinidad de la fase acuosa concentración y naturaleza del surfactante.

El efecto de la concentración de agua en la estabilidad para la formación de las emulsiones 50/50 y 80/20 w_1/o y w_2/o .

Efecto de la salinidad del agua de formación en la estabilidad para la formación de las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2

Examen Microscópico con el empleo de un microscopio óptico de alta resolución, se evaluó el **Tamaño y Distribución de Gotas**

Para evaluar el tamaño de las gotas y su distribución, se observa el tamaño de gota a través de un microscopio de alta resolución, con capacidad para observar tamaños de partículas de 200 nm para gotas mayores a 1 micra, construido en el laboratorio Láser. Este equipo tiene incorporado un software Epar 1.0 de análisis de partículas para Windows; que permite determinar la distribución de tamaños de gotas y el diámetro medio. Además, proporciona datos de media aritmética y desviación estándar (Figura 38).

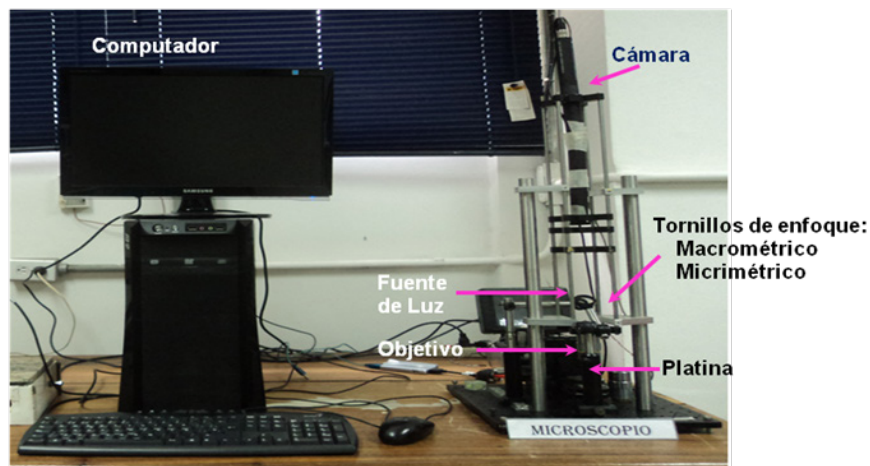


Figura 38. Microscopio Óptico para medir Tamaño y Distribución de gota. Diseñado por equipo de laboratorio Laser, Fac. Ciencias. UCV.

El método para obtener el tamaño y distribución de gotas tiene la siguiente secuencia:

- El microscopio se calibra con una imagen conocida. La calibración sirve para ajustar el tamaño de la gota y evitar errores en los resultados de tamaño en las partículas de las emulsiones.
- Se necesitan portaobjeto y cubre objetos nuevos y/o estériles para no contaminar las emulsiones.
- Se toma con la aguja de jeringa una gota de la muestra de la emulsión, un volumen de fluido suficiente para observar.
- Previamente el microscopio y el computador deben estar prendidos.

- e) Abrir el software en la pantalla del computador, se debe manipular el objetivo para mejorar la imagen a observar. Una vez observada las imágenes, se busca que ésta sea la mas nítida posible (Figura 39).

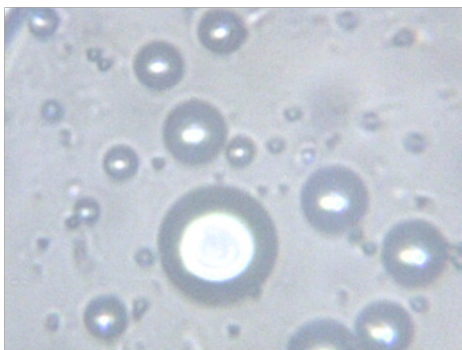


Figura 39 Imagen para obtener Distribución y Tamaño de gotas de una emulsión

- f) El procesamiento de las fotos, se hace con el Software Epar 1.0 diseñado para el análisis de partículas. Este software realiza el conteo de partículas, presentando el análisis estadístico, y genera un gráfico de distribución de tamaño de gotas tal como se muestra en la Figura 40. El software permite la superposición de más de 20 imágenes para cada muestra y genera un resultado promedio de tamaño y distribución de tamaño de gotas para cada tiempo estudiado (ver Figura 40 y 41), permitiendo así establecer tendencias del tamaño de la gota y así confirmar la reproducibilidad de los resultados

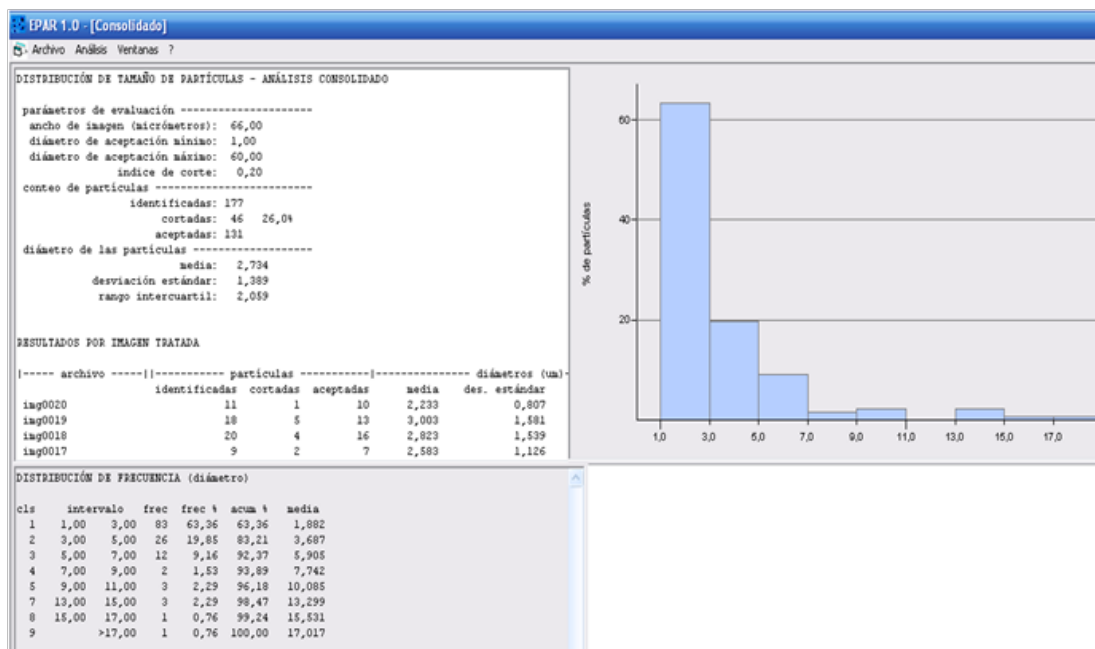


Figura 40 Representación del análisis de partículas realizado por el software EPAR 1.0 de análisis para Windows.

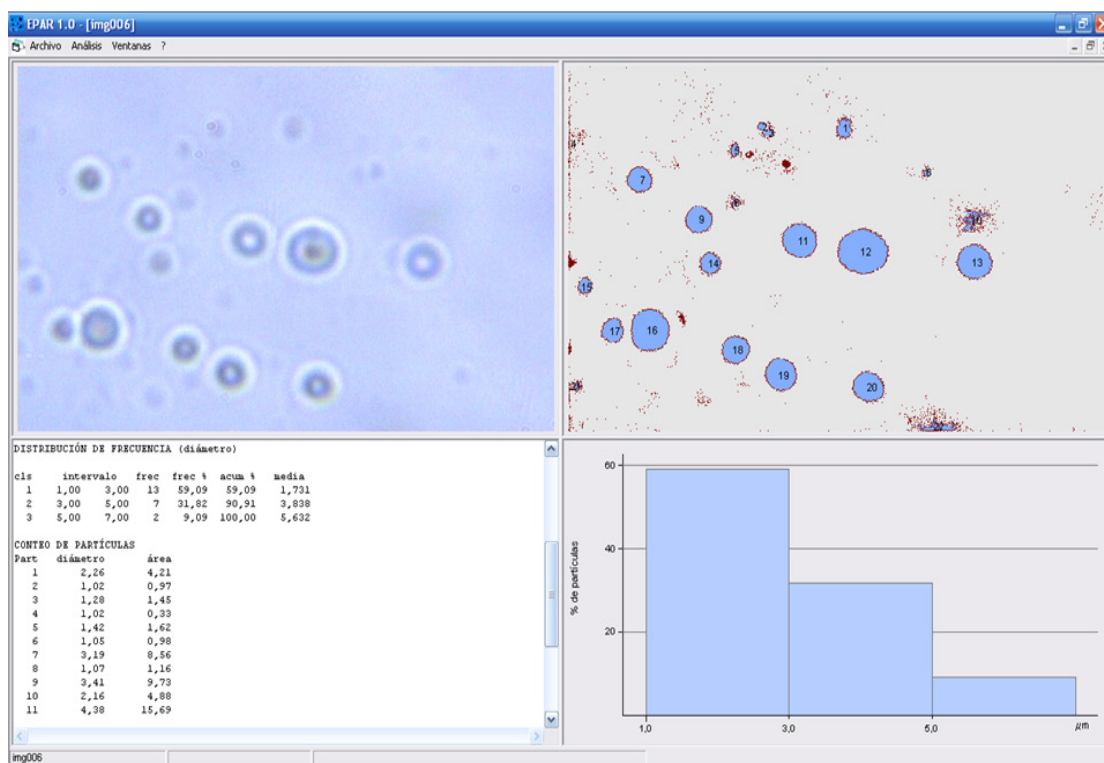


Figura 41 Representación del análisis consolidado realizado por el software EPAR 1.0 de análisis para Windows.

Mediante esta prueba se analizaron:

La influencia de la distribución y tamaño de la gota, en la estabilidad de emulsiones con diferentes concentraciones y tipos del surfactante en la estabilidad de la emulsión.

Efecto de distribución y tamaño de gota en la estabilidad para la formación de emulsiones estables con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal.

Efecto de la concentración del surfactante en la distribución y tamaño de gota en la estabilidad para la formación de emulsiones estables con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal.

Tensión Interfacial

La tensión interfacial se evaluó con un equipo diseñado para tal fin, basado en el método de la gota colgante. El principio del método consiste en formar una gota de fase oleosa en el extremo de la aguja de una jeringa colocada sobre un soporte. La gota se ilumina por una lámpara y la imagen de su contorno se proyecta en el computador a través de un objetivo colocado en una cámara, como se muestra en la Figura 42.

Una vez adquirida la imagen se determina el diámetro en dos planos distintos de la gota, el primero es en el plano ecuatorial, el cual se encuentra donde el diámetro de la gota es máximo Figura 42 y el segundo en un plano selecto, el cual por facilidad del método se elige a una distancia D_E desde el extremo final de la gota hacia arriba, en la misma dirección de su eje de simetría principal.

Con estos datos numéricos se procede entonces a determinar la tensión interfacial γ , según los siguientes algoritmos, siendo el cálculo del parámetro de forma β parte fundamental del proceso, Ecuación 13 :

$$\beta = 0,12836 - 0,7577 \cdot \left(\frac{D_S}{D_E}\right) + 1,7713 \cdot \left(\frac{D_S}{D_E}\right)^2 - 0,5426 \cdot \left(\frac{D_S}{D_E}\right)^3 \quad (13)$$

$$\frac{D_E}{2.R_o} = 0,9987 - 0,1971 \cdot \beta - 0,0734 \cdot \beta^2 + 0,34789 \cdot \beta^3 \quad (14)$$

Una vez conocido β , éste se introduce en la Ecuación 14 para convertir en un único número al polinomio del segundo miembro de la ecuación y así poder calcular el valor del parámetro de tamaño, R_o . Una vez conocidos ambos parámetros el programa determina el valor de la tensión γ , empleando la ecuación de Laplace-Young, es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden no lineal. La ecuación 4 tiene dos parámetros R_o y β .

La imagen es analizada por el programa, obteniéndose un reporte en forma gráfica y tabulada de la tensión interfacial en función del tiempo y demás parámetros (β , R_0 , ancho, área y volumen de la gota) (ver Tabla Apéndice E).

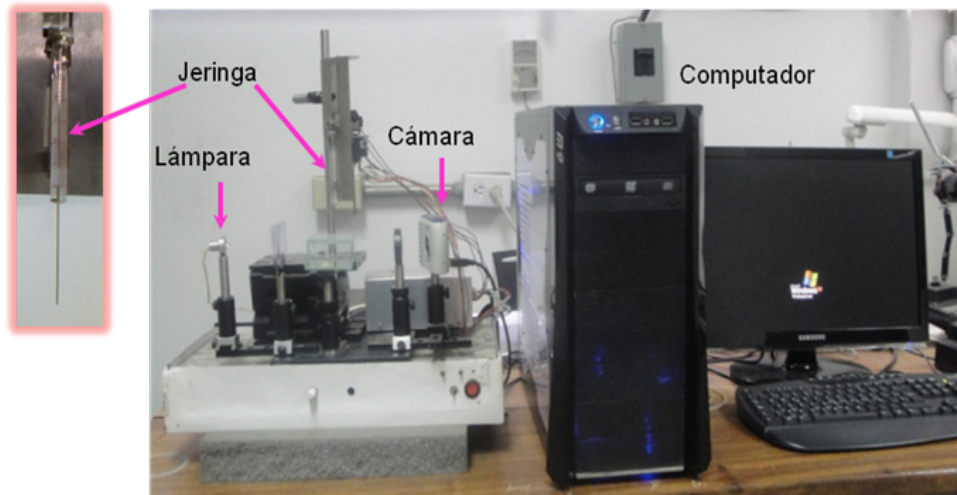


Figura 42. Equipo diseñado para medir Tensión Interfacial. por equipo de laboratorio Laser, Fac. Ciencias. UCV.

El método para evaluar la tensión superficial comprende los siguientes pasos:

- El tensiómetro se calibra con una sustancia de tensión conocida, en este caso se hizo con agua de-ionizada. La calibración sirve para ajustar la posición de la gota y evita errores en los resultados de tensión superficial en las emulsiones.
- Se necesitan agujas de jeringas nuevas y estériles para no contaminar las soluciones además, y que tengan la punta completamente recta para que se forme la gota perfecta.
- Se toma con la aguja de jeringa una muestra de aproximadamente $1\text{-}2\text{ cm}^3$ de la emulsión, volumen suficiente para formar aproximadamente veinte gotas frescas.
- Previamente el tensiómetro y el computador deben estar prendidos.
- Abrir el software en la pantalla del computador, se debe verificar que la punta de la aguja este vertical para que no se afecte el experimento. Una vez en la posición correcta, la aguja de la jeringa con los seguros que tiene el equipo, se procede a la formación de la gota.

- f) Una vez formada la gota, se busca que éste tenga el tamaño máximo deformación, es decir, un tamaño antes de que la gota caiga (Figura 43). La tensión superficial es calculada a partir de ese contorno delineado de la gota. En estas condiciones se hace que el software tome una serie de diez fotos de las cuales da una media y una desviación estándar del valor de la tensión superficial, que son registrados. Este proceso se hace con veinte gotas frescas para establecer un promedio y una desviación estándar de las mediciones de tensión superficial para cada muestra en estudio (Figura 44).

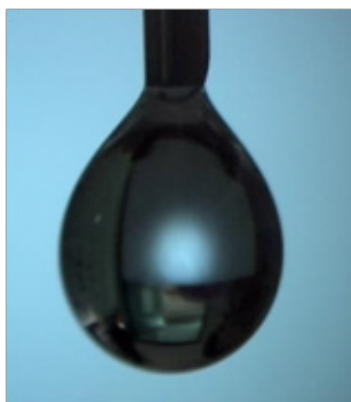


Figura 43. Imagen de una gota colgante

Con el uso de la técnica de la gota colgante no se requiere de ningún factor de corrección para determinar la tensión superficial (Jenning & Pallas, 1988).

El modelo matemático fue ajustado y probado, calculando la tensión superficial del perfil de una gota teórica de agua. El perfil de esta gota es generado a partir de la ecuación 4, simultáneamente con las ecuaciones 10 y 11, usando el valor teórico de la tensión superficial del agua 72,75 y el obtenido experimentalmente 72,62 mN/m. El mismo procedimiento se aplica para otros líquidos como n-hexano, acetona, etc. El procedimiento experimental fue previamente probado con excelentes resultados (Camejo, 2005).

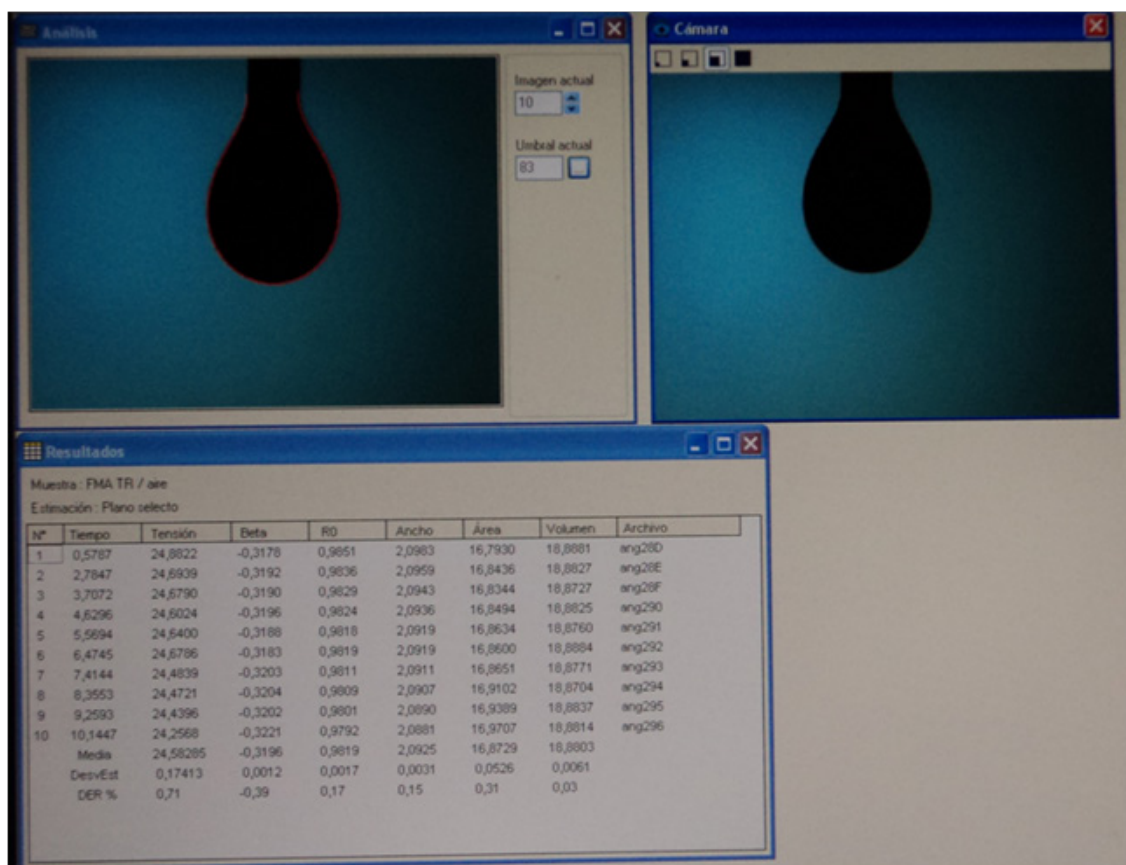


Figura 44. Representación del análisis de Tensión superficial por el software de análisis para Windows.

Esquema General del Trabajo Experimental

Con el fin de hacer un resumen del marco metodológico se plantea un esquema de procedimientos experimentales para evaluar las diferentes variables críticas tal como se muestra en la Figura 45.

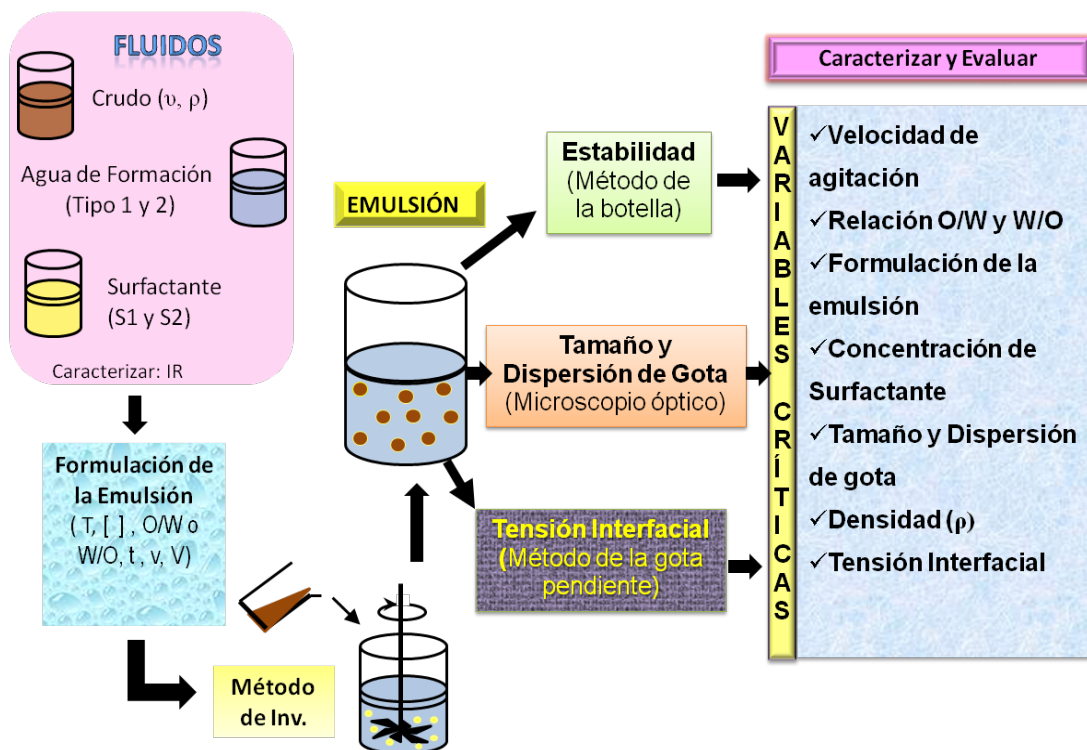


Figura 45. Esquema general de procedimiento experimental.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este Capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a través de la aplicación de los instrumentos de recolección de información, mediante las diversas técnicas como observación directa y revisión documental.

Es bien sabido que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables y que en un determinado tiempo, éstas deben separarse en dos fases. Es por ello que resulta complicado definir experimentalmente un valor de su estabilidad.

En términos generales, la estabilidad estática se refiere a la ausencia de cambio en propiedades específicas, en un tiempo suficientemente largo para el propósito o finalidad de alguna aplicación práctica específica. En este sentido, el aumento en el diámetro de la gota de la fase dispersa se le atribuye fundamentalmente al fenómeno de coalescencia, en el cual la película de fase externa entre dos gotas adyacentes drena hasta romperse bajo el efecto de las fuerzas de adhesión o fuerzas externas. Debido a esto, el incremento de la viscosidad generalmente se debe al fenómeno de floculación en el que las gotas bajo acción de la fuerzas de adhesión forman arreglos mucho mas compactos

Las emulsiones del crudo liviano en agua, se formularon y formaron inicialmente utilizando sistema: crudo, agua de formación y surfactante de origen vegetal, siguiendo los procedimientos descrito en el capítulo de la metodología. Tal cual como se indicó en las consideraciones generales, la

presencia del surfactante de origen vegetal en el agua permite la activación de los compuestos ácidos de diferentes pesos moleculares presentes en el crudo para generar su sal o mejor dicho conocidos como surfactantes naturales en la interfase crudo/agua.

Cabe destacar que estos surfactantes de origen vegetal son los responsables de la formación y estabilización de las emulsiones crudo en agua, ya que se adsorben en la interfase crudo-agua disminuyendo la tensión interfacial del sistema, lo cual facilita la deformación de las gotas del crudo y su posterior ruptura hasta formar la emulsión deseada. Adicionalmente, estos surfactantes al permanecer adsorbidos en la interfase crean una barrera energética contra la floculación y coalescencia de las gotas de crudo, y en consecuencia garantizan la estabilidad de la emulsión.

CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS

El Crudo venezolano utilizado tiene un API de 36,45 se considera un crudo liviano, de densidad $0,8438 \text{ g/cm}^3$, gravedad específica de 0,8425, y tensión superficial de 25,40 dinas/cm.

El Agua de-ionizada posee una densidad de $1,0015 \text{ g/cm}^3$ y tensión superficial de 71,44 dinas/cm.

El Agua de formación presenta una densidad de $0,9941 \text{ g/cm}^3$ y $0,9908 \text{ g/cm}^3$ y tensión superficial de 69,11 dinas/cm, 70,63 dinas/cm (tipo 1 y tipo 2 respectivamente).

Los Surfactantes provenientes de la *Centella Asiática Asiática* y la *Castaña de Indias de Indias* analizados mediante el método de espectroscopia de IR muestran que las mismas están constituidas por saponinas, estos resultados se observan en la Tabla 8 (ver Apéndice A) donde se muestran las señales

características de saponinas en la región del infrarrojo medio y el las Figuras 63 y 64 (ver Apéndice A) los espectros de infrarrojo asignados de los extractos en metanol de la *Centella Asiática* y la *Castaña de Indias*.

FORMULACIÓN DE EMULSIONES

a.- Efecto de la velocidad de agitación en la estabilidad durante la formación de emulsiones

Para estudiar el efecto de la velocidad en la estabilidad se realizó un barrido de velocidades de agitación (125 rpm, 300 rpm, 500 rpm, 800 rpm, 1300 rpm), manteniéndose constantes los siguientes parámetros: temperatura ambiente, concentración agua y crudo (80/20), para tiempos de 15 min, 30 min, 45 min, y 60 min.

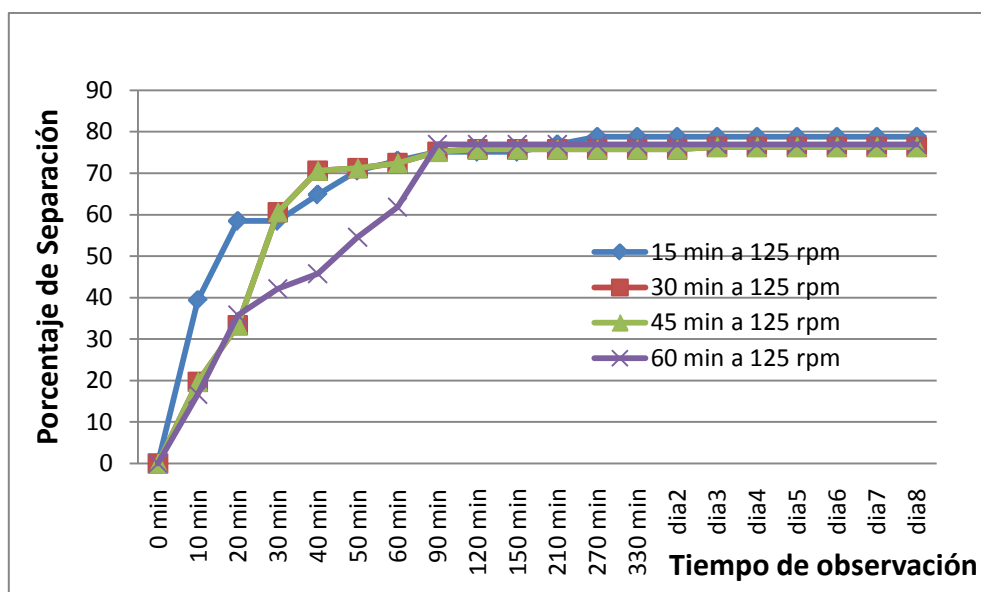


Figura 46. Velocidad de agitación 125 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constantes, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.

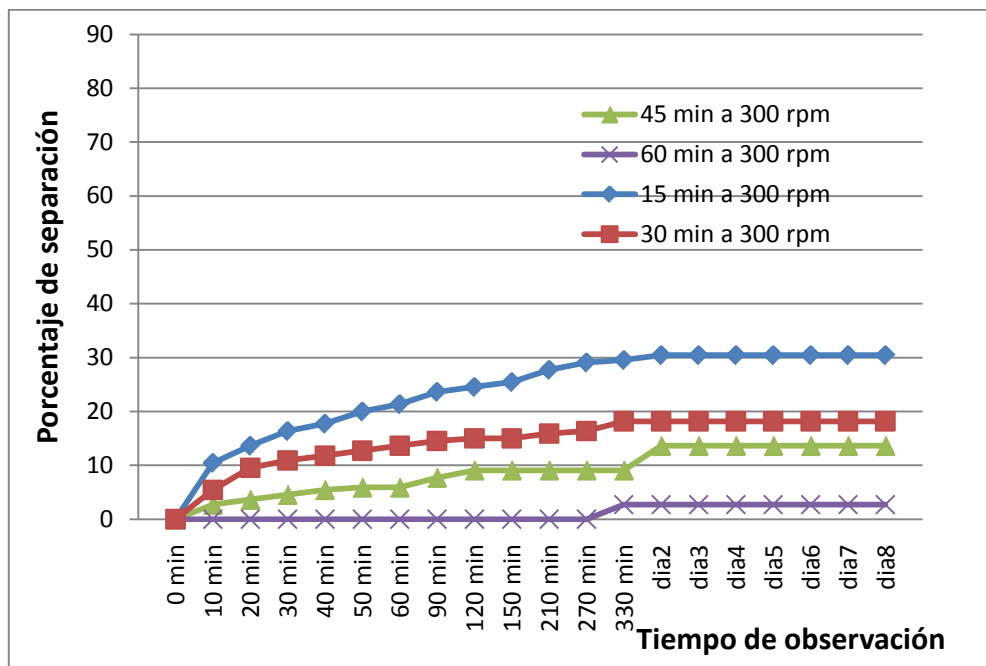


Figura 47. Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constantes, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.

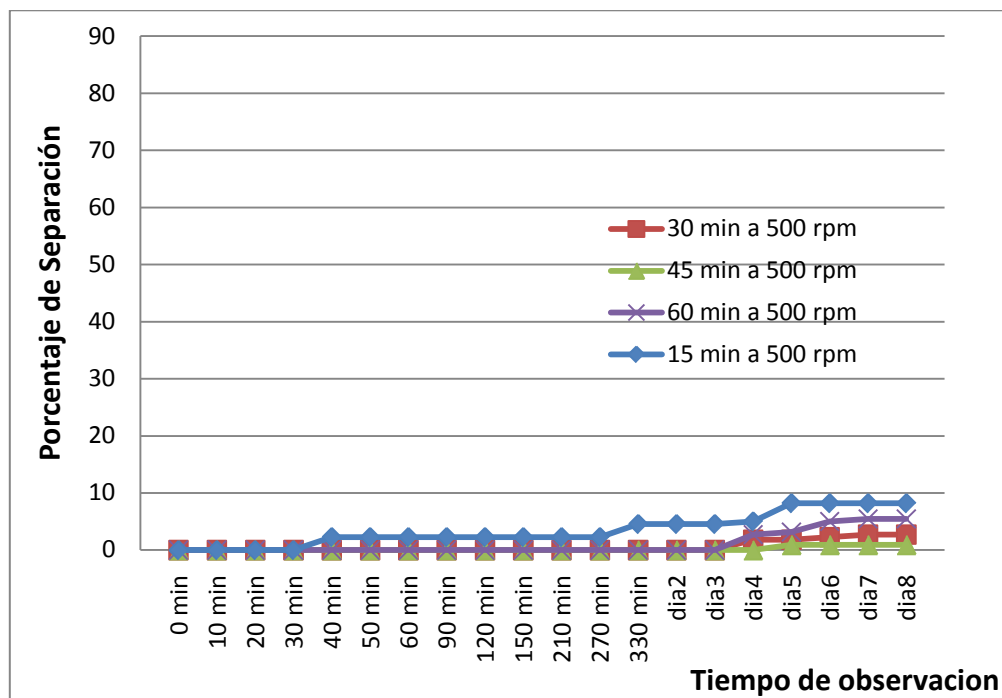


Figura 48. Velocidad de agitación 500 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constante, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.

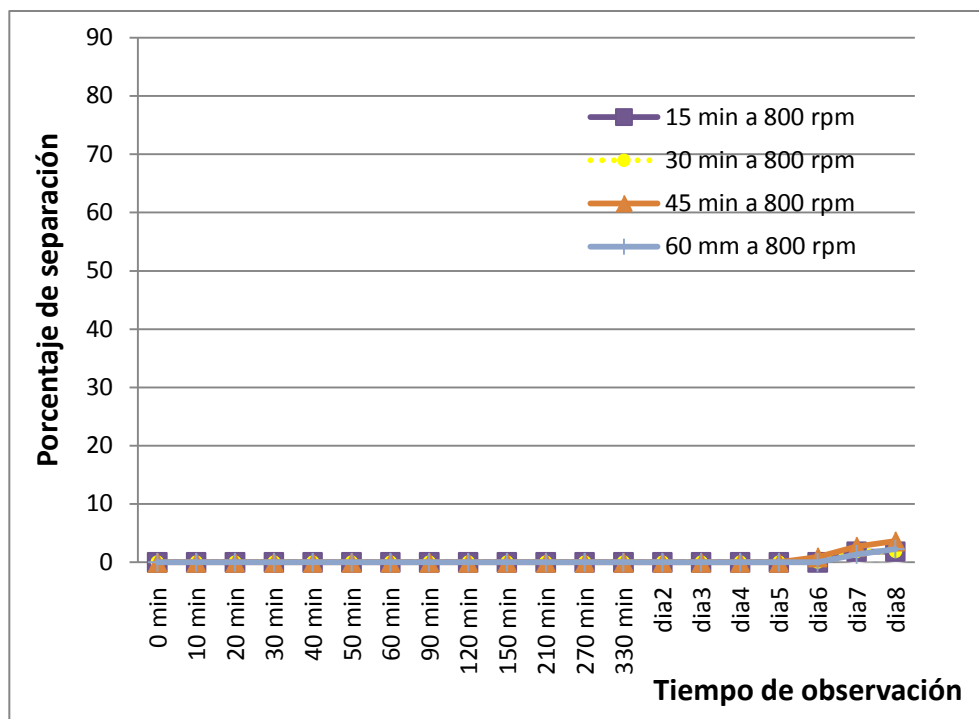


Figura 49. Velocidad de agitación 800 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constante, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.

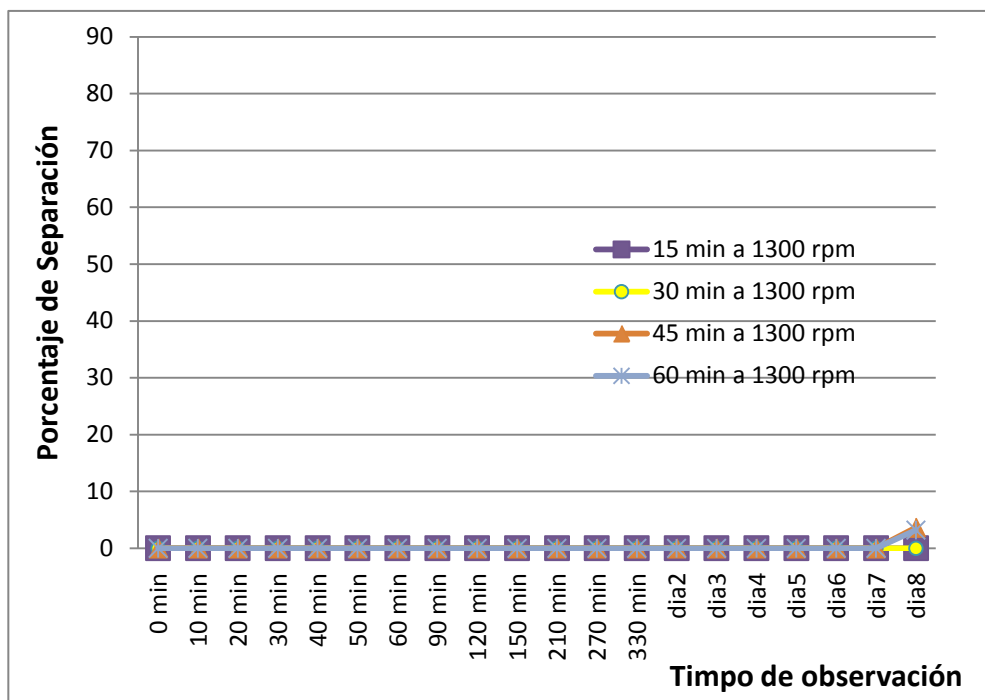


Figura 50. Velocidad de agitación 1300 rpm, temperatura ambiente, emulsión w_2/o y relación 80/20 constante, variando el tiempo de agitación a 15 min, 30 min, 45 min y 60 min.

El método de pruebas de botella permite la observación continua de fases separadas para evaluar la estabilidad de una emulsión. Se relacionó el porcentaje del volumen de las fases separadas, en un tiempo de 8 días (Figuras 46-50), para diferentes velocidades de agitación.

Para una velocidad de agitación de 125 rpm, se observa una separación casi inmediata de las fases de w_2/o , para los cuatros intervalos de tiempos evaluados (15 min, 30 min, 45 min, y 60 min), sin embargo, cuando se trabaja a 300 rpm, se observa una mejor estabilidad y una separación gradual de las fases de w_2/o en el tiempo de observación. Caso contrario ocurre cuando se trabaja a velocidades del orden de 500, 800 y 1300 rpm, donde se observa que las fases de separación son muy lentas inclusive a partir del segundo día y otras inclusive no muestran una separación apreciable durante el tiempo de estudio.

La estabilidad de las emulsiones se ve favorecida por el aumento en la velocidad de agitación (Guerra, 2006), es importante mencionar que se usó una cantidad de 100 mL, que garantizo una apropiada emulsificación del agua en el crudo, de acuerdo a la geometría y tamaño del agitador. A partir de estos resultados se obtuvo que la agitación de 300 rpm en un tiempo de 45 min, son los valores óptimos para la formulación de las emulsiones. Debido a que se desea estudiar emulsiones medianamente estables que presenten, un cambio gradual en el tiempo.

b.- Efecto de la concentración de agua en la estabilidad durante la formación de las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2

Para estudiar el efecto indicado, se realizó un barrido de diferentes concentraciones de agua y crudo (Tabla 4), manteniéndose constante los parámetros de temperatura (ambiente), velocidad de agitación (300 rpm) y tiempo de 45 min.

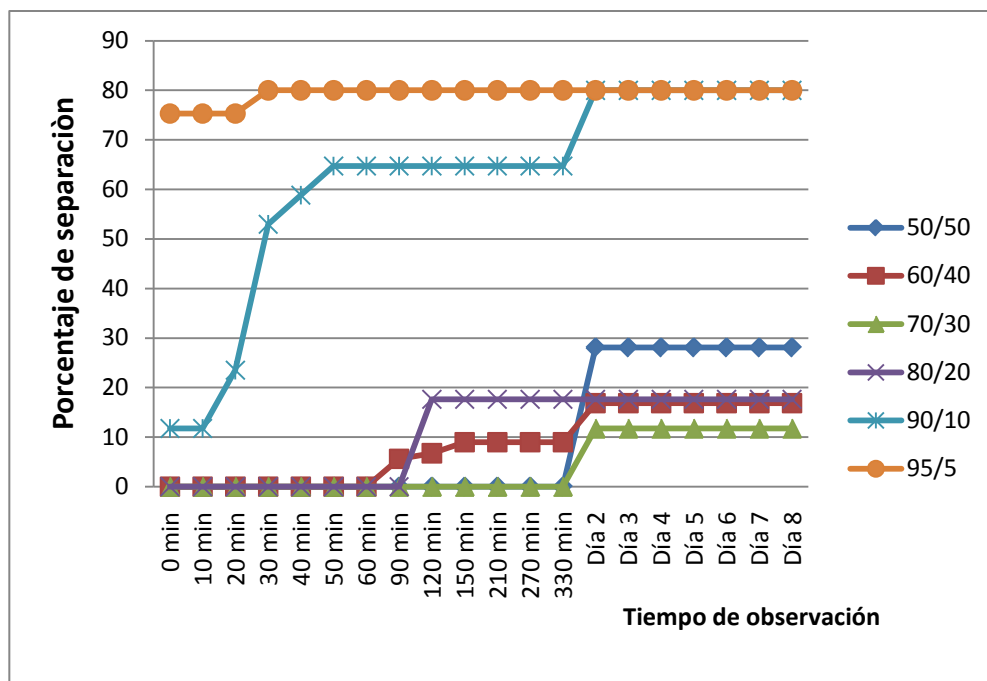


Figura 51. Emulsiones w_1/o , velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.

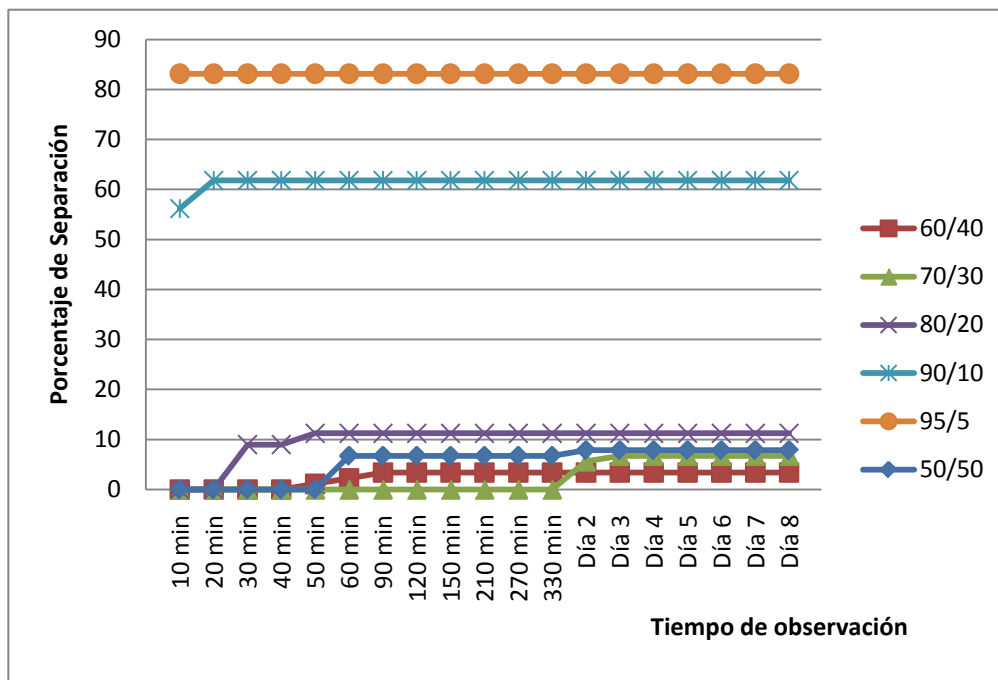


Figura 52. Emulsiones w_2/o , velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.

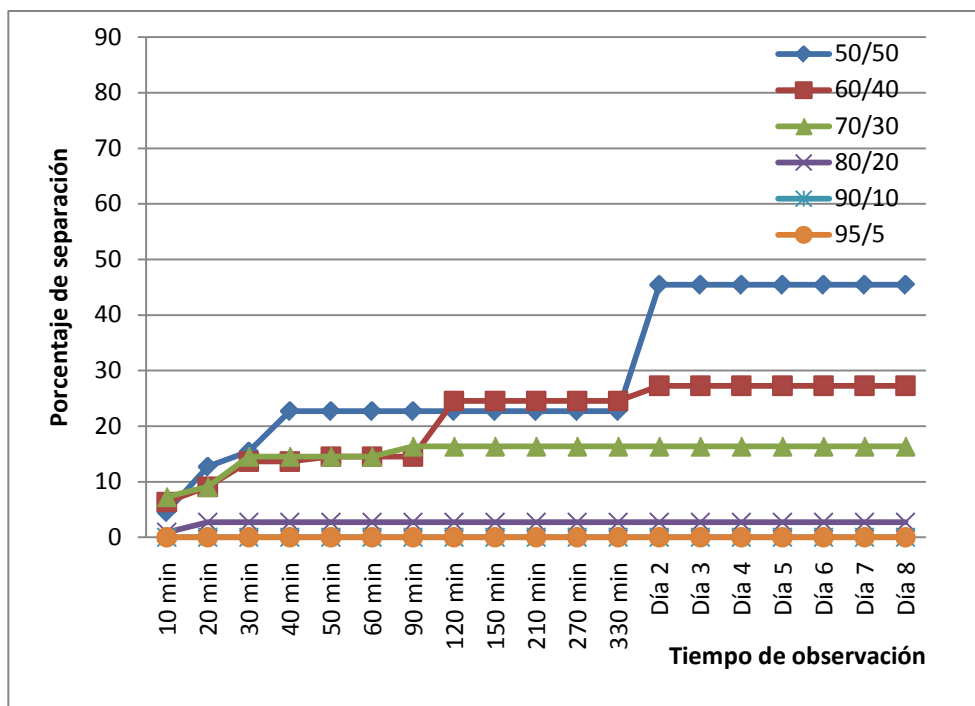


Figura 53. Emulsiones o/w₁, velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.

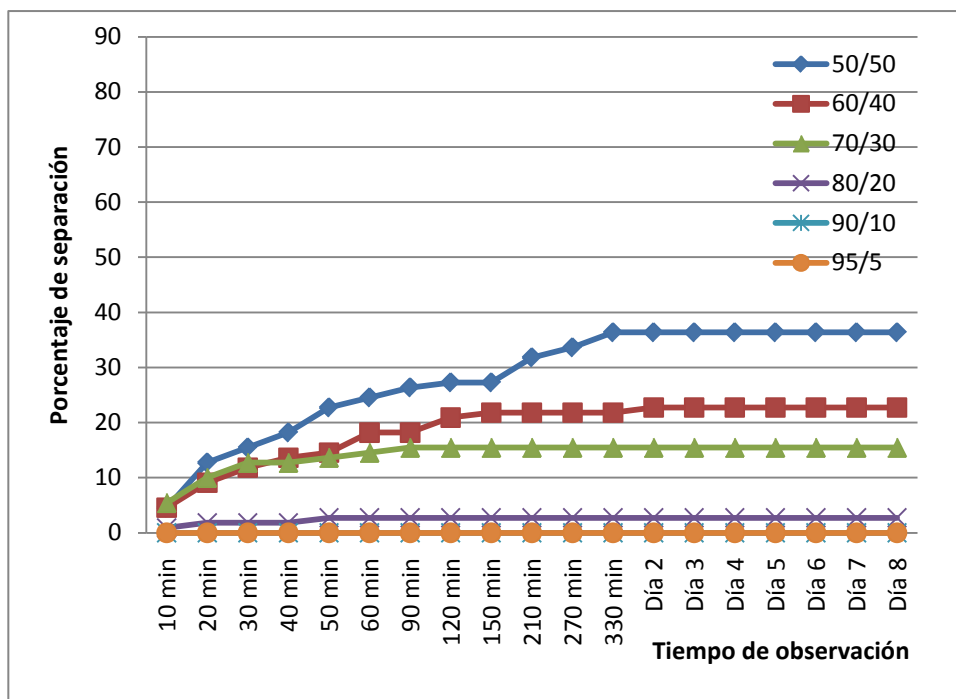


Figura 54. Emulsiones o/w₂, velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes, variando las relaciones agua/crudo.

Como se puede observar en las Figuras 51 y 52 para las concentraciones de 95/5 y 90/10 para w_1/o y w_2/o , el porcentaje de separación de las fases es mayor del 60% después de pocos minutos; en contraste, para las otras relaciones la separación es mas lenta; inicialmente no se produce separación o/w_1 y o/w_2 (Figuras 53 y 54). Este período corresponde al envejecimiento y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada donde las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, en la cual, la interacción entre las interfaces empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retardo (Salager, 2002). Cuando las películas 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 separado, esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva, alcanzando una separación casi constante para las relaciones de w_1/o y w_2/o de 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50 a partir del segundo día.

Para las otras concentraciones de 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50 para w_1/o y w_2/o , (Figuras 51 y 52) se forman emulsiones más estables en comparación con las emulsiones o/w_1 , o/w_2 para las concentraciones de 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50 respectivamente. En este caso la emulsión es menos estable al aumentar la cantidad de agua, utilizando el mismo tiempo y velocidad de agitación en las diferentes emulsiones. Los trabajos de Salager et al., (1990, 1991) mostraron que la forma de la línea de inversión es afectada por la viscosidad de la emulsión y la relación de agua-aceite. A partir de estos resultados se obtuvo que las relaciones para w_1/o y w_2/o a estudiar son: 50/50 y 80/20 se consideran que estos dos valores de relaciones son los límites inferior y superior, para obtener emulsiones mediamente estables.

c.- Efecto de la salinidad del agua de formación en la estabilidad durante la formación de las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2

Al variar la relación de agua en crudo desde 95/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 hasta 50/50 la estabilidad disminuyó notablemente, como se puede observar en las Figuras 51 y 52. Se observa que las emulsiones con un contenido de 90% y 95% de agua (w_1/o y w_2/o), son muy inestables mostrando una separación casi instantánea de las fases, obteniéndose una separación de fases del 60% al 90%. Para las emulsiones w_1/o con relaciones de 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50 (Figura 51) existe mayor separación de las fases alcanzándose un 30%. En el caso de las emulsiones w_2/o con relaciones de 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50 (Figura 52) donde se obtiene una separación del orden de 10%, este comportamiento se puede atribuir a la presencia de sales en las aguas de formación (ver Tabla 3), debido a que las sales contribuyen a la inestabilidad en las emulsiones, y como w_2 no tiene NaHCO_3 y Na_2SO_4 se obtuvieron emulsiones más estables que aquellas formuladas con w_1 .

En las Figuras 53 y 54 no se observa una diferencia significativa en cuanto a la separación de fases para las diferentes relaciones de o/w_1 y o/w_2

d.- Efecto de Distribución y Tamaño de gota en la estabilidad durante la formación de emulsiones sin surfactantes y con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal

Para estudiar el efecto de distribución y tamaño de gota en la estabilidad de las emulsiones, se realizó un barrido de diferentes concentraciones de agua y crudo, manteniéndose constante los parámetros de temperatura ambiente, velocidad de agitación (300 rpm), tiempo de 45 min, relación 50/50 y concentración de 100 ppm para dos tipos de mezclas de surfactantes de origen vegetal *Centella Asiática* y *Castaña de Indias*.

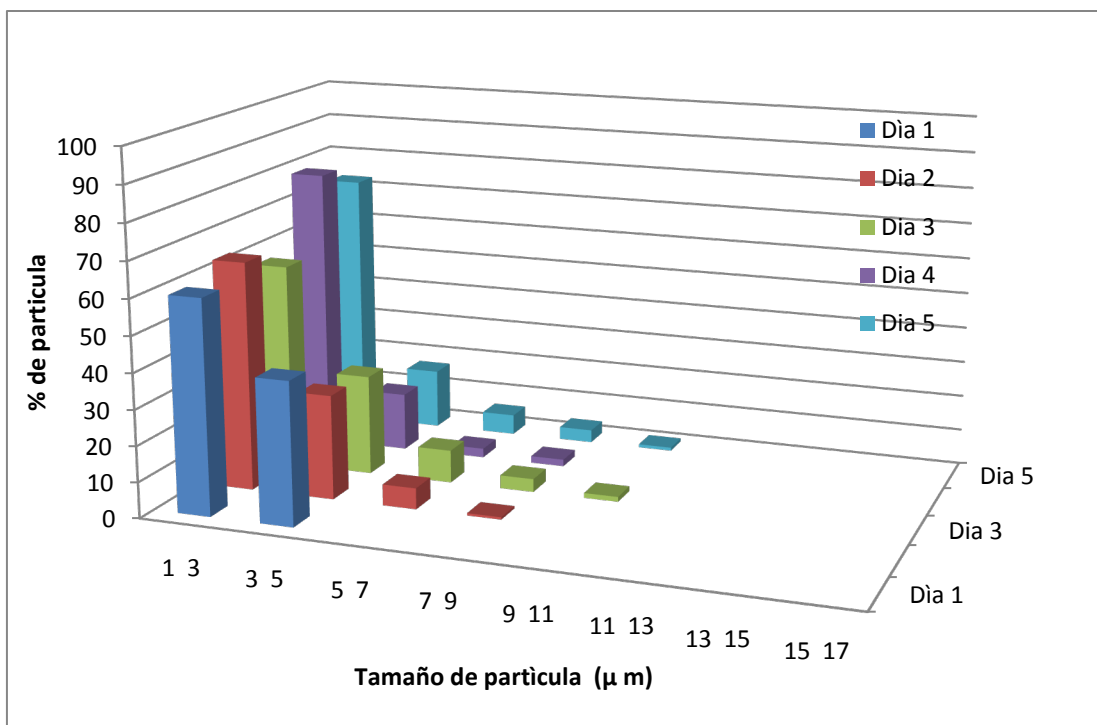


Figura 55. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/o}$, 50/50 sin surfactante. Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente.

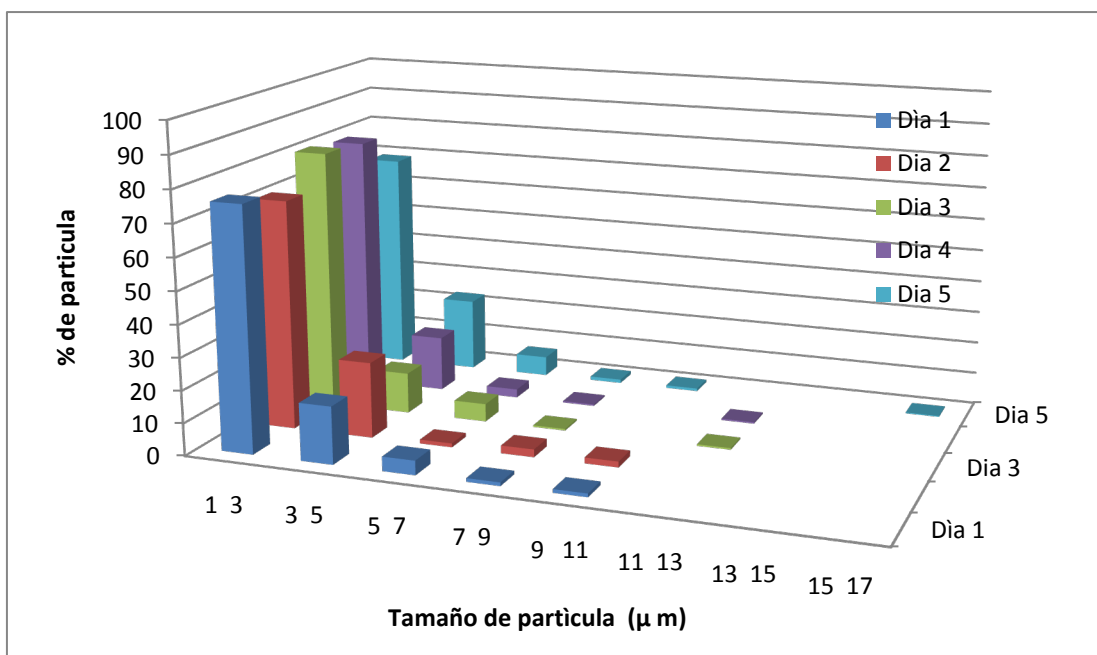


Figura 56. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/o}$, 50/50 con 100 ppm *Centella Asiática*. Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente.

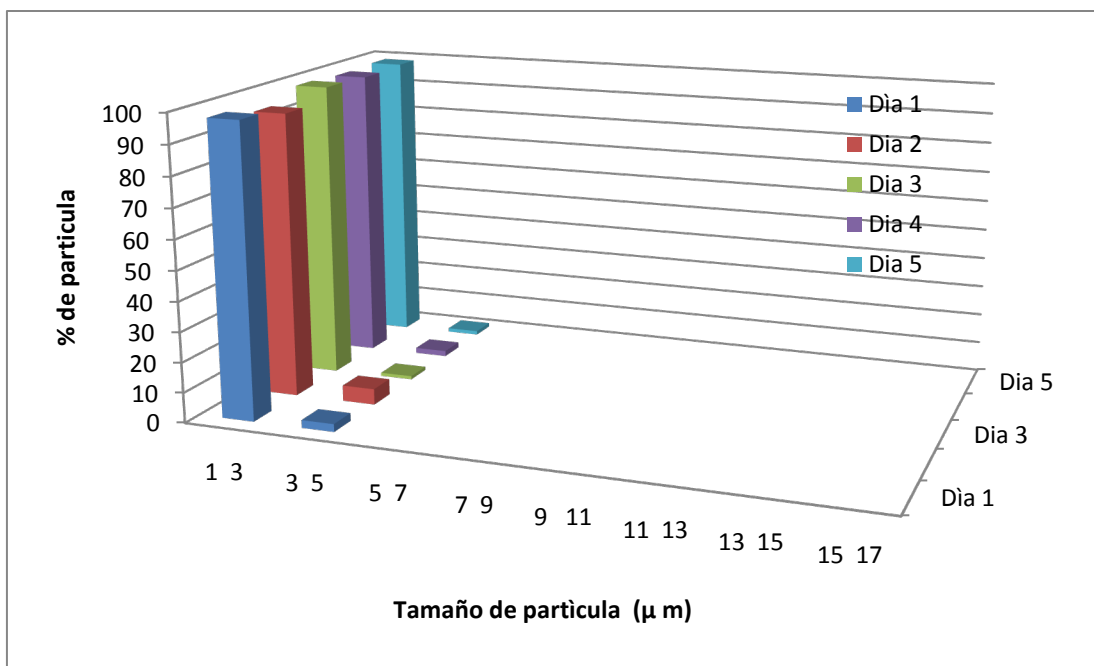


Figura 57. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/o}$, 50/50 con 100 ppm *Castaña de Indias*. Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente.

La Distribución y Tamaño de gotas, se evaluaron empleando un microscopio óptico estándar. La determinación de la distribución de tamaño de gota y el diámetro medio, se realizó a través de un estudio estadístico con un software incorporado al sistema; el equipo calcula un conjunto de datos, a partir de la distribución acumulada de tamaño de gota. En las emulsiones de 50/50 $w_{1/o}$ sin surfactante (Figura 55) la distribución del tamaño de gotas no es estable, a medida que pasa el tiempo, se van formando gotas mas grandes (1–11 μm). Esto también sucede con la emulsión con *Centella Asiática* a una concentración de 100 ppm (tamaños de 1–17 μm), Figura 56.

Sin embargo, ocurre lo contrario en la emulsión que fue tratada con *Castaña de Indias* (Figura 57), en este caso se obtuvieron porcentajes mayores al 90% de partículas entre 1 y 3 μm . Un comportamiento similar se observa en el caso de las emulsiones 50/50 $w_{1/o}$ con 1000 ppm de *Centella Asiática* (1–17 μm) y 1000 ppm de *Castaña de Indias* (1–3 μm) (ver Figuras 58 y 59); por

lo tanto se puede asumir que las emulsiones con *Castaña de Indias* han sido estabilizadas a las dos diferentes concentraciones.

El comportamiento descrito anteriormente se observa para una relación 80/20 de w_1/o con las concentraciones de 100 ppm y 1000 ppm tanto para *Centella Asiática* y *Castaña de Indias* Figuras del 65 al 69 (ver apéndice D).

La inestabilidad significa que las partículas se comienzan a unir formando partículas mas grandes llamados agregados. Se puede definir un sistema estable como aquel en que las pequeñas partículas en la emulsión están uniformemente distribuidas en el medio continuo y así permanecen conforme transcurre el tiempo de estudio. La estabilidad de una emulsión frente a su segregación en dos fases separadas puede incrementarse por reducción del tamaño de gota (McClemente, D. J., 1999)

e.- Efecto de la concentración del surfactante en la Distribución y Tamaño de gota en la estabilidad durante la formación de emulsiones con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal

Para estudiar el efecto de la concentración del surfactante en la distribución y tamaño de gota en la estabilidad se realizó un barrido de diferentes concentraciones de agua y crudo, manteniéndose constante los parámetros de temperatura ambiente, velocidad de agitación (300 rpm), tiempo de 45 min, relación 50/50 y concentración de 100 ppm y 1000 ppm para dos tipos de mezclas de surfactantes de origen vegetal empleados..

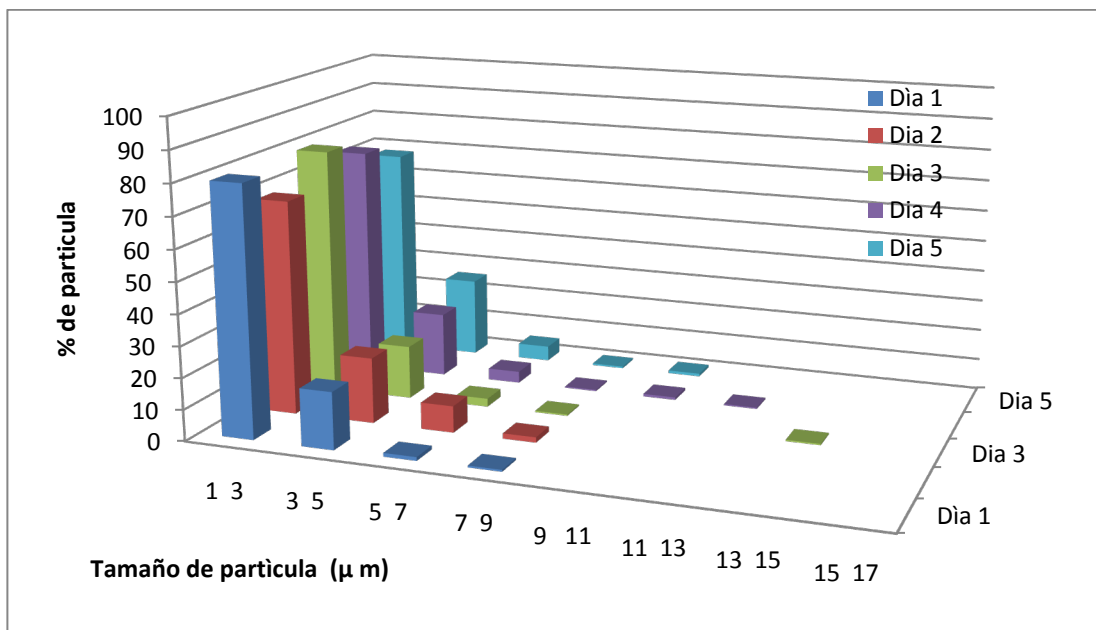


Figura 58. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/0}$, 50/50 con 1000 ppm *Centella Asiática* Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.

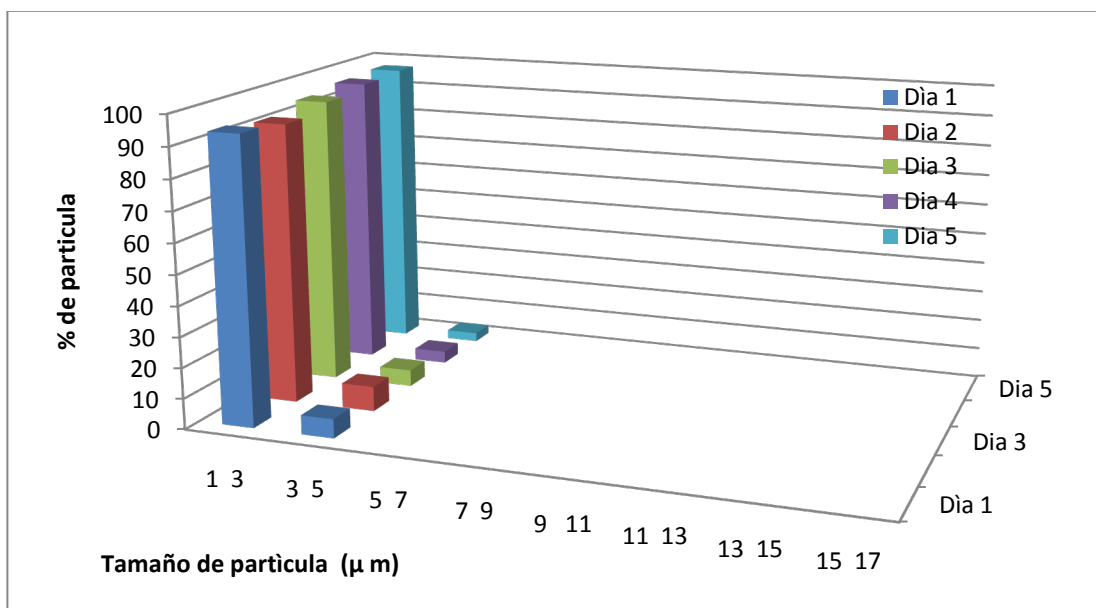


Figura 59. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/0}$, 50/50 con 1000 ppm *Castaña de Indias*. Velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo

Los resultados obtenidos para las emulsiones de $w_{1/o}$, 50/50 (Figura 55) sin surfactante para la distribución y tamaño de partícula, indica la presencia de una emulsión inestable debido a que presenta una distribución heterogénea de tamaños que van desde 1 a 11 μm , expresados como % en número de partículas. Además, el tamaño de partícula varía en el tiempo de estudio. El mismo comportamiento se muestra en las Figuras 56 y 58, para los casos en los que se agregó *Centella Asiática* en volumen de 100 ppm y 1000 ppm respectivamente, obteniéndose en estos casos tamaños de partícula que varían desde 1 a 17 μm .

Por otra parte, como se puede observar en las Figuras 57 y 59 el tamaño de partículas formados es pequeño y varían desde 1 a 5 μm y se mantienen constantes en el tiempo de observación, para las concentraciones de *Castaña de Indias* de 100 ppm y 1000 ppm.

Los resultados descritos indican que las emulsiones preparadas con mezclas de surfactante de *Castaña de Indias* presentaron diámetros promedio de gota menores en comparación con las emulsiones preparadas con *Centella Asiática*. Estos resultados sugieren que al adicionar el surfactante *Castaña de Indias* tiene un efecto favorable sobre la formación de emulsiones de baja viscosidad, ya que al incorporar este a la formulación intervienen los mecanismos de repulsión electrostática entre gotas, lo que evita que las gotas pequeñas se unan para formar gotas de mayor tamaño. En el caso de emulsiones preparadas con surfactante *Centella Asiática*, solo intervienen las fuerzas de repulsión estéricas entre gotas (de menor energía), lo cual podría traer como consecuencia que las gotas pequeñas se unan para formar gotas de mayor tamaño. Por lo tanto, se puede decir que entre los dos tipos de surfactantes la *Castaña de Indias* estabiliza mejor la emulsión que la *Centella Asiática*, esto se le atribuye a la cantidad de cadenas triterpénicas presentes; estos resultados son consistentes con los obtenidos por el método de la botella (ver Figuras 70 -77, Apéndice D)

f.- Evaluación de Tensión Superficial para crudo y aguas de formación tipo 1 y tipo 2

Se midió el efecto de la tensión superficial en la estabilidad de los fluidos antes de ser mezclado

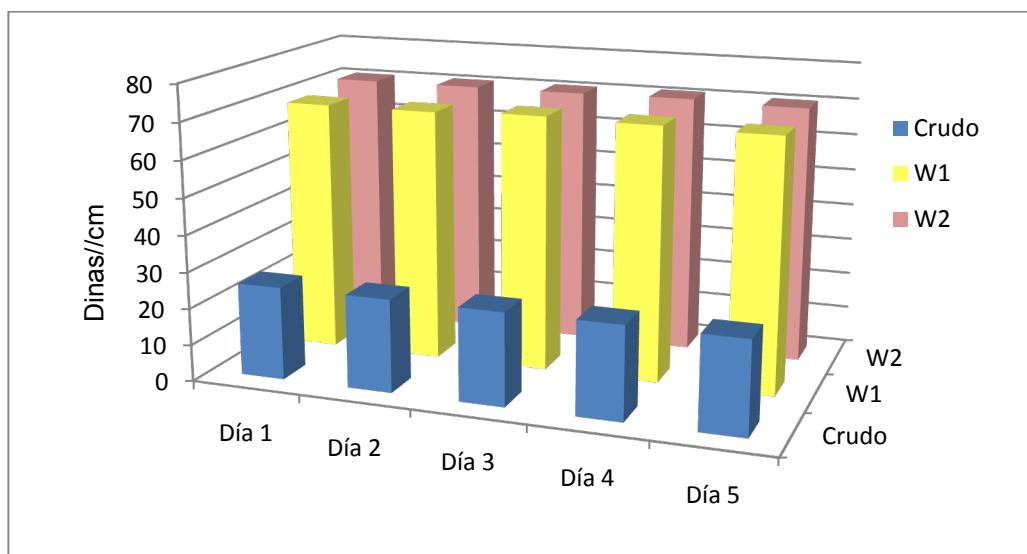


Figura 60. Tensión superficial para el crudo, agua de formación tipo 1 y tipo 2

De la Figura 60 se obtiene que la tensión superficial del crudo es 25,40 dinas/cm. Para las aguas de formación se obtuvieron los valores de w_1 60,11 dinas/cm y para w_2 70,63 dinas/cm. Los valores de la tensión superficial de las aguas de formación son menores con respecto al agua de-ionizada utilizada (71,44 dinas/cm) este efecto se atribuye a la presencia de las sales que son compuestos polares que afectan a la tensión reduciéndola.

g.- Efecto de Tensión Superficial en la estabilidad durante la formación de emulsiones con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal

Para estudiar el efecto de la tensión superficial en la estabilidad de las emulsiones se realizó una observación continua durante cinco días para diferentes concentraciones de agua y crudo (50/50 y 80/20), manteniéndose

constante los parámetros de temperatura ambiente, velocidad de agitación de 300 rpm, tiempo de 45 min, y concentración de 100 ppm y 1000 ppm para dos tipos de mezclas de surfactantes de origen vegetal *Centella Asiática* y *Castaña de Indias*.

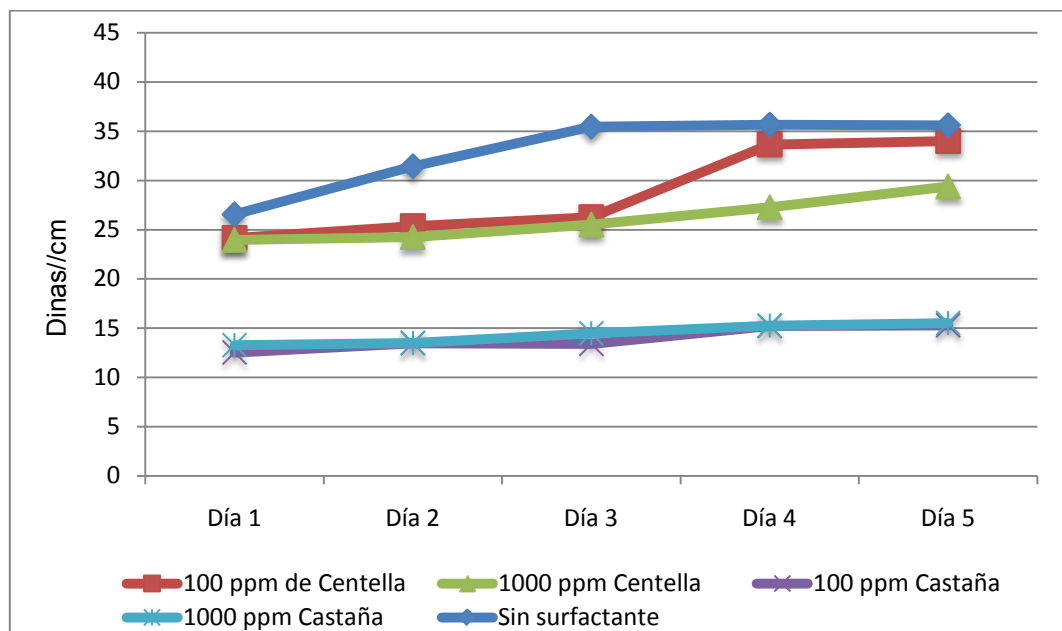


Figura 61. Tensión superficial para emulsiones 50/50 w_2/o

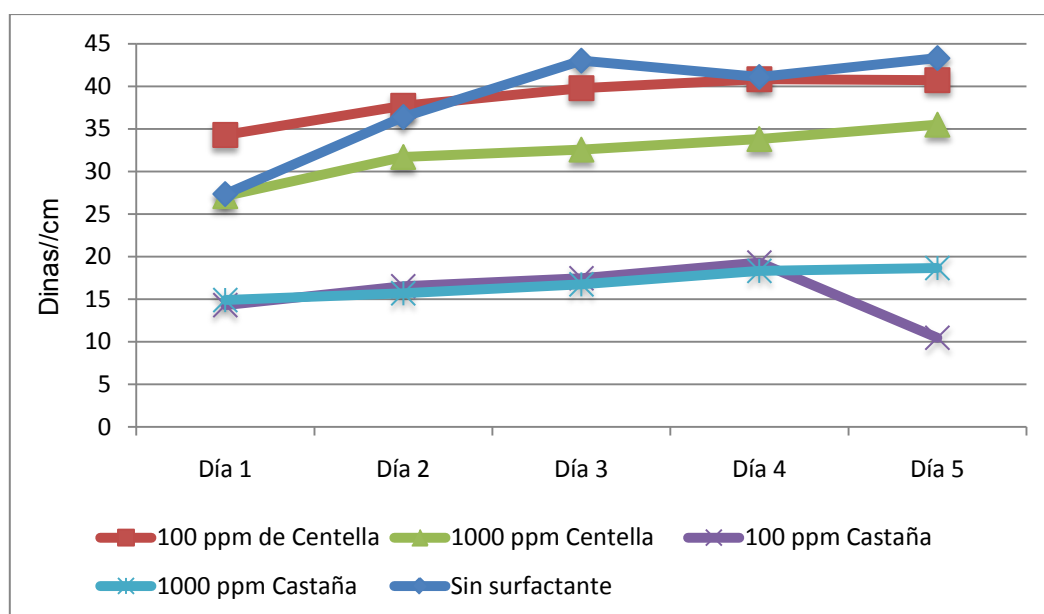


Figura 62. Tensión superficial para emulsiones 80/20 w_2/o

La variación de la superficie (área interfacial) con el tiempo, es un indicativo importante para determinar la estabilidad de emulsiones observadas con el tiempo. Después de algún tiempo, las emulsiones se desestabilizan como resultado del efecto del envejecimiento, y el área total del sistema decrece. La Figuras 61 y 62 indican la disminución de la tensión superficial de las emulsiones tratadas con dos diferentes surfactantes de origen vegetal (*Castaña de Indias* y *Centella Asiática*), para dos relaciones de agua y crudo de 50/50 y 80/20 respectivamente.

Para la medición de la tensión interfacial o superficial con el tensiómetro diseñado por Camejo, se creó una interface agua-crudo donde se adsorbió una cierta cantidad de moléculas de surfactantes (*Castaña de Indias* y *Centella Asiática*), el cual se introdujo en las interfaces de la emulsión respectivamente.

Con respecto al tipo y concentración de surfactante, como se puede observar en las Figuras 61 y 62, se pueden encontrar diferencias en el comportamiento de las emulsiones. Como se puede observar hay una mayor disminución en cuanto de la tensión interfacial con el surfactante de *Castaña de Indias* con respecto al crudo, a las aguas de formación (w_1 y w_2), en comparación con las emulsiones sin surfactantes, e incluso para aquellas emulsiones con surfactante de *Centella Asiática*. Este surfactante también disminuye la tensión interfacial pero en menor proporción que la *Castaña de Indias*. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos se confirma que la *Castaña de Indias* estabiliza en mayor grado la emulsión, datos que concuerdan con los resultados obtenidos por los métodos de la botella, y distribución y tamaño de gota (ver apéndices D y E).

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se caracterizaron las propiedades físico químicas del crudo al determinar su densidad, viscosidad, y grado API. El crudo utilizado tiene un API de 36,45 considerándose un crudo liviano de densidad $0,8438 \text{ g/cm}^3$, con una gravedad específica de 0,8425 y una tensión superficial de 25,40 dinas/cm. En el caso del agua de-inonizada y de las aguas de formación sintética preparadas se determinaron sus densidades: el agua de-ionizada posee una densidad de $1,0015 \text{ g/cm}^3$ y tensión superficial de 71,44 dinas/cm. Y las aguas de formación presentan una densidad de $0,9941 \text{ g/cm}^3$ y $0,9908 \text{ g/cm}^3$ y tensión superficial de 69,11 dinas/cm., 70,63 dinas/cm (tipo 1 y tipo 2 respectivamente). Los surfactantes provenientes de *Castaña de Indias* y *Centella Asiática* fueron sometidos a análisis elemental mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), para la presencia de saponinas.
- Se midió la estabilidad de las emulsiones a través de la técnica de microscopía óptica, obteniéndose que las emulsiones de w/o 50/50 con 100 ppm y 1000 ppm y 80/20 con 100 ppm y 1000 ppm de *Castaña de Indias* muestran ser estables. En este grupo de emulsiones el tamaño de gota entre 1 – 3 μm tiene una incidencia mayor al 90% en la distribución de partículas.
- Para el caso de una emulsión agua-crudo con *Castaña de Indias*, se demostró que la mayor efectividad se produce para una concentración de 100 ppm y 1000 ppm, donde se encontró un porcentaje de separación de aproximadamente 15 %, mientras que para las emulsiones agua-crudo

con *Centella Asiática* a la misma concentración se obtuvo un porcentaje del 30% a temperatura ambiente. Según estos resultados se tiene que la *Castaña de Indias* se ubica más fácilmente en la interface agua-crudo disminuyendo la tensión superficial del sistema, obteniéndose emulsiones más estables en el tiempo al disminuir los fenómenos de floculación y coalescencia.

- La *Castaña de Indias* muestra ser un mejor agente emulsificante en comparación con la *Centella Asiática*, esto puede explicarse debido a que la primera posee mayor porcentaje de saponinas triterpénicas en su estructura.
- Las curvas de porcentaje de partículas en función del diámetro medio, mostraron una tendencia general a un cambio desde una distribución de tamaño de gota de forma estrecha y principalmente monodispersa, hasta una distribución mucho más amplia y polidispersa.
- Se encontró en la formulación de emulsiones w/o y o/w, las variables óptimas para nuestro estudio son: velocidad de agitación de 300 rpm, la relación agua-crudo son 80/20 y 50/50, tiempo de agitación de 45 min. Al emplear agua de formación tipo 2 (que no contienen NaHCO_3 y Na_2SO_4), se obtuvieron emulsiones más estables.

RECOMENDACIONES

Estudiar otras sustancias naturales como posibles surfactantes, considerando aquellos compuestos que presenten saponinas triterpénicas en su estructura.

Realizar los análisis en el periodo de almacenamiento medio del crudo, para determinar la estabilidad de las emulsiones, empleando un amplio rango de temperatura (60 °C a -20°C).

BIBLIOGRAFIA

Abdurahman, H. N. y Yunus, R. M. (2009). Coalescence of Water Droplets in Water in Crudo Oil Emulsions. *International Journal of Chemical Tecnology* (1), 19-25.

Abismail, B.; Canselier, J. P., Wilhelm, A. M., Delmas, H., y Gourdon, C. (1999). Emulsification by Ultrasound: Drop Size Distribution and Stability. *Untrasonics Sonochemistry* 6 (1-2), 75-85.

Alfonso, H. L. y Delgado, Y. D. (2007). Reological Properties of Emulsions of Petroleum Weighed in Water. *Revista Chilena de Ingeniería*, (16-1), 244-249.

Anton de Salager, R. (2005) Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Tensión Interfacial. Cuaderno FIRP S203-A. Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP. Mérida, Venezuela. [Revista en línea]. Disponible: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S203_Tension.pdf [Consulta: 2010, Mayo 20].

Camejo M., David (2005) Diseño y Ensamblaje de un Equipo para la Medida de Tensión Superficial Dinámica en Soluciones de Alta Densidad Óptica a Diferentes Temperaturas. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de ciencias. Escuela de Química. Caracas.

Canselier, J.P., Poux, M., Whilelm, A.M. Xuereb, C. (2001) Emulsion Characterization and Emulsification Processes en Comunicaciones presentadas en las 31 Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Editada por el Comité Español de la Detergencia, Barcelona. España.

Cortes, L. (1992) Estados de la Materia. Monografías de Química. Editorial Miró. Venezuela.

Delgado N., Ysam F., Montiel, C., Chávez, G., Cáceres, A., Bravo B., y Márquez, N. (2007). Evaluation of Oil-in-Water Emulsions with Non-ionic and Anioic Surfactants Nixtures for Potential use in the Oil Industry. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. (30- 2), 118 – 127.

EINSTEIN, A., (1909), A New Definition of Molecular Dimensions. *Annalen der Physik* (4) 19. 289-306.

Garfias, F. J., Pérez, B. (2002). Deshidratación del Crudo Maya Mediante un Campo Eléctrico de Corriente Continua. *Journal of the Mexican Chemical Society*. (46), 227-234.

Guanchez D., Angeíla M. (2005). Efecto de surfactantes iónicos y no-iónico sobre las propiedades de emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Escuela de Petróleo. Caracas.

Guerra G., María D. (2006) Desarrollo de un protocolo para la preparación de emulsiones estables y reproducible de agua en aceite. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Escuela de Química. Caracas.

Guo, J., Liu, Q., Li, M., Wu Z., Christy, A. (2006). The Effect of Alkali on Crude Oil/Water Interfacial Properties and the Stability of Crude oil Emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (273), 213–218.

Heusch, R., Reizlein, K (2002) Disperse Systems and Dispersants in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag (A8), 577-800.

Isaac, E. E., Chow, R.S., (1992) Practical Aspects of Emulsion Stability. *Advances Chemistry Emulsions: Fundam. Series* 231. App. Pet. Ind, 51-77.

Jeffreys, G. y Davies J. T. (1971). Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersion. En *Recent Advances in liquid-liquid Extraction*, Pergamon Press, New York, 495-584.

Jenning, J. & Pallas, N. R. (1988). An efficient Method for the Determination of Interfacial Tensions from Pendant Drop Profiles. *Langmuir*. 4(4): 959-967.

Langevin, D., Poteau, S., Hénaut I., y Argillier, J.F. (2004) Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Science and Technology* (59- 5), 511-521.

Li, L. C. y Tian, Y. (2002), Zeta Potential, en J. Swarbrick y J. C. Boylan, eds, *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*. Marcel Dekker, New York, EE.UU., 3020–3032.

Márquez, G., Martín, J. J., Alejandro, F. J., Fortes, J. C., Prat F. y Dávila, J. M. (2009) Efecto de Surfactantes Sintéticos, Salinidad y Alcalinidad sobre las Propiedades de las Emulsiones Asfálticas para Impermeabilización Materiales de Construcción. (59), 295, 79-89.

Maza, M. (2010) Estudio de la Tensión Interfacial de las Fracciones A1 y A2 de Asfáltenos Carabobo y Furrial. Trabajo Especial de Grado. Facultad de ciencias. Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas

McClemente, D. J., (1999) Food Emulsions: Principles, Practice and Technique; CRC Press; 52 (Technological Applications of Dispersions): 143-176.

Méndez D., Alicelen (2005). Desestabilización de emulsiones provenientes de lodos de fosas para la recuperación de crudo usando solventes orgánicos y sales. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Escuela de Química. Caracas.

Pekdemir T., Urum K., (2004). Evaluation of biosurfactans for crude oil contaminated soil washing. *Chemosphere* (57), 1139-1150

Pekdemir, T., Copur, M., y Urum, K. (2005) Emulsification of crude oil-water systems using biosurfactans. *Institute of Chemical Engineers. Process Safety and Environmental Protection*, 83(B1): 38–46.

Ramírez, M., Bullon, J., Anderez, J., Mira, I. y Salager, J. L. (2002), Drop Size Distribution Bimodality and its Effect on o/w Emulsion Viscosity, *J. Dispersion Sci. Technology* 23(1/3), 309–321.

Rondon, M., Pereira, J.C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager J.L, (2008). Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, (22), 702–707.

Rønningsen, H., Sjöblom, J. y Mingyuan, L. (1995). Water-in-crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf 11. Ageing of Crude Oils and its Influence on the Emulsion Stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (97-2), 119-128.

Salager, J. L. (1992), El Mundo de los Surfactantes, Cuaderno FIRP 311, Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP. Mérida, Venezuela. [Revista en línea]. Disponible: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S311A.pdf> [Consulta: 2010, Marzo 23].

Salager, J. L. (1993), Surfactantes en Solución Acuosa, Cuaderno FIRP 201, Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP. Mérida, Venezuela. Revista en línea]. Disponible: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S201A.pdf> [Consulta: 2010, Marzo 23],

Salager, J. L. (1999a), Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas - Estado del Arte - Parte A : Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica, Cuaderno FIRP 747-A, Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP. Mérida, Venezuela. [Revista en línea]. <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747B.pdf> [Consulta: 2010, Marzo 23].

Salager, J. L. (1999b), Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas - Estado del Arte - Parte B: Propiedades de las Emulsiones y su Medición, Cuaderno FIRP 747-B, Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP. Mérida, Venezuela. [Revista en línea]. <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747B.pdf> [Consulta: 2010, Marzo 23].

Salager, J. L. (2000), Emulsion Properties and Related Know-how to Attain them, en F. Nielloud y G. Marti-Mestres, eds, 'Pharmaceutical Emulsions and Suspensions', Vol. 105 de Drugs and Pharmaceutical Science, Marcel Dekker, New York, EE.UU., Capítulo 3, pp. 73–125.

Salager, J. L. (2002a), Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifasicas y en Medios Porosos, Cuaderno FIRP 122, Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP. Mérida, Venezuela. [Revista en línea]. <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S122N.pdf> [Consulta: 2010, Marzo 23].

Salager, J. L. (2002b), Surfactantes: Tipos y Usos, Cuaderno FIRP 300-A, Universidad de los Andes, Laboratorio FIRP. Mérida, Venezuela. [Revista en línea]. <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf> [Consulta: 2010, Marzo 23].

Salager, J. L., Briceño, M.I. y Brancho, C.L. (2001) Heavy Hydrocarbon Emulsions, En Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Marcel Dekker, New York.

Sánchez, L. E. y Zakin, J. L. (1994). Transport of Viscous Crudes as Concentrated Oil-in-Water Emulsions. Ind. Engineerin. Chemical Res. (33), 3256-3261.

Schramm, L. L. (2000) Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry", Cambridge University Press, Cambridge.

Sepúlveda M., Vanessa (2006). Definición de variables de composición, formulación y mezclado para la formación de emulsiones alimenticias o/w de contenido reducido de aceite. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Escuela de Química. Caracas.

Shaw, D. (2003) Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.

Shinoda, K. y Kuneida, H. (1983) Phase Properties of Emulsions: PIT and HLB in Encyclopedia of Emulsion Technology. New York: Marcel Dekker, 337-367.

Shinoda, K. y Saito H. L.(1968) The Effect of the Temperature on the Phase Equilibria and the Types of Dispersions of the Ternary System Composed Water, Cyclohexane and Nonionic Surfactant. Journal Colloid Interface Sci. (26), 70-74.

Solans y col. (2003) Sistemas Tensioactivos Coloidales: Microemulsiones y sus Aplicaciones como Medios de Solubilización y Reacción. Química e Industria. (522), 423-430.

Wagner, H., Bladt S., Plant Drug Analysis. A Thin Layer Chromatography. Second Edition. Editorial Springer. Alemania, 1996 pág. 313-314.

APENDICES

Apéndice A. Caracterización de fluidos

Tabla 8. Señales características de espectros de IR de Saponinas.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
3500-2500	ν O-H ácidos carboxílicos formando puentes de hidrógeno intermoleculares.
3150-3000	ν =C-H de olefinas.
2954-2926-2850	ν C-H alifático de grupos CH ₂ y CH ₃ .
1740	ν C=O de grupos ésteres.
1711	ν C=O de grupos ácidos
1465	δ C-H asimétrica de CH ₃ .
	δ C-H tipo tijereteo de CH ₂ .
1377	δ C-H simétrica de CH ₃ .
1311-1160	Serie de bandas indicativas de vibraciones de tensión de grupos C-O y C-O-C de azúcares, esteres, alcoholes,.
721	ρ -(CH ₂) _n - con n>4

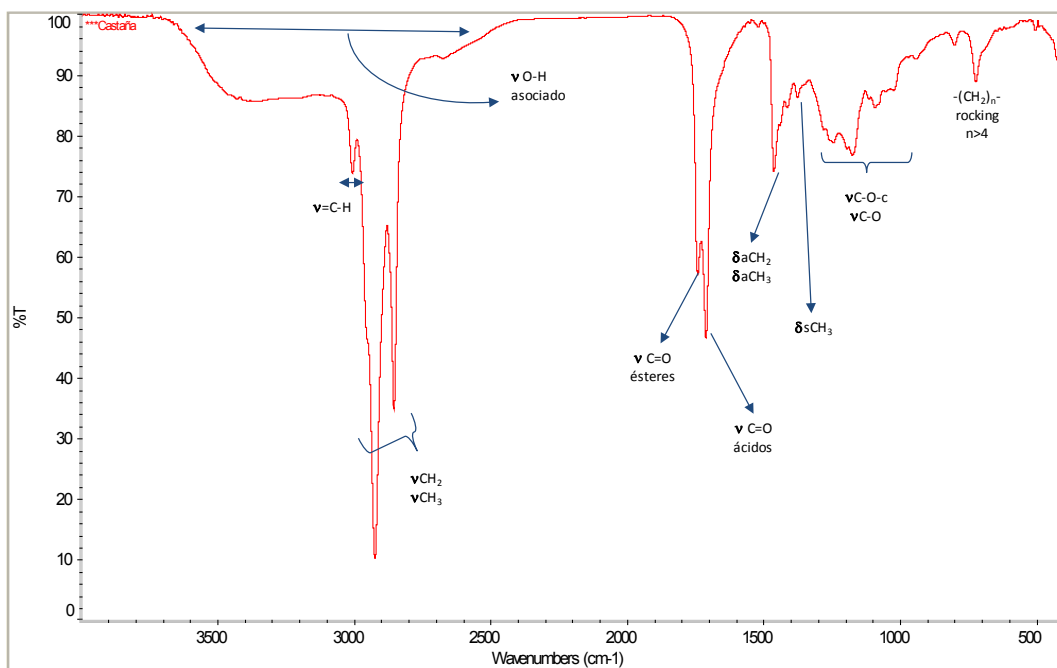


Figura 63. Espectro de IR medio del extracto de metanol de la *Castaño de Indias*

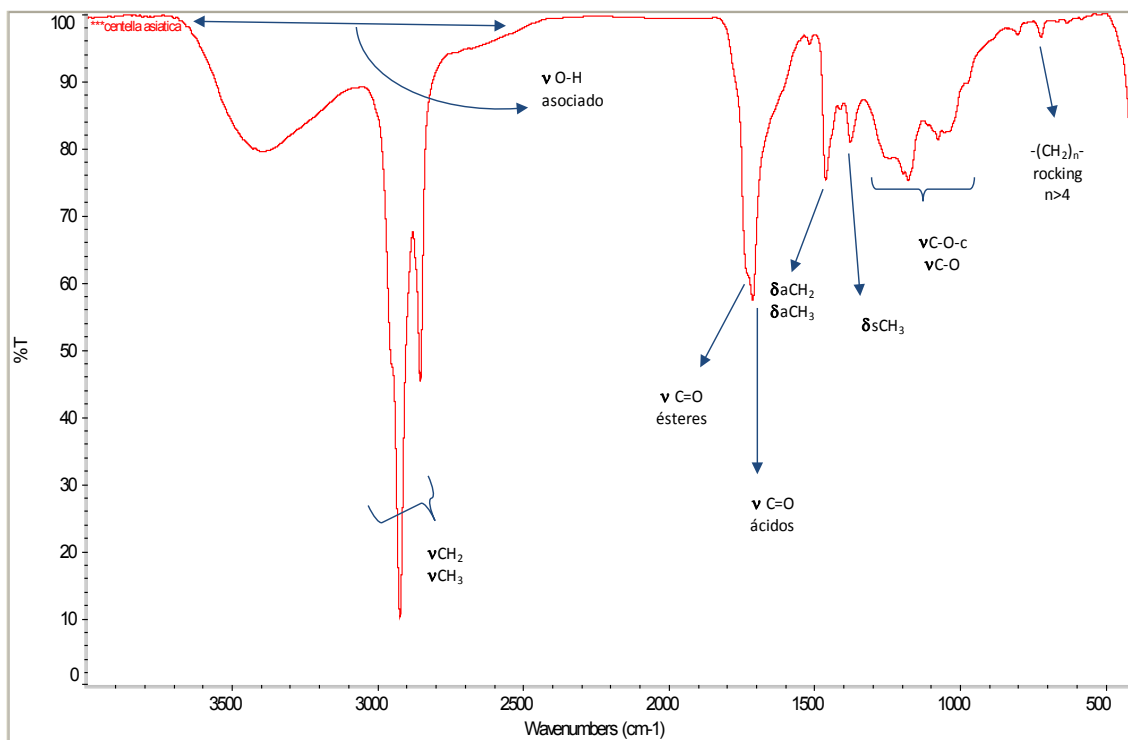


Figura 64. Espectro de IR medio del extracto de metanol de la *Centella Asiática*

Apéndice B. Efecto de la velocidad de agitación en la estabilidad durante la formación de emulsiones

Tabla 9. Valores de velocidad de agitación 125 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w₂/o, relación 80/20

Velocidad	125 rpm		125 rpm		125 rpm		125 rpm	
Tiempo (min)	t=15 min.		t=30 min		t=45 min		t=60 min	
% de Volumen de Fases Separadas / Tiempo de Obs.	prom	%	prom	%	prom	%	prom	%
0 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0
10 min	4,3	39,4	2,8	25,8	2,2	19,7	1,8	16,7
20 min	6,4	58,5	4,2	37,9	3,7	33,3	3,9	35,8
30 min	6,4	58,5	5,2	47,3	6,7	60,6	4,6	42,1
40 min	7,1	64,8	5,9	53,9	7,8	70,6	5,0	45,8
50 min	7,8	70,6	7,1	64,2	7,8	71,2	6,0	54,5
60 min	8,0	73,0	7,4	67,0	8,0	72,4	6,8	61,8
90 min	8,3	75,2	7,8	70,9	8,3	75,2	8,5	77,0
120 min	8,3	75,2	8,0	72,7	8,3	75,8	8,5	77,0
150 min	8,3	75,2	8,3	75,2	8,3	75,8	8,5	77,0
210 min	8,5	77,0	8,3	75,2	8,3	75,8	8,5	77,0
270 min	8,7	78,8	8,3	75,2	8,3	75,8	8,5	77,0
330 min	8,7	78,8	8,3	75,2	8,3	75,8	8,5	77,0
Día 2	8,7	78,8	8,3	75,2	8,3	75,8	8,5	77,0
Día 3	8,7	78,8	8,3	75,2	8,4	76,4	8,5	77,0
Día 4	8,7	78,8	8,3	75,2	8,4	76,4	8,5	77,0
Día 5	8,7	78,8	8,3	75,2	8,4	76,4	8,5	77,0
Día 6	8,7	78,8	8,3	75,2	8,4	76,4	8,5	77,0
Día 7	8,7	78,8	8,3	75,2	8,4	76,4	8,5	77,0
Día 8	8,7	78,8	8,3	75,2	8,4	76,4	8,5	77,0

Tabla 10. Valores de velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w₂/o, relación 80/20

Velocidad	300 rpm		300 rpm		300 rpm		300 rpm	
Tiempo (min)	t=15 min.		t=30 min		t=45 min		t=60 min	
% de Volumen de Fases Separadas / Tiempo de Obs.	prom	%	prom	%	prom	%	prom	%
0 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10 min	1,2	10,5	0,6	5,5	0,3	2,7	0,0	0,0
20 min	1,5	13,6	1,1	9,5	0,4	3,6	0,0	0,0
30 min	1,8	16,4	1,2	10,9	0,5	4,5	0,0	0,0
40 min	2,0	17,7	1,3	11,8	0,6	5,5	0,0	0,0
50 min	2,2	20,0	1,4	12,7	0,6	5,9	0,0	0,0
60 min	2,4	21,4	1,5	13,6	0,6	5,9	0,0	0,0
90 min	2,6	23,6	1,6	14,5	0,8	7,7	0,0	0,0
120 min	2,7	24,5	1,7	15,0	1,0	9,1	0,0	0,0
150 min	2,8	25,5	1,7	15,0	1,0	9,1	0,0	0,0
210 min	3,1	27,7	1,8	15,9	1,0	9,1	0,0	0,0
270 min	3,2	29,1	1,8	16,4	1,0	9,1	0,0	0,0
330 min	3,3	29,5	2,0	18,2	1,0	9,1	0,3	2,7
Día 2	3,4	30,5	2,0	18,2	1,5	13,6	0,3	2,7
Día 3	3,4	30,5	2,0	18,2	1,5	13,6	0,3	2,7
Día 4	3,4	30,5	2,0	18,2	1,5	13,6	0,3	2,7
Día 5	3,4	30,5	2,0	18,2	1,5	13,6	0,3	2,7
Día 6	3,4	30,5	2,0	18,2	1,5	13,6	0,3	2,7
Día 7	3,4	30,5	2,0	18,2	1,5	13,6	0,3	2,7
Día 8	3,4	30,5	2,0	18,2	1,5	13,6	0,3	2,7

Tabla 11. Valores de velocidad de agitación 500 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w₂/o, relación 80/20

Velocidad	500 rpm		500 rpm		500 rpm		500 rpm	
Tiempo (min)	t=15 min.		t=30 min		t=45 min		t=60 min	
% de Volumen de Fases Separadas / Tiempo de Obs.	prom	%	prom	%	prom	%	prom	%
0 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
40 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
50 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
90 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
150 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
210 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
270 min	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
330 min	0,5	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 2	0,5	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 3	0,5	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 4	0,6	5,0	0,2	1,8	0,0	0,0	0,3	2,7
Día 5	0,9	8,2	0,2	1,8	0,1	0,9	0,4	3,2
Día 6	0,9	8,2	0,3	2,3	0,1	0,9	0,6	5,0
Día 7	0,9	8,2	0,3	2,7	0,1	0,9	0,6	5,5
Día 8	0,9	8,2	0,3	2,7	0,1	0,9	0,6	5,5

Tabla 12. Valores de velocidad de agitación 800 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w₂/o, relación 80/20

Velocidad	800 rpm		800 rpm		800 rpm		800 rpm	
Tiempo (min)	t=15 min.		t=30 min		t=45 min		t=60 min	
% de Volumen de Fases Separadas / Tiempo de Obs.	prom	%	prom	%	prom	%	prom	%
0 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
40 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
50 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
90 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
150 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
210 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
270 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
330 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,9	0,0	0,0
Día 7	0,2	1,8	0,2	1,8	0,3	2,7	0,2	1,4
Día 8	0,2	1,8	0,2	1,8	0,4	3,6	0,3	2,3

Tabla 13. Valores de velocidad de agitación 1300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo, emulsión w₂/o, relación 80/20

Velocidad	1300 rpm		1300 rpm		1300 rpm		1300 rpm	
Tiempo (min)	t=15 min.		t=30 min		t=45 min		t=60 min	
% de Volumen de Fases Separadas / Tiempo de Obs.	prom	%	prom	%	prom	%	prom	%
0 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
40 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
50 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
90 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
150 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
210 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
270 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
330 min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Día 8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	3,6	0,4	3,2

Apéndice C. Efecto de la concentración de agua en la estabilidad durante la formación de las emulsiones w_1/o , w_2/o , o/w_1 y o/w_2

Tabla 14. Valores para emulsiones w_1/o con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.

Mezcla w_1/o	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	95/5
% de Volumen de Fases Separadas / Tiempo de Observación	%	%	%	%	%	%
0 min	0,0	0,0	0,0	0,0	11,8	75,3
10 min	0,0	0,0	0,0	0,0	11,8	75,3
20 min	0,0	0,0	0,0	0,0	23,5	75,3
30 min	0,0	0,0	0,0	0,0	52,9	80,0
40 min	0,0	0,0	0,0	0,0	58,8	80,0
50 min	0,0	0,0	0,0	0,0	64,7	80,0
60 min	0,0	0,0	0,0	0,0	64,7	80,0
90 min	0,0	5,6	0,0	0,0	64,7	80,0
120 min	0,0	6,7	0,0	17,6	64,7	80,0
150 min	0,0	9,0	0,0	17,6	64,7	80,0
210 min	0,0	9,0	0,0	17,6	64,7	80,0
270 min	0,0	9,0	0,0	17,6	64,7	80,0
330 min	0,0	9,0	0,0	17,6	64,7	80,0
Día 2	28,1	16,9	11,8	17,6	80,0	80,0
Día 3	28,1	16,9	11,8	17,6	80,0	80,0
Día 4	28,1	16,9	11,8	17,6	80,0	80,0
Día 5	28,1	16,9	11,8	17,6	80,0	80,0
Día 6	28,1	16,9	11,8	17,6	80,0	80,0
Día 7	28,1	16,9	11,8	17,6	80,0	80,0
Día 8	28,1	16,9	11,8	17,6	80,0	80,0

Tabla 15. Valores para emulsiones w_2/o con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.

Mezcla w_2/o	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	95/5
% de Volumen de Fases Separadas / Tiempo de Observación	%	%	%	%	%	%
0 min	0,0	0,0	0,0	0,0	56,2	83,1
10 min	0,0	0,0	0,0	0,0	61,8	83,1
20 min	0,0	0,0	0,0	9,0	61,8	83,1
30 min	0,0	0,0	0,0	9,0	61,8	83,1
40 min	0,0	1,1	0,0	11,2	61,8	83,1
50 min	6,7	2,2	0,0	11,2	61,8	83,1
60 min	6,7	3,4	0,0	11,2	61,8	83,1
90 min	6,7	3,4	0,0	11,2	61,8	83,1
120 min	6,7	3,4	0,0	11,2	61,8	83,1
150 min	6,7	3,4	0,0	11,2	61,8	83,1
210 min	6,7	3,4	0,0	11,2	61,8	83,1
270 min	6,7	3,4	0,0	11,2	61,8	83,1
330 min	7,9	3,4	5,6	11,2	61,8	83,1
Día 2	7,9	3,4	6,7	11,2	61,8	83,1
Día 3	7,9	3,4	6,7	11,2	61,8	83,1
Día 4	7,9	3,4	6,7	11,2	61,8	83,1
Día 5	7,9	3,4	6,7	11,2	61,8	83,1
Día 6	7,9	3,4	6,7	11,2	61,8	83,1
Día 7	7,9	3,4	6,7	11,2	61,8	83,1
Día 8	7,9	3,4	6,7	11,2	61,8	83,1

Tabla 16. Valores para emulsiones o/w₁ con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.

Mezcla o/w ₁	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	95/5
% de volumen de Fases separadas / Tiempo de Observación	%	%	%	%	%	%
0 min	4,5	4,5	7,3	0,9	0,0	0,0
10 min	12,7	6,4	9,1	1,8	0,0	0,0
20 min	15,5	9,1	9,1	1,8	0,0	0,0
30 min	22,7	13,6	16,4	1,8	0,0	0,0
40 min	22,7	13,6	16,4	2,7	0,0	0,0
50 min	22,7	14,5	16,4	2,7	0,0	0,0
60 min	22,7	14,5	16,4	2,7	0,0	0,0
90 min	22,7	24,5	16,4	2,7	0,0	0,0
120 min	22,7	24,5	16,4	2,7	0,0	0,0
150 min	22,7	24,5	16,4	2,7	0,0	0,0
210 min	22,7	24,5	16,4	2,7	0,0	0,0
270 min	22,7	24,5	16,4	2,7	0,0	0,0
330 min	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0
Día 2	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0
Día 3	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0
Día 4	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0
Día 5	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0
Día 6	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0
Día 7	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0
Día 8	45,5	27,3	16,4	2,7	0,0	0,0

Tabla 17. Valores para emulsiones o/w₂ con velocidad de agitación 300 rpm, temperatura ambiente, agregación continua de agua en crudo.

Mezcla o/w ₂	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10	95/5
% de volumen de Fases separadas / Tiempo de Observación	%	%	%	%	%	%
0 min	4,5	4,5	5,5	0,9	0,0	0,0
10 min	12,7	9,1	10,0	1,8	0,0	0,0
20 min	15,5	11,8	12,7	1,8	0,0	0,0
30 min	18,2	13,6	12,7	1,8	0,0	0,0
40 min	22,7	14,5	13,6	2,7	0,0	0,0
50 min	24,5	18,2	14,5	2,7	0,0	0,0
60 min	26,4	18,2	15,5	2,7	0,0	0,0
90 min	27,3	20,9	15,5	2,7	0,0	0,0
120 min	27,3	21,8	15,5	2,7	0,0	0,0
150 min	31,8	21,8	15,5	2,7	0,0	0,0
210 min	33,6	21,8	15,5	2,7	0,0	0,0
270 min	36,4	21,8	15,5	2,7	0,0	0,0
330 min	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0
Día 2	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0
Día 3	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0
Día 4	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0
Día 5	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0
Día 6	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0
Día 7	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0
Día 8	36,4	22,7	15,5	2,7	0,0	0,0

Apéndice D. Efecto de Distribución y Tamaño de gota en la estabilidad durante la formación de emulsiones sin surfactantes y con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal.

Para estudiar el efecto distribución y tamaño de gota se realizo para concentraciones de agua y crudo 80/20, manteniéndose constante los parámetros de temperatura ambiente, velocidad de agitación (300 rpm) y tiempo de 45 min.

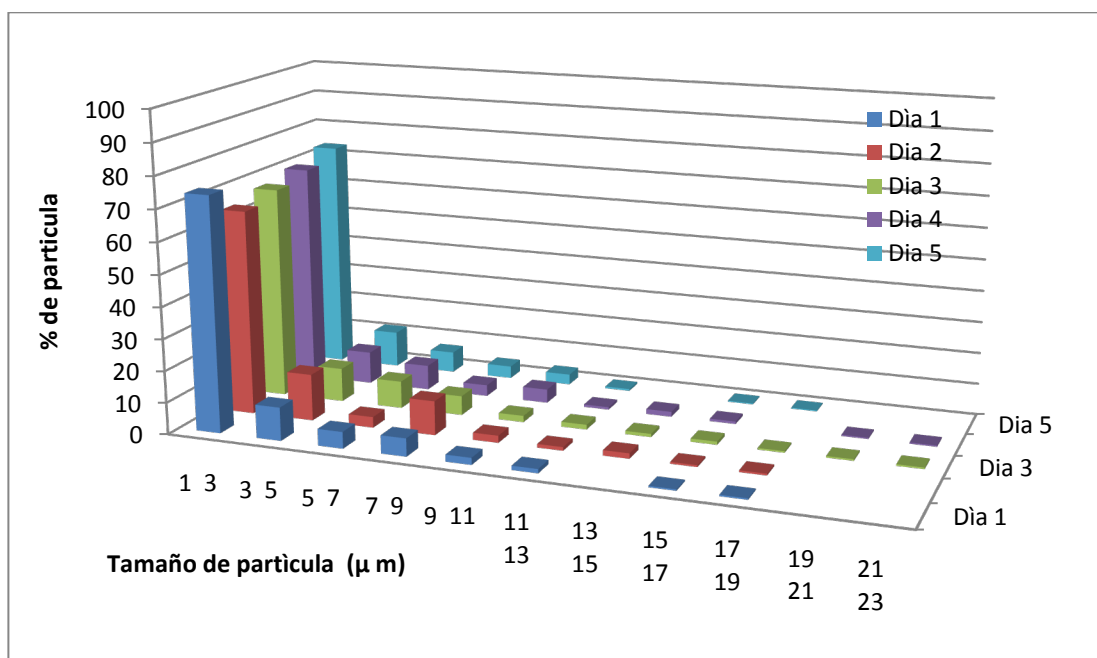


Figura 65. Distribución de Tamaño de Partícula w₁/o 80/20 sin surfactante. Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes.

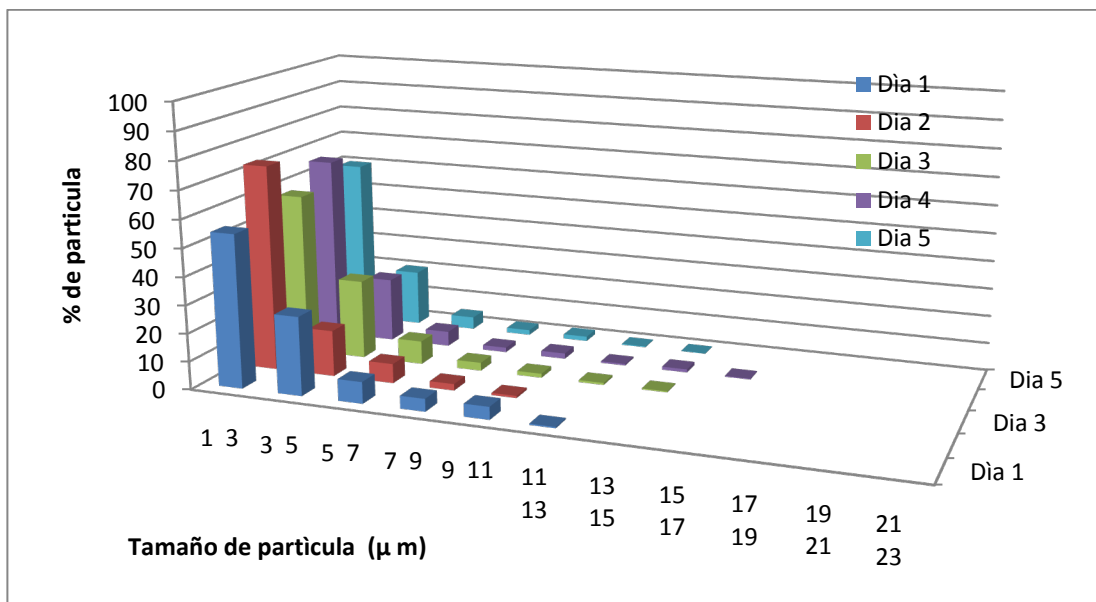


Figura 66. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/0}$ 80/20 con 100 ppm *Centella Asiática*. Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes.

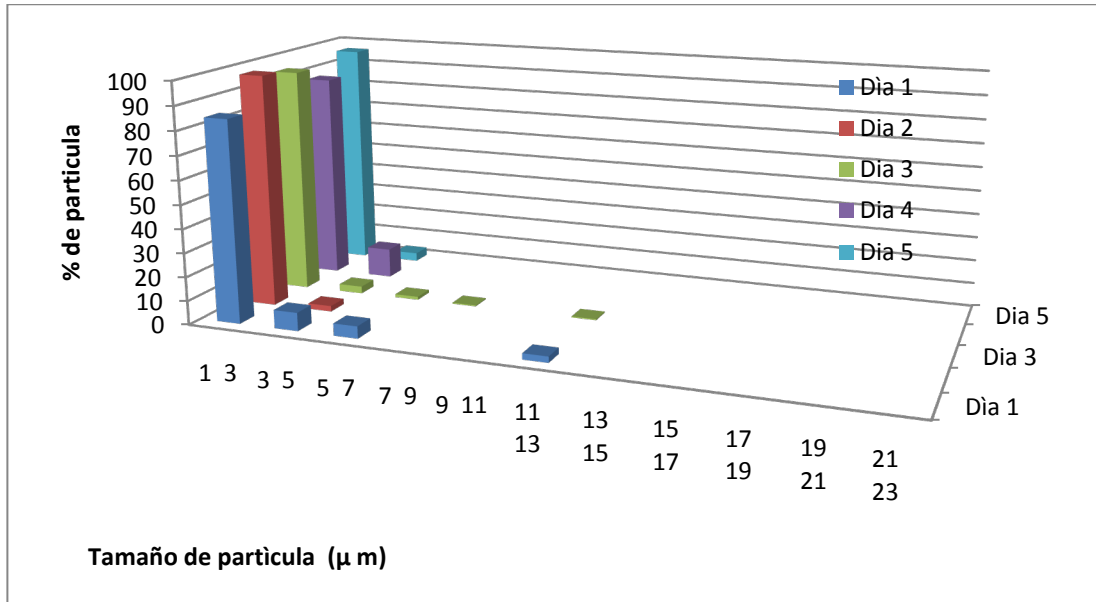


Figura 67. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/0}$ 80/20 con 100 ppm *Castañas de India*. Velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, constantes.

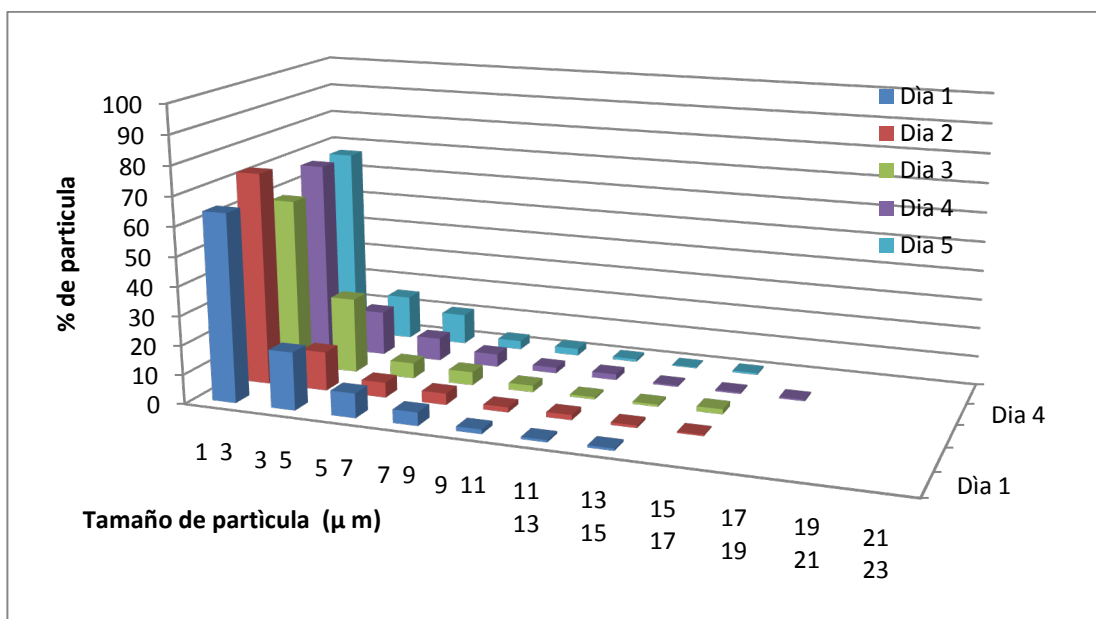


Figura 68. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/0}$ 80/20 con 1000 ppm *Centella Asiática*. Velocidad de agitación 300 rpm, y temperatura ambiente, constantes.

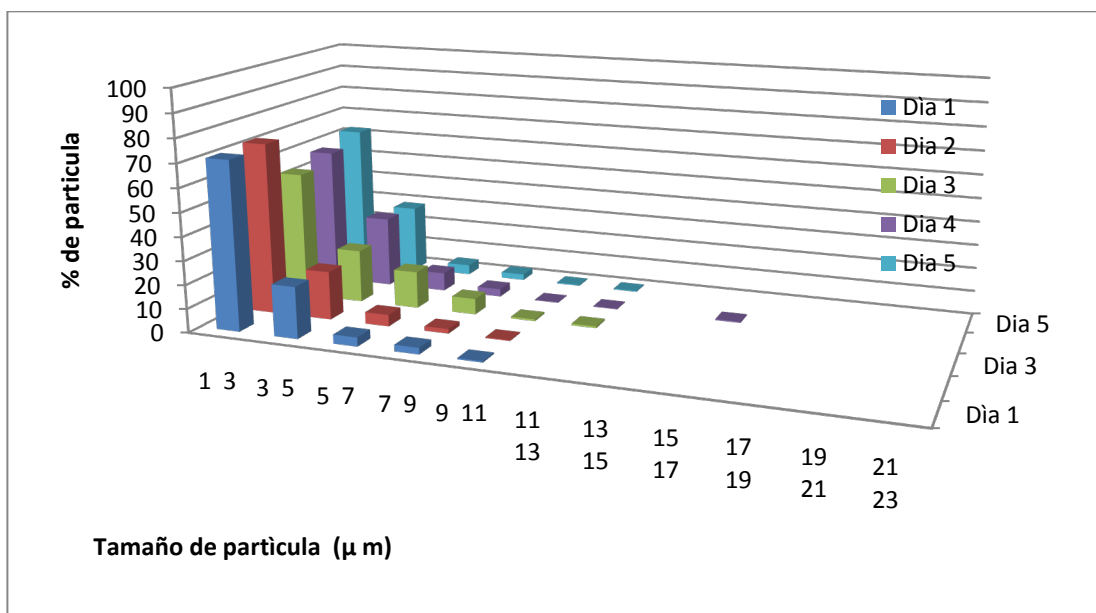


Figura 69. Distribución de Tamaño de Partícula $w_{1/0}$ 80/20 con 1000 ppm *Castañas de India*. Velocidad de agitación 300 rpm, y temperatura ambiente, constantes.

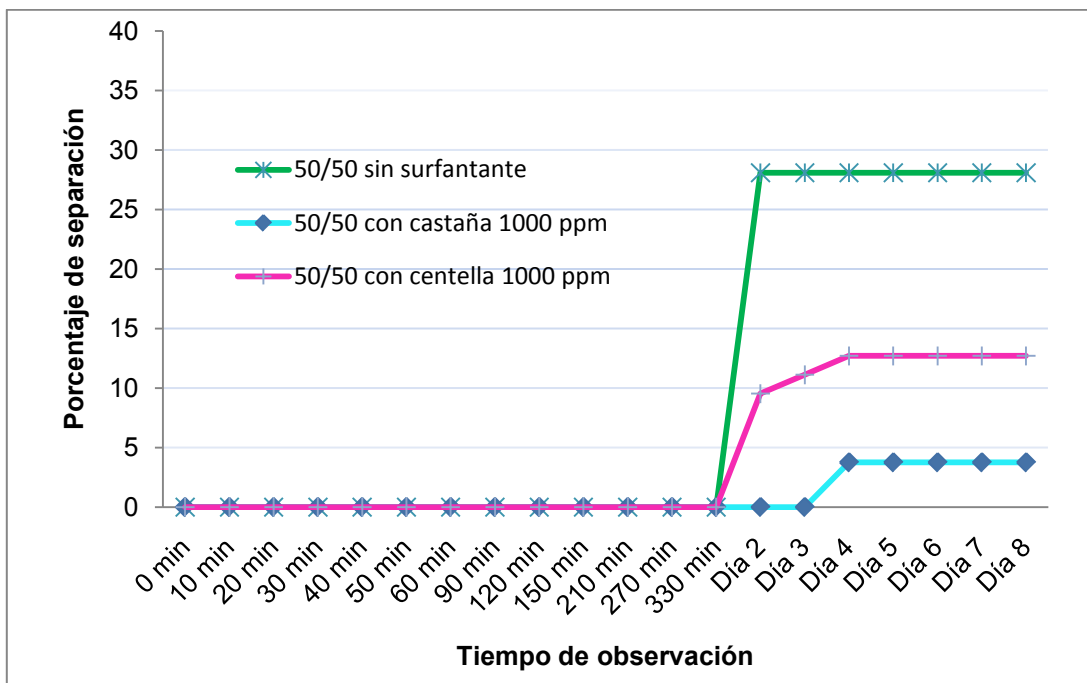


Figura 70. Emulsiones w_1/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.

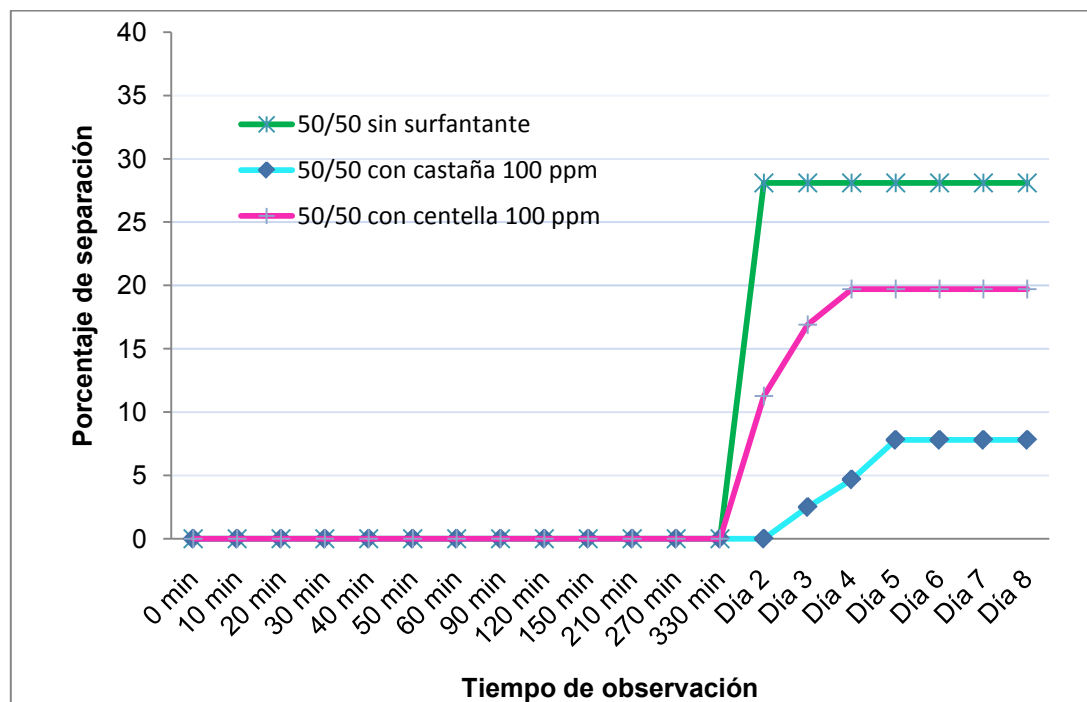


Figura 71. Emulsiones w_1/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.

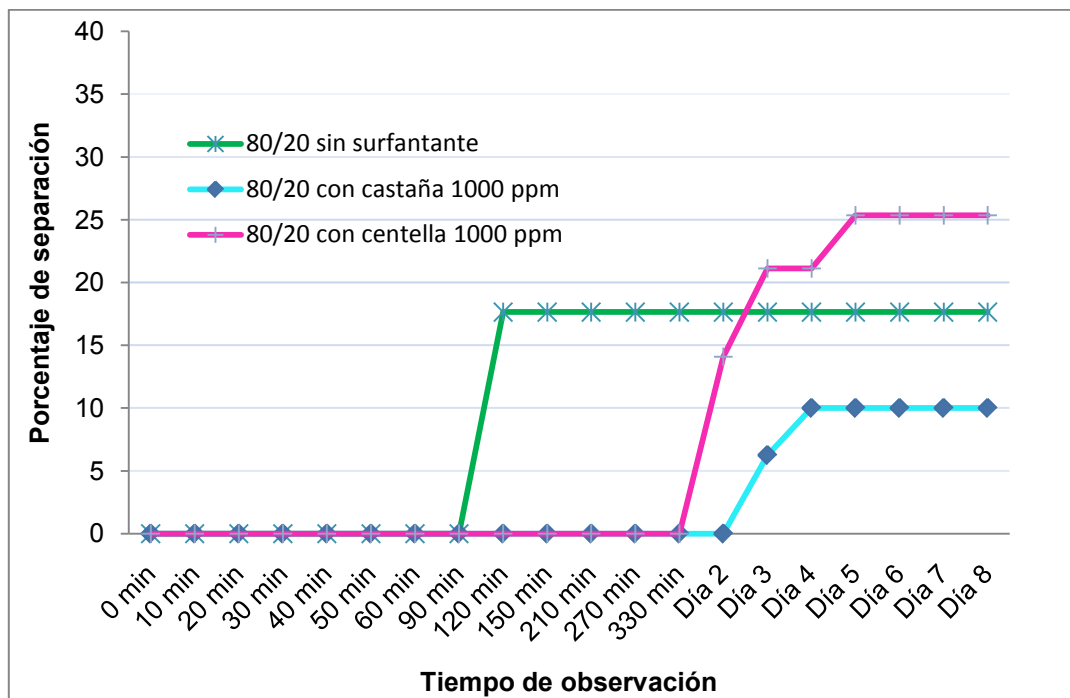


Figura 72. Emulsiones w_1/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.

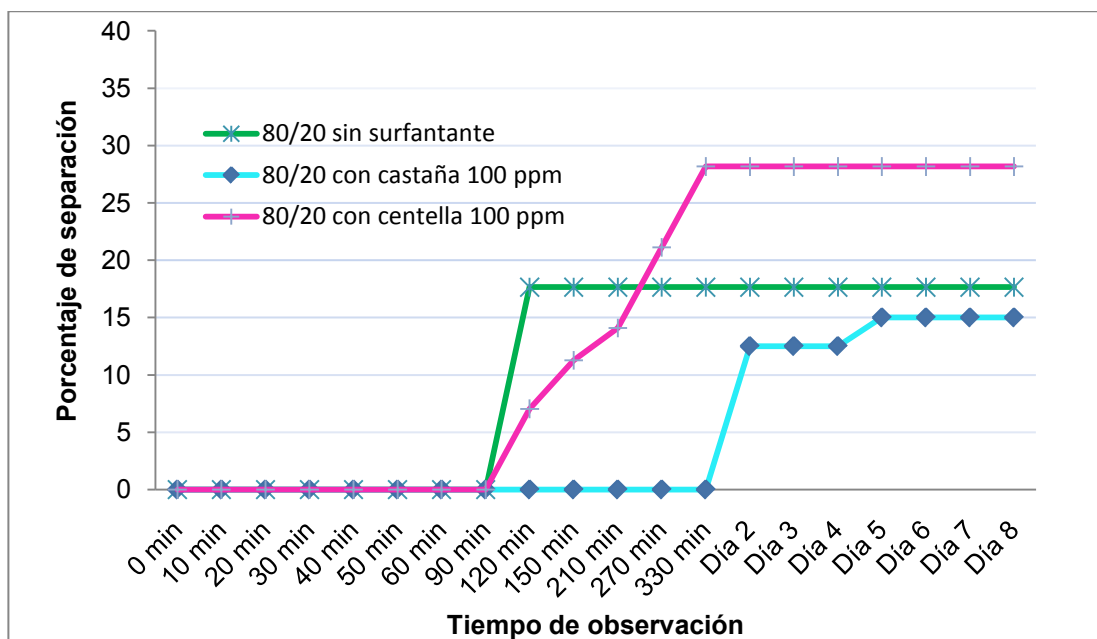


Figura 73. Emulsiones w_1/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.

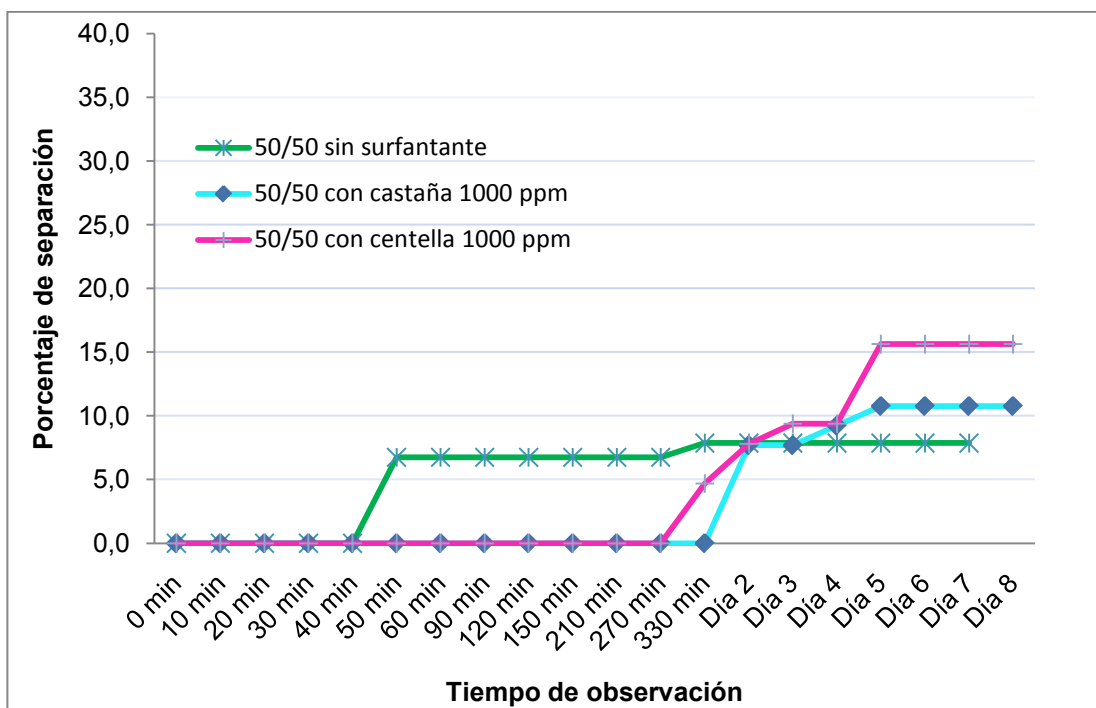


Figura 74. Emulsiones w_2/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.

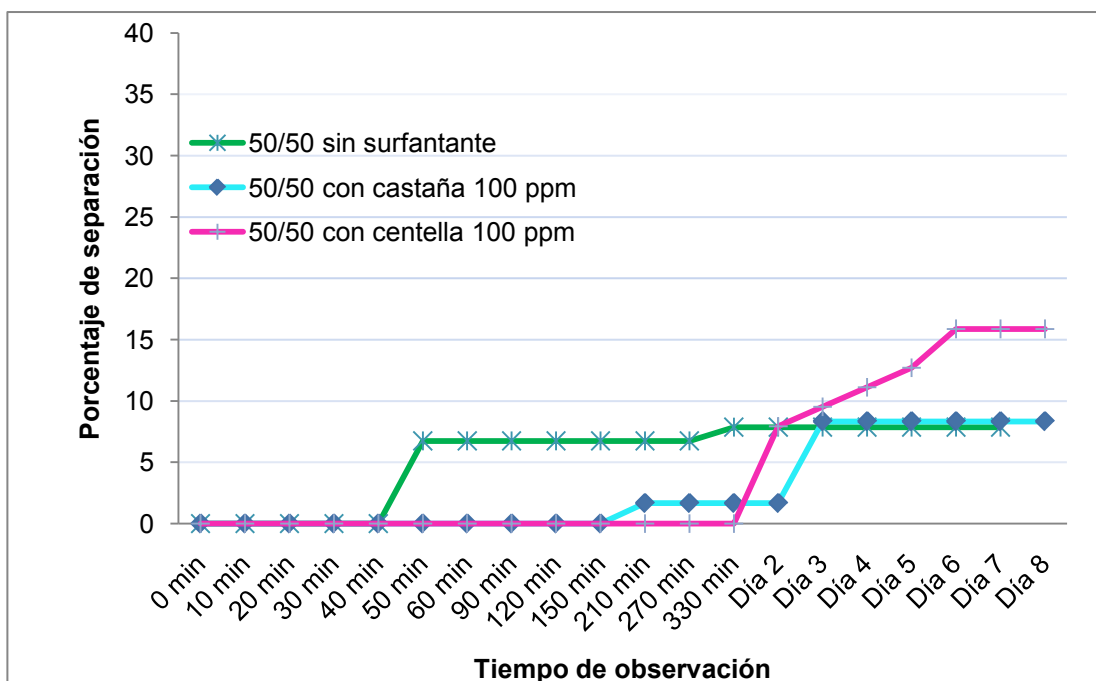


Figura 75. Emulsiones w_2/o , 50/50 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.

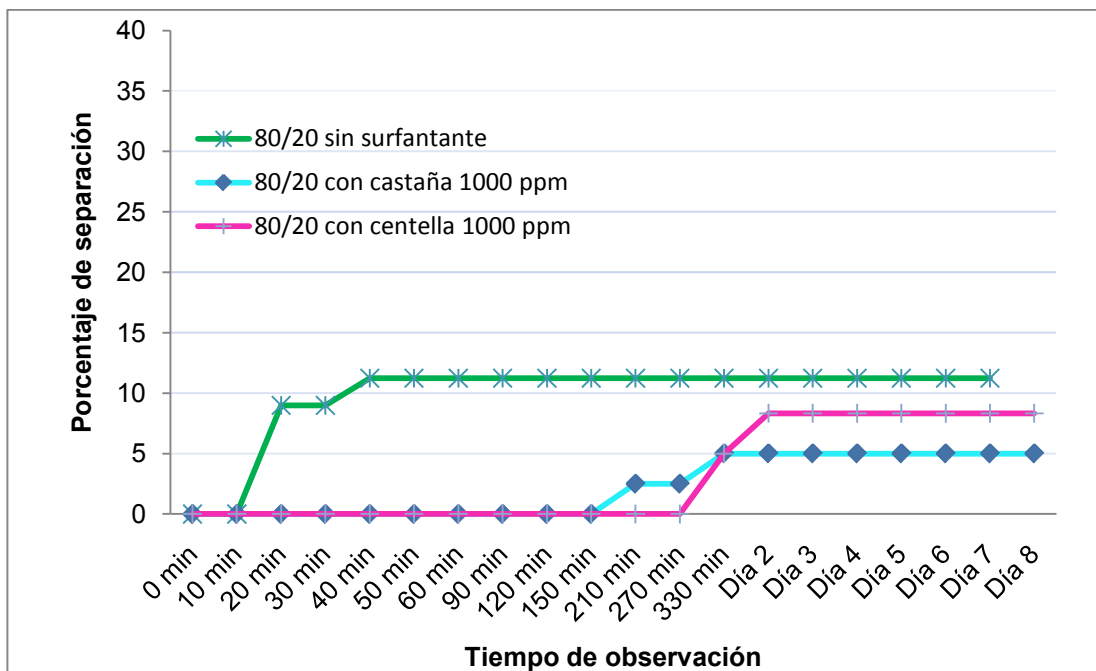


Figura 76. Emulsiones w_2/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 1000 ppm. Método de la Botella.

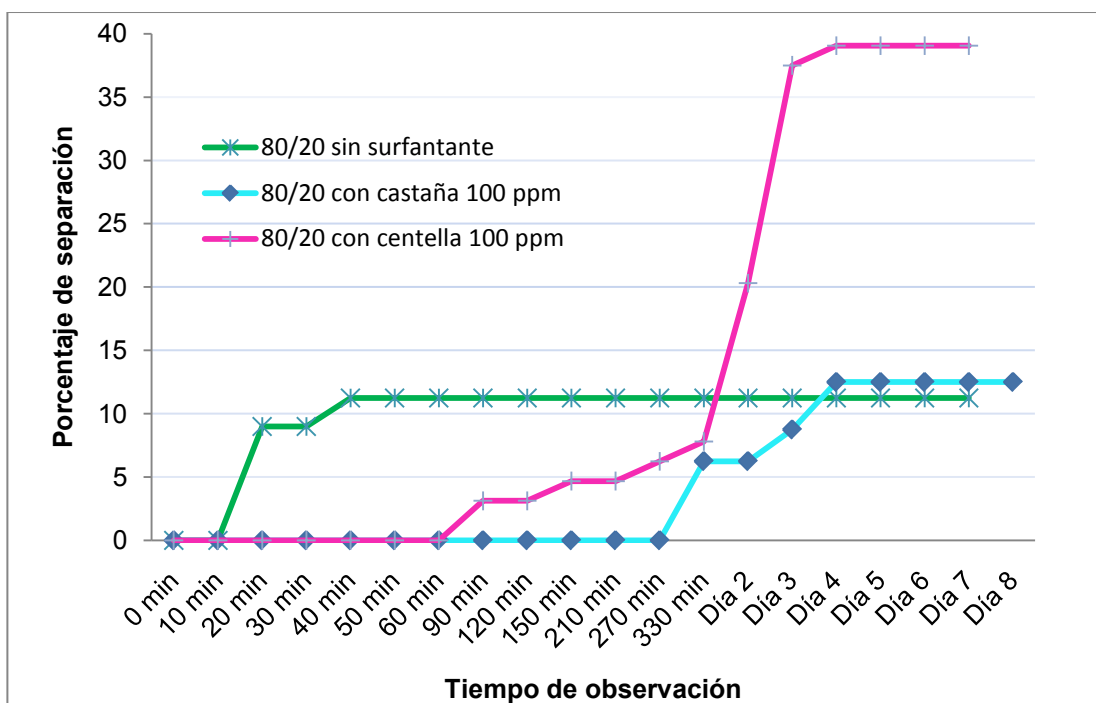


Figura 77. Emulsiones w_2/o , 80/20 a velocidad de agitación 300 rpm y temperatura ambiente, con surfactantes a 100 ppm. Método de la Botella.

Apéndice E. Efecto de Tensión Superficial en la estabilidad durante la formación de emulsiones con dos diferentes tipos de surfactantes naturales de origen vegetal

Tabla 18. Resultados de tensión para la calibración del equipo con agua de-ionizada

Tiempo	Tensión (dinas/cm)	Beta	R ₀	Ancho	Área	Volumen
0,5787	70,1576	-0,2522	1,3513	2,8359	29,0434	42,7947
1,2847	70,8967	-0,2510	1,3550	2,8429	29,1415	43,3097
1,9537	72,7265	-0,2463	1,3596	2,8497	29,1962	43,4064
2,6412	72,6938	-0,2465	1,3598	2,8502	29,1757	43,3768
3,2731	72,3150	-0,2473	1,3584	2,8478	29,2197	43,3874
3,9792	73,6611	-0,2437	1,3610	2,8509	29,1810	43,4279
4,6840	71,4127	-0,2492	1,3552	2,8423	29,1380	43,2605
5,3530	72,3431	-0,2471	1,3582	2,8472	29,1949	43,3936
6,0590	70,7484	-0,2509	1,3534	2,8394	29,0793	43,1387
6,7639	67,5097	-0,2585	1,3419	2,8199	28,8670	42,4338
Media	71,4465	-0,2493	1,3554	2,8426	29,1237	43,1929
DesvEst	1,7514	0,0042	0,0057	0,0094	0,1056	0,3281
DER %	2,4500	-1,6700	0,4200	0,3300	0,3600	0,7600

Tabla 19. Resultados de tensión de crudo, agua de formación tipo 1 (w₁), y agua de formación tipo 2 (w₂), durante 5 días

Tiempo de Observación	Tensión Crudo (dinas/cm)	Tensión W1 (dinas/cm)	Tensión W2 (dinas/cm)
Día 1	25,3934	68,7922	70,5594
Día 2	25,4196	68,8160	70,6139
Día 3	25,3686	69,6977	70,6509
Día 4	25,4686	69,3465	70,9543
Día 5	25,3574	68,8828	70,3839

Tabla 20. Resultados de Tensión para emulsiones w_2/o 50/50 sin surfactante y dos surfactantes naturales a dos diferentes concentraciones

w2/o 50/50	Sin Surfactante	CENTELLA		CASTAÑA	
Tiempo de Observación	Tensión (dinas/cm)	100 ppm Tensión (dinas/cm)	1000 ppm Tensión (dinas/cm)	100 ppm Tensión (dinas/cm)	1000 ppm Tensión (dinas/cm)
Día 1	26,5623	24,1478	23,9654	12,5244	13,2731
Día 2	31,4531	25,3678	24,2699	13,4550	13,4852
Día 3	35,4521	26,2636	25,5337	13,3893	14,4598
Día 4	35,6700	33,6493	27,2938	15,2138	15,2368
Día 5	35,6140	34,0036	29,3742	15,2959	15,5208

Tabla 21. Resultados de Tensión para emulsiones w_2/o 80/20 sin surfactante y dos surfactantes naturales a dos diferentes concentraciones

w2/o 80/20	Sin Surfactante	CENTELLA		CASTAÑA	
Tiempo de Observación	Tensión (dinas/cm)	100 ppm Tensión (dinas/cm)	1000 ppm Tensión (dinas/cm)	100 ppm Tensión (dinas/cm)	1000 ppm Tensión (dinas/cm)
Día 1	27,3488	34,2821	27,1033	14,3275	14,9033
Día 2	36,3917	37,7006	31,7017	16,5371	15,7063
Día 3	42,9942	39,7878	32,5514	17,4744	16,7489
Día 4	41,0831	40,8389	33,8179	19,3158	18,3423
Día 5	43,3074	40,7341	35,4838	10,4847	18,6587

GLOSARIO

Anfifilo característica de sustancias químicas que define una afinidad por las sustancias polares y no polares.

Barrido es la variación de una propiedad.

Coalescencia mecanismo de transferencia de masa de una gota en otra en una emulsión.

Dispersión sistema polifásico en el cual una fase se encuentra fragmentada dentro de otra

Emulsificante, surfactante, o emulsionante es una sustancia o producto que reduce la tensión interfacial entre dos superficies en contacto. Su denominación proviene de la contracción de las palabras inglesas "surface active agents".

Emulsión se puede definir como una dispersión de dos líquidos inmiscibles más o menos estabilizada de un líquido en otro.

Emulsiones múltiples son sistemas líquido-líquido dispersados en los cuales la fase interna es una emulsión. Se usa el símbolo w/o/w para una emulsión múltiple del tipo agua en aceite en agua, y o/w/o para la emulsión de aceite en agua en aceite.

Emulsiones simples cuando se trata de gotas de aceite dispersadas en agua se tiene una emulsión de aceite en agua o/w (oil in water), alternativamente si las gotas de agua dispersadas en aceite se tiene una emulsión de agua en aceite w/o (water in oil)

Fase dispersa, discontinua o interna es uno de los líquidos se dispersa en forma de pequeñas gotas o glóbulos.

Fase dispersante, continúa o externa es el líquido circundante o que rodea las pequeñas gotas.

Fenómeno interfacial es por definición un fenómeno que se produce en una interfase o cuya existencia está ligada a la presencia de una interfase.

Interfase es el plano de contacto entre las partículas de la periferia de cada fase, es decir, una interfase es el límite entre dos fases inmiscibles.

Tensión interfacial es la fuerza o tensión existente en la interfase entre dos líquidos inmiscibles.

Tensión superficial de un líquido puede definirse como el trabajo necesario por unidad de superficie para retirar las moléculas del líquido de dicha superficie. A la fuerza que actúa por centímetro de longitud de una película que se extiende se le llama tensión superficial del líquido, la cual actúa como una fuerza que se opone al aumento de área del líquido.

Tensión superficial, termodinámicamente es un fenómeno de superficie y es la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta que su energía de superficie potencial es mínima, condición necesaria para que el equilibrio sea estable.