

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DE SURFACTANTES IÓNICOS Y NO-IÓNICOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE EMULSIONES DE CRUDO EXTRAPESADO EN AGUA ESTABILIZADA CON SURFACTANTES NATURALES.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la bachiller:
Angélica M, Guánchez D
Para optar al título de
Ingeniero de Petróleo

Caracas, 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFFECTO DE SURFACTANTES IÓNICOS Y NO-IÓNICOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE EMULSIONES DE CRUDO EXTRAPESADO EN AGUA ESTABILIZADA CON SURFACTANTES NATURALES.

TUTOR ACADÉMICO: Prof. José Ángel, Sorrentino

TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Xiomara, Gutiérrez

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la bachiller:
Angélica M, Guánchez D
Para optar al título de
Ingeniero de Petróleo

Caracas, 2005

Caracas, Mayo de 2005

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería de petróleo, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Angélica María José Guánchez Delmoral, titulado:

“EFECTO DE SURFACTANTES IÓNICOS Y NO-IÓNICOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE EMULSIONES DE CRUDO EXTRAPESADO EN AGUA ESTABILIZADA CON SURFACTANTES NATURALES”

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

Prof. María Esther Hernández
Jurado

Prof. Wladimiro Kowalchuck
Jurado

Prof. José Ángel Sorrentino
Tutor Académico

Dra. Xiomara Gutiérrez
Tutora Industrial

LUCHAR

*Cuando alguien asume el reto de
luchar es por que existe un motivo para hacerlo;
Hay quienes dejan su vida en el intento, otros que no
soportan las pruebas del reto y se vencen antes de ser vencidos;
Solo los ganadores, los triunfadores son los que aún en situaciones
adversas, las derriban y la victoria se convierte en el motivo de su lucha.*

“Si difícil es perder luchando, mas aún lo es perder sin haberlo intentado”

Salua Haj.

DEDICATORIA

A Dios por haber permitido quedarme en este mundo, por darme los padres y la familia tan especial que tengo, por haber puesto en mi camino a personas maravillosas que de una u otra forma me han apoyado y por darme la fortaleza suficiente para combatir todas las adversidades para lograr alcanzar mi meta.

A mi mamá por ser la mejor madre, MI EJEMPLO; ejemplo de constancia, perseverancia, amor y abnegación, capaz de superar todos los obstáculos para alcanzar la meta, por ser más que mi madre... mi amiga y compañera. Por ser la mejor mamá que yo pudiese haber deseado y de lo cual estoy sumamente agradecida y orgullosa.

A mi Papá por darme sabios consejos en el momento preciso, MI AMIGO, excelente profesional, inspirador en mí del cariño y ternura sin dejar de un lado la firmeza de sus pensamientos y acciones. Por ser el mejor padre del mundo, por su inmenso apoyo, por demostrarme cuanto me ama y lo orgulloso que está de mí.

A mi abuela Ana Luisa, este logro también es para ti, gracias por brindarme día a día tu amor, tus pensamientos, tus oraciones, además de esperar y creer que lo podía lograr.

A mi abuelo Mardonio, representas en mi vida el amor y la dulzura, aunque ya no estés físicamente entre nosotros, aun vives en mi corazón y en cada cosa que hago, sé que si aún vivieras también estarías orgulloso de mí.

Abuelita Julia Eva aunque te fuiste también de nuestro lado hace mucho y Dios no permitió que compartiéramos lo suficiente para disfrutar los momentos

maravillosos a tu lado, sé que desde donde te encuentras nunca nos has dejado solos y que también has puesto tu granito de arena para que este sueño se hiciera realidad... También a ti dedico uno de mis más grandes logros, este trabajo.

A mi tío José Manuel (Cheo), por brindarme tu compañía, ser mi soporte y el de mi familia en los momentos mas difíciles y por confiar en que podía llegar a cumplir mi meta, Gracias!

A mi hermano Pedro Manuel por su inmenso cariño, por preocuparse por mi bienestar, por darme su apoyo, por ser mi estímulo en los momentos más duros... por ser uno de mis tesoros... El mejor hermano del mundo!

A mi hermano Álvaro José, este logro también es para ti, para que siempre tengas en cuenta que “El que quiere puede”, sé que también lograrás todo lo que te propongas en la vida por que tienes todas las cualidades para que sea así.

A Richard por estar siempre apoyándome y acompañándome en los momentos más importantes de mi vida, has sido ese apoyo que he necesitado, por permanecer conmigo en esta lucha, por demostrarme en todo momento tus sentimientos, por ser mi amor, mi mejor amigo y el más incondicional de los compañeros. Eres una bendición en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A Juan José García por confiar en mi, en mis conocimientos y por brindarme la oportunidad de realizar mi trabajo de grado en tan prestigiosa empresa como lo es PDVSA – Intevep, por permitirme formar parte del personal que constituye la fuerza promotora de esta importante organización para el desarrollo y el progreso de nuestro hermoso y gran país.

A la Dra. Xiomara Gutiérrez, tutora industrial, por todo el apoyo, el afecto, la receptividad, por compartir sus conocimientos y haber asumido el reto de ser mi tutora para culminar con éxito mi trabajo de grado. Gracias!

Al Prof. José Ángel Sorretino, tutor académico, por haber asumido la tutoría de este trabajo... y lo mas importante, por confiar que poseía las condiciones para realizar el mismo. Mi respeto y consideración hacia el gran profesional que usted es.

A Edward Martínez por ayudarme a llevar a cabo la parte experimental de este trabajo, transmitirme sus experiencias, brindarme su amistad y haber sido mi apoyo... Gracias por ser mi angelito.

Al personal perteneciente a la pericia de formulación de emulsiones: Raúl Saud, Rafael Marcano, Migdalia Carrasquero, Manuel Chirinos, Emir Escalona, Sr. Félix Silva y el Sr. Gonzalo Guzmán por haber compartido conmigo sus conocimientos y experiencias referentes al tema.

A mis profesores de la Universidad Central de Venezuela por haber aportado sus conocimientos para llegar a ser el profesional de calidad que hoy

soy, en especial a Abilio Carrillo, Franklin Baduy, Ovidio Suárez y Graciela Martins por que además de haber sido formadores me demostraron que con amor y comprensión también se logra alcanzar los objetivos propuestos. Gracias por su amistad.

A mi querida Universidad Central de Venezuela, por que dentro de sus puertas conocí el valor de luchar por lo que se quiere y el verdadero valor de la amistad... realmente estoy orgullosa de egresar de la mejor casa de estudios de Venezuela, patrimonio de la humanidad

A mis compañeros de estudio y a todas las personas que de alguna manera estuvieron apoyándome en esta lucha, compartiendo mis alegrías y tristezas, quizás algunas por largo o por corto tiempo pero siempre dándome el valor y la fuerza necesaria para seguir adelante cuando sentía que no podría llegar al final... GRACIAS!

Guánchez D, Angélica M.

**EFFECTO DE SURFACTANTES IÓNICOS Y NO-IÓNICOS SOBRE
LAS PROPIEDADES DE EMULSIONES DE CRUDO
EXTRAPESADO EN AGUA ESTABILIZADA CON SURFACTANTES
NATURALES.**

**Tutor académico: Prof. José Sorrentino. Tutor industrial: Dra. Xiomara
Gutiérrez. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de
Ingeniería de Petróleo, 2005, 265 pp.**

Palabras claves: Surfactantes, Emulsiones, Crudo Extrapesado, Bitumen.

Resumen. El desarrollo de esta investigación consistió en evaluar como afecta algunas variables de formulación sobre las propiedades de las emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales. Las variables de formulación evaluadas fueron concentración y tipo de diferentes surfactantes iónicos y no-iónicos, salinidad y bases inorgánicas fuertes. Las propiedades de Diámetro promedio de gota y Viscosidad fueron las de mayor interés observadas, siendo la Viscosidad y su constancia en el tiempo la mas importante. El estudio de estabilidad estuvo enfocado en observar los fenómenos de coalescencia y floculación de las emulsiones formadas. Para llevar a cabo la investigación se formularon las emulsiones utilizando el sistema crudo Cerro Negro/agua/ Surfactantes Naturales estabilizados con los SN y activados con amina variando los diferentes parámetros de formulación ya mencionados. Las emulsiones se almacenaron en el tiempo y se determinó su estabilidad estática y dinámica. Por ultimo se realizaron estudios de tensión interfacial de los sistemas de interés. Los resultados obtenidos permitieron determinar que algunos surfactantes iónicos y no-iónicos producen una sinergia positiva con los SN reflejándose en una disminución del diámetro promedio de gota y los valores de la tensión interfacial. El parámetro de Viscosidad es afectado muy poco por la presencia de los surfactantes iónicos y no-iónicos. Esta variable no pudo inhibir la presencia del fenómeno de floculación. La presencia del NaCl ó NaOH en la formulación tuvo un impacto mucho mayor en el parámetro de diámetro promedio de gota, cuando se compara con el efecto de los surfactantes iónicos y no-iónicos. El mejor sistema es el que utilizó en su formulación el NaOH, lográndose obtener los valores mas bajos de viscosidad y un mayor control de la misma en el tiempo. Este resultado se correlacionó con los valores ultra bajos de la tensión interfacial observado en el sistema. Por último se propuso evaluar esta formulación en la tecnología de Orimulsión, con el propósito de disminuir costos y controlar el fenómeno de floculación observado en las emulsiones monomodales tipo Orimulsión®.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	5
EL PROBLEMA.....	5
1.1 Planteamiento del problema.....	5
1.2 Objetivos de la investigación	9
1.2.1 Objetivo general	9
1.2.2 Objetivos específicos	9
1.3 Justificación de la investigación	10
1.4 Delimitación de la investigación	12
1.4.1 Delimitación Espacial.....	12
1.4.2 Delimitación Temporal	12
1.5 Alcance de la Investigación.....	12
CAPITULO II	14
MARCO TEÓRICO	14
2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	14

2.2 BASES TEÓRICAS.....	22
2.2.1. Surfactantes.....	23
Clasificación de los Surfactantes.....	24
Hidrofílicos	24
Lipofílicos	25
Aniónicos	25
Cationicos	25
No-iónicos	25
Anfotéricos o de Pares Iónicos	26
Clasificación de los surfactantes de acuerdo a su origen	26
Naturales.....	26
Sintéticos	26
Balance hidrofílico lipofílico (HLB)	26
Sinergismo.....	27
Propiedades de las Soluciones de Surfactantes	29
La Adsorción	29
Las Micelas	30
Concentración Micelar Crítica (CMC)	31
Tensión Superficial	33
Tensión Interfacial	35
Métodos para medir la tensión interfacial	37
Método de la placa de Wilhelmy	37
Método del anillo (de Du Nouy).....	39
Método de la gota colgante y gota posada	40
Método de la gota rotatoria	41
Método del ascenso capilar	42
Método de presión máxima de burbuja	42
Método del volumen de gota	43
Pureza Interfacial de los Surfactantes	44
Compuestos Ácidos del Crudo con Actividad Interfacial	44

Acidos dicarboxílicos	46
Propiedades Químicas	47
Fuentes Naturales y Producción	47
Ácidos Grasos	48
Ácidos Grasos Comunes	48
 2.2.2. Emulsiones	 49
Clasificación de las Emulsiones	50
Según la naturaleza de la fase continua.	50
Según la Concentración de Fase Interna.....	51
Emulsiones de muy bajo contenido de fase interna	51
Emulsiones de bajo contenido de fase interna.....	51
Emulsiones de contenido medio de fase interna.....	52
Emulsiones de alto contenido de fase interna o HIPR (High Internal Phase Ratio)	52
Proceso de Emulsificación.....	52
Métodos de Formación de Emulsiones	53
Mezcladores.....	53
Agitación intermitente	53
Homogeneizadores	53
Molino coloidal	53
Formulación Físico-Química de las Emulsiones	53
Variables de posición	54
Variables externas	54
Variables de formulación.....	54
Estabilidad de las Emulsiones	54
Tipos de Inestabilidad en Emulsiones	55
Floculación.....	55
Coalescencia	56
Sedimentación	56
Inversión	56

Factores que Afectan la Estabilidad de una Emulsión.....	57
Agente emulsionante	57
Distribución y diámetro promedio de gotas	58
Porcentaje de agua	58
Temperatura	58
Mecanismos de Estabilización de las Emulsiones.....	58
Estabilización por fuerzas de repulsión electrostáticas.	59
Estabilización Estérica.....	60
a) Estabilización entrópica:	61
b) Estabilización por repulsión osmótica	62
Estabilidad Estática	63
Estabilidad Dinámica	63
Diámetro de Gota y Distribución.....	63
Influencia del Diámetro de Gota sobre la Estabilidad del Sistema	64
 2.2.3. Reología	 66
Conceptos Reológicos Básicos	66
Esfuerzo de corte o cizalla (τ).....	67
Tasa de corte o cizalla ($\dot{\gamma}_c$).....	67
Viscosidad (η).....	68
Comportamiento Reológico	68
Fluido Pseudoplástico	68
Fluido Dilatante	68
Fluido de Bingham ó Plástico.....	69
Reología de las Emulsiones	69
Parámetros que Determinan la Reología de una Emulsión.....	71
Efecto de la distribución del Diámetro de Gota sobre el Comportamiento	
Reológico de Emulsiones de Crudo Extrapesado en agua.	73
Comportamiento Reológico de Emulsiones Monomodales.....	73
Fracción de Empaquetamiento Máximo (ϕ_m).	74

Viscosidad de Emulsiones.....	75
Efecto del Diámetro de Gota sobre la Viscosidad de una Emulsión.....	76
Consideraciones Generales de la Activación de los Surfactantes Naturales. ...	77
Ácido Adípico.....	79
Propiedades físicas.....	79
Propiedades químicas	80
Producción	80
Usos.....	80
Aminas... ..	81
Propiedades Químicas y Físicas de las Aminas	81
2.3. SISTEMA DE VARIABLES	82
2.3.1 Variable dependiente	82
2.3.2 Variable independiente.....	83
2.4 HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN.....	83
2.5 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS BÁSICOS.....	84
 CAPITULO III	 89
MARCO METODOLÓGICO	89
3.1 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	89
3.2 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS.....	91
3.2.1 Técnicas de Recolección de datos.	91
Analizador del tamaño de partículas.....	92
Viscosímetro	93
Tensiómetro	95
Reómetro de Coalescencia.....	98
3.2.2 Instrumentos de Recolección de Datos.	99

3.3 VALIDEZ Y CONFIABILIDAD DEL INSTRUMENTO.....	100
3.4 PROCEDIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.....	101
3.4.1. Insumos y Reactivos Utilizados para la Formación de Emulsiones.....	102
Crudo Extrapesado Cerro Negro (CN).....	102
Monoetanolamina (MEA/I-300).....	103
Hidróxido de Sodio (NaOH).....	103
Cloruro de Sodio (NaCl).....	104
Tridecanol etoxilado (I-200).....	105
GLUCOPON 225.....	106
Ácido adípico.....	106
Tofa.....	107
Agua de Río de Morichal.....	108
3.4.2. Preparación de Emulsiones.....	109
3.4.3. Determinación del Diámetro de Gota.....	111
3.4.4. Determinación de la Viscosidad de las Emulsiones.....	112
3.4.5. Determinación de la Estabilidad Dinámica de Emulsiones.....	112
3.4.6. Método para medir tensión interfacial.....	116
3.4.7. Preparación De La Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal de Adipato de Mea (SAM).	117
3.4.8. Preparación De La Solución Concentrada De 20.000ppm De Sal De Tofa De Mea (STM).	119
3.5 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE DATOS.....	123
 CAPITULO IV.....	 124
 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	 124
4.1. Presentación de los Resultados.....	125
4.1.1 Estudio de la estabilidad estática de emulsiones.....	125

4.1.1.1 Emulsión I, 1500 PPM MEA (Emulsión Blanco).....	125
4.1.1.2. Efecto del NaOH	131
4.1.1.3. Efecto del NaCl.	137
4.1.1.4. Efecto de los Surfactantes no-iónicos.....	143
4.1.1.5. Efecto de los Surfactantes iónicos.	152
4.1.2 Estudio de la estabilidad dinámica de emulsiones.	161
4.1.2.1 Reómetro de coalescencia.....	161
4.2 Consideraciones Finales del Análisis de Resultados	166
 CAPITULO V	 168
 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	 168
5.1 Conclusiones.....	168
5.2 Recomendaciones	170
 MATERIAL DE REFERENCIA	 171
LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	176
ANEXOS	177

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de la distribución del surfactante en la interfase aceite/agua.....	23
Figura 2. Estructura promedio de un surfactante comercial.....	24
Figura 3. Comportamiento de los surfactantes y sus mezclas.	28
Figura 4. Formas Típicas de las Micelas.....	30
Figura 5. Variación de propiedades dependientes de la concentración de surfactante. Representación de la CMC	32
Figura 6. Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie en el interior de un líquido	33
Figura 7. Isotherma de adsorción. Curva típica del comportamiento de equilibrio de la tensión en función de la concentración de surfactante.....	35
Figura 8. Representación del Método de la Placa de Wilhelmy	38
Figura 9. Forma de una gota colgante	41
Figura 10. Molécula promedio de una fracción de Asfalteno de un crudo venezolano.....	45

Figura 11. Clasificación de las emulsiones según la naturaleza de la fase continua	51
Figura 12. Tipos de inestabilidad en emulsiones	57
Figura 13. Diagrama del mecanismo de estabilización estérica de emulsiones....	62
Figura 14. Deformación de un fluido en dos platos paralelos	67
Figura 15. Flujo de una partícula sometida a un esfuerzo de corte.....	69
Figura 16. Reordenamiento de las partículas al ser sometidas a un esfuerzo	70
Figura 17. Gráfica de la ecuación de Krieger-Dogherty para sistemas monodispersos.....	72
Fig. 18 Diagrama esquemático de una emulsión monomodal	74
Figura 19. Comportamiento de la viscosidad para distintos diámetros de gota	77
Figura 20. Diagrama esquemático del mecanismo de activación de los Surfactantes naturales utilizando aminos solubles en agua.....	79
Fig 21. Gota de aceite sumergida en un capilar que está lleno con la fase continua (mezcla agua/ surfactante).....	96
Fig. 22. Deformación de una gota sumergida en un líquido más denso sometida a rotación. Influencia de la velocidad de rotación.....	96
Fig. 23. Formación de una Emulsión.....	110

Fig. 24. Diagrama esquemático del Reómetro de Coalescencia y la trayectoria seguida por la muestra durante un pase por el aparato.....	115
Fig 25. Representación esquemática de la interacción electrostática entre dos gotas	128

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco.	126
Gráfico 2. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión Blanco (1500 ppm MEA)	126
Gráfico 3. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco.....	127
Gráfico 4. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaOH.	131
Gráfico 5. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión II (1500 ppm MEA + 35 ppm NaOH)	132
Gráfico 6. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión III (1500 ppm MEA + 71 ppm NaOH)	132
Gráfico 7. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión IV (1500 ppm MEA + 106 ppm NaOH)	133
Gráfico8. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaOH.	133

Gráfico 9. Efecto de la concentración de NaOH (mg/l) en la tensión interfacial a 60°C del sistema crudo Cerro Negro-agua con una concentración de 1500 ppm de Monoetanolamina (MEA)	136
Gráfico 10. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaCl.	138
Gráfico 11. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión V (1500 ppm MEA + 35 ppm NaCl).....	138
Gráfico 12. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión VI (1500 ppm MEA + 71 ppm NaCl).....	139
Gráfico 13. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión VII (1500 ppm MEA + 106 ppm NaCl).....	139
Gráfico 14. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión VIII (1500 ppm MEA + 176 ppm NaCl).....	140
Gráfico 15. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaCl.	141
Gráfico 16. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaOH y NaCl.	141
Gráfico 17. Efecto de la concentración de NaCl (mg/l) en la tensión interfacial a 60°C del sistema crudo Cerro Negro-agua con una concentración de 1500 ppm de Monoetanolamina (MEA)	142

Gráfico 18. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Tridecanol Etoxilado (I-200).	143
Gráfico 19. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión IX (1500 ppm MEA + 176 ppm I-200).....	144
Gráfico 20. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión X (1500 ppm MEA + 529 ppm I-200).....	144
Gráfico 21. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XI (1500 ppm MEA + 1059 ppm I-200).....	145
Gráfico 22. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XII (1500 ppm MEA + 1765 ppm I-200).....	145
Gráfico 23. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Tridecanol Etoxilado (I-200).	146
Gráfico 24. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Alquil-poliglucosido (GLUCOPON 225).....	147
Gráfico 25. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XIII (1500 ppm MEA + x176 ppm GLUCOPON 225).....	148
Gráfico 26. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XIV (1500 ppm MEA + 529 ppm GLUCOPON 225)	148

Gráfico 27. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XV (1500 ppm MEA + 1059 ppm GLUCOPON 225)	149
Gráfico 28. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XVI (1500 ppm MEA + 1765 ppm GLUCOPON 225)	149
Gráfico 29. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Alquil-poliglucosido (GLUCOPON 225).....	150
Gráfico 30. Variación de la Tensión Interfacial a 60 °C en función del tiempo de contacto entre las fases para el sistema crudo Cerro Negro/agua/I-200.	151
Gráfico 31. Variación de la Tensión Interfacial a 60 °C en función del tiempo de contacto entre las fases para el sistema crudo Cerro Negro/agua/GLUCOPON 225.	151
Gráfico 32. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE ADIPATO DE MEA.	152
Gráfico 33. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XVII (1500 ppm MEA + 88 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).....	153
Gráfico 34. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XVIII (1500 ppm MEA + 176 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).	153
Gráfico 35. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XIX (1500 ppm MEA + 529 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).....	154

Gráfico 36. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XX (1500 ppm MEA + 882 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).....	154
Gráfico 37. Variación de la Tensión Interfacial a 60 °C en función del tiempo de contacto entre las fases para el sistema crudo Cerro Negro/agua/SAL DE ADIPATO DE MEA.....	155
Gráfico 38. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE ADIPATO DE MEA.....	156
Gráfico 39. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE TOFA DE MEA.	157
Gráfico 40. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXI (1500 ppm MEA + 176 ppm SAL DE TOFA DE MEA).....	158
Gráfico 41. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXII (1500 ppm MEA + 529 ppm SAL DE TOFA DE MEA).	159
Gráfico 42. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXIII (1500 ppm MEA + 1059 ppm SAL DE TOFA DE MEA).	159
Gráfico 43. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXIV (1500 ppm MEA + 1765 ppm SAL DE TOFA DE MEA).	160
Gráfico 44. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE TOFA DE MEA.....	161

Gráfico 45. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión blanco (1500 ppm MEA).	162
Gráfico 46. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión III (1500 ppm MEA + 71 ppm NaOH).	162
Gráfico 47. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión VIII (1500 ppm MEA + 176 ppm NaCl).	163
Gráfico 48. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XI (1500 ppm MEA + 1059 ppm I-200).	163
Gráfico 49. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XVI (1500 ppm MEA + 1765 ppm <i>GLUCOPON 225</i>).	164
Gráfico 50. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XX (1500 ppm MEA + 882 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).	164
Gráfico 51. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XXIII (1500 ppm MEA + 1059 ppm SAL DE TOFA DE MEA).	165

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y características composicionales del Crudo Extrapesado Cerro Negro (CN).....	102
Tabla 2. Características físicas de la Monoetanolamina (I-300).....	103
Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del Hidróxido de Sodio (NaOH).....	104
Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del Cloruro de Sodio (NaCl).	104
Tabla 5. Características <i>físicas</i> del tridecanol etoxilado (I-200).	105
Tabla N° 6. Propiedades químicas del GLUCOPON 225.....	106
Tabla N° 7. Algunas propiedades fisicoquímicas del Ácido adípico.	107
Tabla 8. Caracterización química de la mezcla ácido oleico/linoleico grado técnico (TOFA).	107
Tabla 9. Caracterización del agua del Río Morichal.....	108
Tabla 10. Parámetros Físico-químicos del agua del Río Morichal	109
Tabla 11. Volumen a tomar de la Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal Adipato Mea (SAM).....	119

Tabla 12. Volumen a tomar de la Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal Tofa de Mea (STM).....	122
--	-----

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 1. Analizador de Tamaño de Partícula (Mastersizer/E).....	93
Imagen 2. Viscosímetro HAKKE	94
Imagen 3. Camisa y Rotor del Viscosímetro HAKKE	95
Imagen 4. Reómetro de Coalescencia	99

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A	178
CÁLCULOS TIPO	178
ANEXO A-1	179
Preparación de emulsiones monomodales.....	179
ANEXO A-2	180
Determinación de la Tensión Interfacial	180
ANEXO B	181
CUADROS DE TABULACIÓN DE RESULTADOS	181
ANEXO B-1	182
Determinación de la estabilidad estática	182
ANEXO B-2	182
Determinación de la estabilidad dinámica	182
ANEXO B-3	183
Determinación de la Tensión interfacial.....	183

ANEXO C	184
TABLAS DE RESULTADOS	184
ANEXO C-1	185
Estabilidad Estática	185
Emulsión I (1500 ppm MEA) [Emulsión Blanco].....	185
ANEXO C-2.....	186
Emulsión II (1500 ppm MEA y 35 ppm NaOH).....	186
ANEXO C-3.....	187
Emulsión III (1500 ppm MEA y 71 ppm NaOH).....	187
ANEXO C-4.....	188
Emulsión IV (1500 ppm MEA y 106 ppm NaOH)	188
ANEXO C-5.....	189
Emulsión V (1500 ppm MEA y 35 ppm NaCl)	189
ANEXO C-6.....	190
Emulsión VI (1500 ppm MEA y 71 ppm NaCl)	190
ANEXO C-7	191
Emulsión VII (1500 ppm MEA y 106 ppm NaCl)	191
ANEXO C-8.....	192
Emulsión VIII (1500 ppm MEA y 176 ppm NaCl)	192
ANEXO C-9.....	193
Emulsión IX (1500 ppm MEA y 176 ppm TDE).....	193
ANEXO C-10.....	194
Emulsión X (1500 ppm MEA y 529 ppm TDE).....	194

ANEXO C-11.....	195
Emulsión XI (1500 ppm MEA y 1059 ppm TDE).....	195
ANEXO C-12.....	196
Emulsión XII (1500 ppm MEA y 1765 ppm TDE).....	196
ANEXO C-13.....	197
Emulsión XIII (1500 ppm MEA y 176 ppm GLUCOPON 225).....	197
ANEXO C-14.....	198
Emulsión XIV (1500 ppm MEA y 529 ppm GLUCOPON 225)	198
ANEXO C-15.....	199
Emulsión XV (1500 ppm MEA y 1059 ppm GLUCOPON 225)	199
ANEXO C-16.....	200
Emulsión XVI (1500 ppm MEA y 1765 ppm GLUCOPON 225)	200
ANEXO C-17.....	201
Emulsión XVII (1500 ppm MEA y 88 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).....	201
ANEXO C-18.....	202
Emulsión XVIII (1500 ppm MEA y 176 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA)...	202
ANEXO C-19.....	203
Emulsión XIX (1500 ppm MEA y 529 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).....	203
ANEXO C-20.....	204
Emulsión XX (1500 ppm MEA y 882 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).....	204
ANEXO C-21.....	205
Emulsión XXI (1500 ppm MEA y 176 ppm SAL DE TOFA DE MEA).....	205
ANEXO C-22.....	206
Emulsión XXII (1500 ppm MEA y 529 ppm SAL DE TOFA DE MEA).....	206

ANEXO C-23.....	207
Emulsión XXIII (1500 ppm MEA y 1059 ppm SAL DE TOFA DE MEA).....	207
ANEXO C-24.....	208
Emulsión XXIV (1500 ppm MEA y 1765 ppm SAL DE TOFA DE MEA)	208
ANEXO C-25.....	209
Estabilidad Dinámica	209
Estabilidad dinámica Emulsión I (1500 PPM MEA).....	209
ANEXO C-26.....	210
Estabilidad dinámica Emulsión III (1500 PPM MEA + 71 PPM NaOH).....	210
ANEXO C-27	211
Estabilidad dinámica Emulsión VIII (1500 PPM MEA + 176 ppm NaCl)	211
ANEXO C-28.....	212
Estabilidad dinámica Emulsión XI (1500 PPM MEA + 1059 PPM I-200)	212
ANEXO C-29.....	213
Estabilidad dinámica Emulsión XVI (1500 ppm MEA + 1765 ppm GLUCOPON)	213
ANEXO C-30.....	214
Estabilidad dinámica Emulsión XX (1500 ppm MEA + 600 ppm NaCl).....	214
ANEXO C-31	215
Estabilidad dinámica Emulsión XXIII (1500 ppm MEA + 1059 ppm STM) ...	215
ANEXO C-32.....	216
Tensión Interfacial NaOH.....	216
ANEXO C-33.....	216
Tensión Interfacial NaCl.....	216

ANEXO C-34.....	217
Tensión Interfacial sistema I-300/I-200	217
ANEXO C-35.....	218
Tensión Interfacial sistema I-300/GLUCOPON.....	218
ANEXO C-36.....	219
Tensión Interfacial sistema I-300/SAM.....	219
 ANEXO D	 220
REPORTES CARACTERÍSTICOS DE MEDICIÓN.....	220
ANEXO D-1	221
Distribución de Diámetro promedio de gota.....	221
ANEXO D-2.....	222
Viscosidad	222
 ANEXO E	 223
PROPIEDADES DE LA ORIMULSIÓN® COMERCIAL.....	223
 ANEXO F	 225
EQUIPOS	225
Imagen 5. Baño Termostatizado.	226
Imagen 6. Contenedor con camisa térmico	227
Imagen 7. Equipo de mezcla	228

INTRODUCCIÓN

Intevep, filial de PDVSA, fue creado en el año de 1976 respondiendo a la necesidad de un Centro de Investigación y Desarrollo, para una industria petrolera adulta y para el eficaz funcionamiento de la industria petroquímica, capaz de generar tecnología propia en petróleo y petroquímica y de hacer posible la transferencia de tecnología en esas áreas; disminuyendo por ende la dependencia hacia centros tecnológicos de otros países.

Su misión consiste en fortalecer la capacidad tecnológica de la industria venezolana de los hidrocarburos a través de la investigación básica orientada, investigación aplicada y desarrollo, servicios técnicos especializados, ingeniería conceptual y básica, información y asesoría; además de contribuir a la reducción de los costos operacionales y el incremento de las reservas

Nuestra Orimulsión® es la respuesta a esas necesidades energéticas como combustible fósil no convencional para la generación de electricidad y plantas industriales, demostrando a gran escala su potencial como combustible en el mercado mundial, contribuyendo de esta manera a la creación de grandes oportunidades para promover el desarrollo económico del país, es por ello que es indispensable tomar en consideración que la misma debe poseer algunas propiedades y estabilidad que son fundamentales para su transporte, manejo y almacenamiento, como por ejemplo el diámetro promedio de gota, viscosidad, estabilidad estática y dinámica. Es por esto, que continuamente se realizan investigaciones con el sistema crudo extrapesado/agua para mejorar sus propiedades y estabilidad al formular la Orimulsión®.

Dentro de este orden de ideas y considerando además que Intevep representa una de las industrias pioneras en cuanto a investigación se refiere, dentro de las áreas relacionadas con hidrocarburos, se propone el estudio del efecto de surfactantes iónicos y no-iónicos sobre las propiedades de emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada con Surfactantes Naturales, a fin de conocer y evidenciar de manera clara, de qué forma afecta la aplicación de algunos elementos tensoactivos, a las condiciones finales de los sistemas de formulación de emulsiones, especialmente a el diámetro promedio de gota y la viscosidad de ellas, los cuales representan un elemento esencial dentro de la efectividad de este producto frente a la empresa petrolera tanto nacional como mundial.

La presencia de Surfactantes Naturales en el crudo extrapesado ha sido ampliamente estudiada y es bien conocida la eficiencia de dichos surfactantes como agentes emulsificantes en la formación y estabilización de emulsiones de crudo extrapesado en agua.

Diversas investigaciones han arrojado datos que indican una relación entre las variables de formulación como son: concentración y tipo de surfactante, salinidad, pH, etc; empleadas para la preparación de emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada con Surfactantes Naturales y las diversas variaciones en las características del diámetro de gota y la viscosidad de las mismas.

Al respecto algunos autores sostienen que los surfactantes iónicos y no-iónicos dentro de emulsiones de crudo extrapesado en agua, pueden promover diferentes cambios en la viscosidad de ésta.

Esto representa un relevante tema de investigación que amerita una mayor profundización, a fin de lograr encontrar resultados satisfactorios que favorezcan

el proceso de formación y formulación de este tipo de sistemas emulsionados, mejorando así tanto la calidad como el rendimiento de los mismos.

El objetivo general planteado en la investigación se encuentra enfocado a estudiar el efecto de surfactantes iónicos y no-iónicos sobre las propiedades de emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales.

En cuanto a la metodología del estudio, es importante señalar que se determinó una investigación de tipo experimental, con un enfoque cuantitativo permitiendo así esto, establecer aplicaciones de técnicas de análisis de datos, porcentualizaciones y generalizaciones de resultados que impulsen a conseguir una determinación precisa de los objetivos planteados.

En cuanto a la técnica de recolección de datos se estableció la aplicación de mecanismos de carácter experimental, utilizando como instrumento un cuadro de tabulación diseñado con las características determinadas para lograr recolectar la información y los datos inherentes al estudio.

El presente trabajo de investigación está estructurado en cinco capítulos, los cuales se plantean de la siguiente manera.

El Capítulo I conformado por el planteamiento del problema, formulación de los objetivos, la justificación y la delimitación de la investigación.

En el Capítulo II se desarrolla el marco teórico, el cual presenta los elementos teóricos que fundamentan el proceso investigativo del problema en estudio, partiendo de los antecedentes o estudios efectuados relacionados con la investigación, así como también se formuló el sistemas de variables y la hipótesis.

El Capítulo III conformado por el marco metodológico el cual hace referencia al tipo de investigación y el enfoque dado al estudio. Así mismo esboza

las técnicas e instrumentos de recolección de datos utilizados, y la validez y confiabilidad de lo mismos como el procedimiento seguido.

El Capítulo IV lo determina el análisis de resultados obtenidos en la investigación

Y finalmente en el Capítulo V se plantean las conclusiones más relevantes y se hacen las recomendaciones pertinentes.

CAPITULO I

EL PROBLEMA

CAPITULO I

EL PROBLEMA

1.1 Planteamiento del problema

Las emulsiones pueden definirse, como un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, donde uno de ellos es dispersado en el otro en forma de glóbulos.

Del mismo modo, es importante señalar, que el hidrocarburo sobre el cual versa parte importante del estudio desarrollado, es aquel Crudo Extrapesado proveniente de la Faja del Orinoco, que al ser emulsionado disminuye notablemente su viscosidad haciéndose mas transportable y manejable para sus posteriores usos en la industria petrolera.

Es así, como debe considerarse el señalamiento de García, C (2000), en cuanto a que “Las propiedades mas importantes de las emulsiones son por lo general la facilidad de dilución, color, estabilidad y viscosidad” (pp. 36, 37). Aunque cada uno de estos elementos posee gran importancia dentro de la formulación de estos sistemas, la viscosidad en particular, representa uno de los componentes indispensables para hacer del Crudo Extrapesado, un producto manejable y de fácil operación dentro del mercado de los hidrocarburos.

Si bien esto es cierto, también lo es el hecho, de que al preparar emulsiones enmarcadas en estas características, es necesario la aplicación de un elemento tensoactivo, el cual se denomina Surfactante. Al respecto García, C

(2000), establece de forma precisa que, “El surfactante es un elemento indispensable en la formulación de emulsiones ya que proporciona la miscibilidad de los aditivos o compuestos a emulsionar” (p.40); representando esto, un aspecto de vital importancia en el desarrollo de la investigación planteada.

La presencia de Surfactantes Naturales en el Crudo Extrapesado ha sido ampliamente estudiada, de igual forma, es bien conocida la eficiencia de dichos surfactantes como agentes emulsificantes en la formación y estabilización de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua.

En las emulsiones, es de fundamental importancia controlar la estabilidad y las propiedades reológicas durante el proceso de formación y posteriormente durante el almacenamiento y el transporte, es indispensable destacar que mediante un control cuidadoso de la naturaleza y magnitud de las fuerzas de interacción entre gotas, es posible controlar las propiedades de estos sistemas.

Diversos estudios han arrojado datos que indican que dependiendo de las características fisicoquímicas del agua que se utilice para emulsificar el sistema crudo extrapesado/agua/Surfactantes Naturales, como por ejemplo, salinidad, pH, surfactantes sintéticos iónicos o no-iónicos, se pueden observar diversas variaciones, en las características del diámetro de gota y la viscosidad de las emulsiones que se forman. Al respecto Andrade, P (2001) señala que “Los surfactantes iónicos y no-iónicos dentro de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua, promueven los diferentes cambios en la viscosidad de éstas” (pp. 13,14), representándose evidentemente un relevante enfoque de investigación, que amerita una mayor profundización a fin de lograr encontrar resultados satisfactorios que favorezcan el procedimiento de formación y formulación de este tipo de sistemas emulsionados, mejorando así tanto la calidad como el rendimiento de los mismos.

La Faja del Orinoco, contiene el más alto volumen recuperable de crudos pesados y extrapesados, esto hace que nuestro país ocupe un lugar privilegiado como suplidor seguro de energía en el mundo. En respuesta a la necesidad de la explotación y aprovechamiento de esta gigantesca reserva de crudos, PDVSA se vió en la necesidad de llevar a cabo la explotación de la misma, para la cual empleó los procedimientos convencionales de extracción de estos tipos de crudos (Dilución y calentamiento) y los no convencionales (Emulsificación).

Dentro de las técnicas no convencionales de explotación de crudos pesados y extrapesados PDVSA-Intevep, brazo tecnológico de la corporación, desarrolló una tecnología basada en la formación de una emulsión de crudo extrapesado en agua en presencia de tensoactivos, resultando ser ésta un excelente combustible y en la actualidad se comercializa a nivel internacional bajo el nombre de Orimulsión[®].

Nuestra Orimulsión[®] es la respuesta a esas necesidades energéticas como combustible fósil no convencional para la generación de Electricidad y plantas industriales es por ello que la misma debe poseer algunas propiedades y estabilidad que son fundamentales para su transporte, manejo y almacenamiento, como por ejemplo el diámetro promedio de gota, viscosidad, estabilidad estática y dinámica. Es por esto, que continuamente se realizan investigaciones con el sistema crudo extrapesado/agua para mejorar sus propiedades y estabilidad al formular la Orimulsión[®].

En base a los señalamientos anteriores, y considerando además que Intevep, representa una de las industrias pioneras en cuanto a investigación se refiere dentro de las áreas relacionadas a los hidrocarburos, y en aras de continuar desarrollando los avances técnico-científicos enfocados a ésta materia, se propone el estudio del efecto de surfactantes iónicos y no-iónicos sobre las propiedades de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales, a fin de conocer y evidenciar de manera clara, de que

forma afecta la aplicación de algunos de estos elementos tensoactivos, a las condiciones finales de los sistemas de formulación de emulsiones, especialmente el diámetro de gota y la viscosidad de ellas, los cuales representan un elemento esencial dentro de la efectividad de este producto frente a la empresa petrolera no solo nacional sino mundial.

Para finalizar las interrogantes que se plantean en esta investigación acerca de las emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada por los Surfactantes Naturales activados con alcanolamina, son los siguientes:

¿De qué manera se afectan las emulsiones cuando se adiciona en su formulación diferentes concentraciones de surfactantes iónicos, no-iónicos, sales y otros álcalis, en cuanto a sus propiedades de diámetro promedio de gota y viscosidad?

¿De qué manera se afectan las emulsiones cuando se adiciona en su formulación diferentes concentraciones de surfactantes iónicos, no-iónicos, sales y otros álcalis, en cuanto a su estabilidad estática y dinámica?

¿Cuál es la formulación óptima que permite formar las emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada por los Surfactantes Naturales con las mejores propiedades y estabilidad?

1.2 Objetivos de la investigación

1.2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de surfactantes iónicos y no-iónicos sobre las propiedades de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales.

1.2.2 Objetivos específicos

Conocer los basamentos teóricos relacionados con la preparación de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales.

Identificar los Surfactantes iónicos y no-iónicos a utilizar en la preparación de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales.

Evaluar el efecto de los surfactantes iónicos y no-iónicos en la formulación de las emulsiones de Crudo Extrapesado en agua, en cuanto a sus propiedades de Diámetro promedio de gota y Viscosidad.

Evaluar el efecto de los surfactantes iónicos y no-iónicos en la formulación de las emulsiones de Crudo Extrapesado en agua, en cuanto a su estabilidad Estática y Dinámica.

Arrojar conclusiones y recomendaciones relacionadas con el estudio desarrollado.

1.3 Justificación de la investigación

La viscosidad de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales representa un factor de fundamental importancia para el manejo, transporte y uso final de la emulsión. Aunque se conoce que la temperatura permite variar la viscosidad de los hidrocarburos en intervalos muy amplios, lo mismo es posible para las emulsiones de éstos en agua.

En el caso particular de las emulsiones, no es siempre factible incrementar la temperatura para lograr una reducción de su viscosidad, es por ello que se hace necesario conocer con detalle cuales son los factores críticos que condicionan las propiedades de estas emulsiones, para anticipar su comportamiento hasta su destino final.

Dentro de este orden de ideas, es importante señalar que es de suma importancia y de gran valor científico para la industria petrolera, en especial para esta filial de PDVSA, conocer de qué manera afecta el uso de diversos surfactantes en las propiedades de las emulsiones, debido a que el no tomar en cuenta estos factores, traerían como consecuencia una serie de complicaciones y trabas para su almacenamiento prolongado en tanques y su posterior bombeo al consumidor final.

Es de interés tomar en consideración que La Orimulsión[®] a su vez comienza a demostrar a gran escala su potencial como combustible en el mercado mundial, contribuyendo de esta manera a la creación de grandes oportunidades para promover el desarrollo económico del país. La formación actual de Orimulsión[®] constituye un avance significativo en la búsqueda continua de la formación óptima de este combustible emulsionado. Así mismo representa una respuesta tecnológica de PDVSA-Intevep a las crecientes exigencias de los clientes, en particular desde el punto de vista ambiental y económico.

Del mismo modo no puede dejarse de lado, el hecho cierto de que con el conocimiento que se tiene de emulsiones se realizan trabajos de recuperación mejorada en los yacimientos empleando formulaciones de emulsiones similares a las de Orimulsión® donde es indispensable también el control de las propiedades a estudiar por lo que se permitirá un mejor manejo y utilización de este recurso en el avance tecnológico y científico de la industria de los hidrocarburos, así como un ascenso en el posicionamiento industrial en el ramo que interesa a la investigación.

Es de hacer notar que este trabajo representa para PDVSA-Intevep una contribución en la búsqueda continua por satisfacer los requerimientos tecnológicos y económicos de su cartera de clientes; mejorando la calidad de sus productos. Además, los resultados obtenidos en el mismo, podrían sentar las bases para la obtención de una nueva generación de emulsiones de Crudos Extrapesados en agua, incrementando los conocimientos y abriendo nuevos horizontes, en el uso de nuevos surfactantes sintéticos que hagan una sinergia positiva con los surfactantes naturales presentes en los crudos, para mejorar las propiedades que ellos producen en las emulsiones que se forman.

Es relevante destacar que el estudio planteado, además de permitir afianzar los conocimientos adquiridos durante la carrera y proporcionar experiencia dentro del campo científico, investigativo, laboral y de análisis instrumental; logrando de esta manera cumplir con el último requisito exigido para obtener el título de Ingeniero de Petróleo, producirá inmediatamente, una serie de información por demás valiosa, que servirá de data y antecedente investigativo para diversos investigadores que deseen posteriormente profundizar conocimientos en el área objeto de estudio, o que por su parte se propongan incursionar en temáticas similares y relacionadas con ésta, lo que puede bien servir de base para expandir los horizontes de crecimiento de la doctrina enfocada en proyectos tan innovadores y de escasa inyección de interés por parte de los nuevos profesionales que se dedican o pretenden desempeñarse en este mercado.

1.4 Delimitación de la investigación

1.4.1 Delimitación Espacial

En cuanto a la delimitación espacial del estudio planteado, debe mencionarse que este será desarrollado en las instalaciones de PDVSA-Intevep, en el Laboratorio de Física de Producción I, Gerencia General de Exploración y Producción, Pericia de formulación y formación de emulsiones. Urbanización Santa Rosa – Sector el tambor, Los Teques, Estado Miranda.

1.4.2 Delimitación Temporal

En razón a la delimitación temporal del estudio, se debe señalar que el mismo se desarrolló en un lapso comprendido desde el mes de agosto del 2004 hasta febrero del 2005.

1.5 Alcance de la Investigación.

De acuerdo a cada uno de los planteamientos expresados anteriormente, es importante señalar que el estudio planteado encuentra como alcance primordial, el cumplimiento cabal de cada uno de los objetivos planteados, dentro de los cuales se configura el éxito absoluto de la investigación.

Si bien esto es cierto, debe considerarse entonces el hecho de que en relación a cada uno de los parámetros establecidos como objetivos del estudio, servirán de marco estructural para el logro del alcance del estudio, desde la recopilación y análisis comparativo de los fundamentos teóricos, como cada uno de los resultados obtenidos en la realización de los experimentos de laboratorio.

Es decir que, el alcance de la investigación no es otro que lograr determinar mediante la selección de diferentes surfactantes iónico y no iónicos, como se ven afectadas en sus propiedades, las emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizadas con surfactantes naturales, para de esta manera lograr comprender de qué forma deben formularse y formarse estas, para obtener mejores beneficios en cuanto a su estabilidad y posteriormente, en cuanto a su rendimiento final.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Las emulsiones de Crudo Extrapesado en agua, han sido utilizadas tanto para producir y transportar dichos hidrocarburos como para ser usadas como combustible en plantas generadoras de electricidad. La característica fundamental de estas emulsiones, es poseer una elevada estabilidad y poseer una viscosidad que representa varios órdenes de magnitud menor que la viscosidad del crudo original.

Bajo estas condiciones, el Crudo Extrapesado puede ser producido, deshidratado, bombeado y transportado a través de oleoductos y en tanqueros para ser manejado sin dificultad en plantas creadoras de energía.

Es importante precisar la diferencia entre el Crudo Extrapesado y el bitumen natural, ya que anteriormente se empleaba el término de bitumen natural para designar el crudo con el cual se manufacturaba la Orimulsión® y por ello todos los estudios e investigaciones realizadas antes del año 2004 se refieren al mismo.

Al respecto Mommer B (2004), señala:

Pues bien, toda la diferencia se traduce a que el crudo extrapesado es un líquido mientras el bitumen natural no lo es; no hay diferencias químicas entre los dos. Pero tratar con un sólido o con un líquido tiene, desde luego, consecuencias muy importantes

en cuanto a las técnicas y los costos de producción; el bitumen natural es mucho más costoso de producir porque en general se utilizan técnicas de explotación minera. Así, por ejemplo, alrededor de 90% del crudo extrapesado en el mundo se encuentra en las Arenas Bituminosas de Athabasca, en la provincia canadiense de Alberta. La diferencia es que la temperatura en los yacimientos de la faja del Orinoco promedia alrededor de 53°C; en cambio en las arenas de Athabasca la temperatura promedia apenas 11°C. En pocas palabras, en Venezuela hace calor y en Canadá hace frío. (pp.38-39)

Según lo planteado por Rivas, H y Gutiérrez, X (1999) es importante resaltar que “Para que el bitumen se emulsifique en agua, y se forme un producto estable, es necesario que el surfactante forme una solución micelar acuosa (Winsor tipo I)” (p. 61); por lo tanto debe considerarse que en las formaciones de bitumen en agua es importante que el surfactante esté bajo condiciones que le permitan permanecer disuelto en el agua.

De ahí que, si el surfactante se disuelve en el bitumen (Winsor tipo II), se forman emulsiones de agua en bitumen, las cuales poseen viscosidades extremadamente altas y no pueden ser usadas con fines de transporte.

Ahora bien, la estabilización de emulsiones de bitumen en agua, mediante surfactantes iónicos y no-iónicos ha sido ampliamente estudiada por diversos investigadores, es entonces, que Cárdenas, A; Rossi, S; Pazos, D; y Rivas, H (1997) indican que “Para el caso de emulsiones estabilizadas con surfactantes aniónicos, se encontró que al aumentar la salinidad de la fase acuosa de las mismas, se produce un incremento de la viscosidad debido a los efectos de floculación cada vez mas pronunciados” (p. 28).

Si bien esto es factible, también es necesario considerar el empleo de surfactantes no-iónicos, y es por ello que Cárdenas, A y otros (1997) determinan al respecto, que “En cuanto a las emulsiones de bitumen en agua, que contienen surfactantes no-iónicos, se observó que al incrementar la temperatura de

almacenamiento se promueve la floculación y posiblemente la coalescencia” (p. 28).

En relación a ello, y como ha quedado corroborado por un gran número de estudios investigativos en el área, debe mencionarse que las emulsiones son sistemas inestables desde el punto de vista termodinámico, pero esto se puede controlar mediante la escogencia apropiada del surfactante a emplear para su formación y formulación, prolongando así la vida media de las mismas.

Partiendo de la premisa que indica que los tipos más comunes de inestabilidad en emulsiones son la coalescencia, la floculación, la sedimentación y la inversión, es ineludible citar lo que en el caso específico de la floculación, Cárdenas, A; Rossi, S; Pazos, D y Rivas, H (1996) señalan, cuando establecen que "Para emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con surfactantes no-iónicos, un incremento de la temperatura promueve un aumento de la floculación" (p. 32); en otras palabras, a mayor temperatura de almacenamiento más fuertes son las interacciones entre las moléculas de surfactante adsorbidas sobre la superficie de las gotas adyacentes.

Esto implica que el agua de la fase continua que debería rodear las gotas dispersas, quede atrapada en ciertos sitios de la masa de la emulsión y promueva un aumento de viscosidad y de no existir un incremento de viscosidad, no ocurrirá la floculación.

De lo antes expuesto se determina, que cuando se tiene una emulsión estabilizada con surfactantes no-iónicos la viscosidad se incrementa con el tiempo de almacenamiento, el cual se acentúa a mayores temperaturas de almacenamiento, lo que representa un signo evidente de efectos de floculación. Por ello es de suponer, que el agua no es un buen solvente para las cadenas hidrofílicas del surfactante, por la cual éstas se desolvatan y el agua migra desde la zona de interpenetración o solapamiento hacia la región de donde no hay

solapamiento (también por efecto osmótico) y al desolvatarse estas cadenas y luego de adsorbidas sobre gotas adyacentes, tienen la posibilidad de interactuar entre sí, determinando la extensión de la floculación y el aumento de viscosidad de los sistemas la magnitud de las fuerzas de interacción. Este efecto se debe a que las interacciones entre las cadenas, se van consolidando y haciéndose cada vez más fuertes.

En cuanto a otros aspectos o fenómenos que pueden afectar de alguna manera la viscosidad de las emulsiones, Cárdenas, A; Gutiérrez, X; Morles, A y Rivas, H (1997) determinan que "La presencia de electrolitos evita el incremento de viscosidad en las emulsiones que contienen surfactantes no-iónicos, este efecto puede ser atribuido a la interacción de la parte hidrofílica del surfactante con el catión del electrolito" (p. 36); y al respecto es necesario mencionar que con ello se reduce la carga negativa en la gota originada por la distribución de cargas no uniforme en la molécula de tensoactivo trayendo como consecuencia que ocurra una mayor adsorción de surfactante en la interfase, lo cual se manifiesta en una reducción de la tensión interfacial.

La formación de una capa estérica más densa alrededor de la gota previene la interpenetración de las cadenas y evita la floculación.

Dentro de este orden de ideas, Cárdenas, A y otros (1997) indican que "La movilidad electroforética de las emulsiones estabilizadas con surfactantes aniónicos, disminuye al aumentar la concentración de electrolito en la fase acuosa al tiempo que la viscosidad incrementa" (p. 37). En base a esto, puede señalarse que se le logra atribuir la disminución de la movilidad electroforética a la compresión de la doble capa eléctrica que rodea las gotas de bitumen; esto disminuye la repulsión entre dichas gotas, promoviéndose de esta forma la floculación y por lo tanto el incremento de viscosidad. Evidentemente se trata de un incremento de floculación inducido por interacciones electrostáticas.

En términos muy simples se precisa determinar, que la coalescencia es el fenómeno que ocurre cuando dos o más gotas de una emulsión se unen para formar otra de mayor tamaño. Una vez que se inicia la coalescencia, las gotas van aumentando progresivamente de diámetro, hasta que finalmente se rompe la emulsión y las fases se separan completamente.

Al respecto es importante tomar en consideración lo que Cárdenas, A; Rossi, S; Pazos, D y Rivas, H (1996) establecen en cuanto a que "La coalescencia es un fenómeno espontáneo que sólo puede ser controlado desde el punto de vista cinético; es decir, la velocidad de coalescencia puede reducirse al mínimo, mediante una formulación apropiada de la emulsión " (p. 106); de lo cual debe resaltar que las condiciones de almacenamiento y manejo, especialmente la temperatura, también son factores importantes en el control de la coalescencia.

En otro orden de ideas, debe mencionarse que las interacciones entre partículas dispersas son de dos tipos. En primer lugar se encuentran unas de atracción y por otro lado se hayan las otras denominadas de repulsión. Cuando la atracción domina sobre la repulsión, las gotas se adhieren y la emulsión flocula y/o coalesce. Trayendo esto como consecuencia que las energías libres de activación contra la floculación y la coalescencia sean muy bajas o nulas. Ahora bien, cuando la repulsión domina, las energías libres de activación frente a la floculación y la coalescencia son altas, la emulsión permanece estable en su estado disperso.

Haciendo referencia a la opinión de Cárdenas, A y otros (1996) en la que señalan:

Las fuerzas de repulsión en emulsiones son normalmente de origen eléctrico, debido a la repulsión electrostática entre las dobles capas eléctricas que rodean las gotas dispersas, o de origen estérico, debido a la repulsión entre capas de surfactantes no-iónicos, adsorbidas sobre la superficie de las gotas dispersas" (p. 29).

Debe mencionarse que la repulsión electrostática entre las capas se observa comúnmente cuando la emulsión es estabilizada con un surfactante tipo iónico (aniónico o catiónico), ya que en este caso se forma una doble capa eléctrica cuya extensión es determinada por la fuerza iónica del medio.

En la industria petrolera, los surfactantes juegan un papel preponderante, en las operaciones de perforación, completación y estimulación de pozos, en recuperación mejorada y muy especialmente, en nuestro país, en el transporte y comercialización de bitúmenes.

El surfactante como tal, se adopta como un término que generalmente se utiliza para designar en forma abreviada los compuestos con actividad interfacial. Químicamente los surfactantes se caracterizan por tener una estructura molecular que contiene un grupo que posee poca atracción, o antipatía por el solvente, conocido como grupo liofóbico, junto a otro grupo que tiene fuerte atracción o apetencia por el solvente, llamado grupo liofílico. Si el solvente es el agua, estos grupos se conocen como las porciones hidrofobias o hirofílicas del surfactante.

En razón de lo antes planteado, Rivas, H y Gutiérrez, X (1999) señalan que "Cuando un surfactante se disuelve en agua, se produce una adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua, disminuyendo la tensión superficial de esta, lo cual es una medida de la disminución de la energía libre del sistema" (p. 54).

Es entonces que los componentes del petróleo que poseen actividad interfacial han sido identificados como ácidos carboxílicos y macromoléculas polifuncionales denominados resinas y asfaltenos. Para Gutiérrez, X y Rivas, H (1992) "Estos compuestos conocidos comúnmente como "surfactantes naturales", son responsables de la estabilidad de las emulsiones de agua en petróleo, las cuales contribuyen a aumentar la viscosidad de los fluidos de producción y a complicar el proceso de deshidratación" (p. 1).

Estudios recientes utilizando bitúmenes provenientes de la Faja del Orinoco, han permitido concluir que los surfactantes naturales están constituidos por asfaltenos y una fracción de resinas. Tal fracción resultó semejante a los asfaltenos en cuanto al contenido de heteroátomos, solubilidad y capacidad para formar asociaciones intermoleculares.

La presencia de los surfactantes naturales en los bitúmenes de la Faja del Orinoco ha sido ampliamente estudiada, de igual forma, es bien conocida la eficiencia de dichos surfactantes como agentes emulsificantes en la formación y estabilización de emulsiones de bitumen en agua.

Muchos investigadores han utilizado mezclas de alcoholes etoxilados y surfactantes naturales que no es otra cosa que una mezcla de surfactantes iónicos y no-iónicos para producir emulsiones de O/W mas estables y para encontrar formulaciones óptimas en los sistemas crudo/agua/surfactante, especialmente en el área de recuperación mejorada de petróleo.

Dentro de este orden de ideas Gutiérrez, X; Romero, N; Morles, A; Pazos, D; Cárdenas, A y Rivas, H (1996) indican que “Las emulsiones estabilizadas con surfactantes naturales presentan el inconveniente de ser muy sensibles al p^H y a las variaciones de concentración de sales divalentes (sales de calcio y magnesio), que puedan ocurrir en la fase acuosa” (p. 2). Esto trae como consecuencia que algunas veces se observen procesos de inestabilidad, lo cual depende de la concentración de la amina que se utiliza para activar los surfactantes naturales, y de las condiciones de salinidad del agua de formación, se observen procesos de desestabilización.

El control de la viscosidad inicial y su comportamiento en el tiempo es uno de los problemas que se ha presentado en la industria petrolera para el caso de formulación de emulsiones específicas como la Orimulsión[®]. El fenómeno de

envejecimiento de ésta se ve reflejada en un aumento progresivo de su viscosidad con el tiempo de almacenamiento.

Existen distintos mecanismos que pueden explicar el comportamiento de la viscosidad de este tipo de emulsiones con el tiempo, como indican Di Lorenzo, M y Silva, F (1999) “En el caso de las emulsiones facturadas usando únicamente surfactantes no-iónicos, se ha sugerido la hipótesis que el envejecimiento se deba a la formación de flóculos, o de estructuras de gotas adheridas, donde prevalecen las fuerzas atractivas” (p. 1). Las emulsiones estarían estabilizadas por fuerzas de repulsión estéricas, de muy corto alcance, que se originan por la interacción repulsiva entre las cadenas hidrofílicas del surfactante adsorbido en la interfase.

Para el caso de emulsiones formuladas con surfactantes iónicos o mezclas de iónicos con no-iónicos el sistema es estabilizado, en condiciones estáticas, por fuerzas de repulsión electrostáticas de más largo alcance.

Di Lorenzo, M y Silva, F (1999) señalan en su trabajo que “La presencia de sales en solución reduciría tanto el alcance como el tamaño de la barrera repulsiva, disminuyendo la estabilidad del sistema” (p. 2) en estos casos, el mecanismo de estabilización estérica entraría en juego, principalmente en condiciones dinámicas, cuando la distancia entre las gotas es disminuida por las fuerzas de corte.

Aunque el bitumen Cerro Negro reconstituido, que es el bitumen con el cual se elaboran las emulsiones en estudio, pasa a través de un cuidadoso proceso de deshidratación y desalación, actualmente es imposible garantizar que éste se encuentre completamente libre de sales. Concentraciones de sal que alcanzan hasta 50 PTB, se han reportado en el bitumen de formación, mientras que el contenido de agua es inferior al 0,2 %. Sin embargo Di Lorenzo, M y Silva, F (1999) hacen referencia y comentan que “No puede descartarse que una mayor cantidad de agua sea incorporada al bitumen durante el proceso de mezclado,

debido a que la formación de emulsiones múltiples W/O/W puede ocurrir en mayor o menor grado” (p. 3).

Por lo tanto la diferencia de presión osmótica entre la fase interna y externa a la gota pone en marcha un mecanismo de transporte de moléculas de agua hacia el interior de la gota, disminuyendo así el gradiente de concentración de sal, hasta que la presión osmótica equilibra a la presión de Laplace.

De ahí que este proceso dinámico, que va a depender de la presión osmótica y de la habilidad del agua para penetrar la fase oleica, el contenido de agua asociada en las gotas aumenta con el tiempo. Es por ello que se observa que cuando existe una mayor concentración de fase interna efectiva ocurre directamente un incremento en la viscosidad.

2.2 BASES TEÓRICAS

Una emulsión es la dispersión de un líquido en otro con el cual es inmisible; es un sistema de dos fases, una fase dispersante y una fase dispersa. Las emulsiones, son sistemas opacos con gotas mayores a 400 nm; fácilmente visible al microscopio.

Dos líquidos puramente inmiscibles no pueden formar una emulsión; para que esto suceda hace falta la presencia de un tercer componente; denominado surfactante o agente emulsificante, usualmente considerado un agente tensoactivo. Este agente emulsificante puede ser un compuesto puro o una mezcla de dos o más sustancias aumentando así su eficiencia.

2.2.1. Surfactantes

Los surfactantes, de acuerdo a lo expresado por Salager, J (1997), “Son sustancias químicas caracterizadas por poseer en la misma molécula dos grupos que difieren ampliamente en sus relaciones de solubilidad” (p.54). Estos poseen un grupo polar (generalmente grupos funcionales que contienen heteroátomos) afín al medio acuoso, y un grupo apolar que es afín a los medios orgánicos (generalmente una cadena hidrocarbonada con 12 a 20 átomos de carbono), lo cual les confiere una doble afinidad de carácter hidrofílico y lipofílico, por lo que reciben la denominación de anfífilos.

Los compuestos anfífilos, tienden a concentrarse como una monocapa en la interfase, tal como la de agua/aire o la de aceite/agua. En la interfase, las moléculas de los anfífilos se ordenan en forma tal que la parte hidrofílica permanece en el agua mientras que la parte lipofílica penetra la fase no-polar del sistema (Ver Figura 1). Esta orientación molecular de los anfífilos, puede comprobarse experimentalmente en varias formas, especialmente a través de medidas de tensión interfacial.

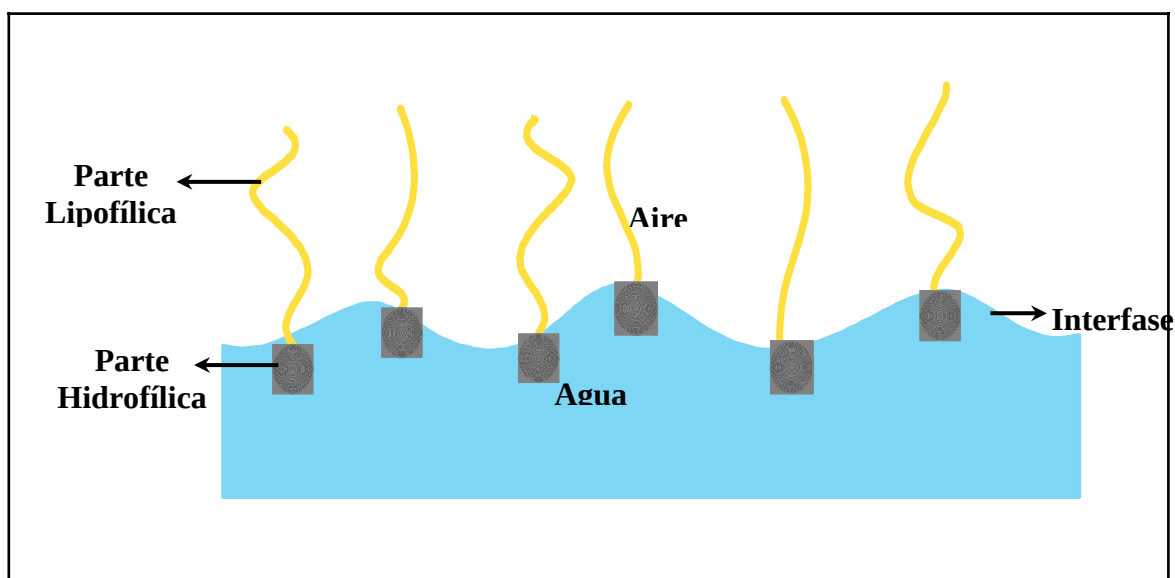


Figura 1. Diagrama esquemático de la distribución del surfactante en la interfase aceite/agua

Fuente: Intevep, Foro (1999)

Los surfactantes tienen la especial propiedad de adsorberse en las superficies o interfases de un sistema, en concentraciones muy bajas (del orden de las partes por millón).

Este fenómeno conduce a una alteración significativa de la energía libre superficial o interfacial. La energía libre interfacial representa la cantidad de trabajo requerido para crear o expandir una interfase, y los surfactantes, por su capacidad de actuar en las superficies, reducen considerablemente la cantidad de trabajo requerido para la creación o expansión de las mismas. La razón de tan notable comportamiento radica en la estructura molecular que presentan los surfactantes (Ver Figura 2).

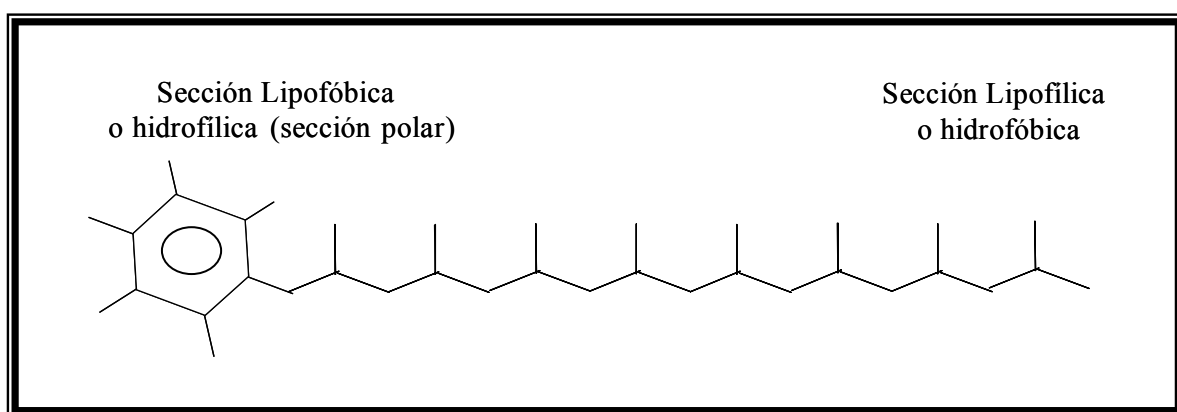


Figura 2. Estructura promedio de un surfactante comercial
Fuente: Rosen, M (1989)

Clasificación de los Surfactantes

De acuerdo a sus afinidades y en virtud de lo establecido por Bracho y Salager, J (1987) los surfactantes pueden clasificarse de la siguiente forma;

Hidrofílicos

Tienen mayor afinidad por el agua.

Lipofílicos

Tienen mayor afinidad por el aceite.

Ahora bien, existe otra clasificación estipulada por Schick, M (1996), la cual se enfoca a los surfactantes dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico. Es entonces que se pueden clasificar de la manera siguiente:

Aniónicos

La porción activa de la superficie del surfactante lleva una carga negativa y generalmente es acompañada por un catión que puede ser un metal o un amonio cuaternario, como principal propiedad se puede mencionar que la solubilidad aumenta con la temperatura. Son los surfactantes de mayor producción y se emplean como detergentes, jabones y agentes espumantes.

Catiónicos

La porción activa de la superficie del surfactante lleva una carga positiva y generalmente es acompañada por un anión halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Este tipo de surfactantes no son de uso tan extendido como los anteriores debido a que su fabricación es más costosa, siendo su utilización muy específica en emulsiones asfálticas, enjuagues capilares y bactericidas.

No-iónicos

Están compuestos por una parte hidrofílica no ionizada, que puede ser un alcohol, éster o éter. Estos son los segundos en importancia después de los surfactantes aniónicos. Los fenoles y alcoholes etoxilados son los de mayor uso

en esta categoría. Como principal propiedad se puede mencionar que su solubilidad disminuye con la temperatura.

Anfotéricos o de Pares Iónicos

Los surfactantes de este tipo combinan en una sola molécula un grupo aniónico y un grupo catiónico, siendo los aminoácidos, betaínas y los fosfolípidos ejemplos de esta clase de sustancias. Según el p^H una de las dos disociaciones domina (aniónico alto p^H , catiónico bajo p^H). Los surfactantes sintéticos de este tipo son de poco uso debido a su elevado costo.

Clasificación de los surfactantes de acuerdo a su origen

Naturales

Son aquellos que forman parte de la composición química original de alguna de las dos fases inmiscibles.

Sintéticos

Son aquellos surfactantes que se obtienen mediante reacciones químicas.

Balance hidrofílico lipofílico (HLB)

Griffin, en 1949 introdujo el concepto de HLB al notar que existía una relación entre la naturaleza de un surfactante y sus propiedades como agente tensoactivo y emulsionante. El HLB está basado en un método experimental, que consiste en asignar un cierto número a los agentes emulsionantes mediante la observación de la estabilidad de una emulsión.

Tal y como señala Anton de Salager, R (1992):

La escala de números va desde el 1 hasta el 20, donde se asignó el número uno (1) al ácido oleico y el 20 para el oleato de potasio. Todos los otros números en la escala del HLB se derivaron de estos dos estándares primarios. Sin embargo, resulta conveniente notar que la utilización de la escala no tiene buena precisión, ya que no se toman en cuenta los efectos que modifican la fisicoquímica del sistema, tales como la concentración del surfactante, la presencia de alcohol, el electrolito y la temperatura (p.24).

Para ciertos tipos de surfactantes, el valor experimental del HLB está relacionado con la formula química del surfactante. Los surfactantes con valores altos de HLB se relacionan con emulsiones del tipo O/W o hidrofílicas y surfactantes con HLB bajo se relacionan con emulsiones W/O o lipofílicas.

Específicamente, una emulsión W/O estará comprendida entre un intervalo de 3-9 en la escala del HLB, mientras que en un rango de 11-18 de HLB, la emulsión será O/W.

Sinergismo

Se puede decir que hay sinergismo entre dos o más surfactantes cuando se cumple las siguientes condiciones (Ver figura 3):

El valor de la tensión interfacial de la mezcla de surfactantes es menor que la de cualquiera de los surfactantes individuales.

El valor de la concentración micelar crítica (CMC) de la mezcla es menor que cualquiera de los surfactantes individuales. En algunos casos la CMC de la mezcla es un intermedio entre las CMC individuales, pero si la CMC de la mezcla

resulta ser mayor que la de los componentes individuales se dice que el sistema presenta un sinergismo negativo.

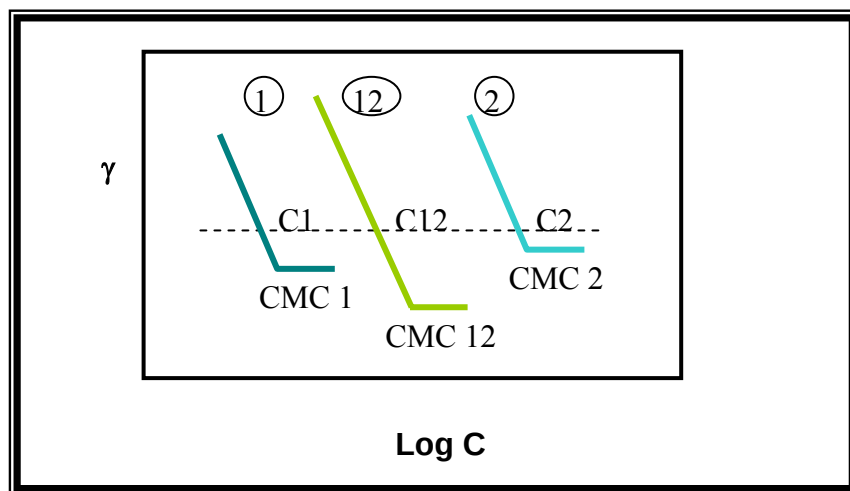


Figura 3. Comportamiento de los surfactantes y sus mezclas.
Fuente: Becher, P (1983)

Cuando dos o más tipos de surfactantes son mezclados, se va en busca de un sinergismo, observándose una mejora en las propiedades como la tensión interfacial.

Aunque la existencia de sinergismo entre ciertos tipos de surfactantes ha sido conocida y utilizada por muchos años, la investigación de sinergismo en términos cuantitativos es muy reciente, desarrollos simples basados en métodos para medir interacciones moleculares entre surfactantes. Desde las propiedades más relevantes de surfactantes individuales y el valor de los parámetros de la interacción molecular es posible predecir si el sinergismo existirá en una mezcla de surfactantes. En el presente, mezclas que contienen dos surfactantes han sido investigadas, aunque el método es teóricamente manejado para un mayor número de componentes.

En esta interacción sinérgica, las propiedades interfaciales de la mezcla son más pronunciadas que las de cada componente por separado. Por esta razón, esta mezcla de surfactantes es ampliamente utilizada en procesos industriales.

Propiedades de las Soluciones de Surfactantes

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales. Son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado adsorción, y también son capaces de asociarse para formar polímeros de agregación llamados micelas. Todas las propiedades de las soluciones de surfactantes provienen de estas dos propiedades fundamentales.

La Adsorción

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. Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase, se dice que se adsorbe.

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El equilibrio adsorción/desorción se establece entre la interfase y el seno de las fases inmiscibles, aunque 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 en la interfase formándose una capa monomolecular o monocapa, en la cual las moléculas de surfactante tal y como establece Antón, R y Salager, J (1990) “Se encuentran dispuestas en forma geométrica apropiada de acuerdo a su orientación polar-apolar (interacciones con los solventes) y a las atracciones o repulsiones (interacciones entre moléculas de surfactantes)” (p.55).

Las Micelas

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, denominada concentración micelar crítica (CMC), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación o agregados denominados micelas.

En una solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas de agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.

La mejor forma de visualizar las micelas es imaginarse que la parte hidrofílica del surfactante está en contacto con el agua, mientras que los grupos lipofílicos se unen en el interior del agregado creando una región de la cual el agua se encuentra esencialmente excluida.

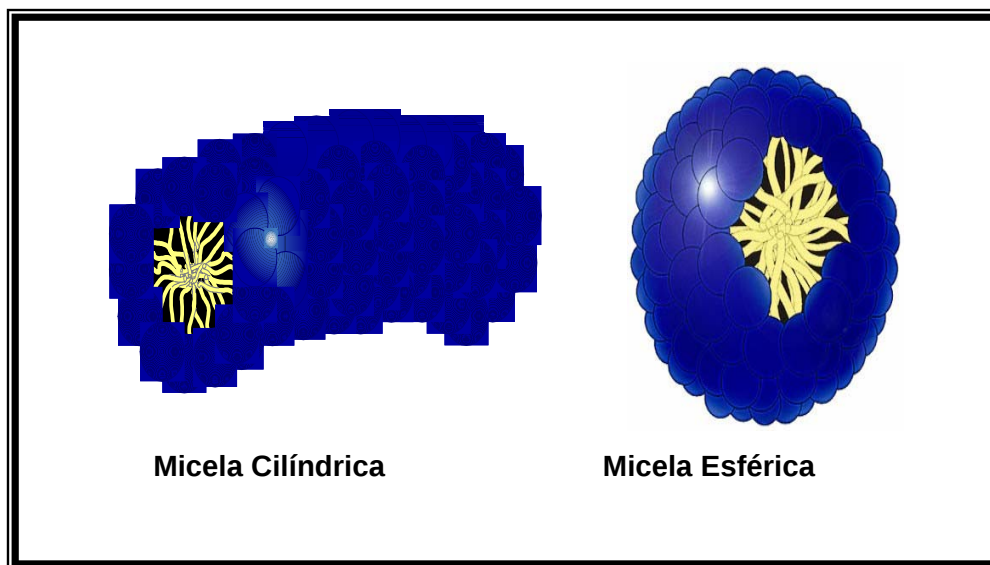


Figura 4. Formas Típicas de las Micelas
Fuente: Rosen, M (1989)

Las estructuras micelares pueden asumir una variedad de formas como: cilíndrica, elipsoidal, de disco, aunque generalmente son esféricas y el número de moléculas que la componen están en el orden del centenar (Ver Figura 4). La forma de las micelas depende de varios factores, siendo los más importantes, la concentración del surfactante, la fuerza iónica de la solución y la temperatura. Al respecto Di Lorenzo, M (1997), señala que “La presencia de micelas en solución modifica propiedades físicas como conductividad eléctrica, viscosidad y turbiedad entre otras” (p.18); además de ello, es importante establecer que se determina su poder solubilizante de material no soluble en agua (como aceite), eventualmente presente en el sistema.

Concentración Micelar Crítica (CMC)

La concentración micelar crítica (CMC) es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de micelas (efecto hidrófobo), superan a las fuerzas que se oponen a ésta (repulsión entre las partes polares). El fenómeno de micelación es importante, no solo porque varias propiedades interfaciales como la solubilización dependen de este, sino también porque afecta la tensión interfacial, adsorción a interfases y estabilidad de sistemas coloidales, entre otras propiedades.

La concentración donde ocurre la formación de micelas, está bien definida y puede ser identificada por medio de la observación del comportamiento de alguna de las propiedades de equilibrio o transporte de la solución, la cual cambia abruptamente en un punto dependiente de la concentración dada. Esto se define como concentración micelar crítica (Ver Figura 5).

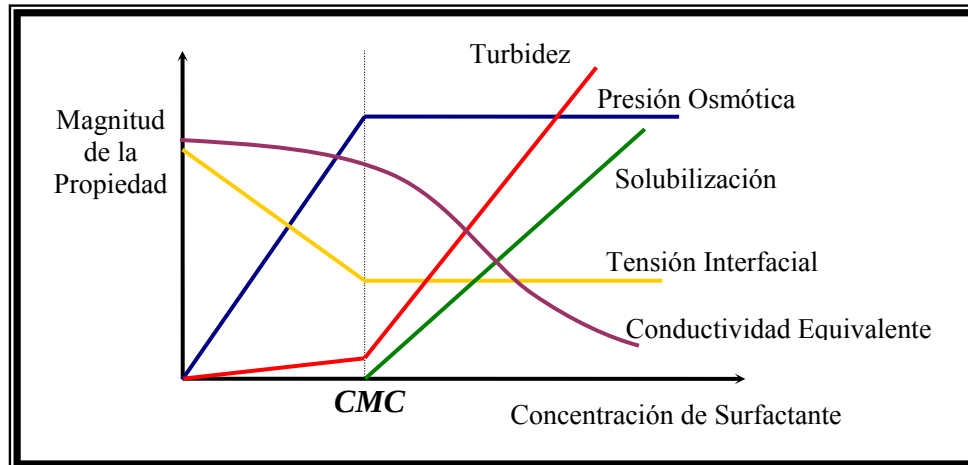


Figura 5. Variación de propiedades dependientes de la concentración de surfactante. Representación de la CMC
Fuente: Rosen, M (1989)

Las micelas parecen formarse en un intervalo estrecho de concentraciones de surfactantes, no obstante para fines prácticos se considera que la formación de las micelas se inicia cuando se alcanza la Concentración Micelar Crítica. Así, para concentraciones inferiores a la CMC, sólo existen monómeros (moléculas de surfactantes) en solución, pero para concentraciones iguales o superiores a la CMC, existen monómeros y agregados moleculares en la solución.

Un aspecto de la micelización que ha sido ampliamente estudiado es el efecto de la temperatura en la CMC. El aumento de temperatura tiene distintas consecuencias sobre surfactantes iónicos y no-iónicos. Para los tensoactivos iónicos existe una temperatura (llamado el punto Krafft) por debajo la cual la solubilidad es baja y la solución tiene micelas; por encima de la temperatura Krafft, la micelización se hace posible y hay un aumento rápido en la solubilidad del surfactante. Rosen, M (1989), establece que:

Los surfactantes no-iónicos tienen un comportamiento opuesto, durante un aumento de temperatura se puede alcanzar un punto donde grandes agregados del no iónico se separa en una fase distinta y la temperatura a la cual ocurre esto se llama punto de nube o cloud point (p.27).

Tensión Superficial

Una superficie es el área de contacto o el límite entre una fase gaseosa y una fase condensada (sólido o líquido).

Las fuerzas de atracción existentes entre las moléculas de un líquido, presentan diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas que se encuentran situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que, las que están situadas en la superficie experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior (Ver Figura 6). Tantas moléculas como sea posible abandonarán la superficie para pasar al interior del líquido, con lo cual la superficie tendrá que contraerse espontáneamente; el efecto resultante de las fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial.

De acuerdo a lo planteado por Rosen, M (1989), debido a que la tendencia natural de un líquido es reducir su superficie, cualquier intento de aumentar ésta requiere de la realización de un trabajo. En este orden de ideas se define la tensión superficial como el trabajo reversible e isotérmico necesario para aumentar el área de una superficie.

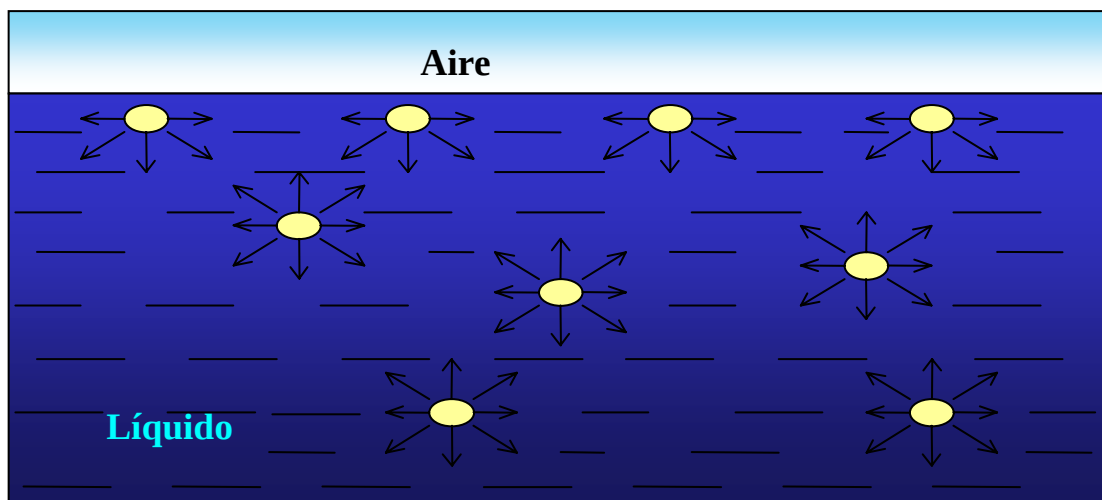


Figura 6. Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie en el interior de un líquido

Fuente: Anton de Salager, R (1992)

En una solución acuosa de surfactante, la tendencia de las moléculas es acumularse en la superficie, favoreciendo de esta manera la expansión de la misma; este efecto ha de ser contrarrestado por la tendencia de la superficie a contraerse bajo las fuerzas normales de tensión superficial. Si se analiza la variación de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante en agua (Ver Figura 7), se observan tres regiones bien diferenciadas planteadas por Salager, J (1987), determinando las siguientes zonas:

ZONA I: A partir del valor de tensión del agua pura se visualiza una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante; en esta zona la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben a la interfase y la concentración superficial decrece rápidamente.

ZONA II: Al aumentar la cantidad de surfactante en el sistema las moléculas de éste cubren la superficie formando una monocapa y la tensión decrece linealmente con el logaritmo de la concentración. Cuando la superficie se satura, las moléculas adicionales deben solubilizarse en la fase acuosa, proceso que resulta desfavorecido desde el punto de vista energético debido a la incorporación de un grupo apolar en el agua.

ZONA III: Se produce un cambio brusco de pendiente y se observa claramente un plató, en esta zona no hay adsorción a la interfase y los monómeros excedentes en la solución comienzan a agregarse. Cuando la interfase y la fase acuosa se saturan de monómeros, cualquier molécula adicional de surfactante que se incorpore a la fase acuosa lo hará en forma de micelas

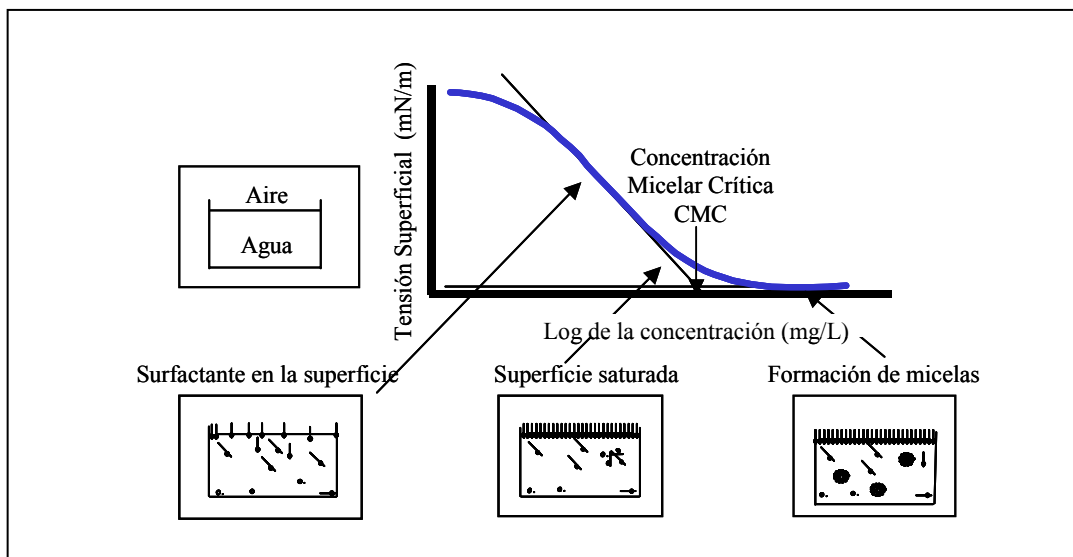


Figura 7. Isotherma de adsorción. Curva típica del comportamiento de equilibrio de la tensión en función de la concentración de surfactante
Fuente: Rosen, M (1989)

Tensión Interfacial

Una interfase se define como la superficie de contacto o el límite entre dos fases condensadas adyacentes; su ubicación puede ser establecida en función de la mínima distancia de separación entre las moléculas de cada fase. Al respecto determina Shaw, D (1977) que “Existe una región finita que se extiende a ambos lados de la interfase, dentro de la cual las propiedades de las moléculas son diferentes a las que se presentan en el interior de sus respectivas fases” (p.23). Esta región cuyo espesor es del orden de unos cuantos diámetros moleculares, es conocida como capa ó película interfacial. La región interfacial esta caracterizada por la existencia de un desbalance de fuerzas entre las moléculas presentes, y además, en algunos casos, por cambios de orientación molecular en la interfase cuya manifestación física la constituyen los llamados fenómenos interfaciales.

La tensión interfacial indica un límite entre dos líquidos inmiscibles donde las propiedades cambian desde el seno de un líquido al seno del otro. Se define

como el trabajo reversible e isotérmico necesario para aumentar la interfase en una unidad por área a composición constante.

La determinación de la cantidad de material adsorbido en una interfase es de gran interés en la química de superficies. Por la dificultad de aislar la región interfacial, la cantidad de material adsorbido no se mide directamente sino que es calculado por medio de la ecuación de Adsorción de Gibbs, cuya forma general viene expresada por la ecuación siguiente:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

donde:

$d\gamma$ = cambio en tensión interfacial (mN/m)

Γ_i = concentración superficial en exceso (mol/1000 m²)

$d\mu_i$ = cambio en potencial químico del componente i.

Para los solutos activos en superficies la concentración superficial se puede considerar equivalente a la concentración en exceso Γ , sin mayor error y por lo tanto se puede calcular a partir de los datos de tensión interfacial por medio de la ecuación de Gibbs. Al alcanzarse equilibrio de concentraciones entre el seno de la solución y la interfase se tiene que:

$$d\mu_i = R \cdot T \cdot d \ln x_i f_i$$

donde:

x_i = fracción molar del componente i

f_i = coeficiente de actividad del componente i

R= constante de gas ideal. ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T= temperatura absoluta. (K)

Para soluciones diluidas que contienen sólo un surfactante, los coeficientes de actividad del soluto y el solvente se pueden considerar constantes, y la fracción molar del soluto puede ser sustituido por su concentración molar C_i . De esta manera la combinación de la ecuación anteriormente señalada y la siguiente resulta:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_i} \right)$$

La concentración superficial de exceso se puede hallar de la pendiente de γ versus $\ln C_i$ a temperatura constante y partir de Γ se puede calcular el área por molécula adsorbida en la interfase.

Métodos para medir la tensión interfacial

Método de la placa de Wilhelmy

En éste método se mide la fuerza hacia abajo que sobre una placa lisa ejerce la superficie (interfase), cuando se ponen en contacto

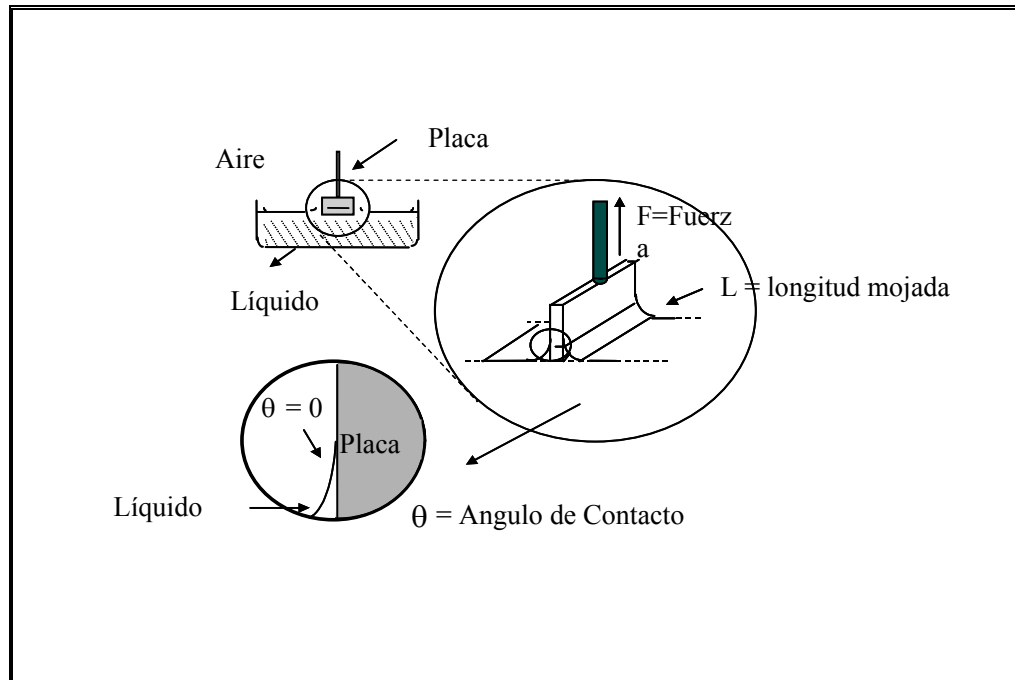


Figura 8. Representación del Método de la Placa de Wilhelmy
Fuente: Di Lorenzo, M (1997)

El censor del instrumento consiste en una placa de platino de geometría conocida que suspendida verticalmente es sumergida de manera parcial en la solución. Dicho censor se encuentra conectado a una balanza que mide directamente el peso (W) del menisco que se forma a lo largo de la línea de contacto (l) de la placa con la solución cuando su lado inferior se encuentra al mismo nivel de la superficie de la solución. La superficie de la placa es convenientemente tratada para que el mojado sea perfecto y de esta manera el ángulo de contacto (θ) sea nulo (Ver Figura 8). Según Di Lorenzo, M (1997) la tensión (σ) se determina de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{W}{l \cdot \cos \theta} \approx \frac{W}{l}$$

El método es adecuado para medidas de tensión en el tiempo, generalmente para períodos largos debido a que la balanza proporciona mediciones automáticas manteniendo la placa al mismo nivel cero. Es un método absoluto que no requiere del conocimiento de la densidad de las fases ni de correcciones por hidrostática. No se puede emplear para medidas de tensión interfacial en sistemas donde la fase aceite es la más densa y es muy difícil de emplear cuando la fase aceite tiene carácter polar.

Método del anillo (de Du Nouy)

Este método consiste en la determinación de la fuerza (F_t) necesaria para separar un anillo de radio R y peso W , de la superficie de un líquido.

$$F_t = W + 4\pi R$$

Adamson, W (1967) supone como primera aproximación que la fuerza de separación es igual al producto de la tensión (σ) por el perímetro de la superficie separada (perímetro del anillo). Al respecto Di Lorenzo, M (1997) comenta que en los tensiómetros que emplean este método, se usa como censor un anillo de platino puesto en la superficie y una balanza para medir la fuerza total. Hay que introducir factores de corrección para incluir el efecto del líquido residual que queda pegado del anillo y de la diferencia entre el radio R del anillo y el radio real del menisco en el plano de ruptura de la interfase. El método no es adecuado para situaciones en las que la adsorción es muy lenta.

Método de la gota colgante y gota posada

La forma axisimétrica de una gota colocada sobre un substrato sólido (gota posada) o de una gota de solución colgada en la punta de un capilar (gota colgante), se encuentra determinada por el balance existente entre la fuerza de peso (fuerza de gravedad) que tiende a aplastarla o elongarla y las fuerzas de tensión que la llevan a mantener su forma esférica (Ver Figura 9). El contorno de la gota es función de un parámetro conocido como número de Bond (B):

$$B = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R^2}{\sigma}$$

donde:

g = aceleración de la gravedad

$\Delta\rho$ = diferencia de densidad entre las fases

R = radio de curvatura en el ápice de la gota

Para Adamson, W (1967) los métodos basados en la geometría de gotas estáticas, son los más empleados para determinar la tensión interfacial entre dos fluidos ya que no hay que aplicárseles factores de corrección, no poseen limitaciones con relación a la ruptura de la interfase y el ángulo de contacto, ni requieren de la alteración de la muestra para su estudio, además sólo se requiere una pequeña cantidad de líquido y es de fácil aplicabilidad para situaciones de medición a temperaturas relativamente elevadas o materiales reactivos. Por otra parte, el empleo de estas técnicas permite obtener mediciones de tensión interfacial en un amplio intervalo de valores, con lo cual se puede seguir la evolución de la tensión por períodos largos de tiempo.

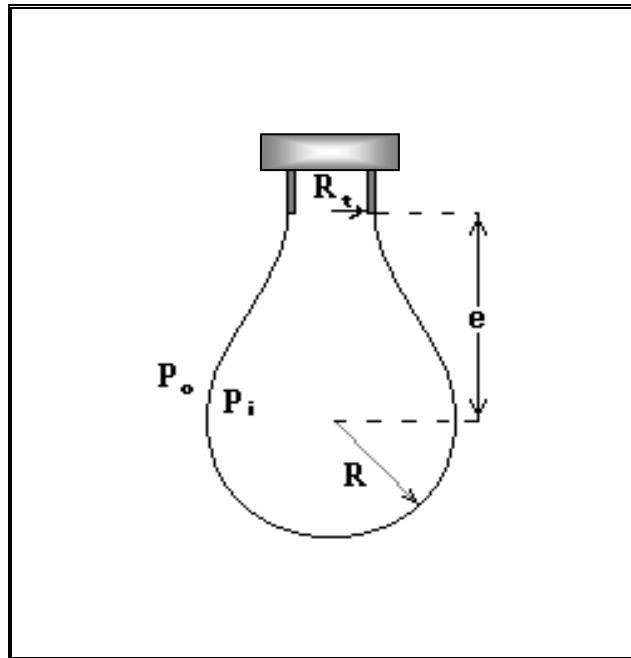


Figura 9. Forma de una gota colgante
Fuente: Adamson, W (1967)

Di Lorenzo, M (1997) comenta al respecto que actualmente los métodos se basan en el ajuste del contorno de la gota. Dicho contorno se extrae empleando técnicas de digitalización y análisis de imágenes con microcomputadores, se usan perfiles generados teóricamente a partir de la solución numérica de las ecuaciones de Young-Laplace, que describen el contorno de la gota y son dependientes del Número de Bond.

Método de la gota rotatoria

Di Lorenzo, M (1997) comenta al respecto que este método resulta adecuado para medir tensiones ultrabajas; consiste en colocar o suspender una gota de líquido en un tubo capilar que a su vez contiene otro líquido de mayor densidad. El tubo se hace girar alrededor de su eje horizontal con velocidad angular ω , de esta manera la gota será empujada hacia el eje de rotación y tenderá a elongarse debido al efecto de la fuerza centrífuga que se opone a la

fuerza capilar. Para cada velocidad de rotación la gota alcanzará una forma de equilibrio, por lo tanto mientras menor sea la tensión mayor será la elongación de la gota. Para altas velocidades de revolución la forma de la gota será la de un cilindro elongado de radio r .

$$\sigma = \frac{\omega^2 \cdot \Delta\rho \cdot r^3}{4}.$$

Método del ascenso capilar

En este método el líquido asciende dentro de un tubo capilar, de radio r ; hasta que la presión hidrostática debido a la columna de líquido se iguala a la presión capilar. Se puede deducir la tensión del valor de la altura (h) alcanzada por el líquido en el capilar, como lo indica la siguiente expresión:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma}{r \cdot \rho \cdot g}$$

Método de presión máxima de burbuja

Adicionalmente Di Lorenzo, M (1997) opina que si una burbuja se forma inyectando gas a través de un capilar sumergido verticalmente en una solución de surfactante, la presión en el interior de esta aumentará inicialmente, mientras su radio de curvatura disminuye. La presión máxima (P_m) se obtendrá en correspondencia con el radio del capilar (R_c), que es el radio de curvatura mínimo posible, y corresponde aproximadamente a una gota hemiesférica. La expresión para hallar el punto de máxima es la siguiente:

$$P_m = (\rho \cdot g \cdot h) + \frac{2\sigma}{R_c}$$

Donde ρgh es la presión hidrostática (h es la profundidad de inmersión del capilar en la solución). Este método es adecuado para determinar tensiones dinámicas ya que las burbujas pueden formarse a distintas frecuencias controladas por el flujo de gas inyectado.

Método del volumen de gota

Para Di Lorenzo, M (1997) en esta técnica se forma una gota de líquido en el extremo de un capilar y se mide el volumen (V) que ha alcanzado la misma en el momento en que logra desprenderse del capilar. De esta manera la tensión queda determinada por la relación de balance entre fuerzas de tensión y fuerzas gravitacionales según lo expresado por la siguiente ecuación:

$$V \cdot \Delta\rho \cdot g = 2\pi \cdot R \cdot \sigma \cdot \phi\left(\frac{R}{V^{1/3}}\right)$$

Donde $\phi(R/V^{1/3})$ es un factor de corrección que toma en cuenta la porción de líquido que queda pegada del capilar, luego que la gota se desprende de este. En instrumentos modernos se usan jeringas volumétricas cuyo pistón es empujado por un motor a distintas velocidades, con lo cual las gotas pueden formarse a distintas frecuencias, dependiendo del flujo. En consecuencia, el método es particularmente adecuado para mediciones de tensiones dinámicas.

Pureza Interfacial de los Surfactantes

En muchas ocasiones compuestos que usualmente se consideran puros según pruebas químicas comunes, no necesariamente cumplen con los estándares para trabajo en química de interfases. Contaminantes con alta actividad superficial pueden hallarse en concentraciones muy bajas con respecto a la solución, aunque en la interfase la concentración puede llegar a considerarse elevada. Estas impurezas pueden ser restos de los compuestos que se usan para llevar a cabo la síntesis de las moléculas, no eficazmente removidos al final del proceso, así como fragmentos de los mismos compuestos de síntesis (polietilenglicol, dioxano, en el caso de los copolímeros de bloque PEO-PPO-PEO). La presencia de estas impurezas afectará no sólo las propiedades estáticas sino también las dinámicas.

Este fenómeno tiende a ocurrir en experimentos donde hay intercambio entre el seno de una solución y la interfase, particularmente en mediciones de tasas de adsorción o en isothermas de adsorción. En cuanto a esto, Macritchie, F (1990) menciona que “La presencia de impurezas con actividad superficial, en concentraciones tan bajas como 0,01 partes por billón pueden afectar de forma considerable las propiedades de una superficie” (p. 4). Un criterio que caracteriza la presencia de impureza es un mínimo en los valores de equilibrio en la tensión superficial de algunos surfactantes en correspondencia de la CMC, especialmente los iónicos o detergentes.

Compuestos Ácidos del Crudo con Actividad Interfacial

Di Lorenzo, M (2000) y López, E (1998) coinciden en cuanto a que existen componentes presentes en el crudo que bajo ciertas condiciones, manifiestan la capacidad de adsorberse a la interfase crudo/aire y crudo/agua debido a su naturaleza anfifílica; orientando de esta manera la fracción hidrofílica hacia la fase

acuosa (mediante interacciones dipolo-dipolo o ion dipolo) y la fracción lipofílica hacia la fase orgánica (mediante interacciones de Van der Waals). A este tipo de sustancias se les conoce como “Surfactantes Naturales” y han sido identificadas como ácidos carboxílicos, resinas, asfaltenos; siendo los de naturaleza ácida los de mayor actividad interfacial.

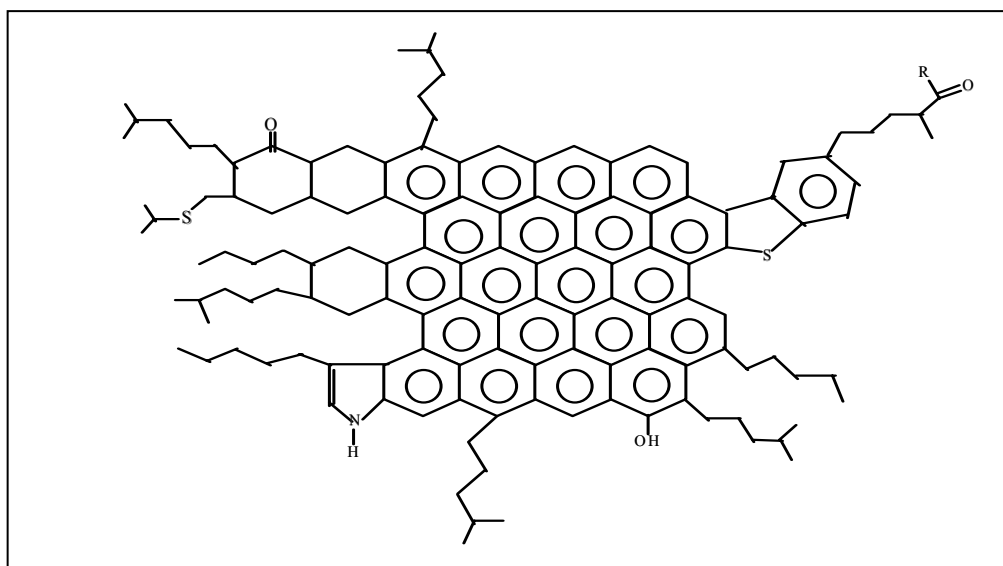


Figura 10. Molécula promedio de una fracción de Asfalteno de un crudo venezolano
Fuente: Layrisse, I; Rivas, H y Acevedo, S (1984)

Estudios anteriores presentados por Layrisse, I; Rivas, H y Acevedo, S (1984), permiten proponer que los surfactantes naturales presentes en el crudo Cerro Negro, están formados por moléculas altamente rígidas con un número considerable de anillos alifáticos (Ver Figura 10). Esta suposición es sustentada por la gran cantidad de insaturaciones de esos compuestos, así como por la rigidez que presenta la película interfacial formada por los surfactantes naturales cuando el crudo se pone en contacto con el agua.

La presencia y actividad interfacial de los surfactantes naturales en el crudo quedan evidenciadas al observar el bajo valor de tensión que presenta el sistema crudo/agua (25 mN/m) en comparación con sistemas aceite alifático/agua (50

mN/m) y aceite aromático/agua (35 mN/m), a condiciones de pH neutro y temperatura ambiente. En muchos casos, especialmente en crudos ácidos medianos, pesados y extrapesados, la actividad interfacial se ve incrementada muy fuertemente a valores de pH elevados.

Los ácidos carboxílicos presentes en crudos muy ácidos como el crudo extrapesado, sufren en presencia de una base un proceso de saponificación (reacción ácido-base) que permite alcanzar tensiones interfaciales ultrabajas (del orden de 10^{-3} a 10^{-6} mN/m) capaces de producir una emulsificación espontánea del sistema.

Acidos dicarboxílicos

Estos ácidos son sustancias cristalinas sin olor a temperatura ambiente. Los ácidos dicarboxílicos bajos son ácidos más fuertes que el monocarboxílico que le corresponde. La densidad y la constante de disociación disminuyen con el incremento de la longitud de la cadena. La primera constante de disociación es considerablemente mayor que la segunda. La densidad y la constante de disociación disminuyen con el aumento de la cadena carbonada.

Por contraste, el punto de fusión y la solubilidad en agua se alternan: los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono tienen punto de fusión mayor que el inmediatamente superior impar. En un rango de hasta ocho átomos de carbono, para los pares, son ligeramente solubles en agua mientras que el próximo superior impar es más soluble. Al disminuir la longitud de la cadena carbonada la influencia del grupo carboxil hidrofílico disminuye desde $n=5$ en adelante, la solubilidad en agua disminuye rápidamente. La mayoría de los ácidos dicarboxílicos se disuelven fácilmente en alcoholes de cadena corta a temperatura ambiente. Los ácidos dicarboxílicos de cadena corta son insolubles en benceno y otros solventes aromáticos.

Propiedades Químicas

La conducta química de los ácidos dicarboxílicos está determinada principalmente por los dos grupos carboxil. Su descomposición térmica ofrece diferentes productos dependiendo de la longitud de la cadena. Los más cortos se descomponen con mayor facilidad que los ácidos carboxílicos más largos. Con excepción del ácido oxálico estos ácidos son resistentes a la oxidación. Los ácidos dicarboxílicos reaccionan con dialcoholes para formar poliesteres y con diaminas para formar poliamidas, la reacción con monoalcoholes produce ésteres.

Fuentes Naturales y Producción

Un gran número de ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta se encuentran en la naturaleza.

Los procesos más importantes para la manufactura de los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados son los siguientes:

Reacción de oxidación de compuestos cíclicos (Ejemplo: ácido adípico desde ciclohexano, 1,12-ácido dodecanodióico desde 1,5,9-ciclododecatrieno)

Reacción de oxidación de ácidos monocarboxílicos insaturados (Ejemplo: ácido azeláico desde ácido oléico).

Reacción por sustitución de ácidos monocarboxílicos (Ejemplo: ácido sebácico desde ácido ricinoléico).

Hidrogenación de ácidos carboxílicos insaturados (Ejemplo: ácido succínico desde ácido maléico).

Oxidación de dioles (Ejemplo ácido pimélico desde 1,7-heptanodiol).

Reacciones de carbonilación (Ejemplo: ácido subérico desde 1,6-hexanodiol).

Ácidos Grasos

Solo una pequeña parte del total de la fracción de lípidos está formado por ácidos carboxílicos libres. Los más comunes son los triacilgliceroles de los ácidos carboxílicos de cadena larga.

Los triacilgliceroles son los aceites y grasas de origen vegetal o animal, incluyen sustancias tan comunes como el aceite de cacahuate, el aceite de oliva, el aceite de soya, el aceite de maíz, el aceite de linaza, la mantequilla, la manteca y el cebo, son líquidos a temperatura ambiente generalmente se conocen como aceites; los que son sólidos se conocen como grasas.

Los ácidos carboxílicos más comunes que se obtienen de grasas y aceites son los ácidos C14-, C16-, y C18-.

Ácidos Grasos Comunes

Ácidos Carboxílicos Saturados	pf °C
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH Ácido mirístico (ácido tetradecanoico)	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH Ácido palmítico (ácido hexadecanoico)	63
CH ₂ (CH ₂) ₁₆ COOH Ácido esteárico (ácido octadecanoico)	70

Ácidos Carboxílicos Insaturados	pf °C
Ácido palmitoleico (ácido cis 9-hecadedecenoico) CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	32
Ácido oleico (ácido cis 9-octadecenoico) CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	4
Ácido linoeico (ácido cis, cis 9,12-octadecadienoico) CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-5
Ácido linoenico (ácido cis, cis, cis 9,12,15-octadecatrienoico) CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-11

Estas sales de ácidos carboxílicos de cadena larga son jabones y esta es exactamente la forma en que se fabrican la mayoría de los jabones. Las grasas y los aceites se hierven en hidróxido de sodio acuosa hasta hidrólisis completa. Estas son casi completamente miscibles en agua. Sin embargo, no se disuelven como podríamos esperarlo, o sea, como iones individuales, excepto en soluciones muy diluidas, los jabones existen como micelas. Las micelas de jabón son por lo general aglomeraciones esféricas de iones carboxilato que se encuentran dispersas en la fase líquida.

2.2.2. Emulsiones

Una emulsión es un sistema constituido por dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales se encuentra dispersada en forma de pequeñas gotas dentro de la otra, y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante denominado emulsionante. Este tipo de sistema es termodinámicamente inestable dado que la energía libre interfacial es de tal magnitud que existe una fuerte tendencia a minimizar la superficie de contacto y, en consecuencia, a producir la separación de fases. La presencia de un surfactante produce la reducción de la energía libre, lo

que permite la estabilización de una extensa superficie de contacto. No obstante, estos sistemas siguen siendo termodinámicamente inestables y tienden eventualmente a separarse con el tiempo

Puede igualmente señalarse que estos sistemas consisten en una mezcla de dos líquidos inmiscibles, en la cual uno de ellos está disperso en el otro en forma de pequeñas gotas microscópicas cuya estructura está estabilizada por el surfactante. Al líquido disperso se le denomina fase interna o dispersa, mientras que al otro se le denomina fase continua o fase externa de la emulsión.

Para formar una emulsión se requieren las siguientes condiciones:

Que los líquidos sean inmiscibles.

La presencia del surfactante, para estabilizar la fase dispersa al formar una película elástica que rodee la superficie de las gotas.

La agitación por un determinado tiempo e intensidad para dispersar un líquido en el otro en forma de pequeñas gotas.

Clasificación de las Emulsiones

Según la naturaleza de la fase continua.

En la mayoría de los casos en los cuales se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceitosa u orgánica; se emplean las abreviaturas W (agua) y O (aceite) para dichas fases. Bajo este principio se consideran dos tipos de emulsiones; las de aceite en agua (O/W) donde el aceite es la fase dispersa y las emulsiones de agua en aceite (W/O) en las cuales, el agua es la fase dispersa y el aceite es la fase continua.

Es entonces como se puede establecer que existen emulsiones de aceite en agua (O/W), en éstas las gotas de aceite están dispersas en el agua. Emulsiones de agua en aceite (W/O), en éstas las gotas de agua están dispersas en el aceite.

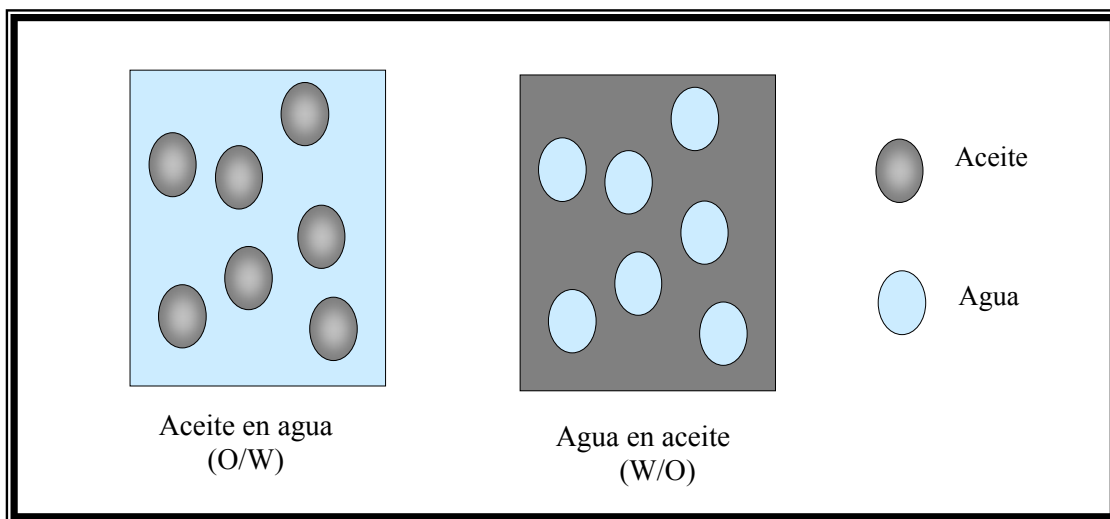


Figura 11. Clasificación de las emulsiones según la naturaleza de la fase continua
Fuente: Salager, J (1993)

Según la Concentración de Fase Interna

Emulsiones de muy bajo contenido de fase interna

Este tipo de emulsiones puede contener de 0 a 5% de fase dispersa. Las gotas del líquido disperso no presentan prácticamente interacciones.

Emulsiones de bajo contenido de fase interna

El contenido de fase interna de estas emulsiones se encuentra entre el 5 y 30%.

Emulsiones de contenido medio de fase interna

Estas emulsiones contienen de 30 a 70% de fase interna. Sus propiedades son muy dependientes de la formulación y de los métodos de producción de las mismas. Desde el punto de vista práctico, este tipo de emulsiones es el más frecuente en la industria.

Emulsiones de alto contenido de fase interna o HIPR (High Internal Phase Ratio)

Son aquellas que contienen por encima del 70% de fase interna. Su comportamiento es altamente impredecible. Este tipo de emulsión no es muy común, aunque puede hallárseles en emulsiones alimenticias, productos farmacéuticos y emulsiones asfálticas y bituminosas.

Proceso de Emulsificación

Una emulsión se obtiene a través de un proceso denominado emulsificación, dicho proceso consiste en agitar una mezcla de agua-aceite-surfactante con un equipo mecánico que genere turbulencia, y produzca en consecuencia un aumento del área interfacial.

En cuanto a esto, debe mencionarse lo que Bracho y Salager, J (1990) señalan en cuanto a que “El resultado depende de la habilidad de combinar adecuadamente dos tipos de variables, las de formulación y las de formación, para lograr la estabilidad cinética requerida” (p. 45). Las variables de formulación comprenden el efecto del pH, salinidad de la fase acuosa, temperatura, entre otras; mientras que las variables de formación se refieren al efecto de la relación aceite-agua, velocidad y tiempo de mezclado, tipo de mezclador y concentración de surfactante entre otras.

Métodos de Formación de Emulsiones

Entre los métodos utilizados para formar una emulsión por cizallamiento, se pueden mencionar los siguientes:

Mezcladores

En un recipiente se colocan los componentes de la emulsión, provocando la dispersión de una fase en la otra por medio de una hélice, turbina o paleta.

Agitación intermitente

Consiste en introducir los líquidos y el surfactante adecuado en un recipiente, alternando los períodos de movimiento con períodos de reposo. Con este método se obtienen emulsiones de tamaño de gota muy alto. (50-100 μm)

Homogeneizadores

La dispersión se obtiene al hacer pasar los líquidos a alta presión a través de una boquilla u orificio.

Molino coloidal

Se obliga a los líquidos a pasar entre dos conos, uno de ellos girando a alta velocidad. El espacio muy pequeño entre los conos favorece un alto cizallamiento.

Formulación Físico-Química de las Emulsiones

Cuando se menciona la formulación físico-química de la emulsión, se enfoca tal y como determina Salager, J (1993), al “Conjunto de variables que

definen la naturaleza del sistema, así como las variables de estado, temperatura y presión” (p.25). Estas se clasifican de la siguiente manera:

Variables de posición

Definen la composición fraccional del sistema: relación agua/aceite, concentración del surfactante y/o alcohol. (cosurfactante) Son aquellas que permiten ubicar la posición del sistema en un diagrama de fases ternario.

Variables externas

La temperatura y la presión; además velocidad, tiempo de mezclado y tipo de mezclador.

Variables de formulación

Son las variables que se relacionan con la naturaleza química de los componentes básicos: tipo de aceite, salinidad y pH de la fase acuosa, estructura química del surfactante y el alcohol.

Estabilidad de las Emulsiones

Una emulsión es por definición un sistema termodinámicamente inestable y tarde o temprano debe separarse en dos fases. La formulación del sistema se hace de modo tal que éste permanezca inalterado con el tiempo que transcurre desde su preparación, hasta su consumo o utilización, en las condiciones particulares a las cuales debe estar sometido; por lo tanto la estabilidad de una emulsión es función del uso para la cual ésta ha sido destinada.

La estabilidad de una emulsión en términos generales, se refiere a la ausencia de cambio de alguna propiedad como tamaño de partícula o viscosidad, en un tiempo suficientemente largo para el propósito de alguna aplicación práctica específica.

Tipos de Inestabilidad en Emulsiones

Las alteraciones que puede experimentar una emulsión, y que son indicios de falta de estabilidad, se manifiestan a través de cuatro mecanismos que llevan a la separación progresiva de las fases para formar dos capas, una de ellas es concentrada en fase dispersa y la otra en fase continua.

Al respecto, coinciden Becher, P (1983) y Cárdenas, A; Rossi, S; Pazos, D y Rivas, H (1996) en cuanto a que Los mecanismos de separación de las fases son los siguientes:

Floculación

Consiste en la agregación de las gotas en estructuras tridimensionales, en las cuales las gotas no pierden su identidad.

Cuando la gota se acerca de la interfase a una distancia netamente inferior a su diámetro, entonces empiezan a actuar numerosos fenómenos producidos por la vecindad de las dos interfases, las fuerzas de Van der Waals se suman a la gravedad para promover la atracción entre la gota y la fase dispersa.

Por otra parte, la presencia de surfactante adsorbido en la interfase resulta en fuerzas repulsivas de índole electrostático o estérico. Por lo general, es posible redispersar las gotas por agitación mecánica y recuperar el sistema original.

Coalescencia

Es un proceso en que las gotas se unen para formar gotas de mayor tamaño, que culmina en la total separación de las fases. Esto se produce por un completo deterioro de la efectividad del surfactante. Esto es un proceso irreversible

Sedimentación

Es cuando las gotas se conglomeran por la influencia de la gravedad y de la diferencia de densidad entre las fases.

Cuando la gravedad excede el movimiento térmico de las gotas, se produce un gradiente de concentración en el sistema. Las gotas emigran hacia la parte superior o inferior dependiendo de quien es más denso, si la fase dispersa o la fase continua.

Si la fase dispersa es más densa que la continua, se producirá sedimentación. Si la densidad de la fase dispersa es menor, la aglomeración se realizará en el tope de la emulsión; esto se conoce como *creaming* (del inglés cream: crema).

Inversión

Es cuando la fase dispersa pasa a ser la fase continua y la fase continua pasa a ser la fase dispersa. No es propiamente la separación de fases, sino el paso de una emulsión del tipo O/W a W/O o viceversa.

Los mecanismos que explican la inversión no están bien comprendidos pero se ha relacionado con la temperatura, cambios en la formulación del sistema y efectos de tipo mecánicos, entre otros.

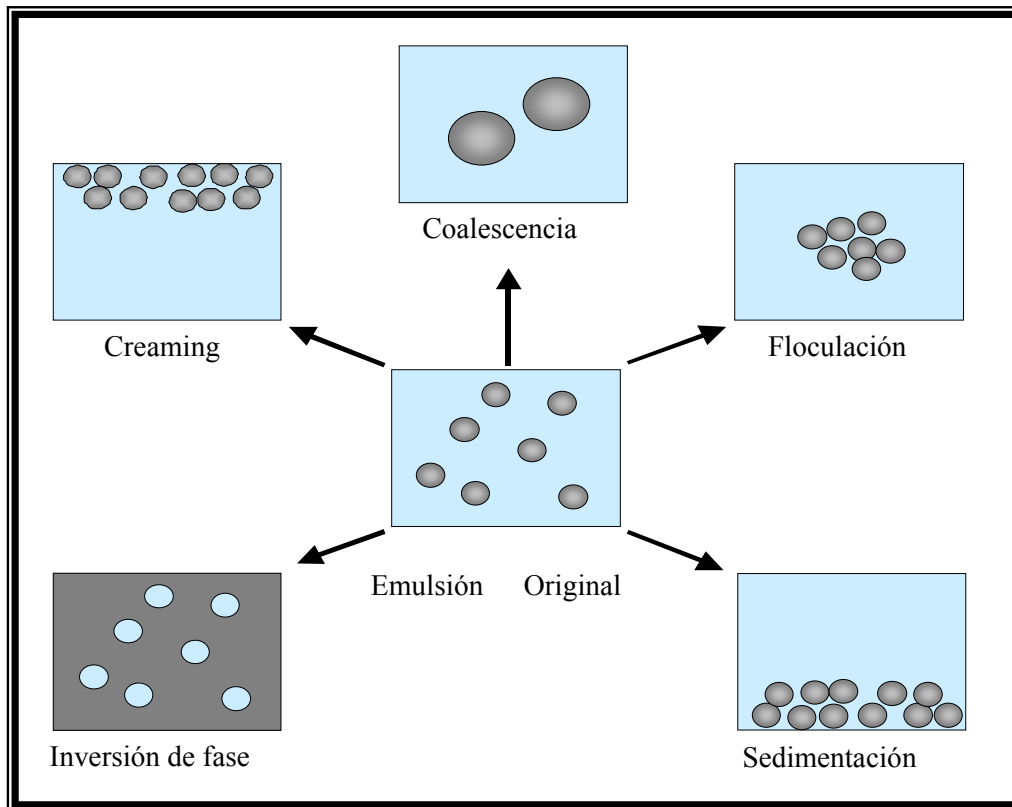


Figura 12. Tipos de inestabilidad en emulsiones
Fuente: Rivas, H y Gutiérrez, X (1999)

Factores que Afectan la Estabilidad de una Emulsión.

Agente emulsionante

La naturaleza del surfactante determina que tipo de emulsión se puede formar. Si el agente emulsionante tiene un balance hidrofílico-lipofílico bajo ($HLB < 9$), es decir lipofílico, promueve la formación de emulsiones de agua en aceite (W/O). Cuando el HLB es alto ($HLB > 9$), es decir hidrofílico se promueve la formación de emulsiones de aceite en agua (O/W).

La composición química y el HLB de los surfactantes ejercen una gran influencia en la razón de coalescencia de emulsiones que contienen mezclas de surfactantes. Las emulsiones O/W y W/O muestran regiones de estabilidad

máxima en valores característicos de HLB, estas regiones son las que proporcionan el HLB requerido para preparar una determinada emulsión.

Distribución y diámetro promedio de gotas

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 de tamaño de gota y más bajo sea el valor del diámetro promedio de gota, más estable es la emulsión.

Porcentaje de agua

Cuando una emulsión de agua en aceite tiene un alto contenido de agua, aumentan considerablemente las colisiones entre las gotas, lo cual tiende a inestabilizar la emulsión, produciéndose una inversión de fase.

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 inversión de la emulsión.

Mecanismos de Estabilización de las Emulsiones

Las gotas dispersas en la fase continua de una emulsión están siempre sometidas a un movimiento Browniano, lo que ocasiona que con gran frecuencia se produzcan choques entre ellas.

La estabilidad de las emulsiones depende, por lo tanto, de la magnitud de las interacciones entre las gotas durante tales choques. Básicamente, las interacciones entre las partículas dispersas son de dos tipos: unas de atracción y las otras de repulsión. Cuando la atracción predomina sobre la repulsión, las gotas se adhieren y la emulsión flocula y/o coalesce. Cuando la repulsión domina, las energías libres de activación frente a la floculación y a la coalescencia son altas y la emulsión permanece estable en su estado disperso.

Tal y como señala Hamaker, H (1937) Las fuerzas de Van der Waals “Están siempre presentes en cualquier sistema disperso y son atractivas, de allí que una emulsión es estable cuando existe una fuerte energía de repulsión que contrarreste la atracción de Van der Waals” (p.16).

Las fuerzas de repulsión en emulsiones son normalmente de origen eléctrico, debido a la repulsión electrostática entre la doble capa eléctrica que rodea cada una de las gotas dispersas, o de origen estérico, debidas a la repulsión entre las capas de surfactante, adsorbidas sobre la superficie de las gotas dispersas.

Estabilización por fuerzas de repulsión electrostáticas.

La repulsión electrostática entre las gotas se observa comúnmente cuando la emulsión es estabilizada con surfactantes de tipo iónico. En este caso, se forma una doble capa eléctrica alrededor de las gotas. De acuerdo a la teoría de la doble capa eléctrica, propuesta independientemente por Gouy y Chapman y modificada por Stern existe una distribución desigual de cargas en la región cercana a la interfase.

Según Chang, R (1992) “El modelo original considera que existe una capa cargada y uniformemente distribuida sobre la superficie de las gotas. Los iones que compensan dicha carga se consideran cargas puntuales inmersas en el medio

continuo” (p.43). Stern propuso un modelo en el cual la doble capa eléctrica está dividida en dos partes iguales separadas por un plano (el plano de Stern). El modelo considera que la región interior de la doble capa contiene la interfase con algunos iones de carga opuesta absorbidos sobre la superficie de las gotas, y la región difusa contiene los iones distribuidos en solución. Los iones con carga opuesta a la de la superficie se conocen como contraiones. Los contraiones están localizados en la capa de Stern, es decir, entre la superficie de las gotas y el plano de Stern. Estos iones se encuentran unidos a la superficie mediante fuerzas electrostáticas y/o de Van der Waals, lo suficientemente fuertes como para soportar la agitación térmica.

Los iones cuyos centros se localizan más allá del plano de Stern, forman parte de la zona difusa de la doble capa eléctrica. Los iones con carga del mismo signo a la de la superficie (co-iones), se ubican en esta zona, lo que garantiza la neutralidad eléctrica del sistema. El mecanismo de estabilización se produce por la repulsión electrostática que se crea entre las nubes de iones de igual carga, cuando las gotas se acercan.

Estabilización Estérica

Esta forma de estabilización se consigue cuando se utiliza un surfactante no-iónico y se logra cuando se produce una interacción de repulsión entre las moléculas de surfactante una vez que la distancia de las gotas es inferior a dos veces el espesor de la película de surfactante adsorbido en la superficie de las gotas.

En este caso, la estabilidad de la emulsión se puede evaluar en forma cuantitativa, determinando la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) que se produce cuando la capa de surfactante adsorbidas sobre la superficie de las gotas que se aproximan, interactúan entre si. Tal variación en la energía libre de Gibbs viene dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Donde ΔH y ΔS son las variaciones de la entalpía y la entropía, respectivamente, para el proceso de interacción entre las capas absorbidas y T es la temperatura absoluta. Si en la interacción el valor de ΔG resulta ser negativo, las gotas se atraen y se produce floculación o coalescencia. Si el valor resultante de ΔG en la interacción de las capas es positivo, entonces la repulsión predomina y las gotas permanecen dispersas. Se han propuesto muchas teorías para explicar la estabilización estérica de emulsiones; no obstante, todas ellas se pueden resumir en dos categorías:

a) Estabilización entrópica:

Cuando una gota se aproxima a una distancia que es igual al doble del espesor de la capa absorbida, esta se deforma y las cadenas de las moléculas que conforman la capa de surfactante sufren una compresión. Esta compresión según determina Bagchi, P y Vold, R (1970) "Trae una limitación en el movimiento de las moléculas de surfactante, reduciendo el número de configuraciones disponibles para los mismos" (p. 68); y con esto, una pérdida de la entropía configuracional en esta zona.

En esta teoría se supone que el cambio de entalpía para la adsorción del surfactante sobre la superficie de las gotas es prácticamente despreciable, por lo cual $\Delta G = -T\Delta S$. Durante la compresión de las capas absorbidas la entropía disminuye, lo que significa que ΔG toma valores positivos y produce un efecto neto de repulsión entre las gotas, lo que evita la floculación.

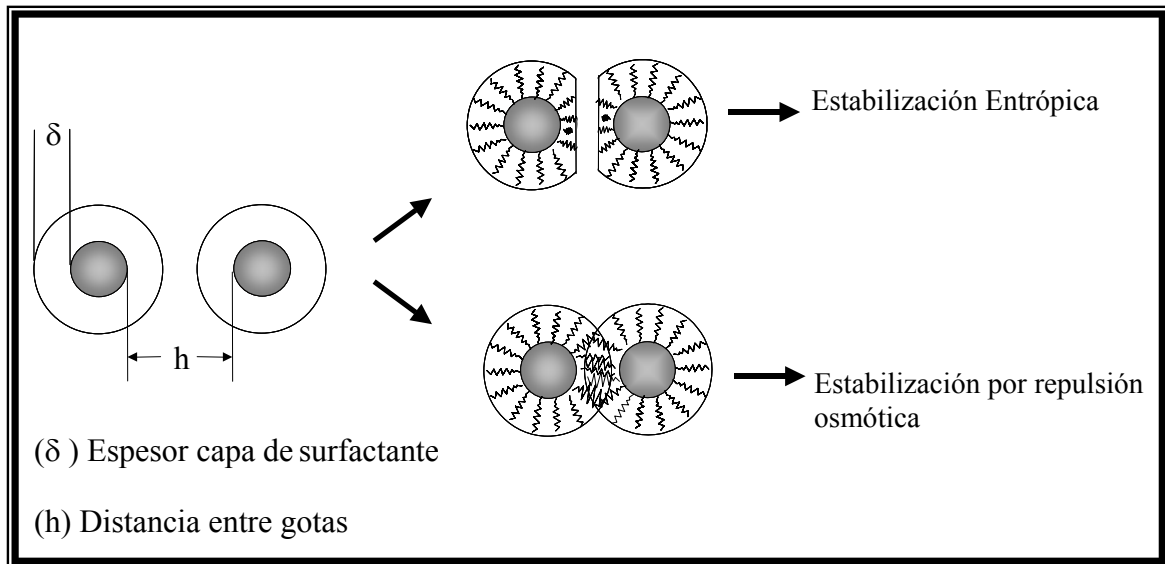


Figura 13. Diagrama del mecanismo de estabilización estérica de emulsiones
Fuente: Vincent (1974)

b) Estabilización por repulsión osmótica

Cuando las gotas se aproximan hasta una distancia menor al doble del espesor de su capa de surfactante, las moléculas absorbidas se solapan en su sección hidrofílica. Fischer, E (1958) considera que “El exceso de potencial químico que se produce en el solapamiento de las moléculas de surfactante puede ser la causa de una energía de repulsión entre gotas que se aproximan” (p.89).

Cuando las capas absorbidas se solapan, el potencial químico del solvente en la región de solapamiento, es menor que en el resto de la emulsión puesto que allí su actividad o concentración es menor. Como consecuencia y debido a un efecto osmótico, se produce una difusión de moléculas de solvente desde fuera de la zona de solapamiento hacia el interior de esta, con lo cual se reduce o anula el solapamiento y las gotas pueden separarse, evitándose la floculación. Este fenómeno solo ocurre cuando la fase continua sea un buen solvente para las cadenas del surfactante; o sea, tenga tendencia a solvatarlo.

Estabilidad Estática

Este tipo de estabilidad está referida a los cambios que sufren las emulsiones de aceite en agua, esencialmente en cuanto a la distribución, diámetro promedio de gota y viscosidad durante su almacenamiento bajo diferentes condiciones de formulación y temperatura.

Estabilidad Dinámica

Se dice que una emulsión presenta estabilidad dinámica cuando al ser sometida a fuerzas de cizallamiento durante un determinado lapso de tiempo las propiedades que la caracterizan permanecen inalteradas, es decir que no ocurre coalescencia o inversión de la emulsión.

La estabilidad dinámica de emulsiones, la cual se determina midiendo los cambios en la distribución y el diámetro promedio de las gotas durante los procesos de transporte y manejo, depende de varios factores, especialmente de la concentración de surfactante y de la temperatura.

Diámetro de Gota y Distribución

El diámetro de gota y la distribución son propiedades de gran importancia práctica, puesto que, junto con el contenido de fase interna, son los de mayor influencia en el comportamiento reológico, la estabilidad y resistencia a la sedimentación, la reactividad química y la eficiencia fisiológica de las mismas.

Como resultado del proceso de emulsificación, la fase interna se dispersa en gotas cuyo tamaño puede variar en varios órdenes de magnitud, conformando una distribución de tamaño de gota. Dicha distribución puede ser representada por varios parámetros estadísticos que representan, con un valor único, toda la distribución de tamaños de gotas. Diversos factores pueden afectar o tener cierta

influencia sobre el diámetro de gota resultante de una emulsión; entre los ellos se encuentran: tensión interfacial (γ), tipo y cantidad de surfactante, tiempo e intensidad de agitación, y viscosidad tanto de la fase continua como de la fase dispersa. El diámetro de gota en las emulsiones monomodales, se refiere a un diámetro promedio y a la dispersión de éste, dicha distribución puede presentar polidispersidad, que se relaciona con el ancho y forma de la distribución.

Una de las técnicas usadas para la determinación del diámetro promedio de gota y la distribución del tamaño de gota es la dispersión de luz. El instrumento más comúnmente empleado para este propósito es el MasterSizer/E el cual se basa en el principio de difracción de un haz láser que indica sobre una celda en cuyo interior se encuentran unas gotas de la emulsión dispersas en agua.

Entre las ventajas de los instrumentos que usan este método están:

El método de medida no es destructivo, no altera la emulsión y está basado en una ley física, y no requiere calibración

La emulsión no esta en contacto con alguna parte del instrumento, ya que el sistema a analizar se coloca en una celda.

El intervalo de diámetros analizados sé varia simplemente cambiando el lente.

El análisis de la muestra y los datos requieren de poco tiempo.

Influencia del Diámetro de Gota sobre la Estabilidad del Sistema

La relación de la estabilidad de la emulsión con el tamaño de gota y su distribución se fundamenta en el hecho de que el tiempo de coalescencia, en base

al cual se cuantifica la estabilidad, aumenta o disminuye con la variación de estos dos parámetros. La ley de Stokes describe el proceso de sedimentación de una gota en un líquido viscoso y relaciona sus variables mediante la siguiente expresión:

$$U = \frac{(2/9) \cdot g \cdot a^2 \cdot \Delta P}{\eta_o}$$

siendo U la velocidad de sedimentación, g la aceleración de la gravedad, a el radio de la gota, ΔP es la diferencia entre las densidades (d_1 y d_2) de la gota (d_1) y de la fase continua (d_2).

Al respecto de lo antes planteado, señala Duran, L (1988) que en la ecuación anterior se observa que “U aumenta con el tamaño de gota, lo que haría más estables a emulsiones con gotas de menor tamaño (considerando la sedimentación como etapa determinante) ya que la velocidad de acercamiento entre las mismas es menor” (p. 34).

También hay que considerar el movimiento Browniano, que afecta con mas intensidad a las gotas de menor tamaño debido a que su masa es menor que la de una grande; este movimiento de las gotas mas pequeñas provoca mayor cantidad de choques, por lo cual aumentan las probabilidades de que las gotas se junten. Hay que tener en cuenta que esto se hace relevante solo en el caso en que la cantidad de surfactante sea la cantidad justa o no sea suficiente para cubrir la mayor área interfacial que tienen las emulsiones de gotas pequeñas con respecto a las de las gotas grandes. Barnes, H (1994) determina que en estos casos “Los sistemas con un mayor diámetro de gota serían mas estables, siendo todo lo demás igual” (p.77).

La amplitud de la distribución del tamaño de gota tiene una fuerte influencia sobre la estabilidad de una emulsión debido a la diversidad de tamaños. Como las gotas más grandes tienen menor área interfacial por unidad de volumen que las pequeñas, hecho que las hace termodinámicamente más estables, tienden a crecer a expensas de las pequeñas.

En cuanto al procedimiento, establece Barnes, H (1994) que:

Este proceso se hace continuo y trae como consecuencia que la emulsión se rompa; por lo tanto mientras mas estrecha es la distribución del tamaño de gota, mas estable es una emulsión frente a otra con el mismo promedio de diámetro de gota pero con una mayor amplitud en su distribución (p.79).

Cabe destacar que usualmente las distribuciones se hacen mas estrechas en la medida que disminuye el diámetro de gota.

2.2.3. Reología

Conceptos Reológicos Básicos

La reología se define según determina Notta, H (2001) “Como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia” (p.13); es decir la respuesta de un material o un fluido ante la aplicación de una fuerza. La palabra proviene del griego ***rheo***, que significa derramarse. La Figura 14 muestra un fluido sometido a una deformación simple entre dos placas paralelas; la placa inferior es estacionaria, mientras que la placa superior se mueve a una velocidad (V) como consecuencia de una fuerza (F) aplicada a la misma.

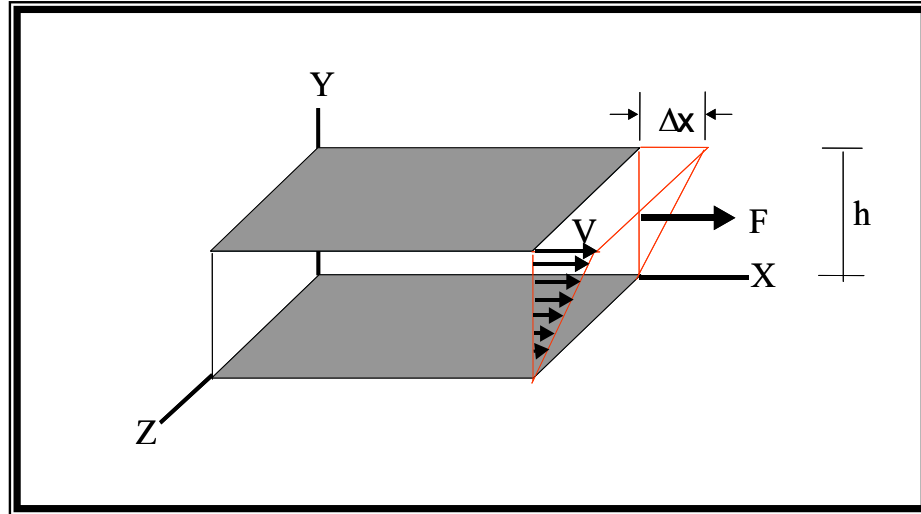


Figura 14. Deformación de un fluido en dos platos paralelos
Fuente: Notta, H (2001)

El movimiento de la placa establece un gradiente de velocidad en el fluido. Esta geometría puede ser usada para definir algunos parámetros reológicos tales como esfuerzo de corte, velocidad de corte y viscosidad.

Esfuerzo de corte o cizalla (τ)

Se define como la fuerza (F) por unidad de área (A) necesaria para alcanzar una determinada deformación.

Tasa de corte o cizalla (γ_c)

Se define como el cambio de velocidad (v) a través de la distancia h entre las dos placas. La velocidad de corte se incrementa a medida que la velocidad de la placa superior aumenta y la distancia entre las dos placas se hace más pequeña. El fluido entre las placas resiste el movimiento de la placa superior y esta resistencia al flujo es determinada por la viscosidad del fluido.

Viscosidad (η)

Se define como la relación entre el esfuerzo de corte aplicado y la velocidad o tasa de corte adoptada por el fluido.

Comportamiento Reológico

Existen dos tipos diferentes de comportamientos reológicos bien marcados: fluidos Newtonianos y fluidos No Newtonianos. En el primero la viscosidad es constante independientemente del esfuerzo de corte al cual se somete el fluido y en el segundo la viscosidad depende del esfuerzo de corte aplicado.

Un gráfico de esfuerzo de corte ó viscosidad en función de la velocidad de corte se conoce como reograma. El reograma para un fluido Newtoniano, en que se grafican el esfuerzo de corte (eje Y) con respecto a la tasa de corte (eje X), es una línea recta cuya pendiente es la viscosidad. La mayoría de los materiales de relevancia industrial son no Newtonianos. Hay varios tipos de comportamientos no Newtoniano:

Fluido Pseudoplástico

La viscosidad disminuye a medida que aumenta el esfuerzo de corte sobre el fluido.

Fluido Dilatante

La viscosidad aumenta a medida que aumenta el esfuerzo de corte al cual es sometido el fluido.

Fluido de Bingham ó Plástico

El producto presenta un valor umbral de esfuerzo de corte (τ_y), el cual es necesario sobrepasar para que el fluido se ponga en movimiento.

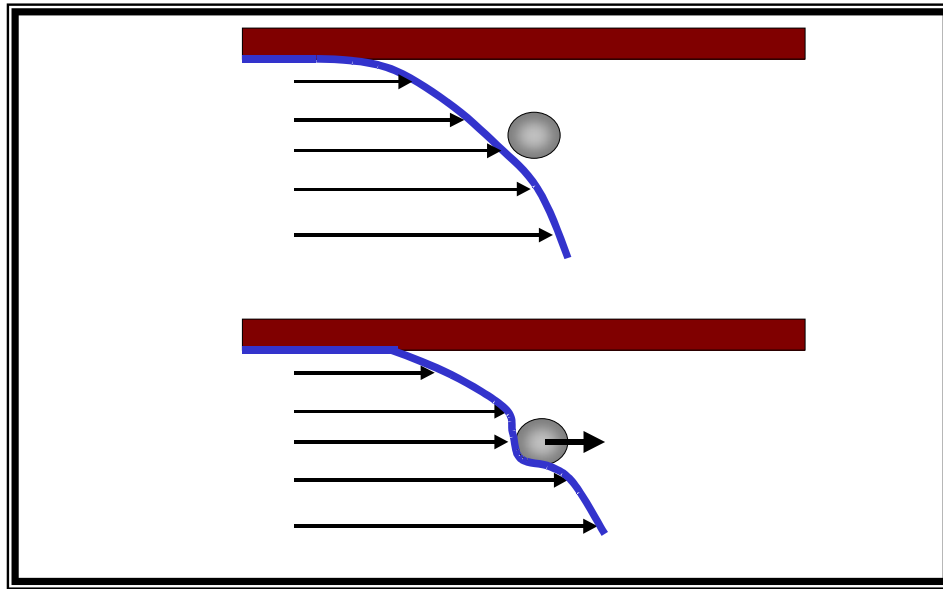


Figura 15. Flujo de una partícula sometida a un esfuerzo de corte
Fuente: Barnes, H (1994)

Reología de las Emulsiones

En gran medida la razón para un comportamiento no newtoniano se debe a la presencia de partículas (gotas) en la formulación. En la Figura 15 se muestra el flujo de una partícula sometida a un esfuerzo de corte, el campo de corte generado en el fluido establece un gradiente de velocidad a través de dicha partícula.

Sin embargo, considerando rígida la partícula, la misma puede moverse a través del fluido a una única velocidad. Por esta razón, el gradiente de velocidad generado en el fluido provoca la rotación de la partícula.

La energía usada para rotar la partícula disminuye la energía disponible para la fluencia del líquido, lo cual significa que la presencia de la partícula causa un incremento en la viscosidad del fluido y por lo tanto se necesita mayor fuerza para alcanzar la misma fluencia que se alcanzaría en el líquido sin partículas. La fuente de comportamiento pseudoplástico “shear thinning” de una suspensión se puede observar en la Figura 16. Cuando son sometidas a un esfuerzo de corte ó cizallamiento las partículas se orientan por sí mismas en capas, las cuales pueden fluir muy fácilmente causando una disminución de la viscosidad. Si las partículas interaccionan para formar grandes agregados se puede observar un comportamiento plástico. Esto significa que por debajo de una cierta fuerza de cizalla (τ_0) la suspensión se comporta como un sólido; a esta fuerza de cizalla se le denomina cedencia inicial al esfuerzo “Yield stress”.

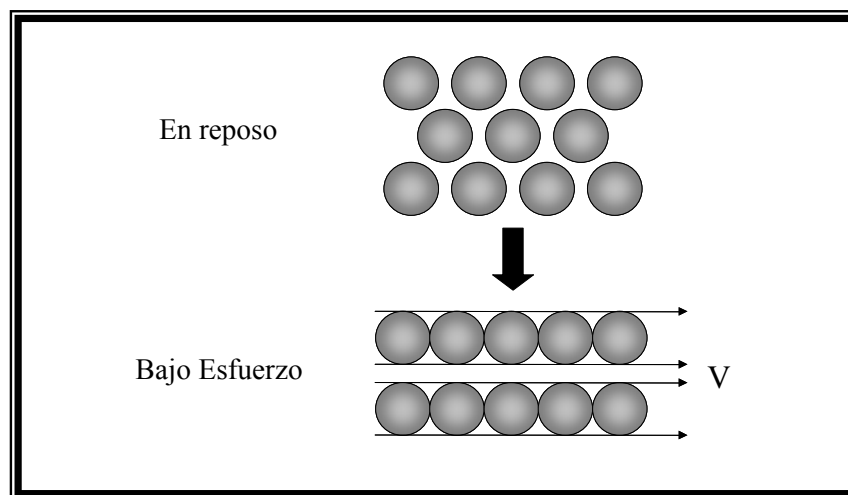


Figura 16. Reordenamiento de las partículas al ser sometidas a un esfuerzo
Fuente: Barnes, H (1994)

A medida que la fuerza de cizalla aumenta la estructura interna del fluido se rompe y el sistema comienza a fluir. Este comportamiento también se puede observar empleando el concepto de fracción de empaquetamiento máximo (ϕ_m) El cambio inducido por el flujo de un sistema tridimensional, isentrópico de distribución al azar de partículas en reposo, a un sistema de dos dimensiones con una distribución ordenada a mayor tasa de corte y que se describe por un sistema

de hileras y capas de partículas, aumentan el valor de ϕ_m . Teóricamente ϕ_m pasa de un valor de 0,62 en reposos a 0,7 en movimiento.

Parámetros que Determinan la Reología de una Emulsión.

Los parámetros básicos que determinan la reología de una emulsión son los siguientes:

Reología de la fase continua.

Naturaleza de la gota: tamaño, forma, distribución, deformabilidad, viscosidad interna y concentración total de fase interna.

Naturaleza de las interacciones gota-gota.

La viscosidad de un medio disperso está bien descrita por la ecuación propuesta por Krieger, I y Dogherty, T (1959):

$$\eta = \eta_{fc} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-(\eta_i \cdot \phi_m)}$$

Según Pons, R y otros (1995) en esta ecuación “ η es la viscosidad de la emulsión, η_{fc} es la viscosidad de la fase continua, ϕ es la fracción volumétrica de fase dispersa, ϕ_m es la fracción volumétrica de empaquetamiento máximo y η_i es la viscosidad intrínseca (que tiene un valor teórico de 2,5 para las esferas rígidas)” (p.21).

De la ecuación de Krieger-Dogherty se puede deducir lo siguiente:

La sensibilidad de la viscosidad con respecto a la fase continua es de forma multiplicativa, no sumatoria, por ende la viscosidad del medio es un parámetro determinante.

La sensibilidad de la viscosidad con respecto a la cantidad de fase continua se torna muy importante una vez sobrepasado a un ϕ de 0,3

Para altos valores de ϕ , la viscosidad se vuelve muy sensible al valor exacto de ϕ_m . Esto se debe a la naturaleza del exponente, que es usualmente un intervalo que oscila entre -2 y $-2,5$.

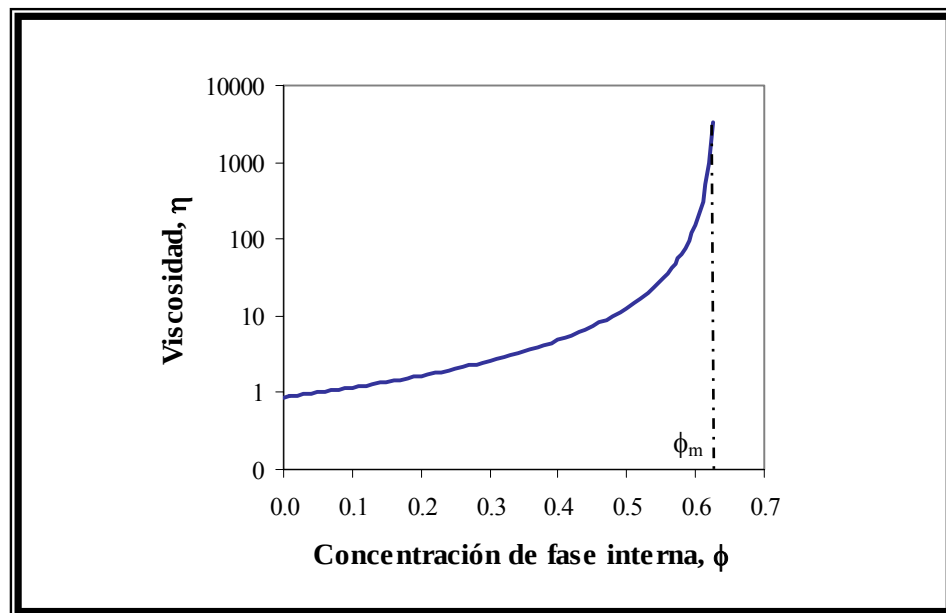


Figura 17. Gráfica de la ecuación de Krieger-Dogherty para sistemas monodispersos
Fuente: Pons, R y otros (1995)

Para fracciones mayores la interacción entre las partículas provoca desviaciones hacia viscosidades mayores. A medida que se agregan más partículas la suspensión se acerca al estado rígido donde disminuye el espacio

disponible para el movimiento de las partículas. Como se puede observar en la Figura 17, este fenómeno causa un incremento exponencial en la viscosidad a medida que la fracción de volumen se acerca a la fracción volumétrica de máximo empaquetamiento ϕ_m . La viscosidad relativa de una suspensión (η_r) se define como la relación entre la viscosidad de la suspensión (η_e) y la viscosidad del medio (η_{fc}) en el cual se encuentra la suspensión.

$$\eta_r = \frac{\eta_e}{\eta_{fc}}$$

Efecto de la distribución del Diámetro de Gota sobre el Comportamiento Reológico de Emulsiones de Crudo Extrapesado en agua.

Comportamiento Reológico de Emulsiones Monomodales.

Para un determinado diámetro promedio de gotas y distribución monomodal, la viscosidad del sistema aumenta lentamente con la concentración de la fase interna, hasta alcanzar una concentración crítica, por encima de la cual la viscosidad se incrementa en forma exponencial.

Cuando se trata de emulsiones diluidas, donde la concentración de la fase interna es menor al 50 % (p/p), hay una clara separación entre las gotas (Fig. 18a), ya que estas se encuentran sumergidas en la fase acuosa y rodeadas de una película de agua, la cual tiene un espesor lo suficientemente grande como para evitar la interacción entre las gotas. Lo anterior reduce la probabilidad de floculación, con lo cual la viscosidad del sistema se aproxima al valor de la fase continua, en este caso el agua.

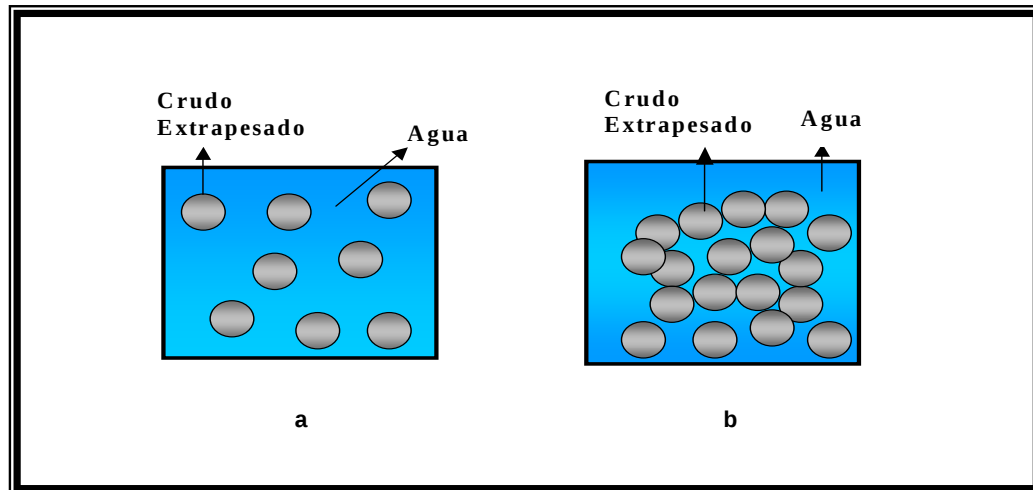


Fig. 18 Diagrama esquemático de una emulsión monomodal
Fuente: Rivas, H y Gutiérrez, X (1999)

Al aumentar la concentración de la fase dispersa se observa un incremento exponencial de la viscosidad. En estos casos, la geometría del sistema obliga a que las gotas se toquen unas con otras (Fig. 18b) llegando incluso a producirse sobre posición entre ellas. Al ponerse las gotas en contacto, desaparece la película de agua que las rodea y se ve favorecido el proceso de floculación y/o coalescencia, lo que conlleva a un aumento en la viscosidad del sistema.

Fracción de Empaquetamiento Máximo (ϕ_m).

Según establece Barnes, H (1994), El valor de ϕ_m "Representa esencialmente la forma en que las gotas llenan el espacio y es la fracción máxima de fase interna en la que las gotas se encuentran con un arreglo al azar" (p. 11); donde se utiliza todo el espacio que haya disponible

Existen ciertos factores que pueden afectar el empaquetamiento; el primero tiene que ver con la amplitud de la distribución del diámetro de gota, cualquier efecto que incremente la amplitud de la distribución provocará un incremento en el

valor de ϕ_m , debido a que las gotas mas pequeñas de la distribución se pueden acomodar en los espacios que existen entre las gotas mas grandes de una manera óptima y por lo tanto disminuye la viscosidad.

La deformabilidad de la gota también afecta, ya que como establece Barnes, H (1994) “Las gotas se pueden acomodar mejor en un arreglo hexagonal, produciendo de esta manera un incremento en el valor de ϕ_m “ (p.12). Hay que considerar que mientras menor es el tamaño de la gota, la misma resulta menos deformable y en consecuencia el valor de ϕ_m disminuye.

Viscosidad de Emulsiones

La viscosidad de una emulsión, definida como el ratio comprendido entre las fuerzas de corte y la tasa de corte o gradiente de velocidad, depende de varios factores:

- Viscosidad de la fase continua

- La fracción de volumen de la fase dispersa

- La viscosidad de la fase dispersa

- El tamaño de las partículas y la distribución de tamaño

- La tasa de corte

- La naturaleza y la concentración del agente emulsionante

- La temperatura

En la fase dispersa, a mayor contenido de gotas, mayores serán las interacciones entre ellas, por lo tanto habrá mayor viscosidad.

Para emulsiones de aceite muy viscosos en agua, se halló que la viscosidad de la fase interna no tiene prácticamente ninguna influencia. Sin embargo, debe mencionarse que a menor viscosidad de la fase interna, menor es

el diámetro de las gotas (para una agitación dada); por lo tanto puede producirse un efecto de aumento aparente de la viscosidad de la emulsión cuando disminuye la viscosidad de la fase interna, debido al menor tamaño de la gota de la emulsión.

La formulación de una emulsión puede traer como consecuencia variaciones en la viscosidad de la misma, ya que al aumentar la concentración del emulsionante, disminuye el tamaño de gota y produce un aumento en la viscosidad.

Efecto del Diámetro de Gota sobre la Viscosidad de una Emulsión

En cuanto al diámetro de gota se puede mencionar que tal y como señala Barnes, H (1994) “La disminución del diámetro de gota trae consigo un aumento del área interfacial” (p.14); por ende se necesita mayor cantidad de surfactante para cubrirlo.

En el caso de que no se logre cubrir la demanda de surfactante por el incremento de área, ocurre floculación de las partículas que aumenta la viscosidad del sistema por requerirse mayor energía para su alineamiento bajo una tasa de corte. Por último también se puede indicar el sutil efecto Browniano o de presión osmótica. Si se considera una emulsión monodispersa el grado de movimiento del orden al azar para la misma fracción de fase dispersa, sería mas resistente en términos de tasas de corte para tamaños de gota menores que para mayores.

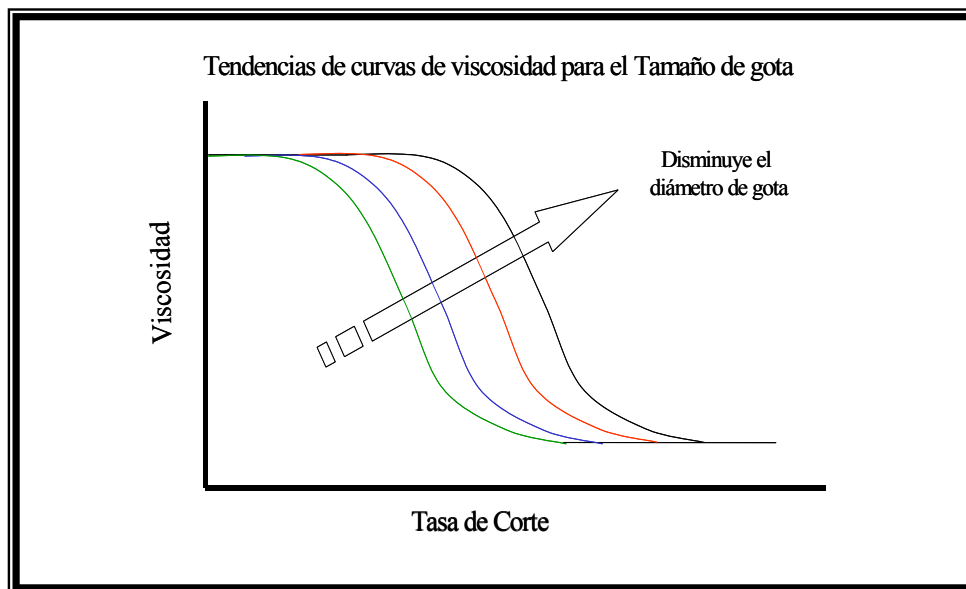


Figura 19. Comportamiento de la viscosidad para distintos diámetros de gota
Fuente: Barnes, H (1994)

Consideraciones Generales de la Activación de los Surfactantes Naturales.

Es importante señalar que en presencia de la MEA en el sistema ocasiona una reducción significativa y notoria de la tensión interfacial. Dicho fenómeno ocurre por la presencia y activación de los Surfactantes Naturales presentes en el Crudo Extrapesado.

Para explicar los resultados obtenidos en la formulación de las emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizadas con Surfactantes Naturales (SN) activados con alcanolamina (MEA) es necesario comprender el mecanismo de activación de éstos por un medio alcalino el cual comprende los siguientes equilibrios:

Hidrólisis de la alcanolamina:



donde:

RNH_2 = alcanolamina

RNH_3^+ = alcanolamina protonada

Difusión de los ácidos carboxílicos del crudo extrapesado a la fase acuosa:

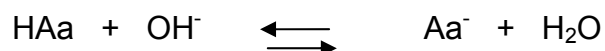


donde:

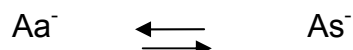
HAc = ácidos carboxílicos en el crudo extrapesado

HAa = ácidos carboxílicos en el agua

Ionización del ácido carboxílico en la fase acuosa, para producir el carboxilato (A) el cual es el compuesto que posee actividad interfacial:



Absorción de los iones carboxilatos en la interfase crudo/agua:



donde:

Aa^- = iones carboxilatos en el agua

As^- = iones carboxilatos en la interfase crudo/agua.

Interacción de los carboxilatos con las alcanolaminas protonadas, para estabilizar la interfase. Si la concentración de alcanolamina es tal que no se cumple con el producto de solubilidad (K_{ps}) del carboxilato de la alcanolamina este se forma y precipita de la interfase, ya que no posee actividad interfacial:



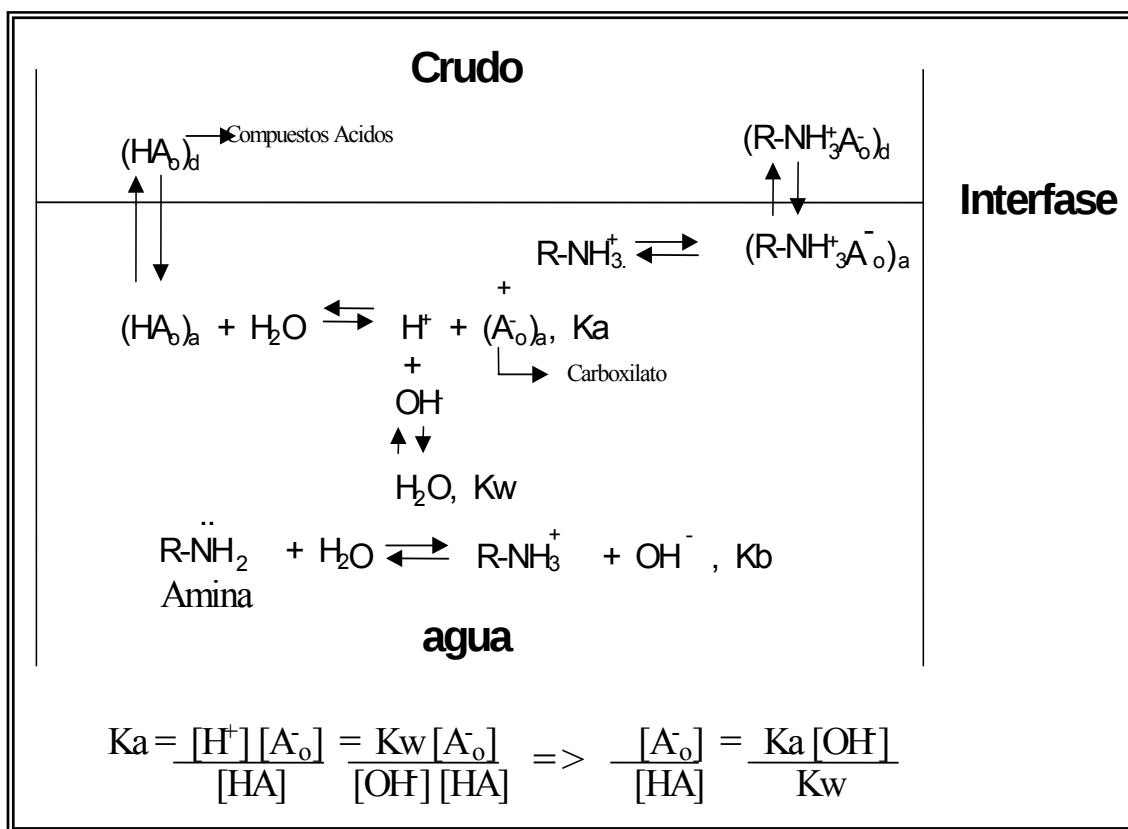


Figura 20. Diagrama esquemático del mecanismo de activación de los Surfactantes naturales utilizando aminas solubles en agua.

Fuente: Intevep, Foro (1999)

Ácido Adípico

Propiedades físicas

Este ácido es muy soluble en metanol y etanol, soluble en agua y acetona y parcialmente soluble en ciclohexano y benceno. Su solubilidad en agua incrementa rápidamente con la temperatura.

Propiedades químicas

El ácido adípico es estable a temperatura ambiente. La tendencia a perder el agua para formar cicloanhidridinas es mucho menos pronunciada con ácido adípico que con los ácidos glutárico y succínico. Este ácido reacciona rápidamente en uno o ambos de los grupos carboxílicos para producir ésteres, amidas, sales, etc.

Producción

Inicialmente los procesos para la producción de ácido adípico involucraban dos pasos (oxidación de ciclohexano), sin embargo, ahora esencialmente la producción se deriva de la oxidación de una mezcla de ciclohexanona-ciclohexanol o cetona-alcohol (CA).

Las diferencias entre los procesos surgen principalmente en el paso de manufactura de la mezcla CA. Históricamente, el de seis carbonos se obtiene por hidrogenación de benceno o fenol. El ciclohexano que se forma es oxidado por la mezcla CA. Recientemente, ha habido cambios casi exclusivamente por los costos más bajos de los procesos basados en ciclohexano. Sin embargo, la literatura patentada indica el desarrollo activo de procesos alternos en vista de la incertidumbre de los precios y suministro de petroquímicos.

Usos

Más del 87% de la producción mundial del ácido adípico se consume en la fabricación de fibras nylon 66 y resinas. Grandes cantidades de ácido son convertidas a ésteres para usarlos en plásticos, lubricantes y una variedad de resinas de poliuretano. El ácido adípico es añadido en gelatinas y mermeladas como acidificante y en otros alimentos como “buffer” o agente neutralizante. También se agrega para modificar las propiedades de poliésteres insaturados para

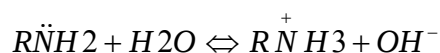
el uso de capas reforzadas de plástico. Otras aplicaciones misceláneas son en los insecticidas, adhesivos, para curtir y teñir. El ácido se ha usado recientemente como un “buffer” en el tratamiento de desulfuración de gases en centrales eléctricas.

Aminas

Propiedades Químicas y Físicas de las Aminas

Las aminas son sustancias medianamente polares; sus puntos de ebullición son mayores que los de los alcanos, pero generalmente inferiores al de los alcoholes. Las moléculas de aminas primarias y secundarias pueden formar fuertes enlaces de hidrogeno con el agua y entre sí. Todas las aminas de peso molecular bajo son muy solubles en agua.

Las aminas son bases relativamente débiles, son bases más fuertes que el agua, pero mucho más débiles que los iones hidróxido, iones alcóxidos. Cuando la amina se disuelve en agua, se establece el siguiente equilibrio:



Y Kb es la constante de basicidad esta dada por la expresión:

$$K_b = \frac{R\overset{+}{N}H_3 \quad OH^-}{R\ddot{N}H_2}$$

Mientras mayor sea el valor de K_b , mayor será la tendencia de la mina a aceptar un protón del agua y mayor será la concentración de $R\overset{+}{N}H_3$ y OH^- en la solución. Los valores altos de K_b están, por lo tanto, asociados con aquellas aminas que son bases más fuertes y los valores menores de K_b corresponden a las aminas que son bases débiles.

2.3. SISTEMA DE VARIABLES

2.3.1 Variable dependiente

Efecto de surfactantes

Definición Conceptual

Efecto: Lo que se sigue por virtud de una causa. Considerando la causa como el agente que produce, el efecto es lo producido.

Surfactante: Sustancia que tiene una actividad superficial o interfacial. Los ANFÍFILOS son surfactantes cuando sus afinidades polar y no - polar están mas o menos equilibradas.

Definición Operacional

Se evaluará el efecto que tiene el Surfactante utilizado para la formación de emulsiones de crudo extrapesado en agua estabilizada con surfactantes naturales.

2.3.2 Variable independiente

Propiedades

Definición Conceptual

Cualidad, peculiaridad, carácter, atributo. Por ejemplo: las propiedades medicinales de las plantas; las propiedades de un medicamento.

Definición Operacional

A cada emulsión formada se le analizarán los cambios que pudieran tener sus propiedades con el tiempo de almacenamiento y diversas condiciones de formulación.

2.4 HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

Si las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua estabilizadas por los Surfactantes Naturales activados con la Alcanolamina (MEA/I-300) producen valores altos de viscosidad que se incrementa con el envejecimiento de la emulsión, debido a que esta presente el fenómeno de floculación, entonces si se crea una barrera energética frente a la floculación por la formación de una mezcla sinérgica entre los Surfactantes Naturales y otros aditivos surfactantes, o electrolitos en la formulación de la emulsión, la viscosidad de la emulsión puede disminuir y mantenerse en el tiempo.

2.5 DEFINICIÓN DE TÉRMINOS BÁSICOS

ACEITE: Aceite vegetal o animal, compuesto de triglicéridos, es decir, triésteres de ácidos grasos. <OIL> En términos generales “Fase orgánica” con carácter no-polar, en oposición al “agua”.

ÁCIDO: Sustancia que origina iones de hidrógeno al disolverse en agua.

ÁCIDO CARBOXÍLICO: Tipo de compuesto orgánico de formula general (RCOOH). Muchos ácidos carboxílicos aparecen naturalmente en las plantas (en forma de ésteres) en las grasas y aceites, de donde proviene el nombre de ácidos grasos.

ÁCIDOS GRASOS: Ácidos carboxílicos con número par de átomos de carbono, que se encuentran en los TRIGLICÉRIDOS de los aceites y grasas naturales. Generalmente entre 10 y 20 átomos de carbono, con cadena lineal saturada o insaturada, y con el grupo carboxílico en la extremidad. Las sales se llaman jabones <Fatty acids>

ADSORCIÓN: Fenómeno de acumulación bidimensional de una sustancia en una superficie o interfase. Se diferencia de ABSORCIÓN, la cual corresponde a la transferencia de masa hacia el seno de una fase (tridimensional). Se dice de la concentración superficial de surfactante o sustancia adsorbida (Unidad típica: mol/unidad de área).

AGUA: Líquido incoloro, sin olor ni sabor propio, que esta formado por dos volúmenes de Hidrogeno y un volumen de Oxigeno (H₂O).

ÁLCALI: Cualquier sustancia que en disolución acuosa es amarga, mas o menos irritante o cáustica a la piel y las membranas mucosas y que tenga un pH superior a 7,0.

AMINA: Compuesto que contiene un átomo de nitrógeno unido a átomos de hidrógeno o grupos de hidrocarburos.

ANFÍFILO: Textualmente "que es amigo de ambos lados". Se dice de una sustancia o de una molécula que posee una doble afinidad polar / no polar.

ANIÓNICO: Que se disocia en agua para formar un ión surfactante (SURFACTANTE) cargado negativamente. Por ejemplo: jabones, sulfatos o sulfonatos.

ÁTOMO: Menor cantidad de un elemento químico que tiene existencia propia, constituido por un núcleo de protones, neutrones y una corteza de electrones.

BEAKER: Vaso o recipiente recto de laboratorio, usado para formular y formar mezclas de líquidos.

CATIÓNICO: Que se disocia en agua para formar un ión surfactante (SURFACTANTE) cargado positivamente. Por ejemplo: cloruro de piridinio.

CMC: Concentración Micelar Crítica. Concentración mínima para que el surfactante forme agregados llamados "micelas", los cuales son responsables de las propiedades de solubilización y detergencia.

DESTILACIÓN: Proceso mediante el cual se hierve un líquido y se condensa su vapor. Esta es empleada para purificar líquidos o para separar los componentes de una mezcla líquida.

DISPERSIÓN: Sistema polifásico, en general sólido-líquido de fase líquida continua. Se usa también para emulsiones no-estables.

EMULSIÓN: Sistema difásico relativamente estable compuesto de dos líquidos inmiscibles: uno en forma de gotas (fase interna o discontinua), dispersados en el

otro (fase externa o continua). Se usan los símbolos con iniciales inglesas O / W Y W / O.

EMULSIONAR: Acción de fabricar una EMULSIÓN <Emulsify>.

EMULSOR: Aparato con el cual se fabrica una EMULSIÓN.

EMULSIONANTE: surfactante cuya función es facilitar la formación de una EMULSIÓN (bajando la tensión) y estabilizarla <Emulsifier>.

ESTABILIDAD: Condición de un cuerpo o de un sistema que recupera la situación inicial al ser sometido a una pequeña perturbación, presentando características de cosas que no cambian, invariable.

ESTUFA: Equipo que es utilizado para medir la estabilidad de los sistemas, empleándole diferentes medidas de temperaturas, para su calentamiento.

HIDRÓFILO (-FÍLICO): Textualmente "amigo del agua". Se dice de una sustancia o un grupo funcional que posee una afinidad predominante para el agua.

HIDRÓFOBICO (-FÍLICO): Textualmente "enemigo" del agua. En el contexto de los surfactantes es idéntico a LIPÓFILO. Se dice también de sustancias que repelen el agua.

INTERFASE: límite entre dos fases condensadas. Se usa a veces indiferentemente por SUPERFICIE.

LIPÓFILO (-FÍLICO): Textualmente "amigo del sebo". Se dice de una sustancia o de un grupo funcional que posee una afinidad predominante para el "sebo" y por extensión para las sustancias no-polares denominada en forma general ACEITES.

MICELA: Compuesto de agregación de varias moléculas de SURFACTANTES (100 - 500). Según la orientación se habla de "micela" o de "micela inversa". Las micelas son responsables de las propiedades de solubilización y de la detergencia. Aparecen a partir de la CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC).

MONOETANOLAMINA (MEA): Líquido viscoso, incoloro, higroscópico; olor amoniacal; fuerte base, miscible con agua, metanol, acetona. P eb. 170,5 °C. Obtención: por reacción del óxido de etileno y amoníaco dando mono-, di- y trietanolaminas.

ORIMULSIÓN[®]: es el nombre comercial dado a un novedoso combustible, producido en Venezuela y utilizado para la generación de electricidad. Su nombre es una combinación del Orinoco y emulsión. El producto es una emulsión de 70% de crudo extrapesado en 30% de agua. El crudo extrapesado que se extrae de los pozos de la Faja se transforma en gotas microscópicas que quedan en suspensión en el agua.

REÓMETRO: Equipo que se usa para determinar medidas de viscosidad dinámica; ya que su función es la de controlar las fuerzas reológicas presentes en una emulsión, donde, a través de éstas se pueden obtener medidas de viscosidad.

SAL: Compuesto producido al sustituir uno o todos los hidrógenos de un ácido por un metal.

SUPERFICIE: Límite entre una fase condensada (sólido, líquido) y un gas. Se usa a veces como término genérico para INTERFASE.

SURFACTANTE: Sustancia que tiene una actividad superficial o interfacial. Los ANFÍFILOS son surfactantes cuando sus afinidades polar y no - polar están mas o menos equilibradas.

SUSPENSIÓN: DISPERSIÓN relativamente estable de un sólido en un líquido. La estabilidad se refiere a la sedimentación y a la floculación.

TENSIÓN SUPERFICIAL: En cualquier líquido, la fuerza atractiva ejercida por las moléculas debajo de la superficie sobre aquellas en la interfase superficie/aire, resultante de la gran concentración molecular de un líquido comparada con la baja concentración molecular de un gas.

TEMPERATURA: Grado de calor de un cuerpo o de la atmósfera.

TENSOACTIVO: Sustancia capaz, al adsorberse en la superficie o interfase, de afectar (reducir) la TENSIÓN SUPERFICIAL.

VISCOSIDAD: Propiedad de los líquidos y gases reales que caracteriza su resistencia a fluir.

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

En esta etapa de la investigación, se planteó los siguientes enfoques a aplicar, con la finalidad de establecer de qué modo se desplegó metodológicamente el estudio.

Según la naturaleza de la investigación se utilizó un enfoque cuantitativo, donde se puede mostrar una concepción cuántica, que como señala Guerrero, J (2001) "Permite establecer aplicaciones de técnicas de análisis de datos, porcentualizaciones y generalizaciones de resultados que impulsen a conseguir una determinación precisa de los objetivos planteados" (p.396); tomando para estos como punto de partida, la utilización de surfactantes iónicos y noiónicos para la preparación de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizadas con Surfactantes Naturales, dispuestas en el estudio.

El planteamiento expuesto anteriormente, es posible, gracias a la aplicación de pericias muy precisas como pruebas comparativas de la Viscosidad y Diámetro promedio de gota en cada uno de los sistemas emulsionados obtenidos. Es entonces como mediante la determinación tanto de las medidas de la Viscosidad dinámica presentes, como también del tamaño de partícula en cada una de las formulaciones de emulsión de Crudo Extrapesado en agua, logradas, se estableció la aplicación del paradigma cuantitativo, en cuanto al cotejo indispensable que obliga el estudio investigativo llevado.

Del mismo modo, luego de todo el análisis porcentual y numérico que arrojó datos exactos con relación a este aspecto de la investigación, se consideró necesario una interpretación cualitativa, dirigida a recoger los resultados anteriormente señalados, y aplicarles, tal y como determina Guerrero, J (2001) "Técnicas y métodos comparativos, descriptivos y de análisis con la finalidad de lograr de manera más factible los objetivos planteados"(p.412), especialmente el que precisa el efecto de la utilización de surfactantes iónicos y no iónicos en la formación de sistemas emulsionados de estas características, a fin de lograr la formulación óptima capaz de proporcionar las condiciones mas favorables, partiendo de los principios teóricos y los antecedentes investigativos que preceden el estudio planteado.

Es así como se logró una conjugación desde el punto de vista explicativo en el área técnico-científico, en cuanto a la formación y formulación de estos sistemas así como del efecto que ejercen sobre el diámetro de gota y la viscosidad de ellas los diferentes surfactantes, dejando en claro tanto de qué forma, como el porqué y cuáles son las condiciones que alteran y modifican los caracteres de esta, siendo estas interrogantes las que permitirán desarrollar el proceso y llevarlo a obtener datos finales exitosos.

Ahora bien, con relación al tipo de investigación para llevar a cabo el estudio del efecto de Surfactantes iónicos y no-iónicos sobre la propiedades de emulsiones de Crudo Extrapesado en agua estabilizada con Surfactantes Naturales, basándose en el problema planteado y en cada uno de los aspectos que encierran el desarrollo del mismo, se determinó en primer termino el de tipo experimental, por cuanto como establece Carrizo, L (1999) "Son aquellos estudios que se desenvuelven dentro del área de procesos técnico-científicos de laboratorio, conjugados mediante mecanismos fisicoquímicos o biológicos que son los que proporcionarán los resultados pretendidos en cada uno de los objetivos planteados" (p.164). Del mismo modo, se puede señalar que diversos parámetros del tipo de investigación evaluativa, se podrán presentar en el transcurso del

proceso, bien como señala Carrizo, L (1999), los estudios evaluativos "Son aquellos donde se valoran los resultados hallados en los procedimientos de formulación, de acuerdo a los paradigmas metodológicos establecidos" (p.170). Esto se determina con el fin de lograr y alcanzar la materialización de los objetivos que sustentan el estudio desarrollado.

Como referencia para facilitar la interpretación de los resultados del trabajo propuesto, se consideró formar las emulsiones monomodales manteniendo constantes las RPM impartidas al momento del mezclado para obtención de las mismas (200 RPM por un lapso de tiempo de 2 minutos para el premezclado y 1220 RPM por 2 minutos para el mezclado). La Relación Crudo Agua (RCA) final de cada emulsión será 70/30. Las emulsiones se prepararán siguiendo la metodología de alta fase interna (HIPR) que consiste fundamentalmente, en preparar la emulsión con un bajo contenido de agua y en una segunda etapa proceder a su dilución hasta completar la RCA requerida.

Es de esta manera, como se puede condensar que el proceso de investigación, se trazó bajo una orientación experimental, al que ulteriormente se le aplicaron conocimientos, técnicas y métodos de representación evaluativa, que permitieron ahondar tanto en la viabilidad del estudio como los resultados obtenidos de ella, mediante técnicas e instrumentos de carácter cuantitativo.

3.2 TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS.

3.2.1 Técnicas de Recolección de datos.

Para llevar a cabo el desarrollo de la investigación planteada, y alcanzar los objetivos planteados, en base al diseño de la investigación, se estableció la

aplicación de técnicas experimentales a fin de recoger los datos necesarios, para posteriormente concebir conclusiones y resultados.

Estas técnicas, consisten en pericias de laboratorio, por razón del uso de una serie de instrumentos especiales para alcanzar la medición exacta de las variables formuladas.

Analizador del tamaño de partículas

El equipo empleado para medir el tamaño y distribución de partículas es el MASTERSIZER/E fabricado y distribuido por la compañía MALVERN. La determinación del diámetro promedio de partículas de sistemas limpios se basa en la norma internacional ISO 13320-1:1999, Particle Size Analysis-Laser diffraction methods.

El analizador de partículas Mastersizer/E opera bajo la técnica de dispersión de luz láser en pequeño ángulo (LALLS), más comúnmente conocida como Difracción Láser, se basa en el principio de la relación que existe entre el ángulo de difracción con el diámetro de las partículas que se interponen en la trayectoria óptica de un rayo láser, coherente y monocromático. Cuando la luz atraviesa una emulsión con dos líquidos de índice de refracción diferente, una parte de la luz es adsorbida, y otra parte desviada (dispersada). El ángulo de dispersión de la luz con respecto a la dirección de incidencia tiene una relación inversa con el tamaño de las gotas.

La distribución de diámetro de gotas que más se ajusta a patrón de difracción es calculada mediante un computador, el cual realiza un ajuste del patrón angular de luz dispersada medido, con el generado por modelos teóricos formulados para dispersos esféricos de distintos tamaños. El diámetro promedio a emplear esta referido al volumen $D_{(4,3)}$



Imagen 1. Analizador de Tamaño de Partícula (Mastersizer/E)

Fuente: Autor

Viscosímetro

La caracterización reológica y estabilidad estática de los sistemas planteados se realizó a través de un viscosímetro de cilindros concéntricos HAAKE RC-20: Rheocontroller, RV-20: Rotovisco. Está constituido por un motor, un tacómetro-generador y un engranaje de reducción, el cual está atornillado al mando de medición y conectado a la consola de control. El sistema sensor está formado por dos cilindros coaxiales, uno interno y otro externo. El cilindro interior, llamado rotor, gira con un número de revoluciones constantes o variables según el programa. El cilindro externo, también llamado copa de medición permanece en reposo. Tanto el rotor como la copa de medición deben de estar a la temperatura de $30 \pm 0,1$ °C, para ello se encuentran sumergidos en un baño térmico de un líquido recirculante, generalmente agua. También está compuesto por un

reontrolador que controla todo el procedimiento y que a su vez es dirigido por un computador que posee un programa (software) mediante el cual se realizan los cálculos. El sensor empleado para medir la viscosidad de emulsiones con alta contenido de fase interna es el MV-1.



Imagen 2. Viscosímetro HAKKE
Fuente: Autor

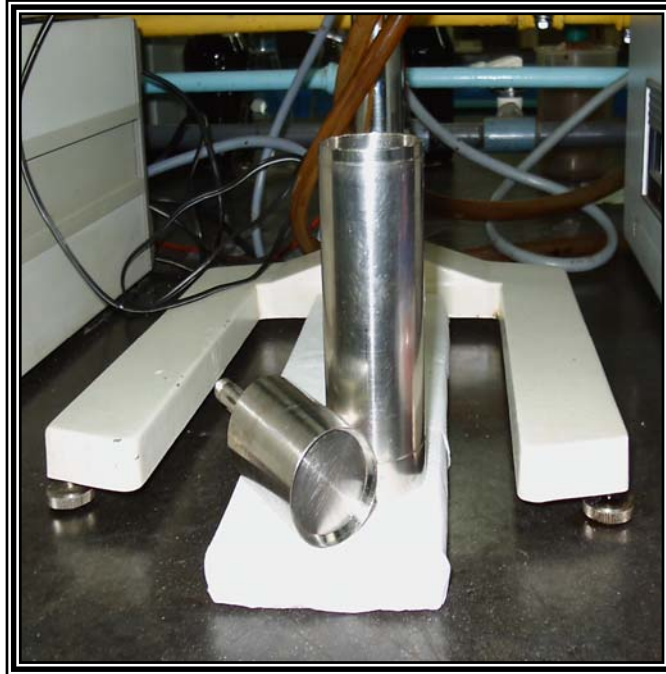


Imagen 3. Camisa y Rotor del Viscosímetro HAKKE
Fuente: Autor

Tensiómetro

Para la determinación de la tensión interfacial se utilizó el método de la gota giratoria o rotatoria, o mejor conocida por su terminología en inglés Spinning drop, este método se basa en el balance entre las fuerzas de deformación que actúan sobre una gota de líquido sometida a rotación e inmersa en un fluido de mayor densidad, y las fuerzas interfaciales entre la gota y el medio que se opone a la deformación.

Al hacer rotar en el plano de su eje horizontal un recipiente cilíndrico que contenga una gota de fluido inmersa en un líquido mas denso, la gota sufrirá una elongación causada por la acción de las fuerzas centrífugas generadas por la rotación (Ver figura 21).

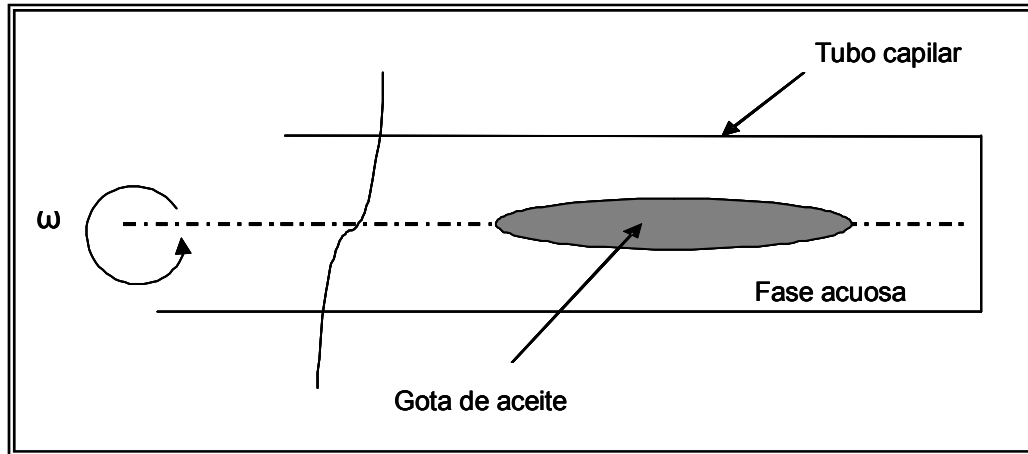


Fig 21. Gota de aceite sumergida en un capilar que está lleno con la fase continua (mezcla agua/ surfactante)
Fuente: Gutiérrez, X (1993)

La gota continúa elongándose hasta lograr un equilibrio entre dichas fuerzas y las debidas a la tensión interfacial. A medida que la velocidad de rotación aumenta, la gota se elonga cada vez más hasta asumir una forma ovalada, como se muestra en la Fig. 22.

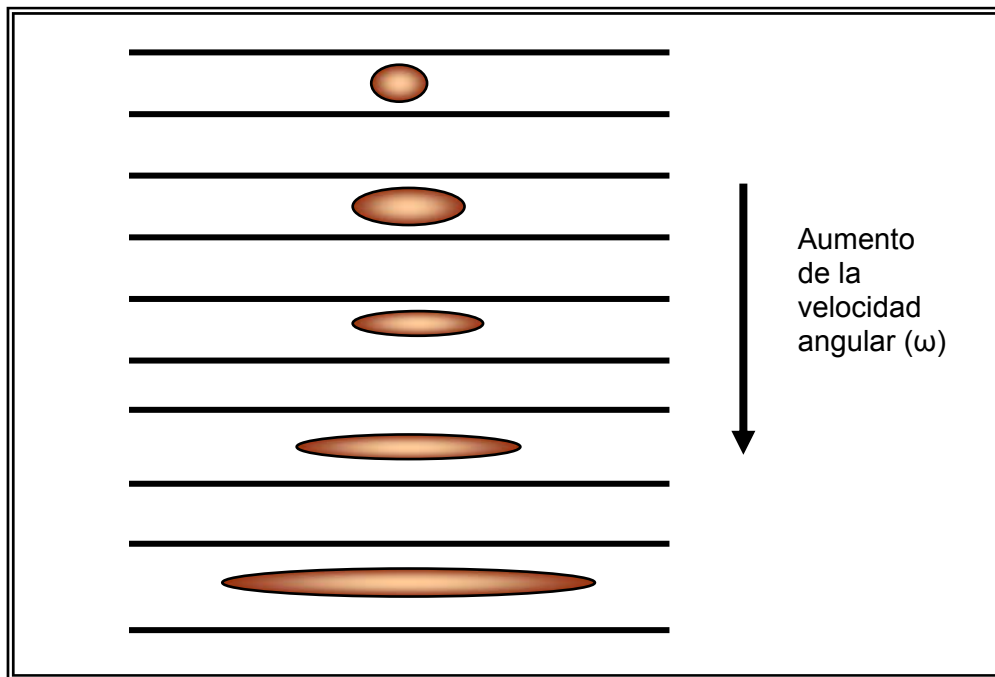


Fig. 22. Deformación de una gota sumergida en un líquido más denso sometida a rotación. Influencia de la velocidad de rotación.
Fuente: Gutiérrez, X (1993)

Para determinar las tensiones interfaciales con este método se requiere la medición de la velocidad de rotación del recipiente, los diámetros de una gota de tamaño adecuado en condiciones de equilibrio girostático y las densidades de los fluidos.

La teoría para el cálculo de tensiones interfaciales por el método de la gota giratoria ha sido desarrollada por Princen, Torza, Cayias, Manson y Seriven. Ellos han presentado una derivación simplificada de la fórmula para el cálculo de la tensión interfacial. La tensión interfacial de esta fórmula es la siguiente:

$$\gamma = \frac{\Omega^2 \cdot R^3 \cdot \Delta\rho}{4}$$

donde:

Ω = velocidad angular.

R= radio de la gota.

$\Delta\rho$ = diferencia de densidad de los dos líquidos.

γ = Tensión interfacial.

Esta ecuación se cumple siempre que L sea mayor a 8R, donde L es la longitud de la gota. Esta ecuación es la fórmula básica del método, el cual solo requiere la medida de una sola dimensión de la gota, su diámetro, lo cual se logra usando un microscopio e iluminación adecuada.

En esta ecuación, el diámetro de la gota está referido a su diámetro verdadero, mientras que en el tensiómetro, debido a la diferencia de índice de refracción entre la fase continua, el vidrio y el aire, lo que se obtiene es diámetro aparente (D_{ap}). Por lo tanto, para el cálculo de la tensión interfacial es necesario

introducir una corrección en esta ecuación, la cual toma en cuenta el índice de refracción (n) del líquido más denso. La fórmula corregida es la siguiente:

$$\gamma = \frac{\Omega^2 \cdot Dap^3 \cdot \Delta\rho}{3^2 \cdot n^3}$$

Sustituyendo Ω y el valor de n (índice de refracción) y utilizando herramientas matemáticas, queda:

$$\gamma = \frac{0,524 \cdot Dap^3 \cdot \Delta\rho}{P^2}$$

donde P es el período.

Esta fórmula es suficiente para el cálculo de γ con un grado de precisión muy aceptable.

Reómetro de Coalescencia

El reómetro de coalescencia se desarrolló en Intevep en respuesta a la necesidad de crear un método para determinar la calidad de las emulsiones basada en la estabilidad dinámica. Este dispositivo consta de una celda, provista de un arreglo rotor-estator de excentricidad y velocidad variable. La muestra de emulsión es llevada a la celda desde una bombona presurizada, con lo cual se

puede controlar el campo de flujo y el tiempo nominal de residencia. Al variar la excentricidad y la velocidad rotacional, también varían los patrones de flujo. Con ello se pueden representar los parámetros responsables de generar inestabilidad dinámica en una emulsión, tales como la tasa de corte, los gradientes en distribución de presión, expansiones y contracciones abruptas y el flujo rotacional.

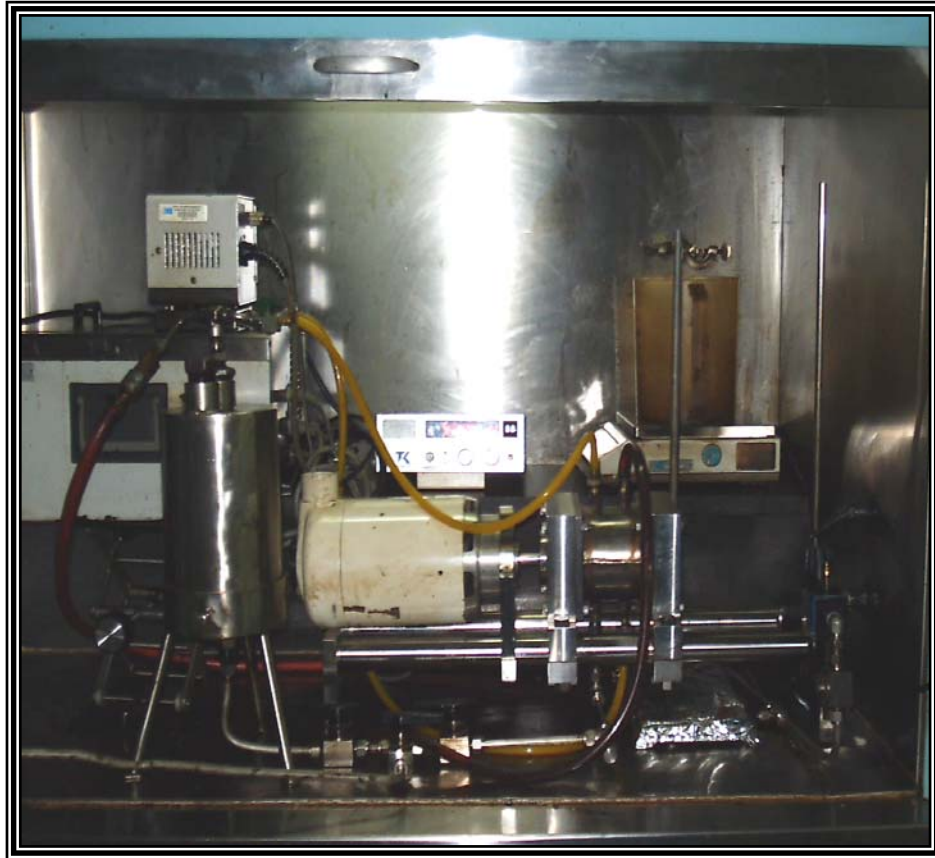


Imagen 4. Reómetro de Coalescencia
Fuente: Autor

3.2.2 Instrumentos de Recolección de Datos.

Luego de la aplicación de cada una de las técnicas que permitieron obtener los datos ineludibles para el desarrollo del proceso investigativo, es necesario plasmar los mismos en plataformas que suministren la sustentabilidad necesaria

de la información, para lograr el posterior examen cuantitativo que se plantea en el diseño del estudio.

Es entonces como en primer lugar, se diseñó un instrumento denominado Cuadro de Tabulación, que tal y como señala Ordóñez, A (2001) "El Cuadro de Tabulación, sirve para recopilar datos en el área experimental, permitiendo tanto el análisis cuantitativo como cualitativo, cuando se crea conveniente" (p.130).

De inicio, se diseñó un cuadro destinado a la determinación de la estabilidad estática, en el cual se señala el día de la realización del experimento, el valor obtenido del diámetro de gota y la viscosidad de la formulación preparada. (Ver Anexo B-1)

Del mismo modo, se estableció un cuadro de tabulación, para plantear los resultados de la determinación de la estabilidad dinámica, el cual consta de 6 celdas entre las cuales, se señala, la cantidad de muestra tomada, el tiempo y la presión a la cual fue pasada la emulsión por el equipo destinado a medir dicho parámetro. (Ver Anexo B-2)

Así también se creó un cuadro de registro para la Tensión Interfacial en el cual se especifica el tiempo de deformación de la gota o las concentraciones de los surfactantes empleados para la formación de las emulsiones. (Ver Anexo B-3)

3.3 VALIDEZ Y CONFIABILIDAD DEL INSTRUMENTO.

En relación a cada uno de los cuadros de tabulación diseñados para plasmar la información obtenida durante el desarrollo de la investigación, contentivo de los datos e información que se recolectaron de cada variable de los sistemas estudiados, y en cuanto a la validación de este instrumento de recolección de datos, se realizó una evaluación precisa de el, por parte de cuatro

expertos en diversas materias que interesan al estudio. Dos en el área industrial, uno en el área académica y uno en el plano metodológico.

Al respecto, todos los evaluadores del Instrumento, coincidieron en cuanto a los necesarios contextos teóricos de forma, inmersos en el mismo, por lo que proporcionan la validez indispensable para sustentar los resultados del estudio.

Así mismo, es necesario mencionar, que los expertos señalan que el instrumento fue capaz de medir las variables objeto del estudio y en general no recomendaron modificación alguna, ni corrección de ningún tipo, al mismo.

3.4 PROCEDIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.

Con la finalidad de plantear un proceso investigativo sólido, confiable y viable, se estableció un procedimiento exacto y programado de cada uno de los aspectos a desarrollar en cada etapa del estudio.

En primer lugar se planteó la Revisión Bibliográfica; tal y como señala Guerrero, J (2001) "Toda investigación de campo, experimental o descriptiva, debe tener un sustento documental" (p.764). Es por ello que la revisión y consulta documental, abarcó lo referente a la consulta de informes, manuales técnicos en la materia, textos bibliográficos y demás fuentes de información relacionadas con la temática estudiada.

3.4.1. Insumos y Reactivos Utilizados para la Formación de Emulsiones

Crudo Extrapesado Cerro Negro (CN)

Para la preparación de emulsiones crudo/agua se utilizó crudo extrapesado Cerro Negro proveniente de la planta MPE-1 (ubicada en Morichal), con un contenido de sal de aproximadamente 15 PTB. Las muestras de crudo Cerro Negro se tomaron del mismo lote homogeneizado y su gravedad °API A 60°C es de 8.1.

Componente/propiedad	Unidad de Medida	Cantidad
Contenido de agua	% p/p	0,200
Carbono	% p/p	85,530
Hidrógeno	% p/p	11,480
Cenizas	% p/p	0,102
Azufre	% p/p	3,760
Nitrógeno total	Ppm	8376,000
Magnesio	Ppm	21,920
Vanadio	Ppm	599,000
Hierro	Ppm	8,710
Níquel	Ppm	124,130
Sodio	Ppm	9,130
Calcio	Ppm	88,190
Carbón Conradson	Ppm	15,180
Punto de fluidez	°F	75,000
Punto de inflamación	°F	246,000
Poder calorífico bruto	BTU/lb	19005,000
Poder calorífico neto	BTU/lb	17958,000

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y características composicionales del Crudo Extrapesado Cerro Negro (CN)

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Monoetanolamina (MEA/I-300)

Base débil, soluble en agua, empleada en la formulación de emulsiones. Este compuesto es suministrado por Aldrich Chemical Company Inc., con pureza del 98% (grado analítico). Conocido como Intan 300. (Ver características en tabla 2).

	<i>Rango</i>	<i>Método de análisis</i>
Densidad (20°C, g7cc)	1.020+/- 0.005	ASTM D4052-91
Total de alcalinidad (pureza)(wt%)	>98%	Alcalinidad total
Especies nitrogenadas de la MEA por GC con el detector selectivo N (wt%)	0.5% max	GC con el detector selectivo N
Metales: hierro y sodio (ppm)	0.5% max	Fe: ASTM D 1068-C* Na: ASTM D 4191*

Tabla 2. Características físicas de la Monoetanolamina (I-300).

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Hidróxido de Sodio (NaOH)

Este producto se presenta en escamas o polvo blanco inodoro. Reacciona con agua liberando gran cantidad de energía. Soluble en alcohol y glicerina. Insoluble en éter etílico cáustico. Higroscópico, corrosivo tóxico. No inflamable.

Propiedades	
Punto de ebullición, 760 mm Hg	1390 °C
Punto de fusión	318,4 °C
Presión de vapor	1 mm Hg 8739 °C
Solubilidad en agua (% peso)	42 % (0 °C)
PM	40,01

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del Hidróxido de Sodio (NaOH).
Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Cloruro de Sodio (NaCl)

Conocido también como Sal común ó Halita. Se presenta en cristales blancos o transparentes, solubles en agua, insoluble en ácido clorhídrico.

Propiedades	
Punto de ebullición, 760 mm Hg	1413 °C
Gravedad específica (H ₂ O=1)	2,165
Densidad de vapor (aire=1)	ND
% Volátiles por volumen	ND
Punto de fusión	801 °C
Presión de vapor	1 mm Hg
Solubilidad en agua (% peso)	Muy soluble
PM	58,44

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del Cloruro de Sodio (NaCl).
Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Tridecanol etoxilado (I-200)

Este es un surfactante cuya característica es ser no-iónico, no proporciona cargas a la interfase y es básico. Posee 15 moléculas de óxido de etileno. Conocido como Intan 200. (Ver características en tabla 5).

	<i>Rango</i>	<i>Método de análisis</i>
Densidad	1.038+/- 0.016	ASTM D 4052-91
Punto de nube (sol.1% en 10% NaCl)	70+/-2	ASTM D 2024
pH(0.1% solución acuosa)	6.5-7.5	ASTM D 4252
Moles de óxido de etileno	15.0+/- 0.9	INTEVEP- por RMN
HLB	15.5+/- 0.5	Calculado
Polietilén glicol libre (wt%)	2%, máx.	ASTM D 42525
Contenido de agua (wt%)	11+/- 1%	ASTM E 203
Fosfatos(ppm)	25max.	Intevep,
Distribución del peso molecular por GPC	Curva monomodal	Intevep, por GPC

Tabla 5. Características físicas del tridecanol etoxilado (I-200).

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

GLUCOPON 225

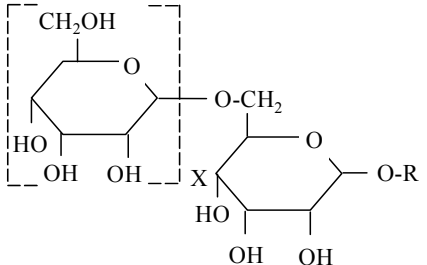
Nombre Comercial	GLUCOPON 225
Nombre Químico	Alquil-poliglucosido
Naturaleza del surfactante	No iónico
% Activo	60
Punto de Turbidez (°C)	> 100
Balance hidrófilo-lipófilo (HLB)	13,6
Molécula	X=1,70 GP R=8-10 

Tabla N° 6. Propiedades químicas del GLUCOPON 225.

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Ácido adípico

Este ácido es muy soluble en metanol y etanol, soluble en agua y acetona y parcialmente soluble en ciclohexano y benceno. Su solubilidad en agua incrementa rápidamente con la temperatura. Es compuesto básico para la formación de la Sal de Adipato de Mea. En la Tabla 7 se reportan algunas propiedades fisicoquímicas del ácido adípico.

Propiedades	
Peso molecular	146.14 g/cc
Punto de ebullición	265°C
Punto de fusión	122-154°C
PH, solución 0,1% (v/v) a 25°C	3,2
PH, solución saturada a 25°C	2,7
Constante de disociación a 18°C, k_1	4×10^{-5}
k_2	$3,6 \times 10^{-6}$

Tabla N° 7. Algunas propiedades fisicoquímicas del Ácido adípico.

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Tofa

Está compuesto por ácidos grasos de diferentes largos de cadenas carboxílicas y por ende de diferentes pesos moleculares. Representa uno de los compuestos necesarios para la preparación de la Sal de Tofa de Mea. Se toma el peso molecular del ácido oleico como peso molecular de la tofa para efectos de cálculos. En la tabla 8 se puede observar su caracterización química.

Acido graso	Largo de cadena	Area Relativa (% (v/v))
Palmítico	C16	0,63
Heptadecanóico	C17	0,084
Linoleíco	C18:2	79,03
Oleico	C18:1	14,75
Esteárico	C18:0	5,42
	C19	0,29

Tabla 8. Caracterización química de la mezcla ácido oleico/linoleico grado técnico (TOFA).

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Agua de Río de Morichal

Agua de río con bajo contenido de sales divalentes como Ca^{+2} y Mg^{+2} , ubicado en el Edo. Monagas.

Parámetro	Valor
PH	6,38
Dureza Cálcica (ppm)	1,24
Dureza total (ppm)	1,32
Alcalinidad "F" (ppm)	0,00
Alcalinidad "M" (ppm)	10,67
Carbonatos ($\text{CO}_3^{=}$) (ppm)	0,00
Bicarbonatos (HCO_3^{-}) (ppm)	13,01
Cloruros (Cl^{-}) (ppm)	3,22
Hierro (ppm)	0,66
Sulfatos ($\text{SO}_4^{=}$) (ppm)	7,21
Sodio (Na) (ppm)	2,11
Total sólidos D. (ppm)	13,33
Conductividad (μS)	26
Índice de Langelier	-4,18
Tendencia	Corrosiva

Tabla 9. Caracterización del agua del Río Morichal

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

Parámetro	Valor
PH	6-7
Turbidez (NTU)	< 5
Sólidos disueltos totales (ppm)	< 15
Dureza total (ppm)	<1.5
Dureza Cálcica (ppm)	< 1.5
Cloruros (ppm)	< 5
Sulfatos (ppm)	< 8
Hierro (ppm)	< 2
Sodio (ppm)	< 3
Conductividad (μ s)	< 30

Tabla 10. Parámetros Físico-químicos del agua del Río Morichal
Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

3.4.2. Preparación de Emulsiones

Para la preparación de los sistemas emulsionados, se utilizó el siguiente procedimiento con la finalidad de coordinar las acciones de la investigación, y alcanzar los objetivos planteados en el estudio.

Encender el baño termostatzado y ajustar a la temperatura de 65 °C.

Pesar en un contenedor con camisa térmica una determinada cantidad de Crudo Extrapesado (850 gr.) y posteriormente colocarlo en el baño por aproximadamente 2 horas como mínimo.

Preparar en un beaker de 250 ml la solución acuosa de surfactante(s), empleando para ello agua proveniente del Río Morichal.

Sacar del baño el contenedor y conectar las líneas (mangueras) de recirculación de agua caliente a la camisa, para mantener la temperatura del crudo.

Agregar al crudo la solución acuosa de surfactante y agitar la mezcla por un período de tiempo de 2 minutos a una velocidad de 200 rpm (proceso de premezcla) para luego continuar con el proceso de mezcla, agitando la solución a una velocidad de 1220 rpm por un lapso de tiempo de 2 minutos. Al finalizar éste, medir el diámetro promedio de gotas de la emulsión.

Una vez realizado esto agregar agua proveniente del Río Morichal en la proporción calculada previamente para diluir la emulsión hasta alcanzar una RCA final de 70/30. La agitación para homogeneizar la mezcla se realiza a las más bajas revoluciones del mezclador por un período de tiempo de 1 minuto aproximadamente.

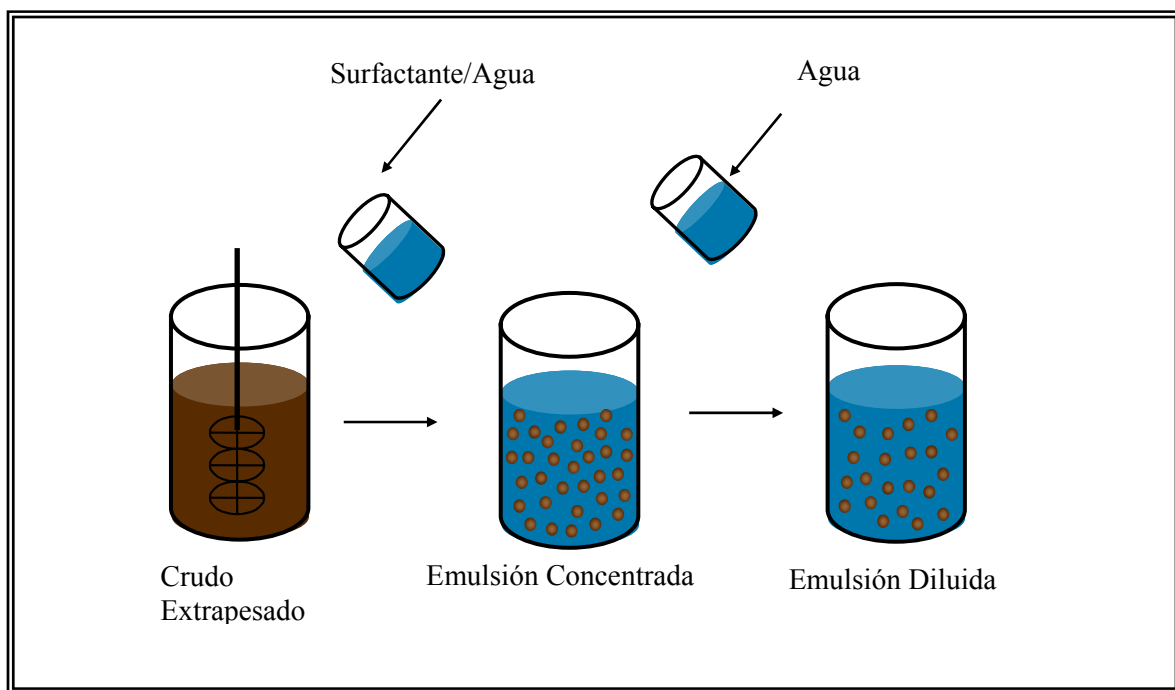


Fig. 23. Formación de una Emulsión
Fuente: Hitschfeld, A (2004)

Las emulsiones preparadas fueron almacenadas y analizadas en cuanto al diámetro promedio de gotas, viscosidad y contenido de agua durante períodos específicos de tiempo (días: 0, 1, 2, 3, 7, 15, 20, 30).

3.4.3. Determinación del Diámetro de Gota

Para la determinación del Diámetro promedio de gotas se desarrolló el procedimiento siguiente:

Homogeneizar la emulsión mediante agitación manual, posteriormente tomar una porción de la misma y disolver en una pequeña cantidad del dispersante correspondiente (agua proveniente del Río Morichal).

Encender el equipo y el computador, luego verificar que tanto la celda como el lente estén limpios.

Colocar niveles moderados de velocidad de flujo (bombeo), agitación y ultrasonido, con la finalidad de evitar la producción de burbujas de aire.

Iniciar el software o programa de medición y verificar tanto la potencia como la alineación del láser.

Comenzar la secuencia de medición y adicionar lentamente en el tanque de dispersión la muestra diluida, hasta verificar que se alcanza el nivel ideal de oscurecimiento (15 a 20 %).

Una vez alcanzado el nivel de oscurecimiento adecuado, indicar al equipo que realice la medida y al finalizar la misma registrar e imprimir el resultado.

3.4.4. Determinación de la Viscosidad de las Emulsiones

Ahora bien, en cuanto al procedimiento para la determinación de la viscosidad en el viscosímetro HAAKE, se debe mencionar que se siguieron los pasos establecidos a continuación:

Encender el baño termostatzado y ajustar a la temperatura de 30 °C.

Pesar directamente en la copa o cilindro externo 40 g de muestra y posteriormente llevarlo al baño a temperar por un lapso de tiempo 30 minutos.

Encender el computador, iniciar el software o programa de medición e introducir los parámetros requeridos por el mismo.

Acoplar el rotor al sistema y luego colocar la copa con la muestra en la chaqueta termostatzada.

Una vez cumplidos los pasos anteriores, se da inicio a la secuencia de medición a través del programa. El desarrollo de la prueba se sigue de forma automatizada por un período aproximado de 10 minutos.

Finalizada la medición, retirar la copa, desechar la muestra y asegurarse de imprimir los resultados.

3.4.5. Determinación de la Estabilidad Dinámica de Emulsiones

El procedimiento para la determinación de la estabilidad dinámica de emulsiones mediante el Reómetro de Coalescencia es el siguiente:

3.4.5.1. Preparación de la muestra:

Se coloca la muestra de emulsiones en un recipiente de un galón aproximadamente.

Homogeneizar la muestra en forma manual con una varilla de vidrio sin velocidad para evitar la entrada de aire a la muestra.

Pesar 1800gr de la muestra a ser evaluada

Calentar la muestra a la temperatura necesaria en el baño termostatzado.

3.4.5.2. Evaluación de la Estabilidad Dinámica:

Asegurarse que la válvula N°4 y N°5 estén cerradas.

Verter la muestra del pase 0 dentro del tanque lentamente.

Después de sellado el tanque, cerrar la válvula de alivio.

Conectar la línea de aire al tanque, abriendo la válvula N°1.

Colocar la manguera de salida de la celda sobre el contenedor, sin hacer contacto para no introducir pesos adicionales.

Realizar el primer pase sin encender el controlador de velocidad. Para regular la presión para los siguientes pases.

Al comenzar a salir la muestra por la manguera, se debe accionar el cronometro simultáneamente y al recolectar un peso aproximado de 1350gr o menos dentro del contenedor se debe parar el flujo cerrando la válvula N°4.

Tomar una pequeña muestra de la emulsión para luego analizar el tamaño de partícula y distribución de gotas en el equipo analizador de partículas (Malvern) registrando el resultado como pase N° 0.

Para realizar el siguiente pase se debe seguir el mismo procedimiento, pero se enciende el controlador del motor que debe estar colocado en una velocidad de 6500rpm.

Cuando el controlador indique los 6500rpm se debe abrir la válvula de pase de presión (N°4) y se debe activar el cronometro al mismo tiempo. Luego de haber recolectado la cantidad anteriormente especificada se debe parar el flujo cerrando la válvula N°4 y parando el cronometro y el controlador al mismo tiempo.

Registrar el tiempo peso final de la muestra y reportar el tiempo de residencia con la siguiente formula:

$$Tiempo_de_residencia_nominal = \frac{Tiempo\ de\ la\ prueba}{masa\ de\ la\ muestra} \times 114$$

NOTA: Si el tiempo de residencia es menor a 2,5 sgs, se debe reducir la presión y proseguir al pase 1; pero si el tiempo de residencia es mayor a 3,3 sgs se debe aumentar la presión y proseguir al pase 1.

Despresurizar el tanque, y para eso se debe cerrar la válvula N° 1 y abrir la válvula de alivio.

Tomar una pequeña muestra de la emulsión nuevamente para luego analizar el tamaño de partícula y distribución de gotas en el equipo analizador de partículas (Malvern). Se registra el resultado como pase N° 1.

En este punto analizar las condiciones existentes tanto de tiempo de residencia como de viscosidad de la muestra, a fin de decidir la presión acorde a colocar, para continuar dentro del rango de tiempo de residencia ya establecido.

Se debe repetir este procedimiento para los siguientes 6 pases ya que se debe realizar un total de 7 pases, siempre y cuando la muestra no presente deterioro, es decir presencia de grumoso (crudo libre); en este caso el $D_{4,3}$ habrá aumentado en más de un 20% su valor con respecto al valor del pase 0.

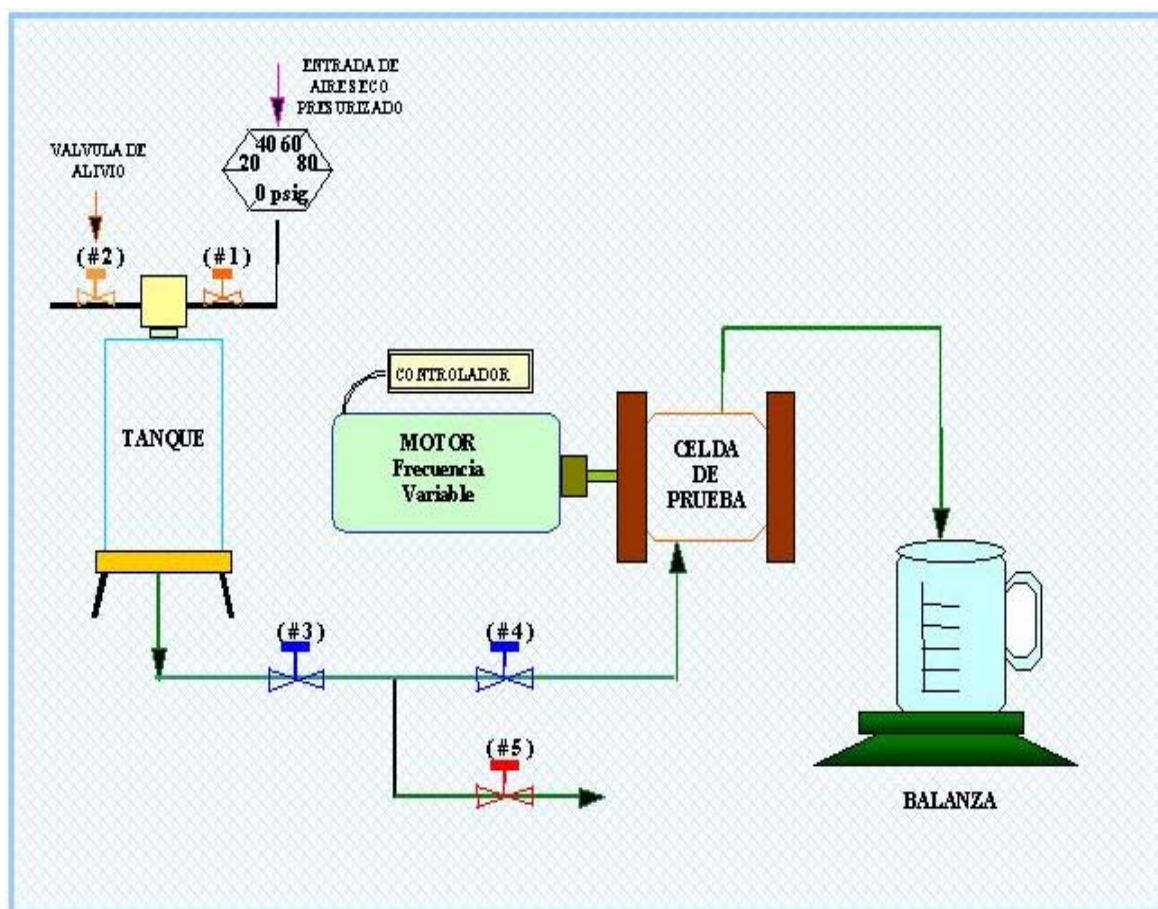


Fig. 24. Diagrama esquemático del Reómetro de Coalescencia y la trayectoria seguida por la muestra durante un pase por el aparato
Fuente: Sánchez, F (2004)

3.4.6. Método para medir tensión interfacial

3.4.6.1. Preparación de la muestra

Disminuir la densidad del crudo diluyéndolo en xileno (90/10 p/p)

Preparar soluciones con las diferentes concentraciones de surfactantes empleadas utilizando para ello agua proveniente del río Morichal.

3.4.6.2. Procedimiento

Se llena el capilar con la solución preparada (agua/surfactante) que tiene la emulsión en estudio. Para el llenado del capilar se introduce la aguja hasta el fondo del mismo y se mueve hacia arriba hasta llenar el tubo, manteniendo la aguja contra la pared del capilar, evitando así la formación de burbuja.

Con una inyectora que contenga la mezcla de crudo/xileno, se introduce la aguja dentro del capilar, manteniendo el mismo en una posición de tal manera que se produzca un ángulo aproximado de 10° a 20° , se oprime el émbolo y de esta forma se produce una pequeña gota de aceite dentro del capilar, se retira rápidamente la aguja.

Una vez terminado los dos primeros pasos, se sella el capilar con la tapa y el septum, evitando la formación de burbuja, finalmente se introduce el capilar en el equipo.

Fijar parámetros, como la temperatura y la velocidad de rotación.

Mantener nivelada la gota dentro del capilar utilizando el tornillo de nivel.

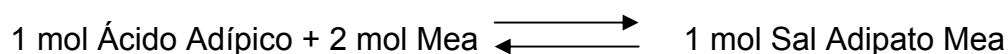
Para realizar las medidas del diámetro de gota rotante con el microscopio se mueve la línea flotante a una corta distancia del borde inferior de la gota de aceite y luego se mueve hacia arriba hasta alinearla con el borde superior de la gota y se registran los valores obtenidos.

Hacer las lecturas del diámetro aparente a intervalos regulares de tiempo hasta que alcance el equilibrio este se consigue cuando los valores permanecen constante.

Realizar los cálculos de la tensión interfacial.

3.4.7. Preparación De La Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal de Adipato de Mea (SAM).

La reacción entre sus componentes es 1:2, es decir,



$$P.M \text{ Sal Adipato Mea} = 268 \frac{gr}{mol}$$

$$\frac{20.000mgSAM}{1LtSolcSAM} \times \frac{1molSAM}{268grSAM} \times \frac{1grSAM}{1000mgSAM} = 0,0746 \frac{molSAM}{LtSolucSAM}$$



$$P.M \text{ Ácido Adípico} = 146 \frac{gr}{mol}$$

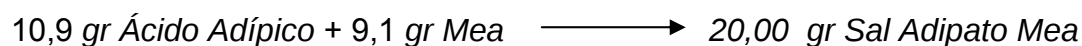
$$0,0746 \text{ mol Ácido Adípico} \times 146 \frac{\text{grÁcidoAdípico}}{\text{molÁcidoAdípico}} = 10,9 \text{ gr Ácido Adípico}$$

$$\text{P.M Mea} = 61 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

$$0,149 \text{ mol Mea} \times 61 \frac{\text{grMea}}{\text{molMea}} = 9,1 \text{ gr Mea}$$

$$\text{P.M Sal Adipato Mea} = 268 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

$$0,0746 \text{ mol Sal Adipato Mea} \times 268 \frac{\text{grSalAdipatoMea}}{\text{molSalAdipatoMea}} = 20 \text{ gr Sal Adipato Mea}$$



Para preparar 1 litro de Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal Adipato Mea debe pesarse:

- 10,9 gr Ácido Adípico
- 9,1 gr Mea

$$V_d \times C_d = V_c \times C_c \longrightarrow V_c = \frac{V_d \times C_d}{C_c}$$

donde:

V_d = Volumen solución diluída.

C_d = Concentración solución diluída.

V_c = Volumen solución concentrada.

C_c = Concentración solución concentrada.

$$\left. \begin{array}{l} Vd = 0,15 \text{ lt} \\ Cc = 20.000 \text{ ppm} \end{array} \right\} \text{ Constantes}$$

Cálculo tipo:

Nota: Las concentraciones de la solución concentrada de Sal de Adipato de Mea son reportadas con relación al crudo y al agua.

Para una concentración de 500 ppm de Sal Adipato Mea se debe tomar

$$Vd = \frac{0,15 \text{ lt} \times 500 \text{ ppm}}{20.000 \text{ ppm}} \longrightarrow Vd = 3,75 \text{ ml}$$

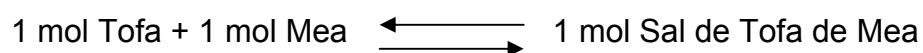
<i>Cd (Base crudo)</i>	<i>Cd (Base agua)</i>	<i>Vd</i>
<i>88 ppm</i>	<i>500 ppm</i>	<i>3,75 ml</i>
<i>176 ppm</i>	<i>1000 ppm</i>	<i>7,5 ml</i>
<i>529 ppm</i>	<i>3000 ppm</i>	<i>22,5 ml</i>
<i>882 ppm</i>	<i>5000 ppm</i>	<i>37,5 ml</i>

Tabla 11. Volumen de la Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal Adipato Mea (SAM)

Fuente: Autor

3.4.8. Preparación De La Solución Concentrada De 20.000ppm De Sal De Tofa De Mea (STM).

La reacción entre sus componentes es 1 :1



$$\text{Tofa} \left\{ \begin{array}{l} \text{Oleico} \quad (\text{P.M} = 282 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}) \\ \text{Linoleico} \end{array} \right.$$

Se toma como Peso Molecular de la Tofa, el peso del ácido graso oleico por ser el mayor o del que posee mayor cantidad.

Por ser una reacción 1:1 toda la Tofa reacciona y se convierte en Sal de Tofa de Mea (STM)

$$20.000 \frac{\text{mgTofa}}{\text{lt}} \times \frac{\text{mol}}{282 \text{grTofa}} \times \frac{1 \text{grTofa}}{1000 \text{mgTofa}} = 0,0709 \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$

$$\text{Mea} \quad (\text{P.M} = 61 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})$$

$$0,0709 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \times 61 \frac{\text{grMea}}{\text{mol}} = 4,33 \frac{\text{grMea}}{\text{lt}}$$

Para preparar 1 litro de Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal de Tofa de Mea debe pesarse:

- 20,00 gr Tofa
- 4,33 gr Mea

Es necesario mezclar estos compuestos en un beaker aparte de 600 ml con un poco de agua ya que al unirlos se formará un gel, es por ello que se hará necesario titular Mea hasta que se observe que el gel va dejando de tener su consistencia gelatinosa y se vuelve mas fluido. Es importante anotar la cantidad de Mea adicional que se agrega ya que luego se calculará el valor de dicha masa y se le sumará a la cantidad original. Luego se añade en un recipiente o balón de 1000 ml (1 lt) y se enraza con agua.

Se titularon 3 ml de Mea a la solución por lo tanto:

$$\rho = \frac{m}{V} \longrightarrow m = \rho \times V$$

$$1,012 \frac{\text{gr}}{\text{ml}} \times 3 \text{ ml} = 3,036 \text{ gr Mea}$$

$$20 \text{ gr Tofa} \longrightarrow 2 \%$$

$$4,33 \text{ gr Mea} + 3,04 \text{ gr Mea} \longrightarrow 0,74 \%$$

$$\text{Agua} \longrightarrow 97,26 \%$$

$$V_d \times C_d = V_c \times C_c \longrightarrow V_c = \frac{V_d \times C_d}{C_c}$$

donde:

V_d = Volumen solución diluída.

C_d = Concentración solución diluída.

V_c = Volumen solución concentrada.

C_c = Concentración solución concentrada.

$$\left. \begin{array}{l} V_d = 0,15 \text{ lt} \\ C_c = 20.000 \text{ ppm} \end{array} \right\} \text{ Constantes}$$

Cálculo tipo:

Nota: Las concentraciones de la solución concentrada de Sal de Tofa de Mea son reportadas con relación al agua.

Para una concentración de 1000 ppm de Sal de Tofa de Mea se debe tomar

$$Vd = \frac{0,15 \text{ lt} \times 1000 \text{ ppm}}{20.000 \text{ ppm}} \quad Vd = 7,5 \text{ ml}$$

Cálculo de la cantidad de agua por volumen de solución concentrada a tomar

$$H_2O_{STM} = Vd \times 0,9726$$

$$H_2O_{a \text{ utilizar}} = 150 \text{ ml} - H_2O_{STM}$$

Para una concentración de 1000 ppm de Sal de Tofa de Mea se debe añadir de agua:

$$H_2O_{STM} = 7,5 \text{ ml} \times 0,9726$$

$$H_2O_{STM} = 7,2945 \text{ ml}$$

$$H_2O_{a \text{ utilizar}} = 150 \text{ ml} - 7,2945 \text{ ml}$$

$$H_2O_{a \text{ utilizar}} = 142,71 \text{ ml}$$

<i>Cd (Base crudo)</i>	<i>Cd (Base agua)</i>	<i>Vd</i>	<i>H₂O</i>
<i>176 ppm</i>	<i>1000 ppm</i>	<i>7,5 ml</i>	<i>142,71 ml</i>
<i>529 ppm</i>	<i>3000 ppm</i>	<i>22,5 ml</i>	<i>128,12 ml</i>
<i>1059 ppm</i>	<i>6000 ppm</i>	<i>45,0 ml</i>	<i>106,23 ml</i>
<i>1765 ppm</i>	<i>10000 ppm</i>	<i>75,0 ml</i>	<i>77,06 ml</i>

Tabla 12. Volumen a tomar de la Solución Concentrada de 20.000 ppm de Sal Tofa de Mea (STM)

Fuente: Autor

3.5 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE DATOS.

Para llevar a cabo el análisis de los datos recolectados en el proceso de la investigación, fue necesario aplicar diversas técnicas específicas que permitieron ver el significado de los datos obtenidos.

En cuanto al enfoque cuantitativo, los resultados obtenidos se plasmaron en las tablas de Tabulación diseñadas para su recolección, presentadas como anexos (Ver Anexo B) y con una gráfica que incluyó tanto descripciones como observaciones de los mismos ubicada en el capítulo destinado para la presentación de los resultados. Estos se describieron en el mismo orden de las actividades realizadas y enfocados a los objetivos específicos propuestos para el desarrollo del estudio.

En relación al paradigma cualitativo del análisis de los datos, se debe mencionar, que luego de tener los datos cuantitativos, se procedió a definir el significado teórico de lo observado, para posteriormente determinar y señalar el significado y carácter innovador de los mismos, enfocándose en un plano Técnico-Experimental, contando con el apoyo de los antecedentes investigativos y los objetivos propuestos.

Finalmente, es importante realizar los aportes propios del investigador en base a un análisis global de los datos y las contribuciones derivadas de los resultados hallados para determinar de qué forma afectan diversas condiciones en la preparación de los sistemas emulsionados estudiados.

CAPITULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CAPITULO IV

ANÁLISIS 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 tarde o temprano, 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 ciertas propiedades, en un tiempo suficientemente largo para el propósito o finalidad de alguna aplicación práctica específica. El aumento en el diámetro de gota de la fase dispersa se 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 las fuerzas de adhesión forman arreglos mucho más compactos.

Las emulsiones del crudo extrapesado en agua se formularon y formaron inicialmente utilizando el siguiente sistema: crudo Cerro Negro (CN)/agua alcalinizada con Monoetanolamina (MEA), siguiendo el procedimiento descrito en la investigación. Tal cual como se describe en las consideraciones generales, la presencia de la MEA en el agua permite la activación de los compuestos ácidos de diferentes pesos moleculares presentes en el crudo Cerro Negro para generar su

sal o mejor conocidos como Surfactantes Naturales (SN) en la interfase crudo/agua.

Cabe destacar que estos Surfactantes Naturales son los responsables de la formación y estabilización de las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua que se forman, ya que al adsorberse en la interfase crudo-agua disminuyen 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 Naturales 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 estabilización de la emulsión.

4.1. Presentación de los Resultados

4.1.1 Estudio de la estabilidad estática de emulsiones

4.1.1.1 Emulsión I, 1500 PPM MEA (Emulsión Blanco)

En las Gráficas 1 y 3, están representadas las variaciones en el tiempo de los valores de dos de las propiedades que caracterizan a las emulsiones del crudo Cerro Negro en agua, como son el diámetro promedio de gota y la viscosidad. En cuanto al diámetro promedio de gota, se puede observar que inicialmente se obtiene un valor aproximado entre 13 y 14 micras manteniéndose en este rango en todo el tiempo del estudio, lo cual es indicio de que la formulación empleada produjo una emulsión muy buena que se encuentra dentro del rango de la Orimulsión® comercial, donde el diámetro promedio de gota se halla entre (14-18 μm) (Ver anexo E).

La estabilidad estática de esta emulsión cuando se almacenó por un lapso de tiempo de 30 días a la temperatura del Laboratorio (25 °C), presentó poca variación en el diámetro promedio de gota así como en la curva de Distribución de

diámetro para los días 1 y 30, tal cual como se observa en las gráficas 1 y 2, lo cual es un indicativo también de la estabilidad de la emulsión al fenómeno de coalescencia.

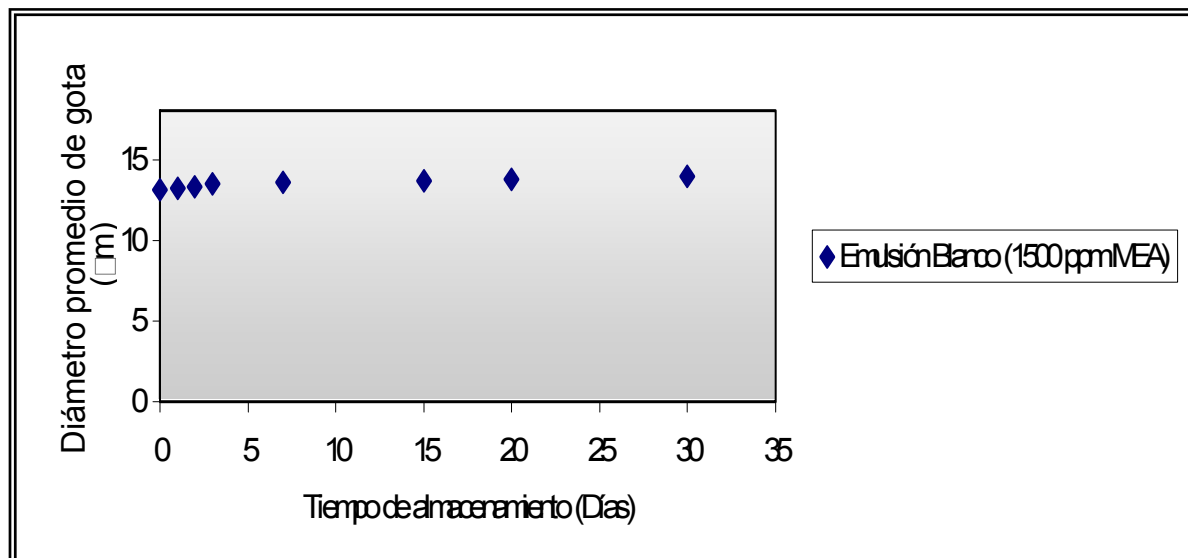


Gráfico 1. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco.

Fuente: Autor.

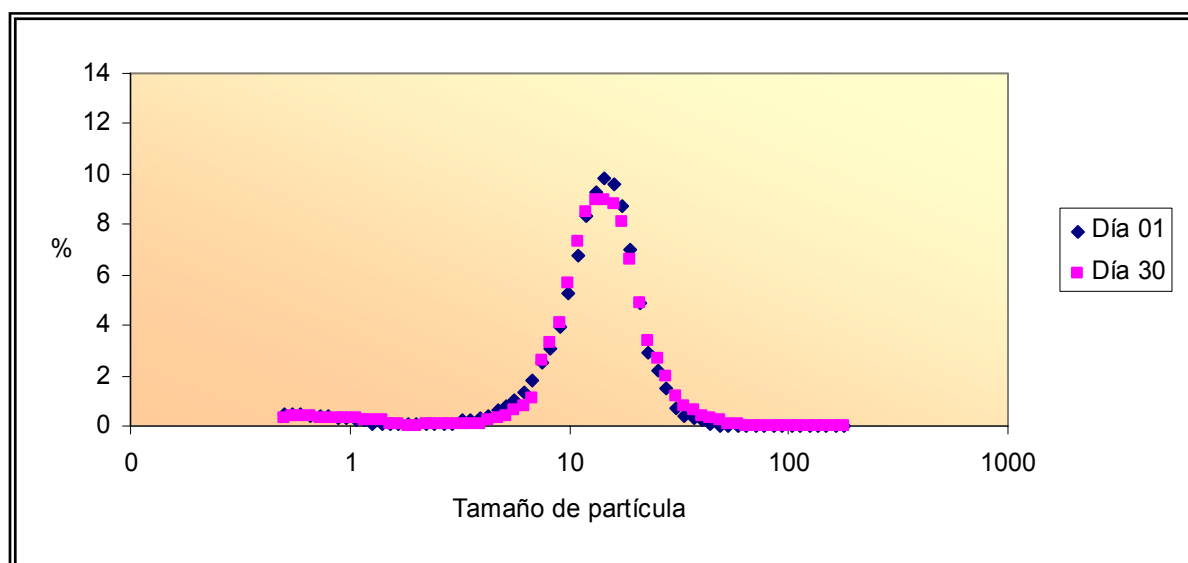


Gráfico 2. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión Blanco (1500 ppm MEA)

Fuente: Autor.

Con la emulsión formada se obtiene un valor de viscosidad inicial de 570 c.p, ver grafico 2, lo cual se puede considerar un valor alto, si se compara con el valor típico para la Orimulsion® comercial que es de 110 c.p (Ver anexo E); Un alto valor de viscosidad en esta emulsión pudiera ser atribuido a una alta interacción entre las gotas de crudo dispersas, originando la formación de aglomerados de gotas o flóculos, que dificultan que la emulsión fluya, o entrampando la fase continua agua entre las gotas floculadas, disminuyendo de esta manera el porcentaje efectivo de fase continua. Es de hacer notar que es importante obtener un valor bajo de viscosidad, ya que con ello se garantiza un mejor manejo y flujo de la misma en su transporte por tuberías y bombeo hasta su destino final.

La presencia del fenómeno de floculación se evidencia por lo general, cuando se observa el aumento progresivo de la viscosidad en el tiempo hasta llegar a un valor aproximadamente estable cuando la emulsión se almacena estáticamente a la temperatura del laboratorio (Ver Gráfico 3).

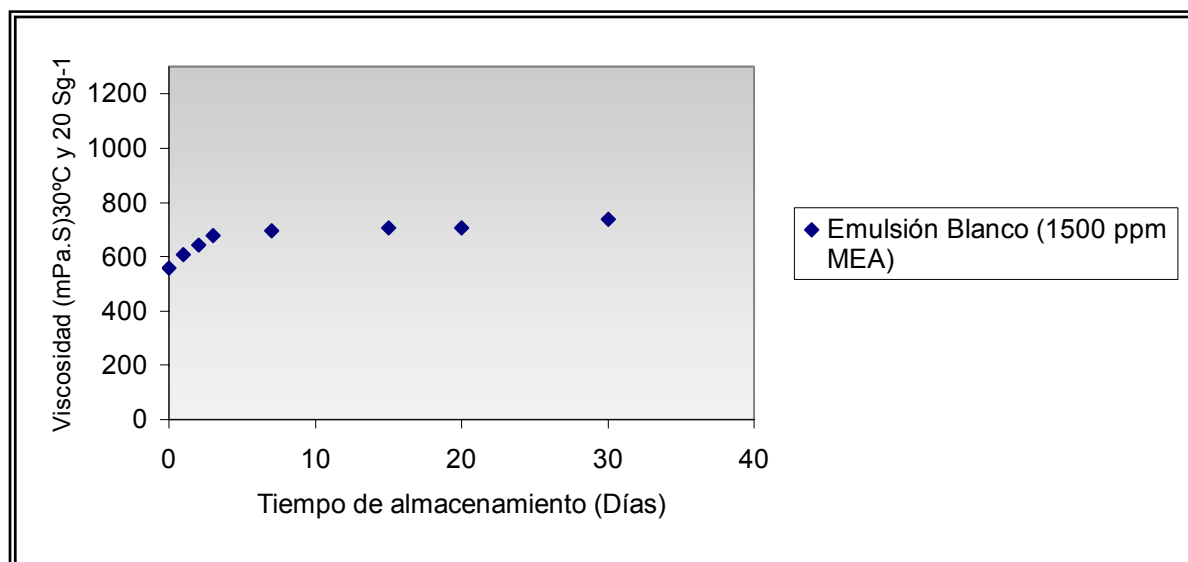


Gráfico 3. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco.

Fuente: Autor.

El fenómeno de floculación en las emulsiones se puede inhibir si existe una barrera energética fuerte a vencer por las gotas de crudo dispersas y permitir su acercamiento efectivo hasta formar flóculos. En el caso de las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua estabilizada por los Surfactantes Naturales, la barrera energética a vencer es el potencial negativo que se crea alrededor de cada gota de crudo dispersa en el agua, ya que se crea una repulsión electrostática entre las gotas que impide su acercamiento efectivo y en consecuencia la floculación de las gotas.

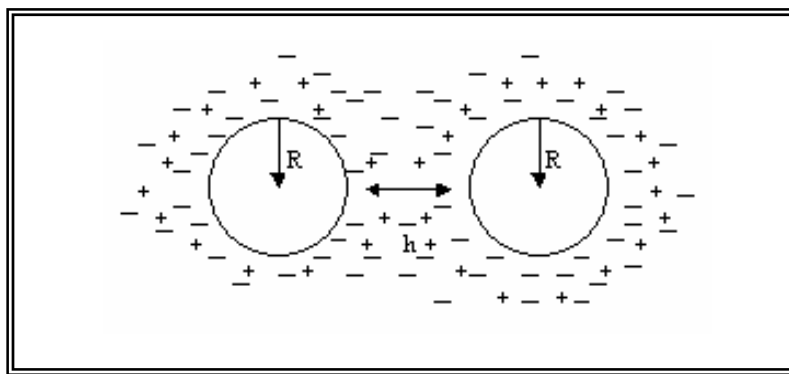


Fig 25. Representación esquemática de la interacción electrostática entre dos gotas
Fuente: Rivas, H y Gutiérrez, X (1999)

La efectividad de esta barrera energética va a depender de la magnitud de la repulsión electrostática que está presente (Ver Figura 25) y esta a su vez depende del potencial negativo que existe en cada gota de crudo Cerro Negro. El potencial negativo se origina por la presencia de los Surfactantes Naturales adsorbidos en la superficie de las gotas de crudo, es decir, en la interfase crudo-agua, ya que las moléculas de Surfactantes Naturales están cargadas negativamente y por ello habrá un mayor o menor potencial negativo si hay una concentración alta o baja de moléculas de Surfactantes Naturales adsorbidos en la superficie de las gotas de crudo.

De acuerdo con el incremento de viscosidad en el tiempo observado en la emulsión analizada, al parecer la formulación empleada con la MEA en la fase acuosa no es capaz de inhibir el proceso de floculación debido a que no

proporciona un alto potencial negativo en las gotas de crudo dispersas en la emulsión formada y por lo tanto esto se atribuye a que la concentración de moléculas de Surfactantes Naturales adsorbidos en las gotas de crudo Cerro Negro no es alta.

En las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua estabilizada con Surfactantes Naturales, la concentración de moléculas de Surfactantes Naturales adsorbidos en la interfase crudo-agua va a depender entre otras cosas de los siguientes aspectos:

a) Los electrolitos disueltos en la fase acuosa como por ejemplo el NaCl, aumenta la concentración de moléculas de Surfactantes Naturales adsorbidos en la interfase crudo-agua, debido al efecto conocido como Salting out (Salando fuera). Este efecto consiste en que las moléculas de electrolitos disueltas en el agua compiten con los Surfactantes Naturales de menos peso molecular que pueden haberse desorbido de la interfase hacia la fase acuosa, por las moléculas de agua, dejando a los Surfactantes Naturales desolvatados y obligándolos a migrar de nuevo a la interfase.

b) La concentración de cationes monovalentes como el Na^+ disueltos en la fase acuosa, pueden incrementar la concentración de moléculas de Surfactantes Naturales adsorbidos en la interfase, debido a que estos cationes pueden difundir a la interfase crudo-agua e interactuar con las moléculas de Surfactantes Naturales cargadas negativamente, disminuyendo la repulsión entre ellas en la interfase (Ver Figura 25), permitiendo que la distancia de separación entre las mismas disminuya y se puedan adsorber mas moléculas en esta.

c) La fuerza básica que tenga el álcali utilizado para activar los Surfactantes Naturales puede afectar la concentración de moléculas de éstos adsorbidos a la interfase crudo/agua, por ejemplo, una base débil como la

MEA es capaz de activar o ionizar solamente los Surfactantes Naturales, es decir los ácidos mas fuertes o de menor peso molecular presentes en el crudo Cerro Negro, por el contrario una base fuerte como el NaOH es capaz de activar o ionizar tanto los ácidos débiles como fuertes presentes en el crudo, él no discrimina en su proceso de activación, lo cual trae como consecuencia que al emplear una base fuerte de este tipo, la concentración de moléculas de Surfactantes Naturales en la interfase sea mayor.

En base a lo planteado anteriormente, se puede argumentar que la emulsión de crudo Cerro Negro en agua estabilizada por los Surfactantes Naturales activados con la MEA, no presenta una barrera efectiva contra la floculación debido a que el álcali MEA es una base débil incapaz de activar o ionizar todos los Surfactantes Naturales presentes en el crudo Cerro Negro, produciendo de esta manera una alta concentración de moléculas de SN adsorbidos en la interfase. Además, en la fase continua agua no hay una presencia de electrolitos fuertes, tal como el NaCl, que produzca un efecto Salting out (Salando fuera) o un catión monovalente como el ión sodio que aumente la adsorción o establezca las cargas negativas de los Surfactantes Naturales en la interfase, lo cual traería como consecuencia que allí la concentración de moléculas de Surfactantes Naturales se incremente.

Con el propósito de mejorar la barrera energética a la floculación en las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua estabilizada por los Surfactantes Naturales activados con la MEA, se modificó la formulación del sistema original crudo Cerro Negro-agua-MEA, adicionando otros aditivos, entre los cuales están: Base fuerte, electrolito fuerte, surfactantes iónicos y no-iónicos. Se realizó de esta manera, ya que investigaciones previas sobre el comportamiento de los Surfactantes Naturales evidencian la alta sensibilidad de éstos a este tipo de aditivo, principalmente para crear sinergia positiva que repercuta satisfactoriamente en las propiedades de la emulsión final.

4.1.1.2. Efecto del NaOH

Las emulsiones se formularon y formaron utilizando el siguiente sistema: crudo Cerro Negro-agua-MEA-NaOH, manteniendo la misma concentración de MEA y el procedimiento descrito para la emulsión base analizada en la sección anterior. La concentración de NaOH se aditivó en pequeñas concentraciones y se varió en el intervalo de (35-106 ppm).

Los resultados se muestran en el Gráfico 4 donde se puede observar que el diámetro promedio de gota de las emulsiones disminuye notablemente con respecto a la emulsión base con el incremento de la concentración del NaOH en la fase acuosa. El comportamiento en cuanto a la estabilidad a la coalescencia es similar a la emulsión base, es decir, todas las emulsiones son estables al fenómeno de coalescencia, ya que el diámetro promedio de gota no aumenta en el tiempo.

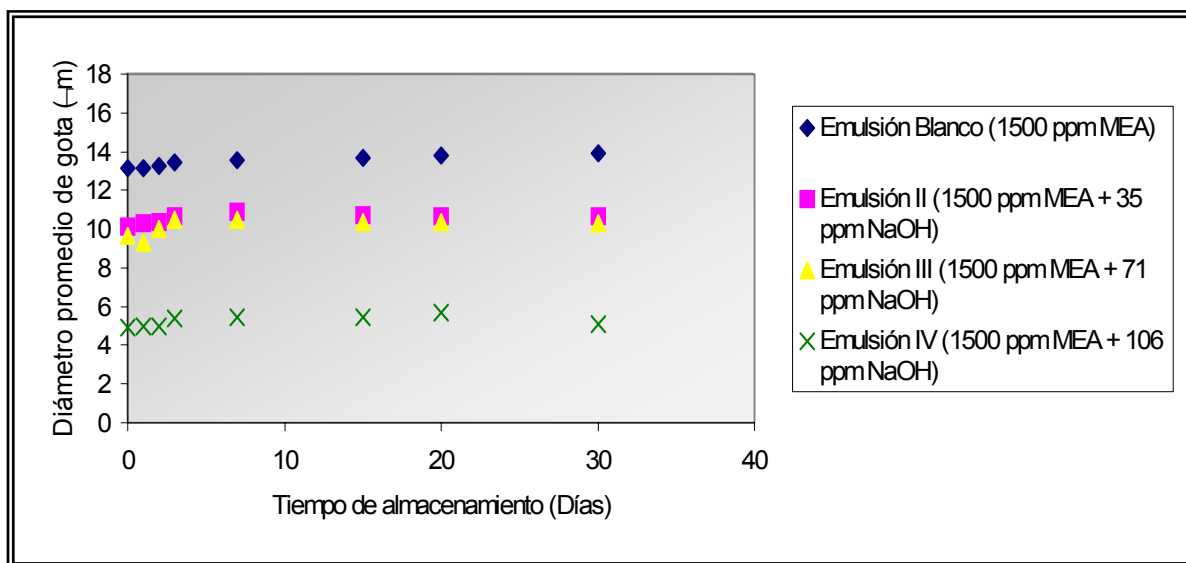


Gráfico 4. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaOH.

Fuente: Autor.

Dentro de este orden de ideas también es importante señalar que las curvas de Distribución de Diámetro de cada una de estas emulsiones se mantienen constantes y casi inalterables con el tiempo de almacenamiento como se puede apreciar en los Gráficos 5-7, lo cual sugiere que estos sistemas presentan una estabilidad estática muy aceptable.

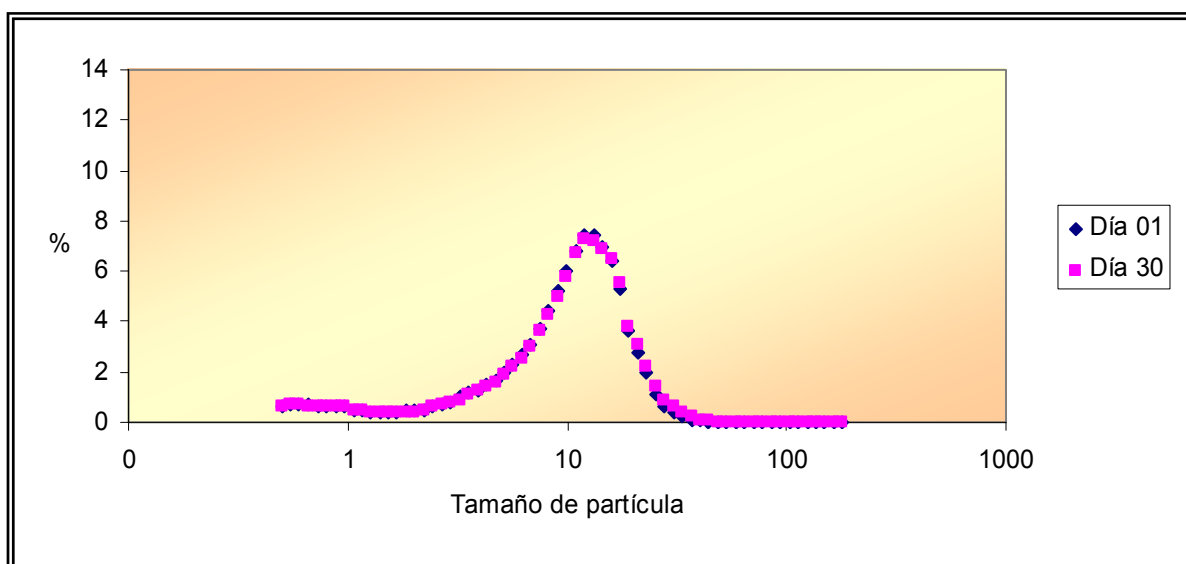


Gráfico 5. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión II (1500 ppm MEA + 35 ppm NaOH)
Fuente: Autor.

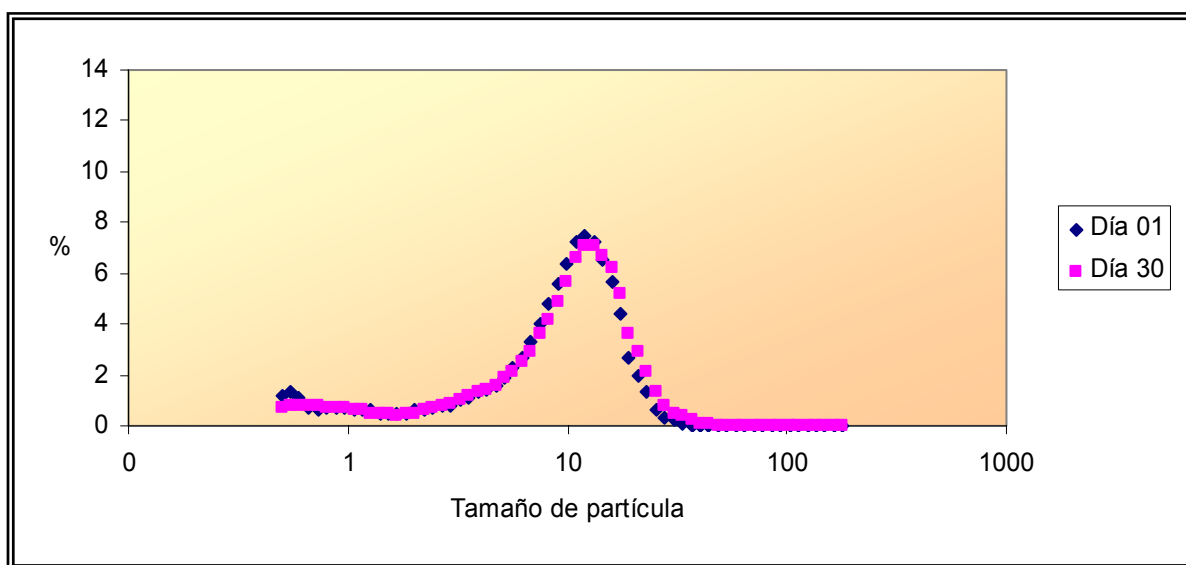


Gráfico 6. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión III (1500 ppm MEA + 71 ppm NaOH)
Fuente: Autor.

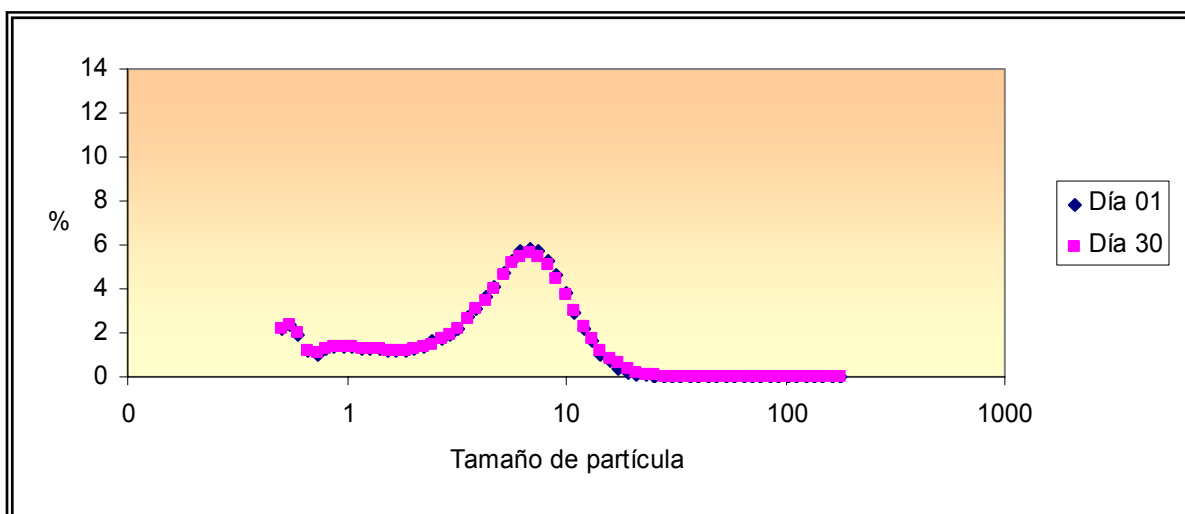


Gráfico 7. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión IV (1500 ppm MEA + 106 ppm NaOH)
Fuente: Autor.

La viscosidad de las emulsiones formuladas y formadas con NaOH en todos los casos fue menor que la emulsión base, siendo la disminución mas notable cuando la concentración de NaOH se incrementa a 106 ppm, además, el incremento de viscosidad en el tiempo disminuyó también, en comparación con la emulsión base como se puede observar en el Gráfico 8. Los valores de viscosidad están dentro del rango requerido para la Orimulsión® comercial (Ver Anexo E).

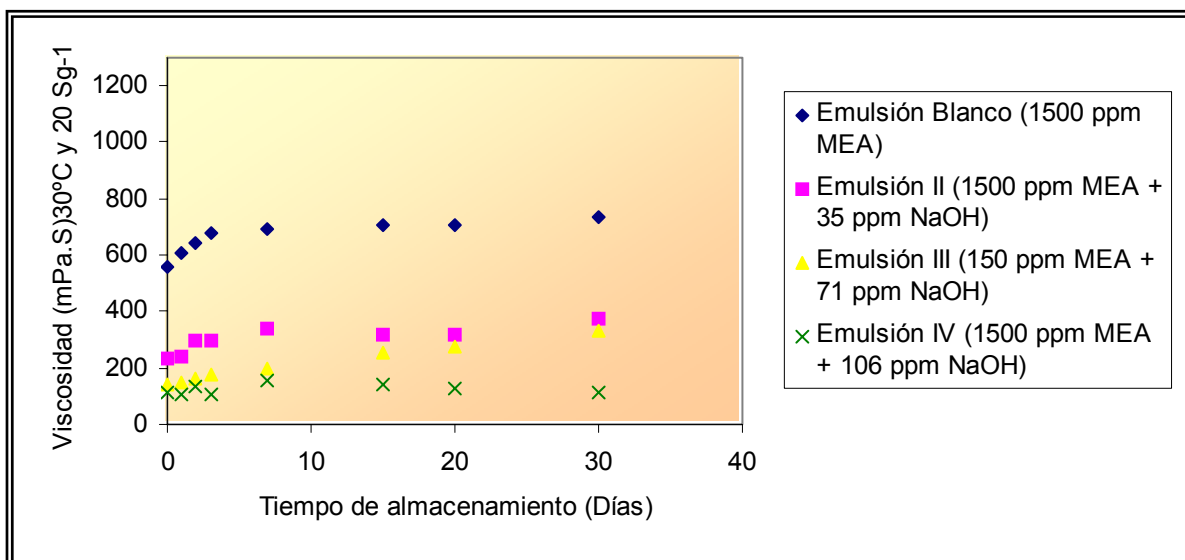


Gráfico 8. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaOH.
Fuente: Autor.

Un resultado que llama la atención, es que a pesar de que las emulsiones aditivadas con pequeñas dosificaciones de NaOH producen un diámetro promedio de gota menor a la emulsión base, presentan viscosidades más bajas que ésta, lo cual es contrario a lo esperado. Generalmente, las emulsiones con diámetro de gota más pequeño producen una mayor área interfacial y una mayor interacción entre gotas, trayendo como consecuencia que se producen emulsiones más viscosas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la presencia del NaOH en la emulsión base, produce un efecto positivo sobre las propiedades de la emulsión, principalmente en los valores de viscosidad como se observa en el Gráfico 8. A pesar de que estos resultados pudieran ser esperados, es sorprendente como pequeñas concentraciones de NaOH en la formulación con MEA puede cambiar tan notablemente los valores de diámetro promedio de gota y viscosidad de la emulsión.

Si bien es cierto que el NaOH por ser un álcali puede ser capaz por si solo, de activar los Surfactantes Naturales presentes en el crudo Cerro Negro, son las mezclas de MEA y NaOH empleada en esta investigación las que producen el efecto positivo observado en las emulsiones, ya que formulando con el sistema crudo Cerro Negro/agua/NaOH a las concentraciones analizadas, no se pudo formar una emulsión, solo se observaron dispersiones. Estos resultados indican que se crea una sinergia positiva en el sistema, cuando se mezcla la MEA y el NaOH, en la formulación para producir una emulsión con mejores propiedades que las emulsiones que se forman con la MEA o NaOH por separado.

El sinergismo en el sistema analizado puede originarse por los siguientes aspectos:

- a) El NaOH puede activar o ionizar otros Surfactantes Naturales diferentes a los que puede activar la MEA, por ejemplo, los de mayor peso

molecular, creando una interfase mixta, probablemente con interacciones más fuertes entre las moléculas de Surfactantes Naturales, que inhibe su desorción hacia la fase acuosa. Esta situación puede traer como consecuencia que se incremente la concentración de moléculas de SN en la interfase crudo-agua, creando un mayor potencial negativo en las gotas de crudo dispersas y una barrera energética más efectiva contra la floculación.

b) La presencia de los iones Na^+ en el sistema, provenientes del NaOH, puede crear un efecto Salting out (Salando fuera) en el sistema o una neutralización de las cargas negativas de las moléculas de Surfactantes Naturales adsorbidos en la interfase crudo-agua, originando ambos efectos un incremento de la concentración de moléculas de SN en la interfase, y en consecuencia un efecto negativo contra la floculación, como se hizo referencia previamente.

El efecto sinérgico presente en el sistema analizado y originado por la mezcla de MEA y NaOH, que se manifiesta por una mayor concentración de moléculas de Surfactantes Naturales en la interfase crudo Cerro Negro-agua, proporcionando una disminución de la tensión interfacial del sistema, tal como se observa en el Gráfico 9, facilitando así la deformación de las gotas de crudo en la etapa de formación de la emulsión y su posterior ruptura en gotas mas pequeñas, trayendo esto como consecuencia una disminución del diámetro promedio de gota en el sistema analizado.

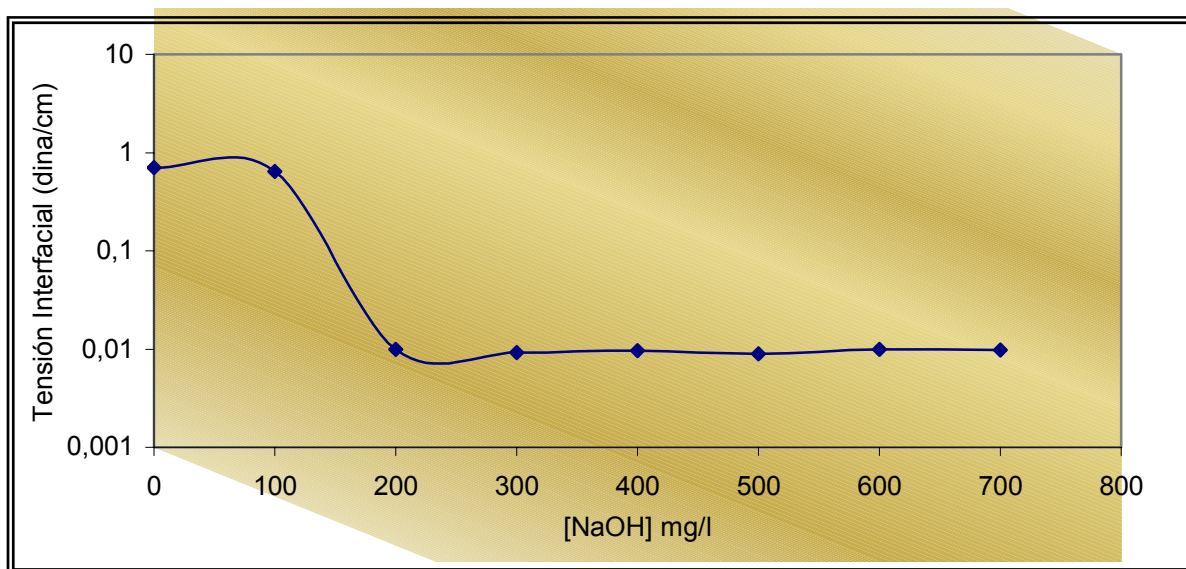


Gráfico 9. Efecto de la concentración de NaOH (mg/l) en la tensión interfacial a 60°C del sistema crudo Cerro Negro-agua con una concentración de 1500 ppm de Monoetanolamina (MEA)
Fuente: Autor.

Una explicación del porqué las emulsiones formuladas con el sistema que contiene la mezcla MEA/NaOH, a pesar de disminuir el diámetro promedio de gota cuando aumenta la concentración de NaOH, disminuyen su viscosidad, se basa en los valores muy bajos de la tensión interfacial que presentan estos sistemas (Ver Gráfico 9). La literatura reporta que los sistemas crudo-agua-surfactante con muy baja tensión interfacial, producen emulsiones de crudo en agua, donde las gotas de crudo dispersas se deforman muy fácilmente alineándose con las líneas de flujo, lo cual hace que fluyan con facilidad obteniéndose valores bajos de viscosidad.

Es bueno destacar que el álcali NaOH por si solo se puede utilizar para activar los Surfactantes Naturales presentes en el crudo Cerro Negro y formar las emulsiones de crudo en agua tipo Orimulsión® si se utilizan concentraciones altas del NaOH, es decir, superiores a las utilizadas en esta investigación. Sin embargo, la presencia de altas concentraciones del ión Na^+ en la formulación de Orimulsión®

es indeseable, debido a su carácter corrosivo, ya que puede dañar las instalaciones eléctricas donde se utiliza la Orimulsión como combustible.

Por esta razón es que el álcali NaOH por si solo no se emplea en estudios de formulaciones potenciales para Orimulsión[®], sin embargo se puede emplear mezclado en pequeñas dosificaciones, tal cual se realiza en esta investigación y con resultados muy favorables sobre las propiedades de viscosidad de las emulsiones, como se puede observar en los resultados obtenidos.

4.1.1.3. Efecto del NaCl.

Al sistema que produce la emulsión base con MEA, se le incorporó pequeñas concentraciones de NaCl en el intervalo de (35-176 ppm). Este estudio se realizó con la finalidad de observar sistemáticamente como afecta la concentración de un electrolito fuerte como el NaCl a las propiedades de la emulsión base, sobre todo a la viscosidad. Los resultados se muestran en los Gráficos 10 y 15 donde se puede observar que si hay un efecto notable en las propiedades de diámetro promedio de gota y viscosidad, en comparación con la emulsión base.

En el caso del diámetro promedio de gota, el mismo disminuye gradualmente con el incremento de la concentración de NaCl (Ver Gráfico 10), el cual puede ser atribuido al efecto Salting out (Salando fuera) o a las interacciones del ión Na^+ con las moléculas de SN cargadas negativamente en la interfase o superficie de las gotas dispersas de crudo Cerro Negro-agua, ya que ambos efectos promueven un incremento de la concentración de las moléculas de Surfactantes Naturales en la interfase crudo Cerro Negro-agua, tal como fue explicado en párrafos anteriores.

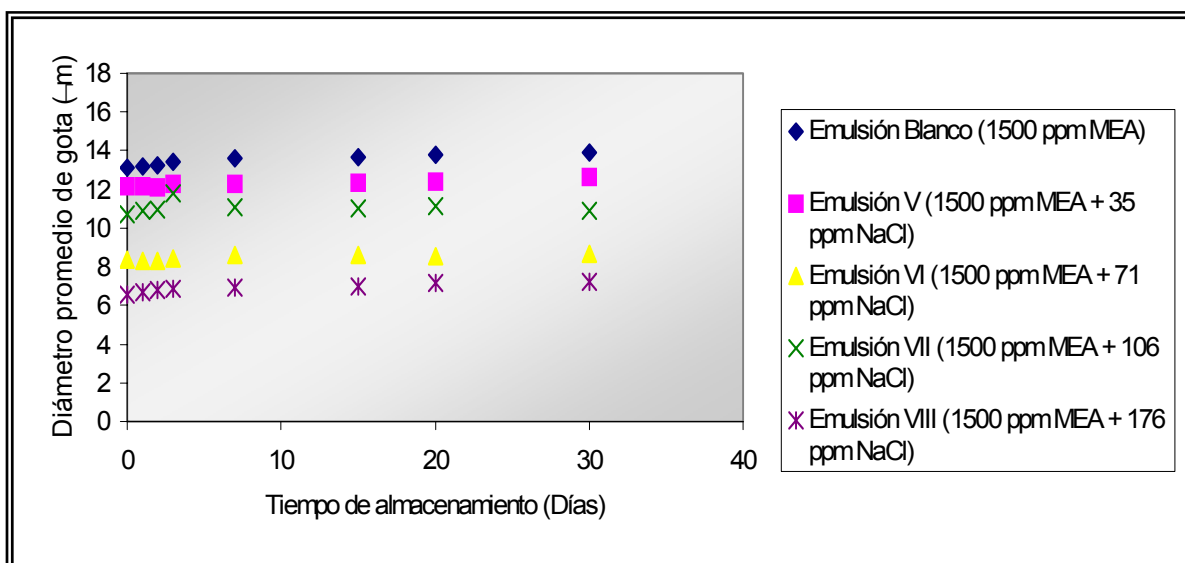


Gráfico 10. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaCl.

Fuente: Autor.

Al analizar las curvas de Distribución de Diámetro, se puede observar que las mismas presentan poca variación en el tiempo de almacenamiento, indicando esto como complemento del estudio de otros parámetros, que las emulsiones analizadas presentan estabilidad estática (Ver Gráficas 11-14).

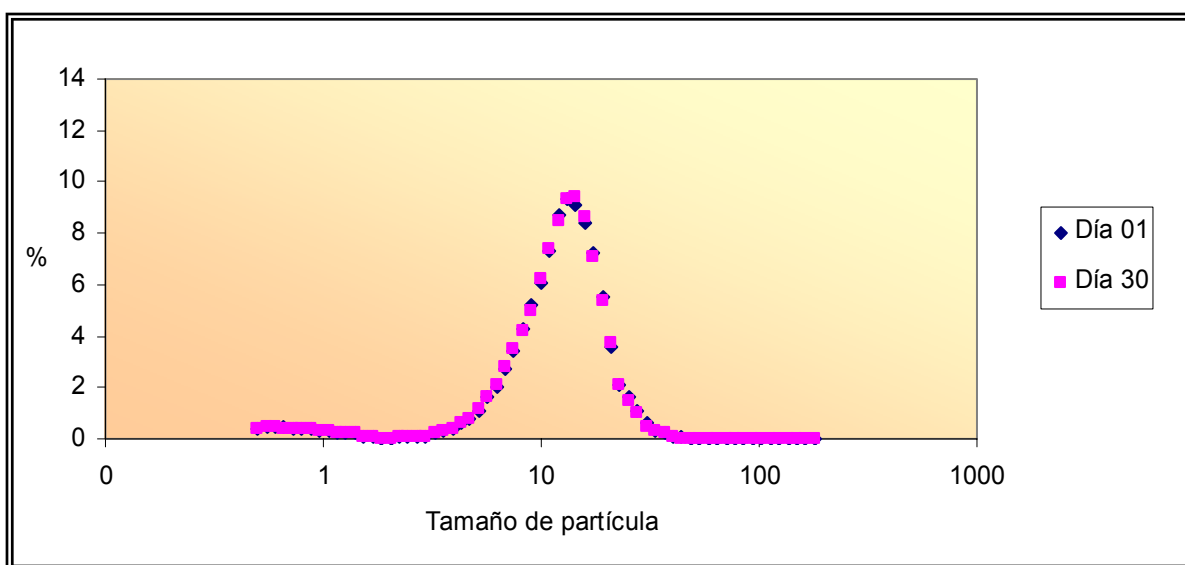


Gráfico 11. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión V (1500 ppm MEA + 35 ppm NaCl)

Fuente: Autor.

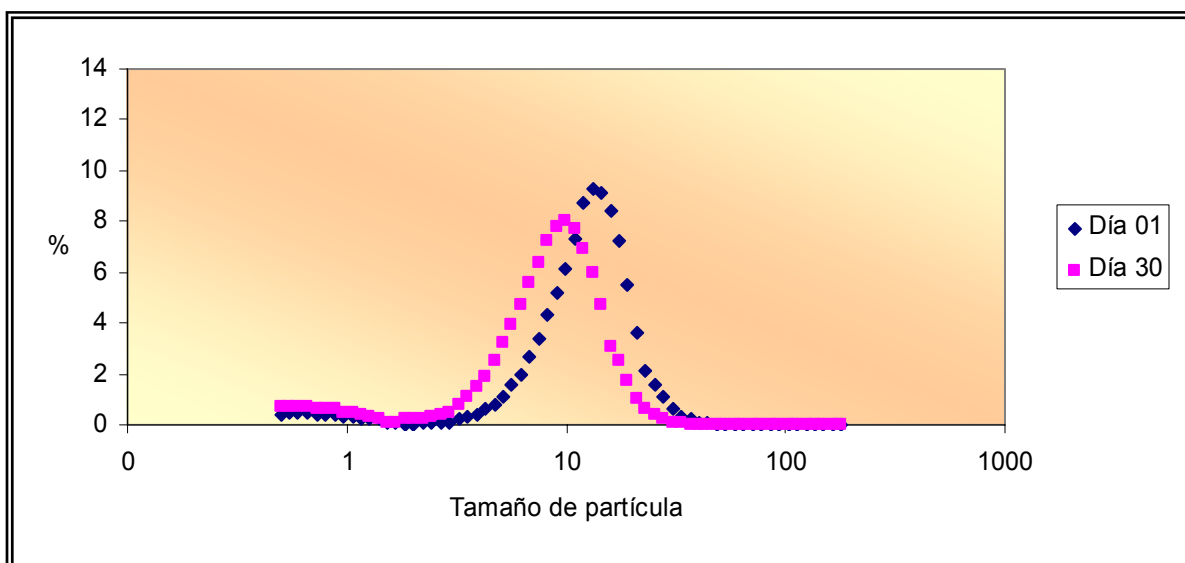


Gráfico 12. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión VI (1500 ppm MEA + 71 ppm NaCl)
Fuente: Autor.

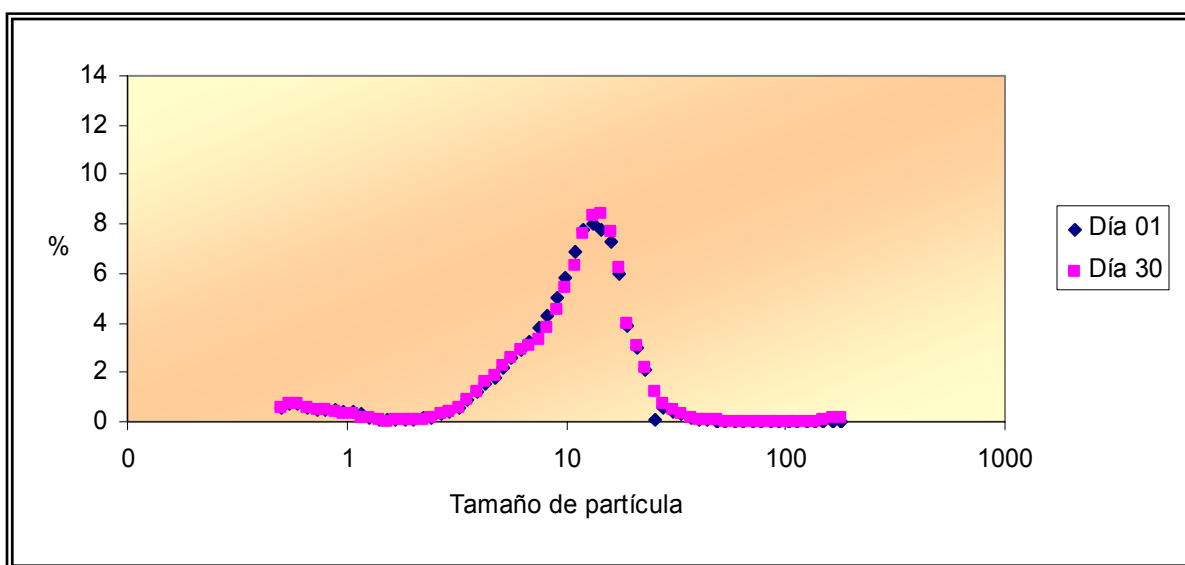


Gráfico 13. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión VII (1500 ppm MEA + 106 ppm NaCl)
Fuente: Autor.

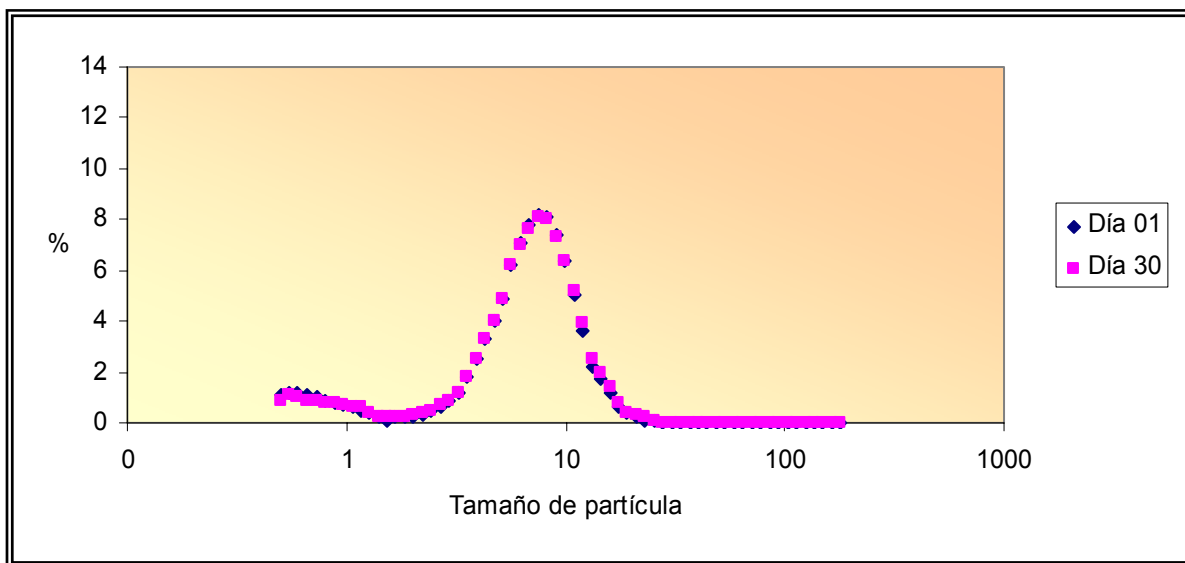


Gráfico 14. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión VIII (1500 ppm MEA + 176 ppm NaCl)
Fuente: Autor.

La viscosidad de las emulsiones aditivadas con la mezcla MEA/NaCl, se incrementó notablemente hasta comportarse muy viscosa con el aumento de la concentración de NaCl (Ver Gráfico 15), sobre todo a la concentración de 176 ppm de NaCl, si se compara con la emulsión base. Estos resultados son esperados si se toma en cuenta que el diámetro promedio de gota disminuye con el incremento de la concentración de NaCl, lo cual aumenta el área interfacial y las interacciones entre las gotas, trayendo esto como consecuencia dificultad en el flujo de la emulsión formada, es decir incrementa su viscosidad.

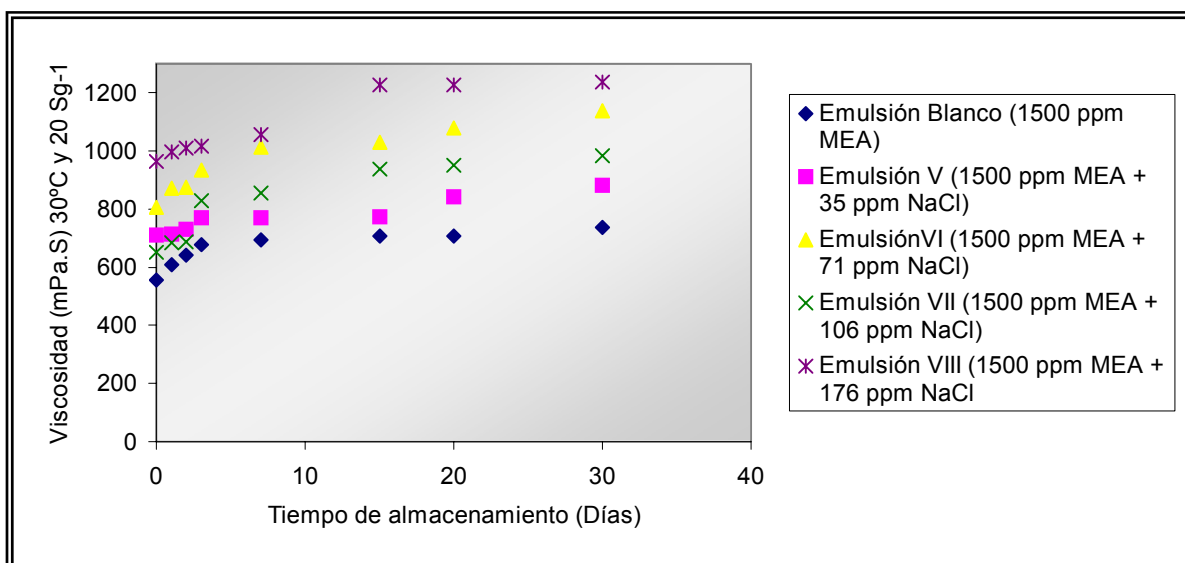


Gráfico 15. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaCl.
Fuente: Autor.

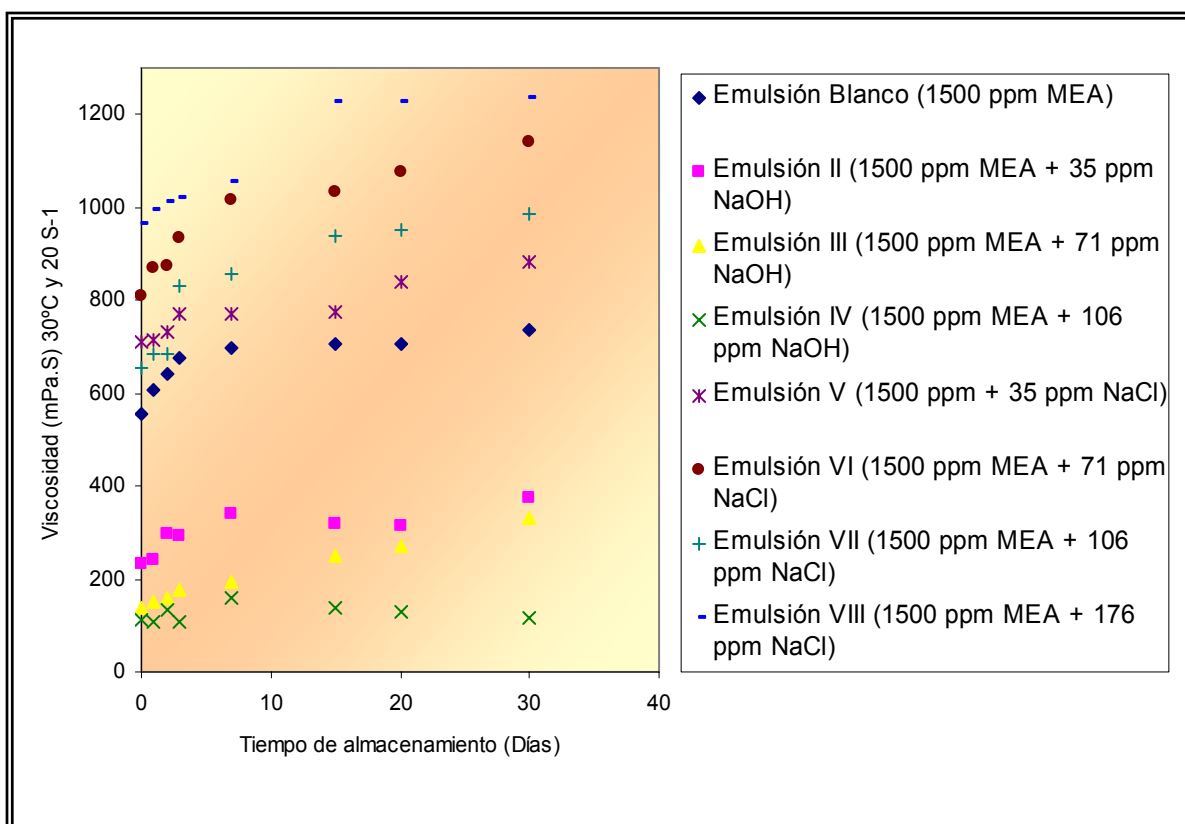


Gráfico 16. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de NaOH y NaCl.
Fuente: Autor.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en las formulaciones con NaOH, se observa que son diferentes (Ver Gráfico 16), ya que las viscosidades de las emulsiones formuladas con esta base disminuyen, aun cuando el diámetro de gota disminuya también, en este caso los resultados se explicaron en base a los valores bajos de tensión interfacial que presentaba el sistema, lo cual no aplica para las emulsiones con NaCl, ya que las medidas de tensión interfacial, dan valores bajos también (Ver Gráfico 17) y la viscosidad de las emulsiones aumenta.

Probablemente el efecto que está predominando en el sistema con NaCl, es un efecto de neutralización de las cargas negativas de los Surfactantes Naturales adsorbidos en las gotas del crudo Cerro Negro por la interacción con los iones Na^+ , disminuyendo el potencial negativo que rodea a cada gota de crudo. Esta situación origina una disminución de la repulsión electrostática entre las gotas de crudo, facilitando su interacción hasta formar flóculos, que son los responsables entre otras cosas, por el incremento de la viscosidad en las emulsiones.

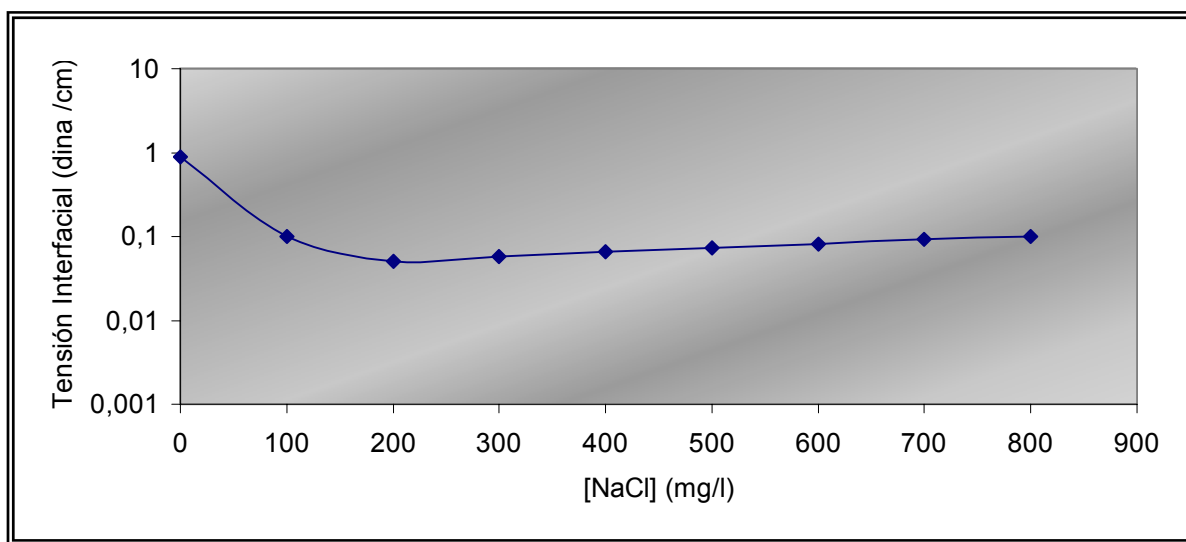


Gráfico 17. Efecto de la concentración de NaCl (mg/l) en la tensión interfacial a 60°C del sistema crudo Cerro Negro-agua con una concentración de 1500 ppm de Monoetanolamina (MEA)
Fuente: Autor.

4.1.1.4. Efecto de los Surfactantes no-iónicos.

Se formularon emulsiones de crudo Cerro Negro en agua, utilizando el sistema que produce la emulsión base con MEA, mas pequeñas dosificaciones de surfactantes no-iónicos como el Tridecanol Etoxilado (TDE/I-200) y el Alquil-poliglucosido (APG/GLUCOPON 225). El intervalo de concentración de estos surfactantes no-iónicos analizados, se encuentra entre 176 y 1765 ppm. Los resultados de las propiedades de diámetro promedio de gota y viscosidad de las emulsiones formuladas con el I-200 obtenidos, se muestran en los Gráficos 18 y 23 y se puede observar que con el incremento de la concentración del I-200 o en la formulación, los valores de diámetro promedio de gota disminuyeron ligeramente en comparación con la disminución observada cuando se utilizó NaOH o NaCl en la formulación de la emulsión.

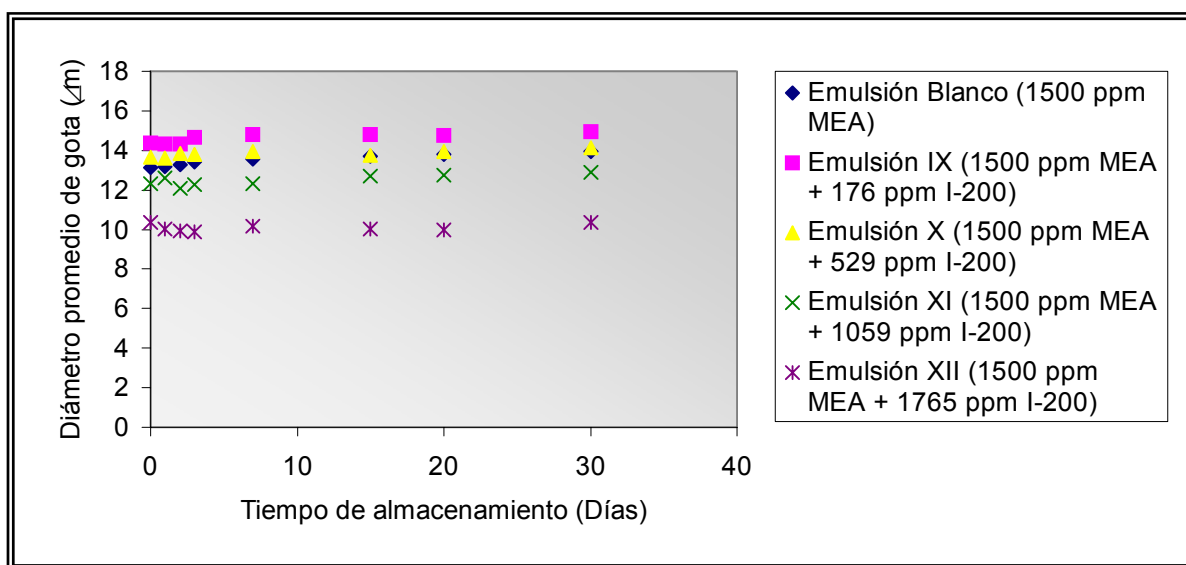


Gráfico 18. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Tridecanol Etoxilado (I-200).

Fuente: Autor.

En cuanto a las Curvas de Distribución de diámetro, se puede decir que las mismas se mantienen constantes en el tiempo de almacenamiento, ya que se observa poca variación entre las curvas, lo que nos hace inferir que estas son estables en todo el lapso del tiempo de estudio, como se puede apreciar en las Gráficas 19-22.

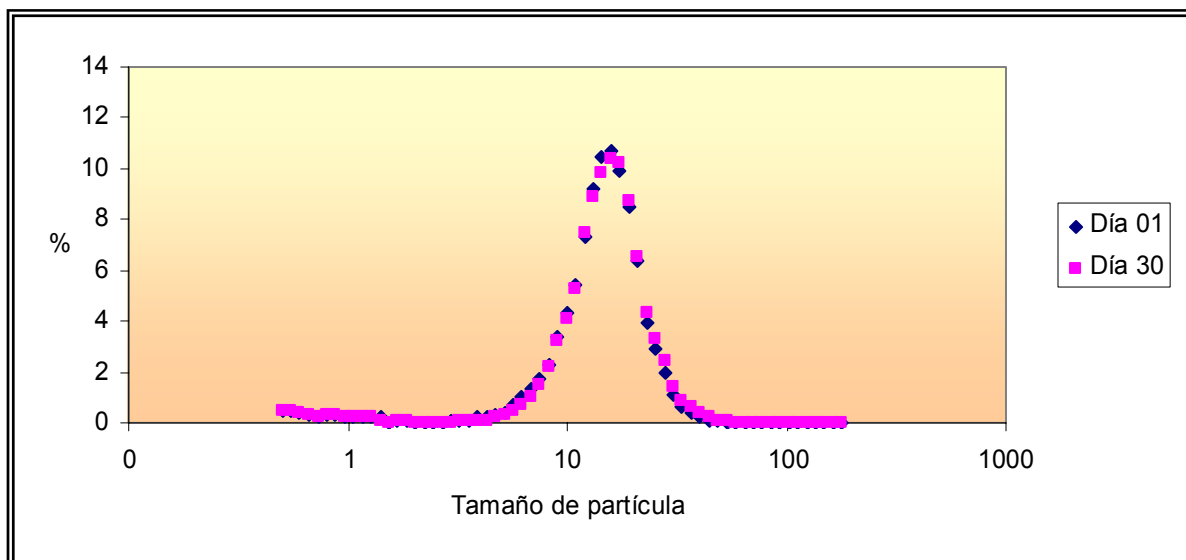


Gráfico 19. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión IX (1500 ppm MEA + 176 ppm I-200)
Fuente: Autor.

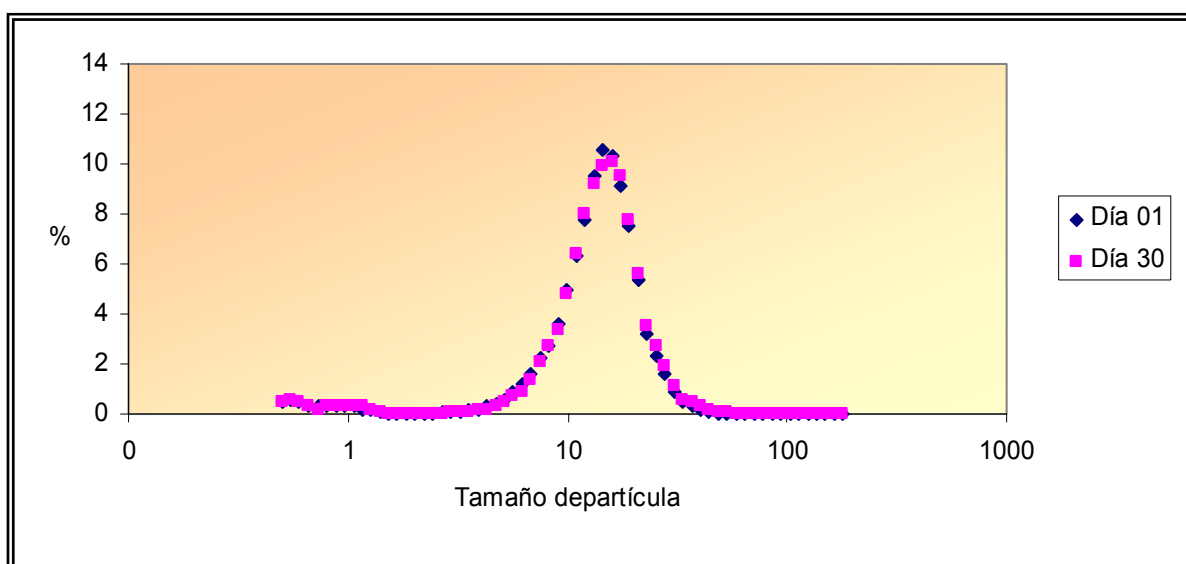


Gráfico 20. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión X (1500 ppm MEA + 529 ppm I-200)
Fuente: Autor.

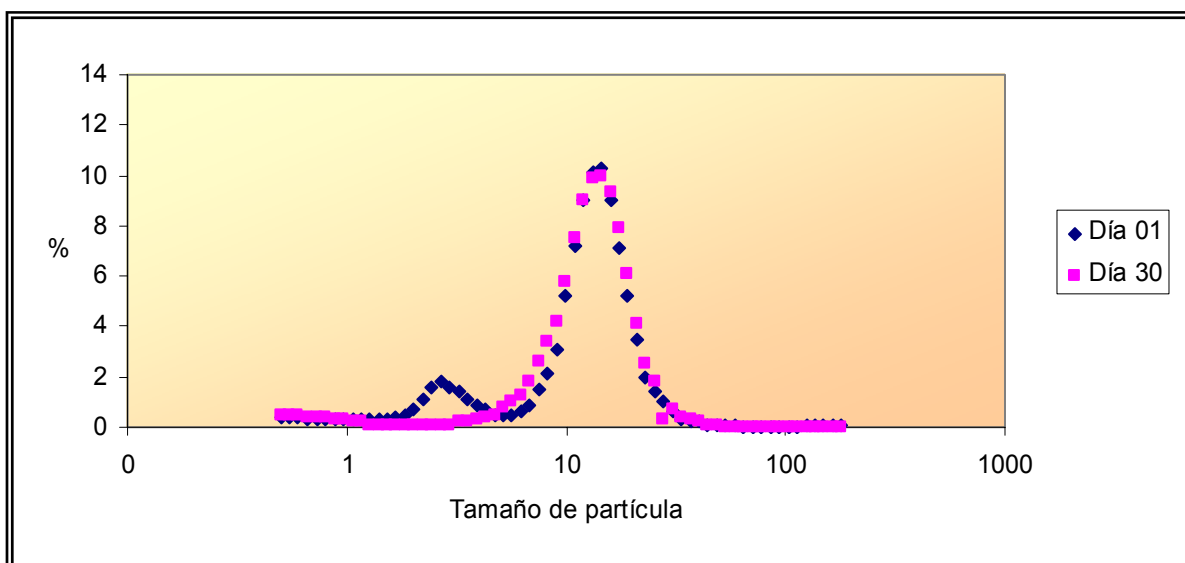


Gráfico 21. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XI (1500 ppm MEA + 1059 ppm I-200)
Fuente: Autor.

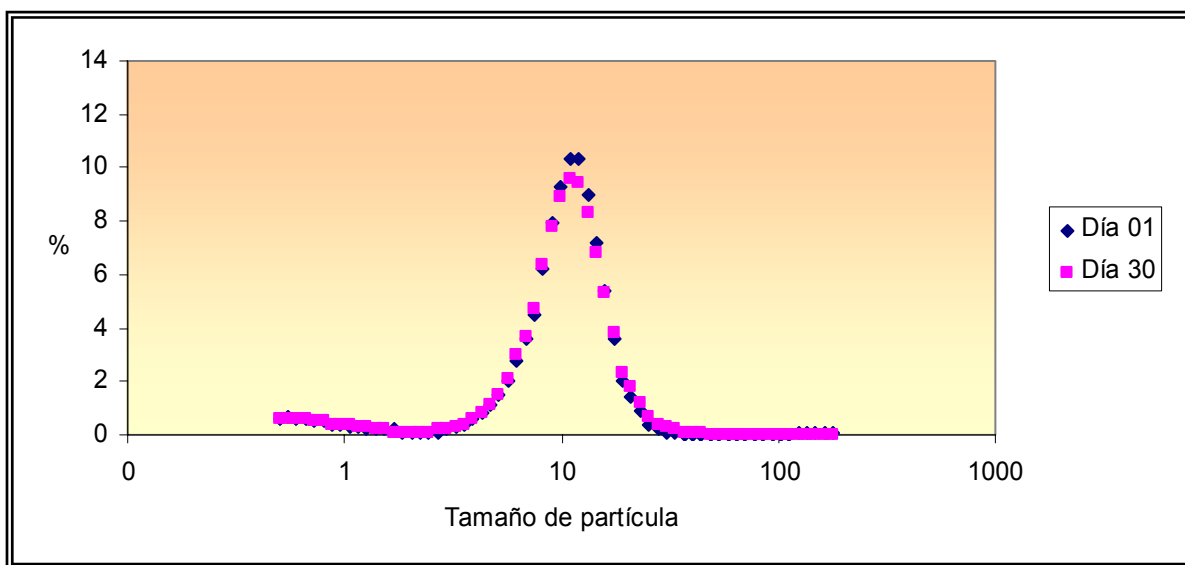


Gráfico 22. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XII (1500 ppm MEA + 1765 ppm I-200)
Fuente: Autor.

Los valores de viscosidad obtenidos con las formulaciones que contiene la mezcla MEA/I-200, son ligeramente mayores a los obtenidos con la emulsión base como se puede apreciar en el Gráfico 23, pudiendo atribuirse este comportamiento a la disminución del diámetro promedio de gota en las emulsiones, ya que

aumentan las interacciones entre éstas y como consecuencia se incrementa la viscosidad en el tiempo de almacenamiento, siendo esto consecuencia al igual que en la emulsión base, al fenómeno de floculación.

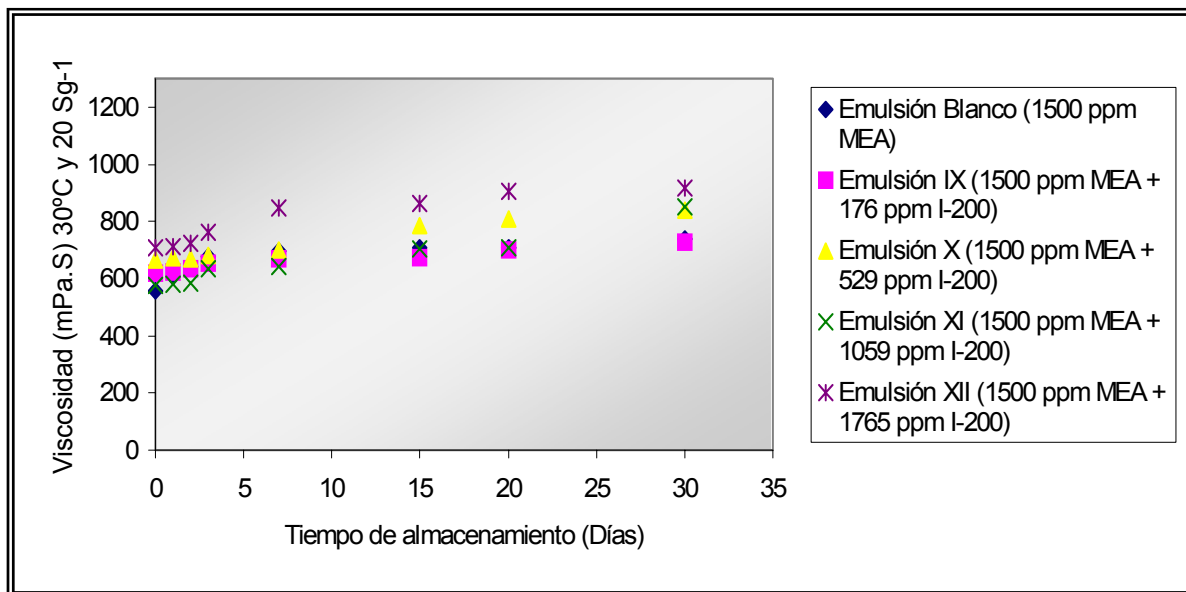


Gráfico 23. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Tridecanol Etoxilado (I-200).

Fuente: Autor.

En el caso de las emulsiones formuladas con el GLUCOPON 225, los resultados de las propiedades de diámetro promedio de gota y viscosidad se muestran en los Gráficos 24 y 29, donde se observa que al igual como ocurrió con las emulsiones formuladas con el I-200, el incremento de la concentración en la formulación, ocasiona que los valores de diámetro promedio de gota, disminuyan ligeramente, cuando se compara con la disminución observada al emplear NaOH o NaCl en la formulación de la emulsión

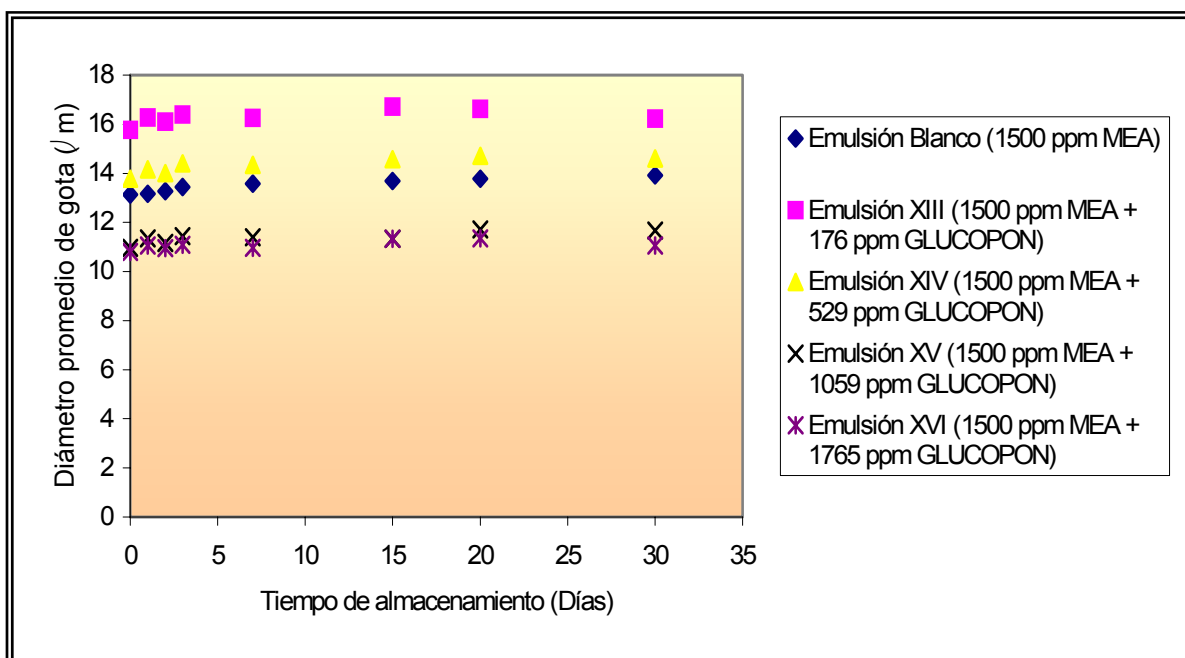


Gráfico 24. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Alquil-poliglucosido (GLUCOPON 225).

Fuente: Autor.

Al analizar las Curvas de Distribución de diámetro, se observa que las mismas varían muy poco para los días 01 y 30, correspondiendo estos días, al tiempo de almacenamiento de la emulsión, de aquí se puede decir, que estas emulsiones son estables en todo el lapso de tiempo del estudio (Ver Gráficos 25-28).

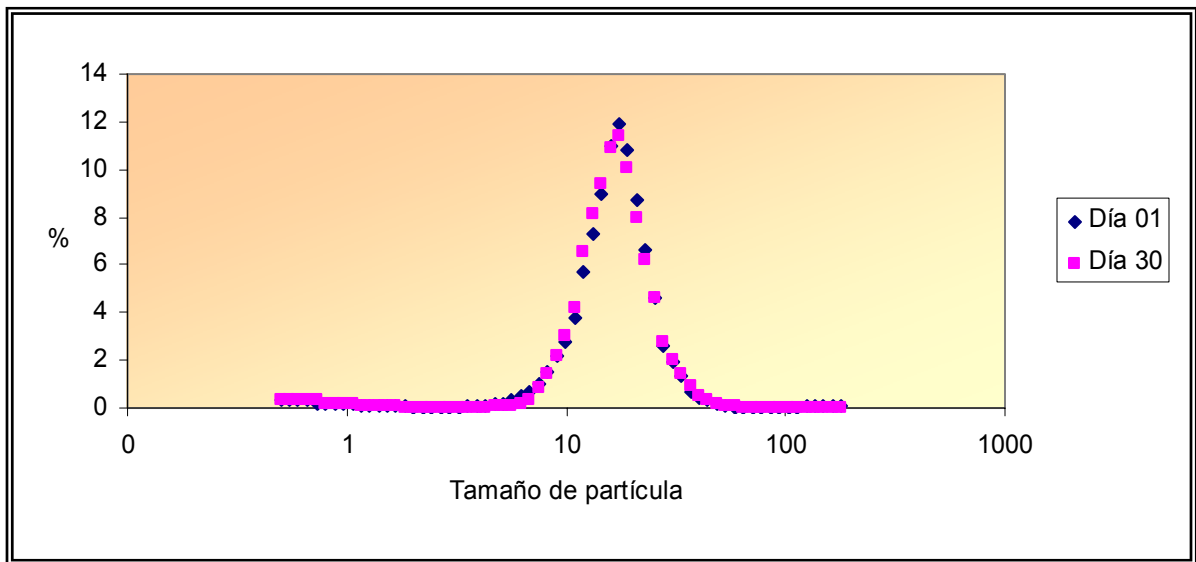


Gráfico 25. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XIII (1500 ppm MEA + 176 ppm GLUCOPON 225)
Fuente: Autor.

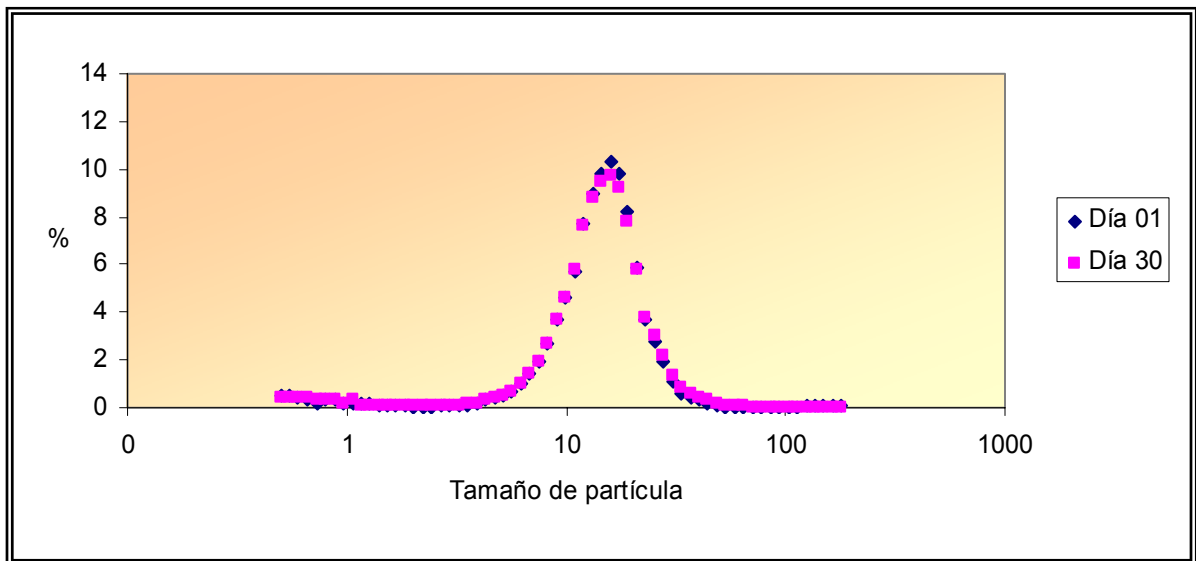


Gráfico 26. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XIV (1500 ppm MEA + 529 ppm GLUCOPON 225)
Fuente: Autor.

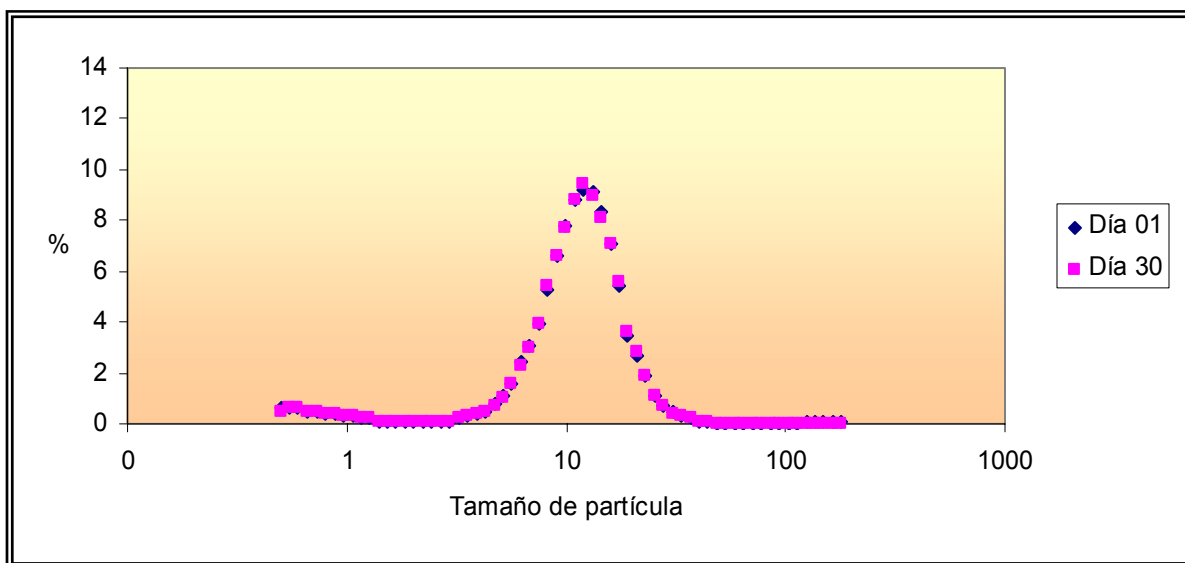


Gráfico 27. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XV (1500 ppm MEA + 1059 ppm GLUCOPON 225)
Fuente: Autor.

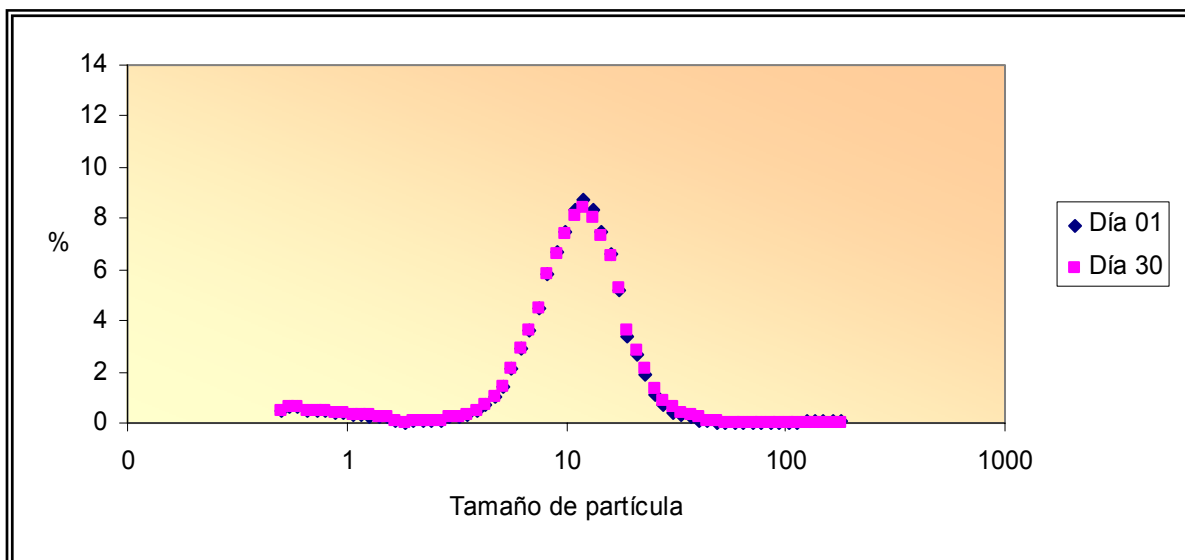


Gráfico 28. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XVI (1500 ppm MEA + 1765 ppm GLUCOPON 225)
Fuente: Autor.

Los valores de viscosidad obtenidos con las formulaciones que contiene la mezcla MEA/GLUCOPON 225, aumentan poco al compararlos con los obtenidos con la emulsión base, como se puede apreciar en el Gráfico 29, en consecuencia,

se puede atribuir a la disminución del diámetro promedio de gota en este tipo de emulsiones, al aumento de las interacciones entre gotas como ocurre también en las emulsiones formuladas con I-200, de manera que se observará aumento en la viscosidad, lo cual es indicativo de que al igual que la emulsión blanco, se produce el fenómeno de floculación.

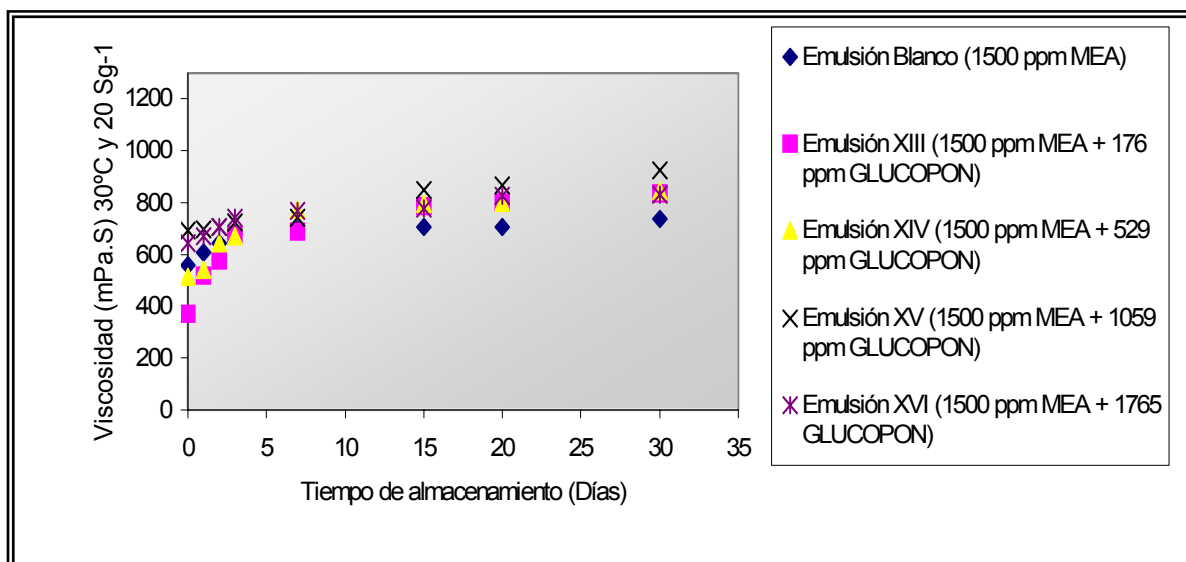


Gráfico 29. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de Alquil-poliglucosido (GLUCOPON 225).

Fuente: Autor.

Se puede esperar en estos sistemas, que la barrera energética que hay que vencer para que no se observe el fenómeno de floculación, sea una mezcla de repulsión estérica y electrostática provenientes de la adsorción del surfactante no iónico (I-200 o GLUCOPON 225) e iónico (SN). Sin embargo, estas barreras no deben ser muy fuertes, ya que el fenómeno de floculación es observado y los valores de viscosidad son altos.

Estos resultados pueden ser atribuidos a que ambos surfactantes, los Surfactantes Naturales y los surfactantes no-iónicos, se adsorben en la interfase, creando una interfase mixta y una sinergia positiva que produce una disminución de la tensión interfacial del sistema, tal como se muestra en los Gráficos 30 y 31.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, una disminución de la tensión interfacial, como es este caso, facilita la deformación de las gotas de crudo Cerro Negro y su posterior ruptura en gotas mas pequeñas, a diferencia de cuando se tiene la formulación de la emulsión base con MEA solamente, donde se observa que la tensión interfacial es mayor.

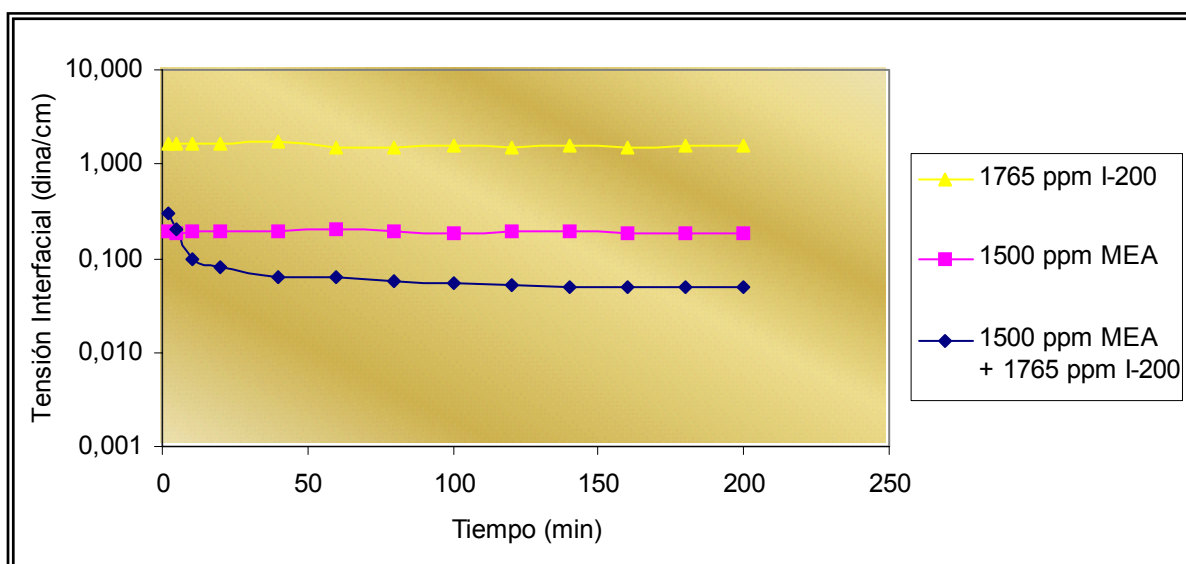


Gráfico 30. Variación de la Tensión Interfacial a 60 °C en función del tiempo de contacto entre las fases para el sistema crudo Cerro Negro/agua/I-200.
Fuente. Autor.

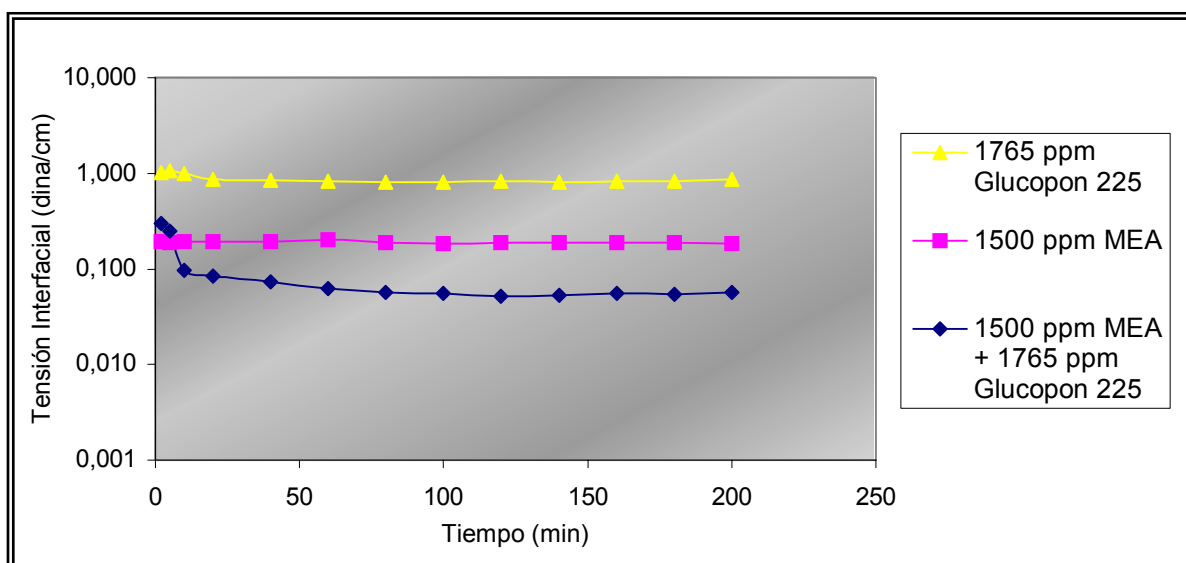


Gráfico 31. Variación de la Tensión Interfacial a 60 °C en función del tiempo de contacto entre las fases para el sistema crudo Cerro Negro/agua/GLUCOPON 225.
Fuente: Autor.

4.1.1.5. Efecto de los Surfactantes iónicos.

La sal del adipato de MEA, la cual es una sal dicarboxílica con propiedades de surfactante iónico, cuando se emplea en la formulación de la emulsión base con MEA, produce los resultados mostrados en los Gráficos 32 y 37. Se puede observar que el efecto de esta sal, sobre las propiedades de diámetro promedio de gota y viscosidad en la emulsión base, es negativo en cuanto el diámetro promedio de gota, ya que la tendencia de este, es a aumentar en todo el intervalo de concentración de la sal de adipato de MEA (Ver Gráfico 32).

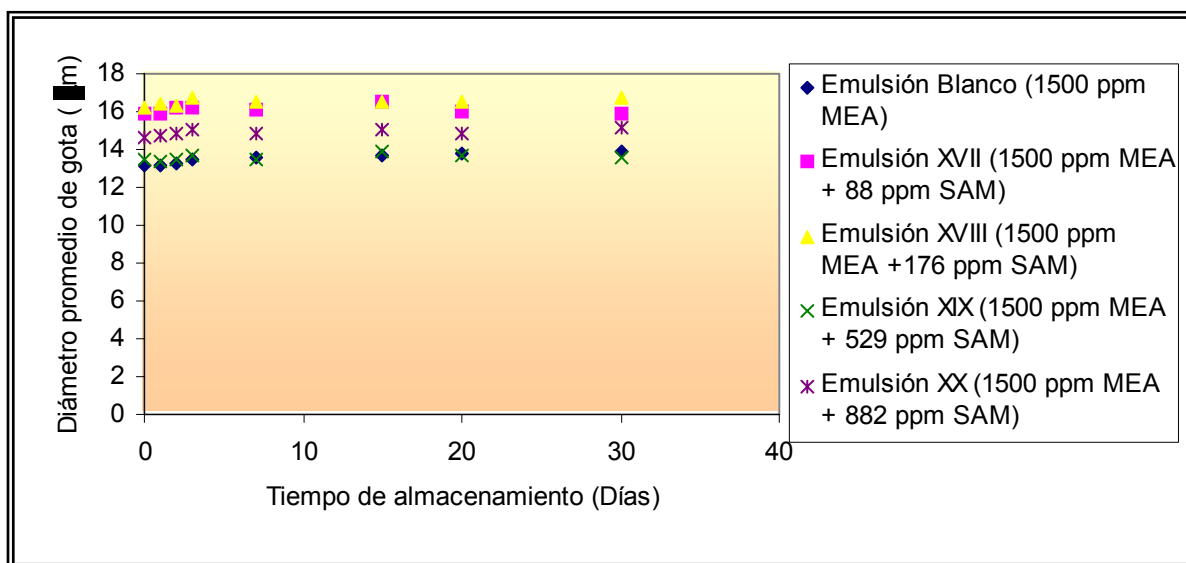


Gráfico 32. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE ADIPATO DE MEA.

Fuente: Autor.

En cuanto a las curvas de Distribución Diámetro, podemos decir que estas emulsiones presentan alta estabilidad con el tiempo de almacenamiento, debido a que se observan pocos cambios para los días inicial y final del estudio (Ver Gráficos 33-36).

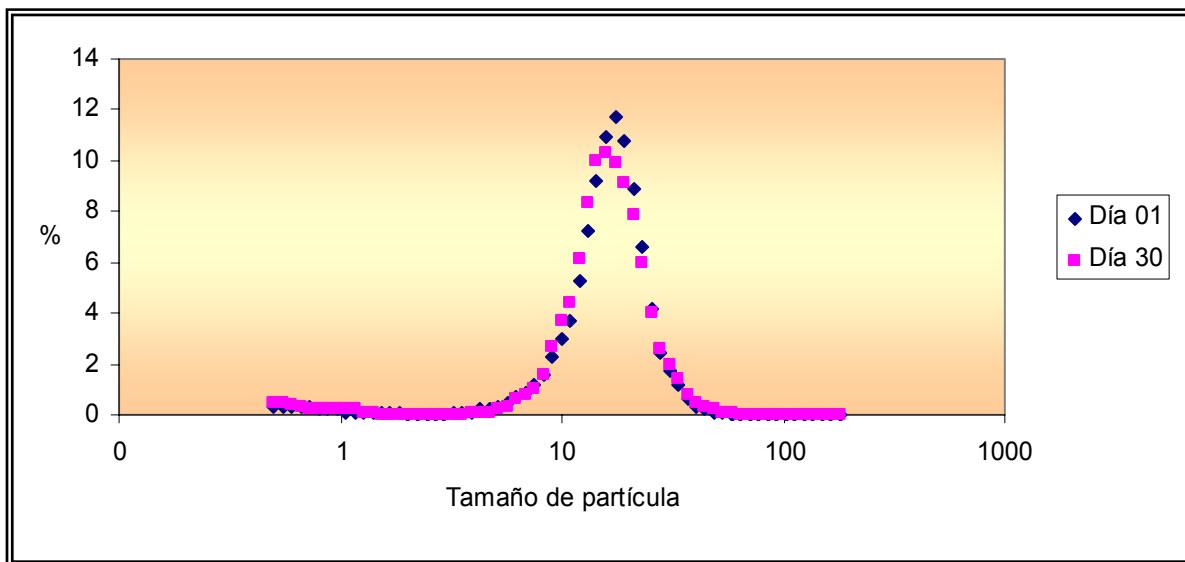


Gráfico 33. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XVII (1500 ppm MEA + 88 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA)
Fuente: Autor.

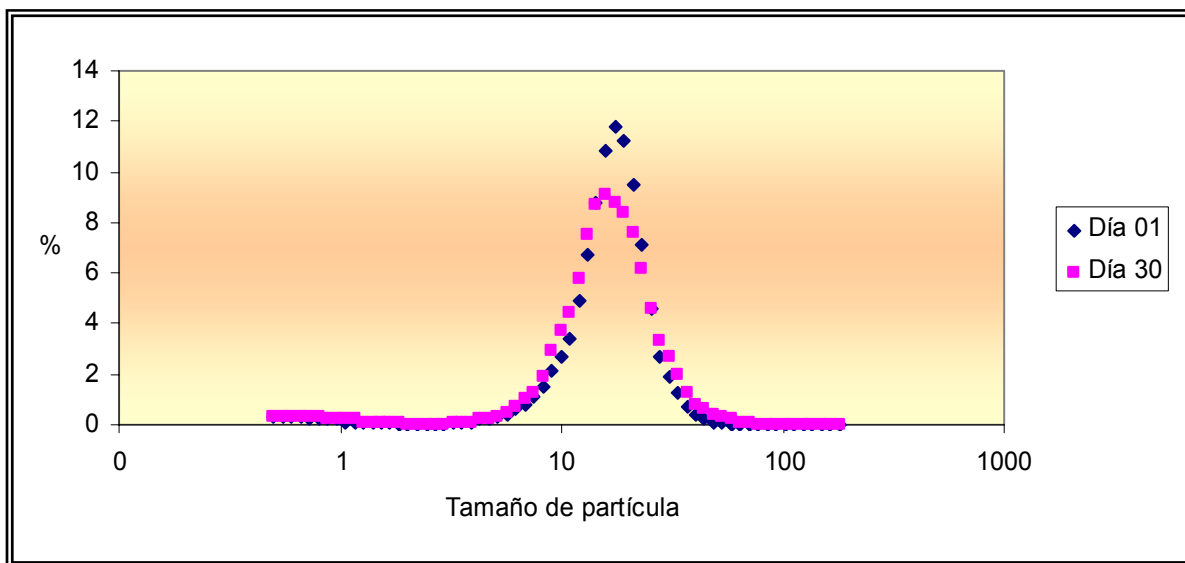


Gráfico 34. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XVIII (1500 ppm MEA + 176 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).
Fuente: Autor.

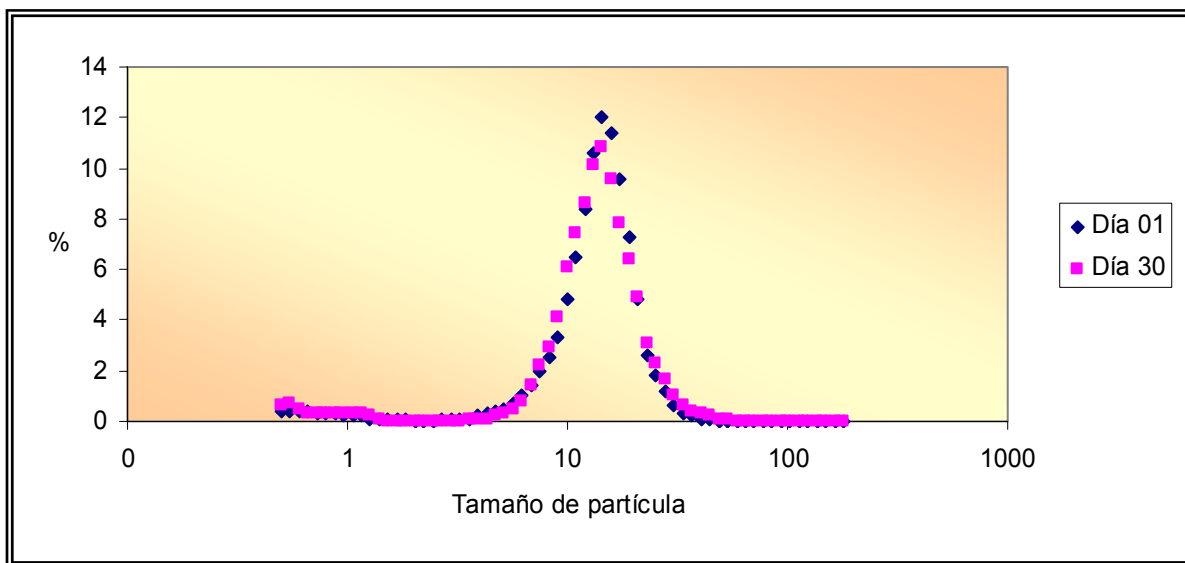


Gráfico 35. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XIX (1500 ppm MEA + 529 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).
Fuente: Autor.

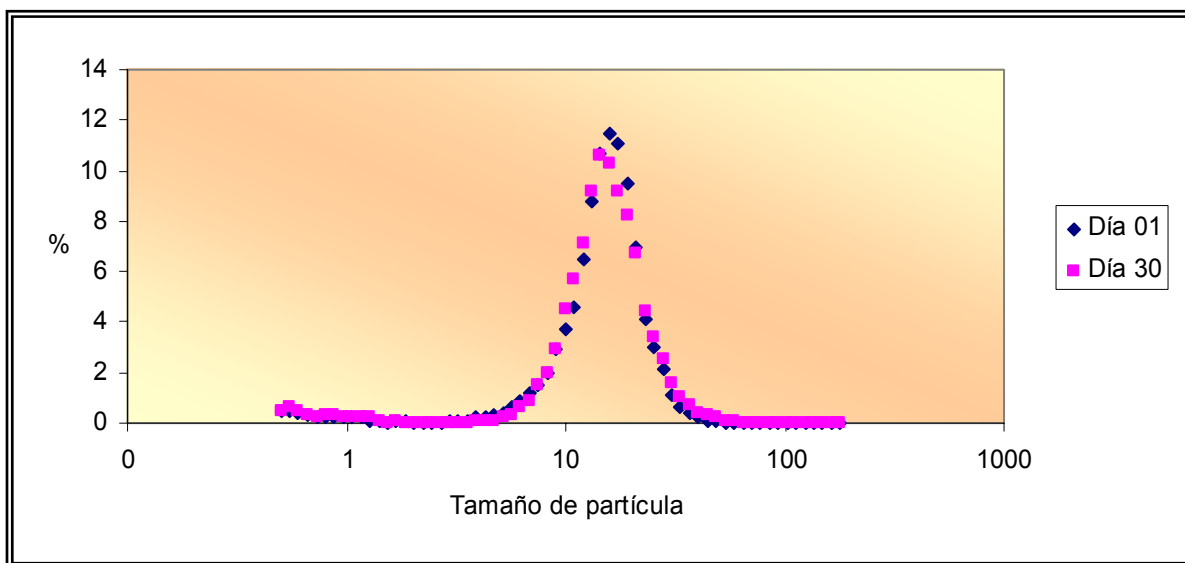


Gráfico 36. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XX (1500 ppm MEA + 882 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).
Fuente: Autor.

En esta formulación no existe una sinergia positiva, sino que estamos en presencia de una sinergia negativa entre los Surfactantes Naturales y la Sal de Adipato de Mea, pudiéndose apreciar en los valores de tensión interfacial reportados en el Gráfico 37, ya que se observa que la tensión interfacial de la mezcla, es mayor que la de los dos Surfactantes por separado, debido a que la interacción entre ambos Surfactantes adsorbidos en la interfase crudo Cerro Negro / agua, no es efectiva, y lo que hacen es competir por la adsorción en la interfase.

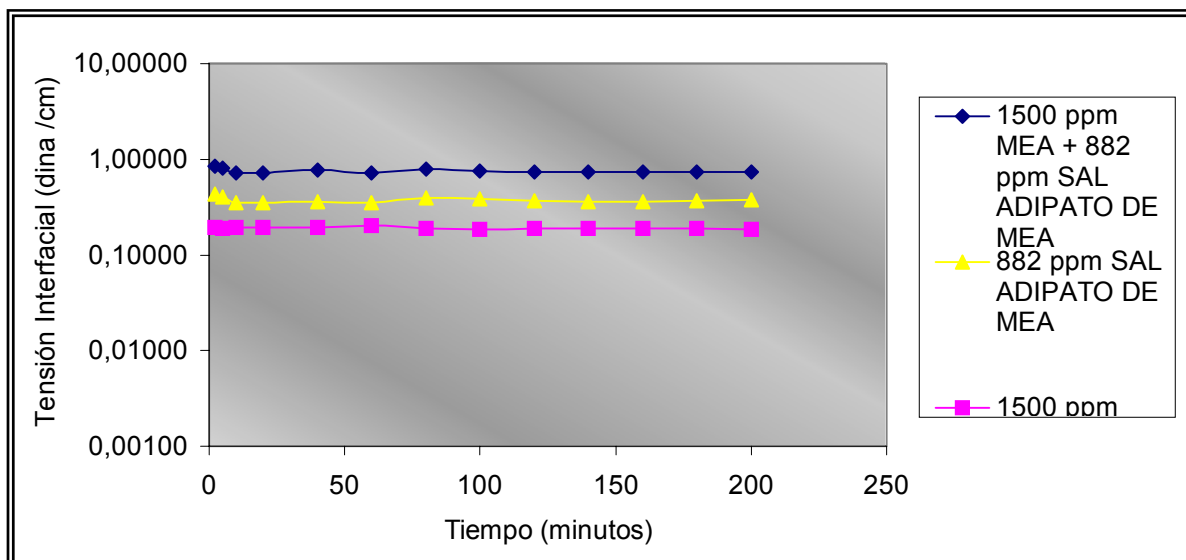


Gráfico 37. Variación de la Tensión Interfacial a 60 °C en función del tiempo de contacto entre las fases para el sistema crudo Cerro Negro/agua/SAL DE ADIPATO DE MEA.
Fuente: Autor.

Esto trae como consecuencia, que haya una menor concentración de moléculas de Surfactantes Naturales adsorbidos en la interfase crudo Cerro Negro/agua, que en la emulsión base, y por lo tanto, un mayor diámetro promedio de gota como se puede apreciar en el Gráfico 32.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, si en la emulsión analizada hay una concentración baja de Surfactantes Naturales adsorbidos en las gotas dispersas del crudo Cerro Negro-agua, la barrera energética que pueden crear los

Surfactantes Naturales contra la floculación, debido a la repulsión electrostática, debe ser poco efectiva. Probablemente, es por esto que se observan altos valores de viscosidad e incremento con el tiempo de almacenamiento en todo el intervalo de la Sal de Adipato de MEA evaluado (Ver Gráfico 38)

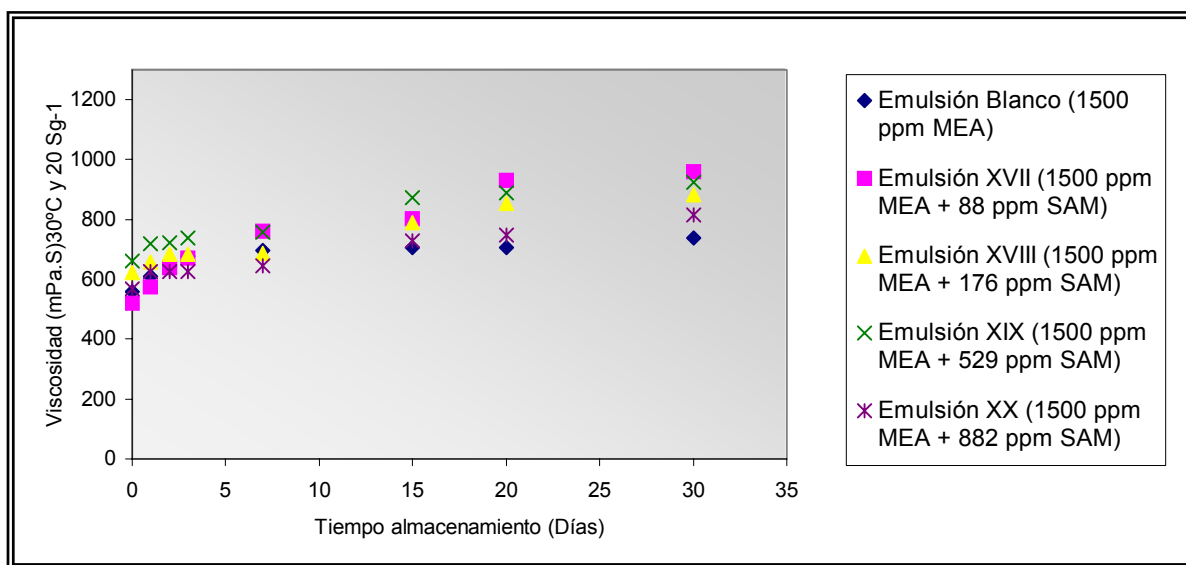


Gráfico 38. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE ADIPATO DE MEA.

Fuente: Autor.

Al analizar el otro surfactante iónico, la Sal de Tofa de MEA en la formulación de la emulsión base con MEA, los resultados fueron mejores que los anteriores, ya que las nuevas emulsiones formadas, mostraron disminución en el diámetro promedio de gota, cuando se incrementó la concentración de este surfactante iónico en la formulación, como se puede observar en el Gráfico 39.

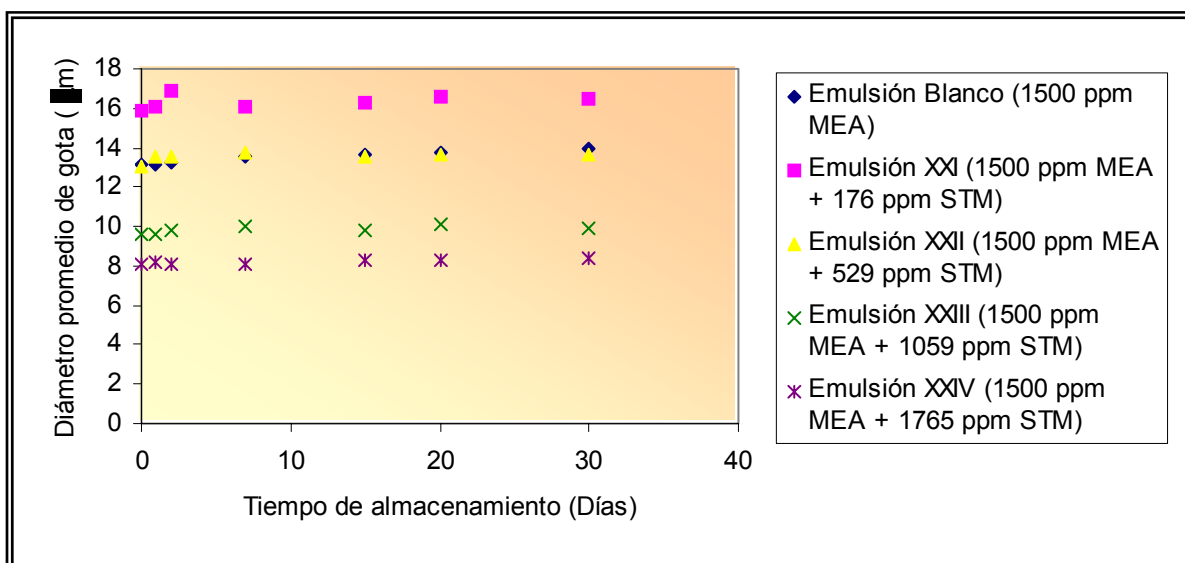


Gráfico 39. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE TOFA DE MEA.

Fuente: Autor.

Es evidente que con la menor concentración del surfactante iónico utilizado, el diámetro promedio de gota es mayor que el de la emulsión base, con un incremento posterior del surfactante analizado, los diámetros se igualan, para luego comenzar a disminuir con mas incrementos del surfactante iónico, hasta llegar a aproximadamente a 8 micras. En estas emulsiones se pudiera argumentar que existe una sinergia positiva entre los Surfactantes Naturales y el surfactante iónico analizado, que permite que se forme una interfase mixta donde hay una concentración mayor de las moléculas del surfactante iónico, ya que cuando se utilizan pequeñas concentraciones de él, se forma la emulsión con diámetro promedio de gota mayor que la emulsión base, además, cuando la concentración del surfactante iónico aumenta, el diámetro de gota disminuye (Ver Gráfico 39).

Al utilizar las concentraciones para las cuales se realizó este estudio, se puede observar que se forma una interfase mixta constituida por una mezcla de surfactante que interactúa efectivamente, promoviendo que haya un mayor número de moléculas de surfactante adsorbidos en la interfase, trayendo como consecuencia que en la etapa de formación de la emulsión predomine la ruptura

de las gotas, sobre la coalescencia, originando emulsiones con gotas mas pequeñas, tal cual se observa en dicho Gráfico para las concentraciones de 1059 y 1765 ppm de la Sal de Tofa de MEA.

Nuevamente, con estas emulsiones analizadas, se dice que existe una sinergia positiva entre las moléculas de surfactante adsorbidos en la interfase crudo Cerro Negro-agua, debido a que los Surfactantes Naturales en la emulsión base, producen diámetros promedio de gota mayores, y a las concentraciones de sal de Tofa de MEA analizadas, no se forman emulsiones sino dispersiones. Es cuando se mezclan estos dos surfactantes, que se observa disminución del diámetro promedio de gota en comparación con la emulsión base, es por ello, que se asume que la adición de la sal de Tofa de MEA, a la emulsión base, no tiene un impacto alto sobre la nueva emulsión que se forma.

Se puede apreciar en las Gráficas 40-43, que al igual que las emulsiones anteriores en las curvas de Distribución de Diámetro, no existen variaciones con respecto al tiempo de almacenamiento, lo cual indica que las emulsiones en estudio son estables.

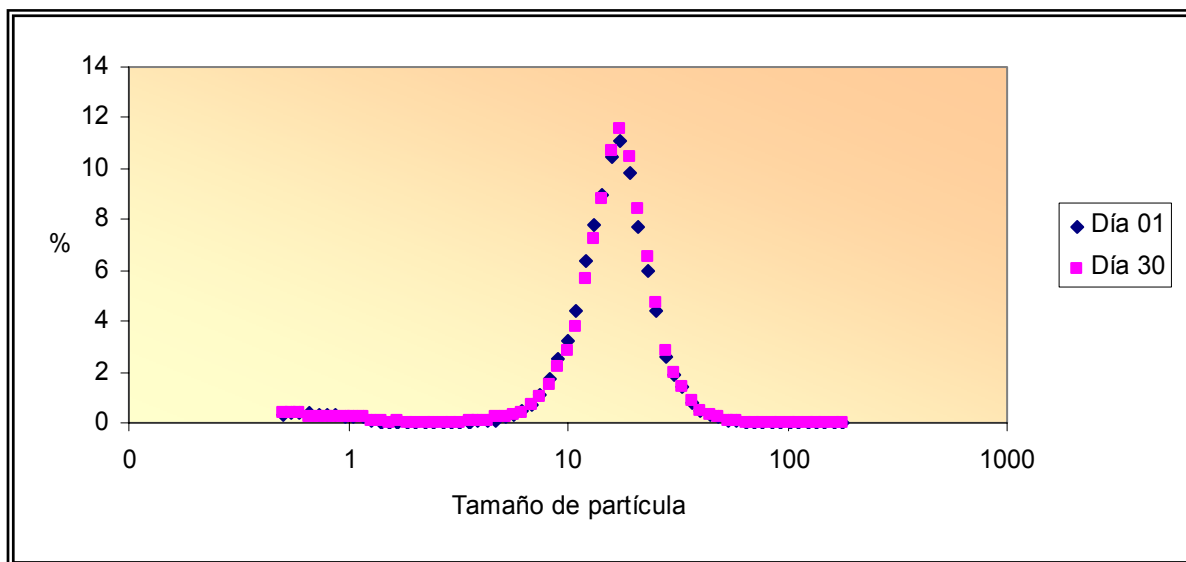


Gráfico 40. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXI (1500 ppm MEA + 176 ppm SAL DE TOFA DE MEA).
Fuente: Autor.

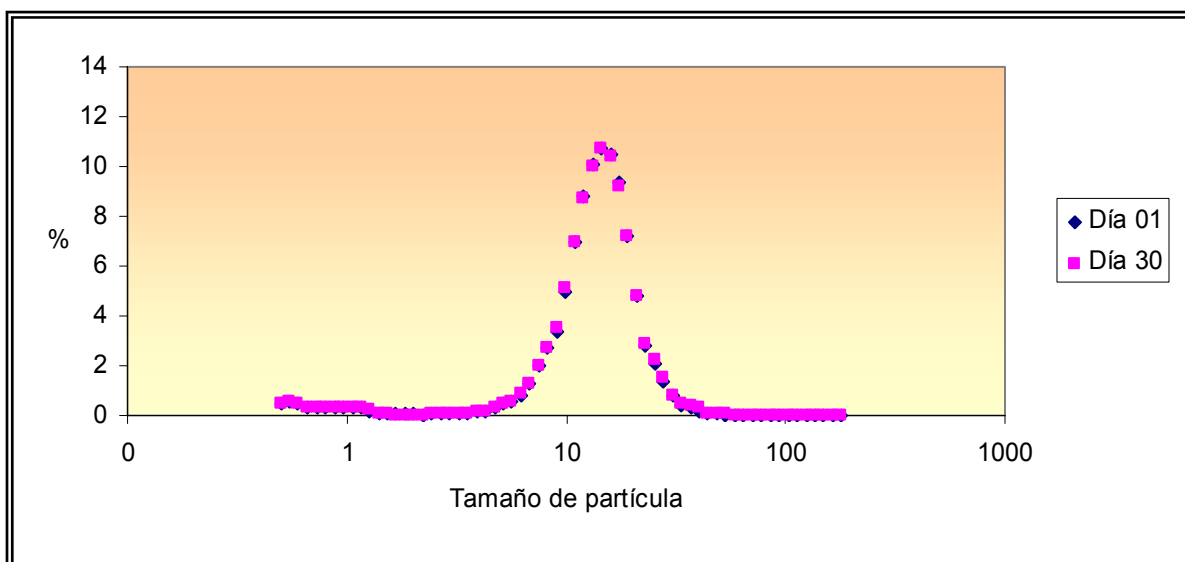


Gráfico 41. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXII (1500 ppm MEA + 529 ppm SAL DE TOFA DE MEA).
Fuente: Autor.

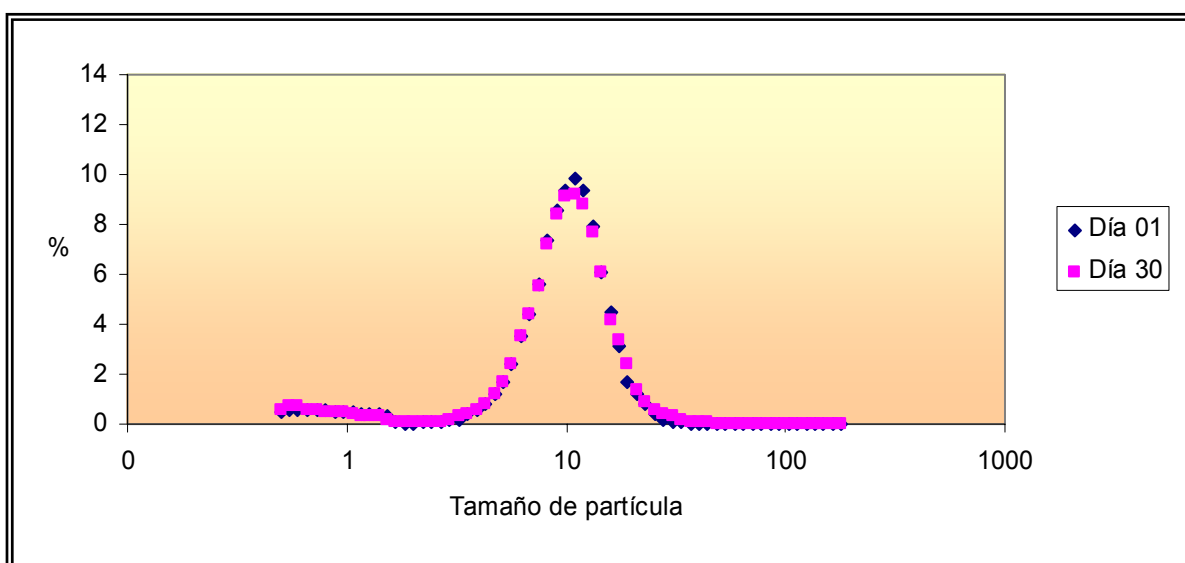


Gráfico 42. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXIII (1500 ppm MEA + 1059 ppm SAL DE TOFA DE MEA).
Fuente: Autor.

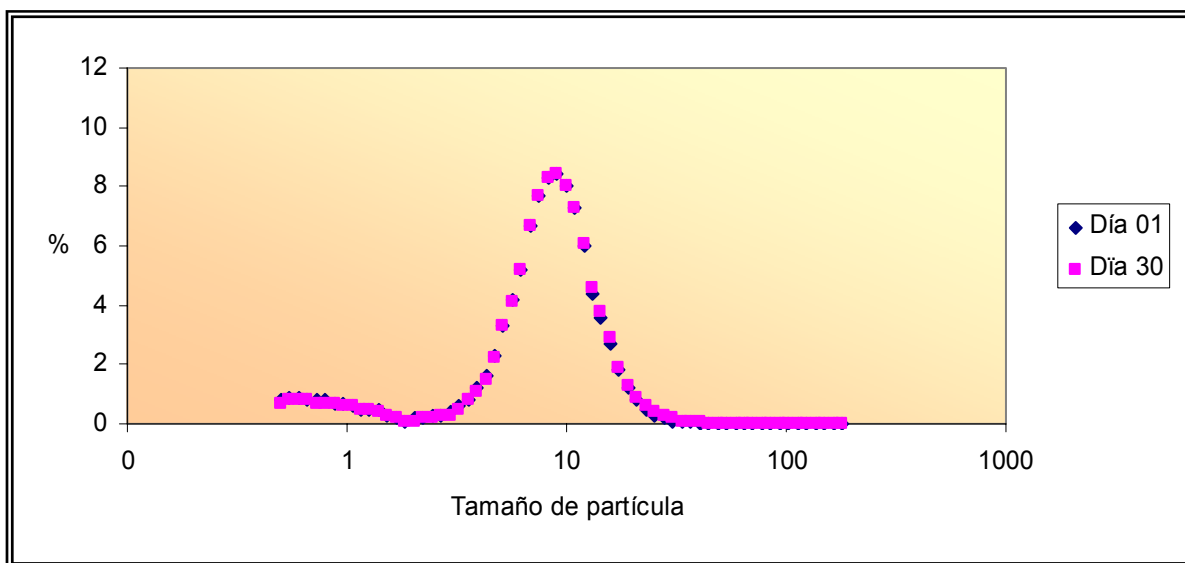


Gráfico 43. Curva de Distribución de diámetro de la Emulsión XXIV (1500 ppm MEA + 1765 ppm SAL DE TOFA DE MEA).
Fuente: Autor.

A pesar de que el diámetro promedio de gota disminuye, los valores de viscosidad siguen siendo altos y desfavorables para la propiedad de viscosidad que debe tener la Orimulsión® comercial. Además, el incremento del valor de viscosidad con el tiempo de almacenamiento, es similar al de la emulsión base, el fenómeno de floculación no se logra controlar en ninguna de las emulsiones formadas, ya que la viscosidad continua incrementándose en el tiempo, como se observa en el Gráfico 44.

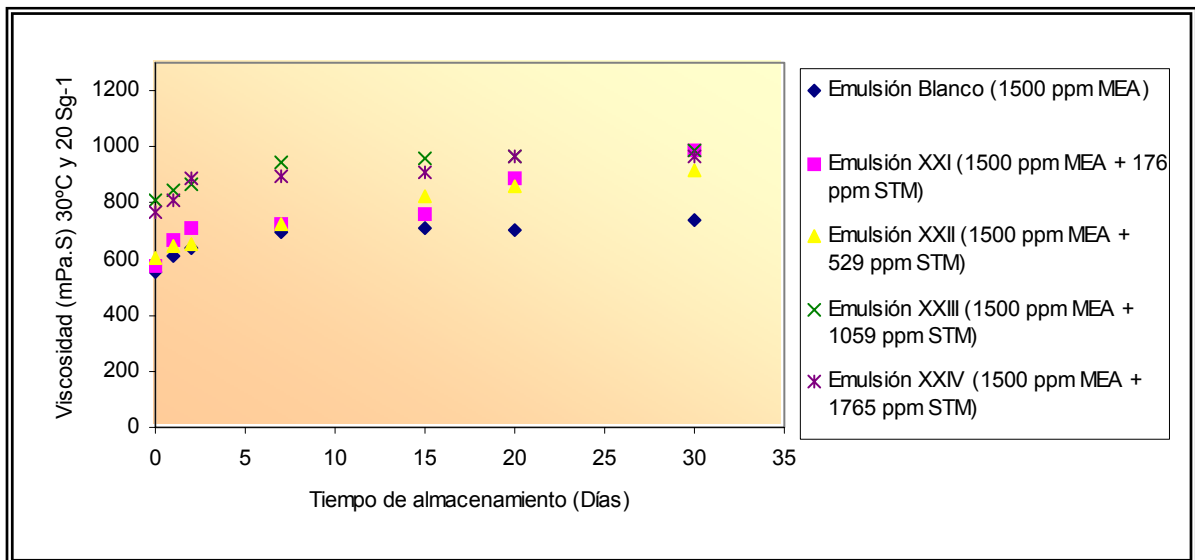


Gráfico 44. Variación de la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento de la Emulsión Blanco y emulsiones realizadas a diversas concentraciones de SAL DE TOFA DE MEA.

Fuente: Autor.

4.1.2 Estudio de la estabilidad dinámica de emulsiones.

4.1.2.1 Reómetro de coalescencia.

Con la finalidad de evaluar la estabilidad dinámica, se realizó el estudio para sólo una de las diferentes emulsiones, que fue escogida al azar, formuladas como se describió en secciones anteriores, además del blanco, añadiéndole concentraciones empleadas para este estudio de cada aditivo (NaOH, NaCl, Surfactante iónico y no-iónico), las mismas fueron analizadas a través del Reómetro de coalescencia. Los resultados son mostrados en los Gráficos 45-51 y en todos los casos se puede observar, que las emulsiones presentan una excelente estabilidad dinámica, ya que el Diámetro promedio de gota varía muy poco con el número de pases por el equipo.

Prácticamente las diferentes mezclas surfactantes evaluadas o los diferentes surfactantes empleados: iónico y no-iónico, álcalis y sales aditivados en

la emulsión base, estabilizada con los Surfactantes Naturales no afectan el comportamiento frente al reómetro de coalescencia de dicha emulsión.

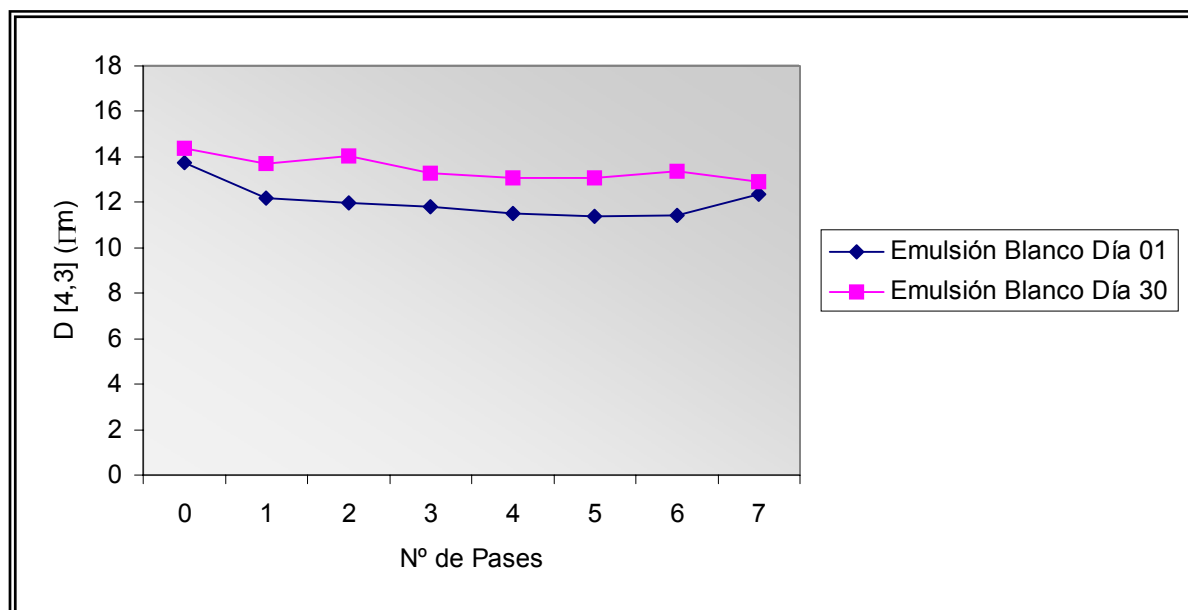


Gráfico 45 Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión blanco (1500 ppm MEA).
Fuente: Autor.

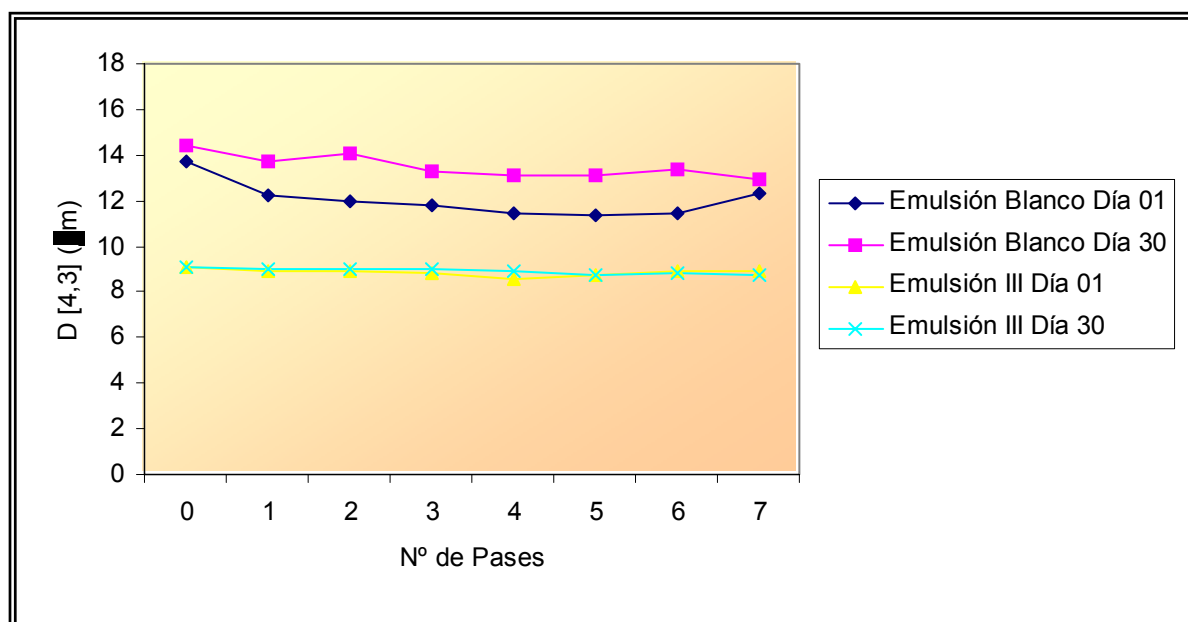


Gráfico 46. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión III (1500 ppm MEA + 71 ppm NaOH).
Fuente: Autor.

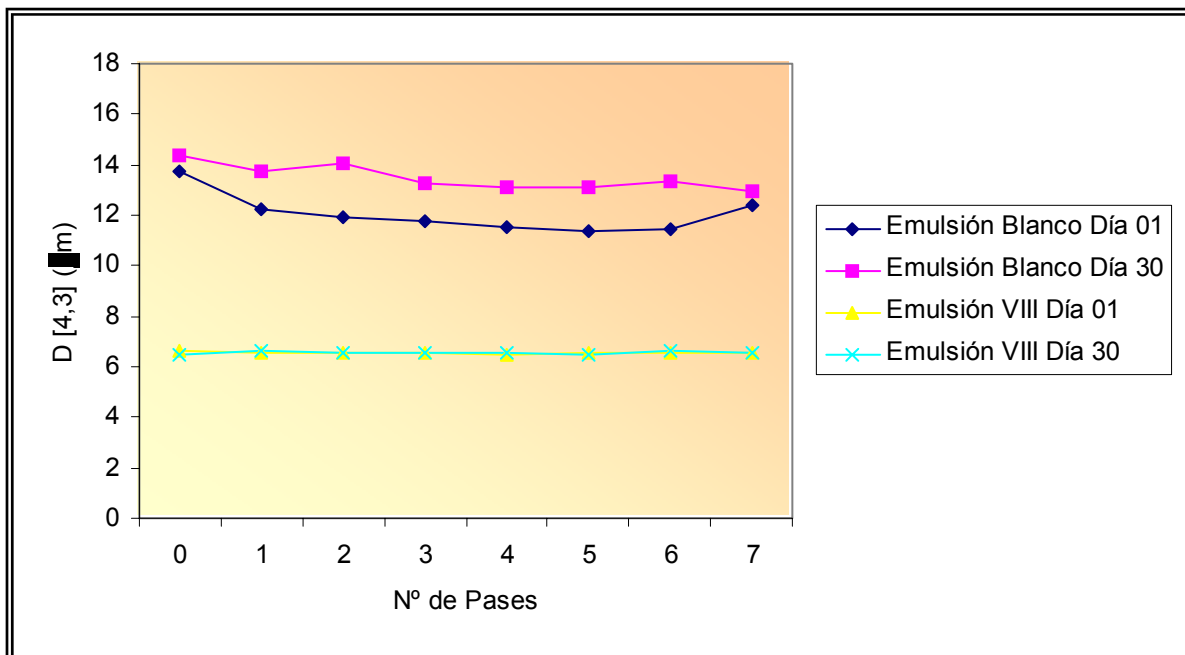


Gráfico 47. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión VIII (1500 ppm MEA + 176 ppm NaCl).
Fuente: Autor.

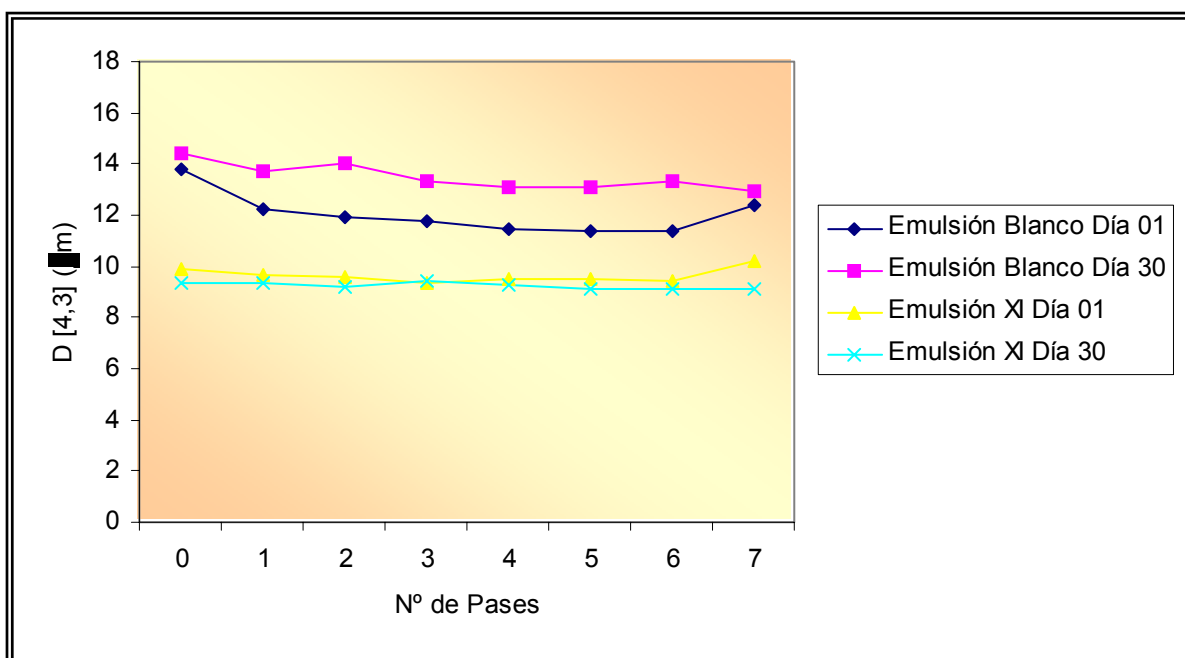


Gráfico 48. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XI (1500 ppm MEA + 1059 ppm I-200).
Fuente: Autor.

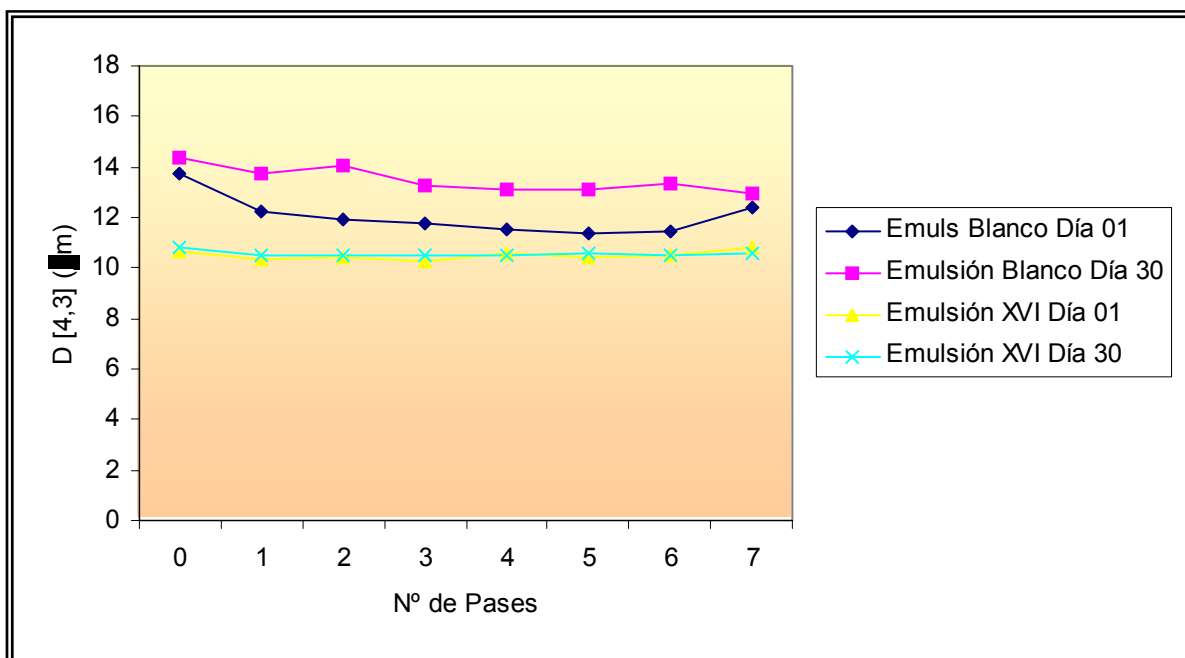


Gráfico 49. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XVI (1500 ppm MEA + 1765 ppm *GLUCOPON 225*).

Fuente: Autor.

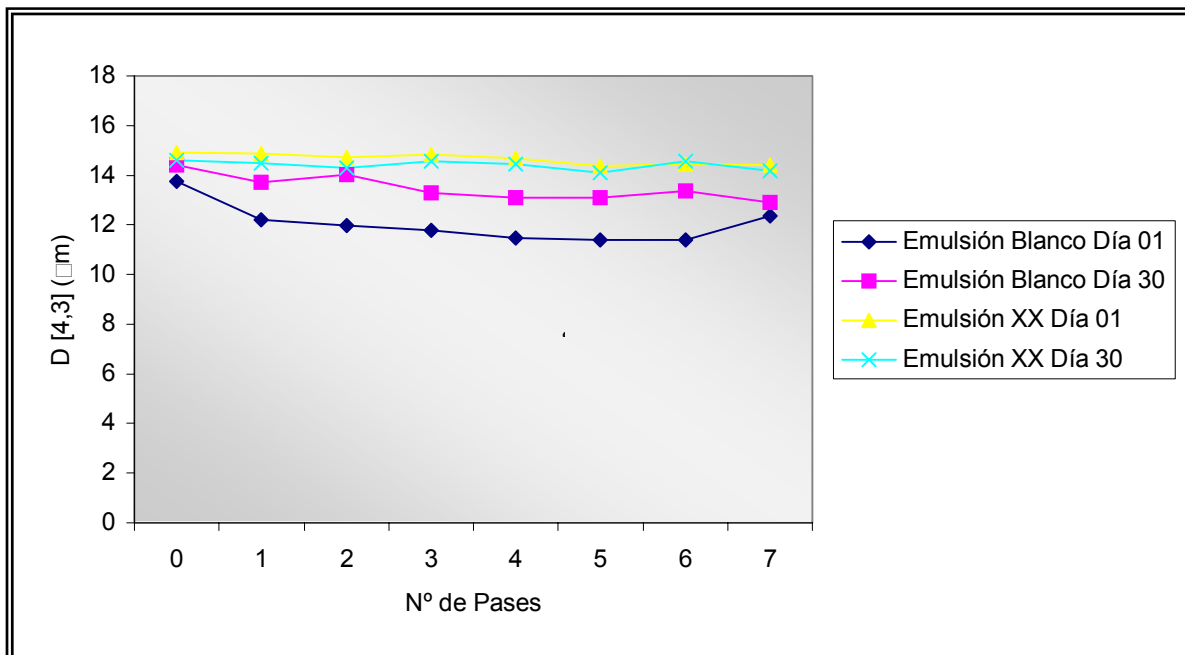


Gráfico 50. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XX (1500 ppm MEA + 882 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA).

Fuente: Autor.

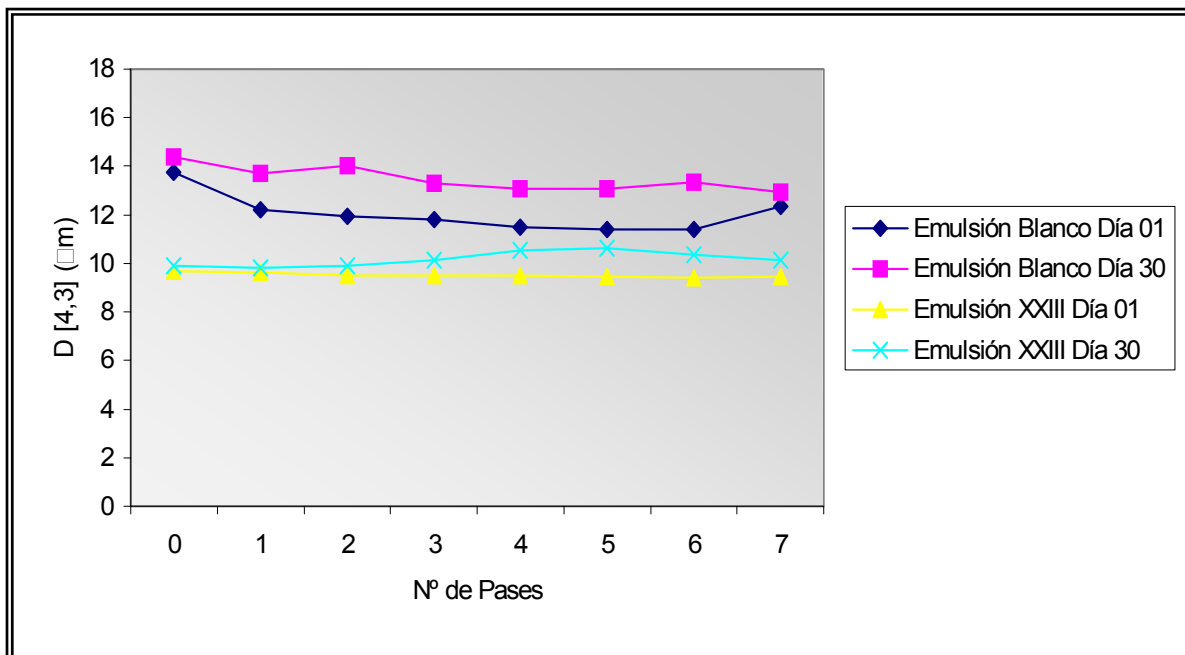


Gráfico 51. Diámetro promedio de gota en función del número de pases por el reómetro de coalescencia para la emulsión XXIII (1500 ppm MEA + 1059 ppm SAL DE TOFA DE MEA).

Fuente: Autor.

Estos resultados ponen de manifiesto la estabilidad de las diferentes formulaciones de emulsiones evaluadas a la coalescencia, ya que al pasar las emulsiones por el reómetro, son sometidas a una alta velocidad de cizallamiento, donde se promueve la coalescencia. Si las gotas de crudo Cerro Negro dispersas en la emulsión presentan una película interfacial conformada por la mezcla surfactante lo suficientemente robusta, estas las protegen de la coalescencia.

La estabilidad dinámica de las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua con potencial para la tecnología de Orimulsión®, es muy importante desde el punto de vista práctico, ya que desde su producción hasta su quema para ser usado como combustible, tiene que ser transportada, bombeada, etc, sufriendo diferentes cizallamientos que pudieran desestabilizarla y cambiar sus propiedades de comercialización.

4.2 Consideraciones Finales del Análisis de Resultados

Luego de concluir el análisis de los diferentes resultados del trabajo aquí planteado, es necesario mencionar una serie de observaciones que desde un punto de vista global y general, adoptan cada uno de los sistemas estudiados, y permiten la homogeneización de los conceptos hallados.

En primer lugar, es importante considerar que para que exista sinergismo entre surfactantes, la condición es que las propiedades de la mezcla sean mejores en cuanto a sus características y elementos que la conforman; es por ello que se utiliza con la finalidad de obtener una propiedad nueva, distinta a la de las sustancias originales.

La concentración del tipo de surfactante utilizado para la formación de los sistemas, tienen un efecto sensible en la estabilidad de las emulsiones y por ende en sus propiedades, como se puede apreciar en el análisis planteado.

Ahora bien, de acuerdo a cada uno de los experimentos realizados, puede señalarse que todas las emulsiones estudiadas, poseen buenos niveles de estabilidad frente al fenómeno de coalescencia, ya que no se observan incrementos significativos en el diámetro de gota durante el lapso de tiempo de estudio, debido a que la mayoría de los surfactantes empleados muestran una sinergia positiva, manifestándose por una mayor concentración de Surfactantes Naturales en la Interfase crudo Cerro Negro/agua, proporcionando valores bajos de Tensión Interfacial, facilitando la deformación de las gotas en la etapa de formación y su posterior ruptura en gotas mas pequeñas, generando esto disminución del diámetro de gota del sistema analizado.

Se pudo observar que al emplear el surfactante iónico denominado Sal de Adipato de Mea, se produjo una sinergia negativa entre los surfactantes naturales y éste, ya que se observa que los valores de Tensión Interfacial de la mezcla de

surfactantes, es mayor que cada uno de ellos por separado, debido a que la interacción entre ambos surfactantes adsorbidos en la interfase, no es efectiva. Es por ello que se observan diámetros de gota superiores a los de la emulsión base.

El efecto de las formulaciones evaluadas sobre los valores de viscosidad y su estabilidad en el tiempo, no fueron muy positivos en la mayoría de los casos, ya que no se encontraron valores de viscosidad típicos tan bajos como los de la Orimulsión® comercial, además se observaron incrementos de la viscosidad en el tiempo. Sin embargo, las formulaciones que utilizan pequeñas dosificaciones del álcali NaOH, si resultaron efectivas, en el sentido que en todo el intervalo de concentración evaluado, los valores de viscosidad observados fueron bajos y muy cercanos a los de la Orimulsión comercial. Adicionalmente se logró controlar con efectividad el fenómeno de floculación, principalmente cuando se utilizó la concentración más alta del NaOH (106 ppm). En general se puede decir, que la mejor sinergia encontrada, esta en el sistema crudo Cerro Negro/agua/Surfactantes Naturales/NaOH, lo cual se manifiesta en que es el que produce los valores mas bajos de tensión interfacial.

En relación a la estabilidad dinámica presentada por cada uno de los sistemas formados, puede señalarse que presentan excelentes niveles de la misma, ya que se observan pocas variaciones en el Diámetro de gota al cizallarla, pasándola por el Reómetro de coalescencia, ocasionando con esto, que si las mismas, por medio de un estudio previo, son empleadas para la formación de la Orimulsión®, al ser transportada y bombeada a su destino final, no sufriría desestabilización ni cambios en sus propiedades.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Luego de haber culminado con la ejecución experimental y haber desarrollado todo el proceso de la investigación es necesario aportar una serie de conclusiones:

La formulación que emplea los Surfactantes Naturales activados con Alcanolamina para formar y estabilizar las emulsiones del crudo Cerro Negro en agua, es afectada en sus propiedades de Diámetro promedio de gota y Viscosidad cuando se aditivan concentraciones diferentes de los siguientes compuestos:

a) El álcali NaOH, produce un efecto positivo en la formulación, cuando se incrementa su concentración, originando una disminución del Diámetro promedio de gota y de la Viscosidad. Además, la presencia del álcali NaOH en la formulación, inhibe el incremento de estas propiedades con el tiempo de envejecimiento.

b) La sal NaCl produce un efecto positivo en la formulación, cuando se incrementa su concentración, originando una disminución del Diámetro promedio de gota. Por el contrario, se produce un efecto negativo en el valor de la viscosidad, la cual muestra una tendencia a incrementarse con el aumento de la concentración del NaCl y no hay inhibición del incremento de la Viscosidad.

c) Los surfactantes no-iónicos I-200 y GLUCOPON 225 producen un efecto negativo en la formulación, cuando su concentración es ≤ 529 ppm, originando un aumento del diámetro promedio de gota. Cuando la concentración del I-200 y GLUCOPON 225 es ≥ 1059 ppm, se produce un efecto positivo, originando una disminución del Diámetro promedio de gota. Por el contrario, la Viscosidad se incrementa y no hay inhibición del incremento de dicha propiedad, independientemente de la concentración de estos surfactantes.

d) El surfactante iónico sal de TOFA de MEA produce efecto negativo, cuando su concentración es ≤ 176 ppm, originando un aumento del Diámetro promedio de gota. Cuando la concentración de este surfactante es ≥ 1059 ppm, se produce un efecto positivo, originando una disminución de dicha propiedad. Por el contrario, la Viscosidad se incrementa con el aumento de la concentración de estos surfactantes y no hay inhibición del incremento de la viscosidad, independientemente de la concentración del surfactante iónico.

e) El surfactante iónico Sal de Adipato de MEA produce un efecto negativo ó ningún efecto, cuando su concentración es incrementada, originando un aumento del Diámetro promedio de gota ó igual al de la emulsión base. La viscosidad se incrementa con el aumento de la concentración de este surfactante y no hay inhibición del incremento de la viscosidad, independientemente de la concentración del surfactante iónico.

La presencia de diferentes concentraciones de electrolitos, como el NaOH, NaCl, y surfactantes iónico y no-iónicos en la formulación de las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua estabilizada por los Surfactantes Naturales activados con Alcanolamina, no afecta su estabilidad estática al fenómeno de coalescencia ni su estabilidad dinámica frente al reómetro de coalescencia.

5.2 Recomendaciones

Una vez desarrollado el proceso de investigación, es importante y necesario el aporte de ciertas recomendaciones, que desde el punto de vista académico e industrial, permitirán la optimización de los niveles de calidad en el área de los hidrocarburos, en especial, a lo relacionado con la temática objeto del estudio:

En primer término, es importante según lo investigado, profundizar estudios de formulaciones con la mezcla NaOH/MEA para formar las emulsiones de crudo Cerro Negro en agua estabilizada con los Surfactantes Naturales, hasta obtener diámetros promedio de gota similares a los de la Orimulsión® comercial.

De igual forma la realización del mismo estudio desarrollado en esta investigación, variando los parámetros de formación, como son: relación crudo/agua, velocidad y tiempo de mezclado, de tal manera de poder evaluar solamente el efecto sobre la viscosidad y el fenómeno de floculación, manteniendo como parámetro fijo, el diámetro promedio de gota, representa un elemento de gran importancia que debe considerarse.

Así mismo, es recomendable ejecutar estudios mas detallados sobre la tensión interfacial de las formulaciones desarrolladas en este trabajo, a fin de conocer las concentraciones a las cuales las propiedades de las emulsiones formuladas, presentan una sinergia positiva y dentro de las especificaciones de la Orimulsión® comercial.

De la misma manera, es importante estudiar la posibilidad de establecer convenios con las autoridades de la Escuela de Petróleo de la Universidad Central de Venezuela, para permitir que los estudiantes puedan contribuir también al desarrollo de proyectos establecidos por la gerencia, relacionados con este u otro tema de estudio, de manera de contribuir a su formación académica, al adquirir conocimientos teóricos y prácticos de la actividad realizada.

MATERIAL DE REFERENCIA

Material bibliográfico

ADAMSON, W (1967). **Physical Chemistry of Surfaces**. (2da Ed). Estados Unidos de Norte América: John Willey & Sons Inc.

ANDRADE, P (2001). **Notas sobre La Formación de Emulsiones**. Quito, Ecuador: Quimitecnica.

ANTON DE SALAGER, R (1992). **Tensión Superficial**. Cuaderno FIRP # 203. Mérida-Venezuela: Universidad de los Andes.

ANTON, R y SALAGER, J (1990). **Surfactantes**. Cuaderno FIRP # 300. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela.

BAGCHI, P Y VOLD, R (1970). **Colloid Interface Science**. Informe técnico. U.S.A

BARNES, H (1994). **Rheology of emulsions-a review**. Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 91, 89-95.51

BECHER, P. (1983). **Encyclopedia of Emulsion Technology**. New York: Marcel De lcker Inc.

BRACHO y SALAGER, J (1990). **Propiedades de las emulsiones. Fenómenos Interfaciales y recuperación de petróleo**. Cuaderno # 230. Mérida-Venezuela: Universidad de Los Andes

CÁRDENAS, A; ROSSI, S; PAZOS, D y RIVAS, H (1996). **Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte II. Floculación de emulsiones estabilizadas con surfactantes no-iónicos**. (Vol 4 N° 1)

CÁRDENAS A, ROSSI S, PAZOS D, y RIVAS H (1997). **Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte III. Coalescencia.** Visión Tecnológica. (Vol 4 N° 2)

CÁRDENAS, A; GUTIÉRREZ, X; MORLES, A, y RIVAS H (1997). **Floculación de emulsiones de bitumen en agua.** Departamento de producción. Intevep: Los Teques-Venezuela.

CARRIZO, L. (1999). **Principios de la Metodología Investigativa.** Caracas – Venezuela: Arco iris.

CHANG, R. (1992). **Química.** Mc Graw-Hill / Interamericana de México.

DEPARTAMENTO DE PRODUCCIÓN Y ANÁLISIS Y EVALUACIÓN (1990) **Control de Calidad en Orimulsión®.** Los Teques. Venezuela: INTEVEP

Diccionario de Química (2001). (15° ed.). Colombia: Llave de la Ciencia.

Diccionario de Vocabulario Técnico - Científico. (1999). Barcelona - España: Océano.

DI LORENZO, M (1997). **Revisión del estado del arte en métodos tensiométricos para la determinación de la adsorción de surfactantes a interfases fluido-líquido en equilibrio y fuera del equilibrio.** Informe Técnico. Intevep S.A.

DI LORENZO, M y SILVA, F (1999). **Efecto del contenido de sal en el bitumen sobre la viscosidad de Orimulsión, estabilizada con intan-400. [Informe Técnico].** Disponible: Intevep INT-6133. Los Teques-Venezuela.

DI LORENZO, M (2000). **Los surfactantes y sus aplicaciones en la industria petrolera** Capítulo 3. PDVSA-Intevep.

DURAN, L. (1988). **Tesis de maestría.** Mérida, Venezuela: Universidad de Los Andes.

FISCHER, E. (1958). **Colloid-Z.** 160:120. 48

GARCÍA, C (2000). **Propiedades de las Emulsiones de Acuerdo a los Surfactantes Empleados.** Caracas, Venezuela: Universidad del Zulia.

GUERRERO, J. (2001). **Metodología de la Investigación Global.** (5ta ed.). Maracay, Venezuela: UPEL.

GUTIÉRREZ, X y RIVAS, H (1992). **Surfactantes naturales. Parte I. Propiedades interfaciales [Informe Técnico].** Disponible: Intevep INT-02571. los Teques-Venezuela.

GUTIÉRREZ, X (1993). **Estudio de las variables y parámetros fisicoquímicos que contribuyen a la formación y estabilización de emulsiones de bitumen cerro negro en agua alcalinizada con Na_2CO_3 .** Trabajo especial de Doctorado. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.

GUTIÉRREZ, X; MORLES, A; BRITO, L y RIVAS, H (1993). **Surfactantes naturales. Parte IV. Emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con Surfactantes Naturales activados con aminas.[Informe Técnico]** Disponible: Intevep INT-02690. Los Teques-Venezuela.

GUTIÉRREZ, X; ROMERO, N; MORLES, A; PAZOS, D; CÁRDENAS, A y RIVAS, H (1996). **Emulsiones de bitumen en agua estabilizadas con mezclas de Surfactantes naturales y alcoholes etoxilados. Estabilidad de emulsiones formadas en presencia de Monoetanolamina y tridecanol [Informe Técnico]** Disponible: Intevep INT-03261. los Teques- Venezuela.

HAMAKER, H. (1937). **Physica.** 4, 1058.

HITSCHFELD, A (2004) **Formulación de Emulsiones de Bitumen en Agua estabilizadas con Intan-400 o Intan-300, insensibles a Sales Divalentes.** Trabajo especial de Grado. Cabimas-Venezuela: Instituto Universitario Politécnico “Santiago Mariño”

INTEVEP S.A. (1999). **Foro de investigación y desarrollo y tecnologías claves para el negocio petrolero. Los surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera.** Los Teques, Venezuela.

KRIEGER, I y DOUHERTY, T (1959). **A mechanism for non Newtonian flow in suspensions of rigid spheres**. Trans. Soc. Rheol. 3:137-152.

LAYRISSE, I; RIVAS, H. y ACEVEDO, S (1984). **Journal Dispersions Science Technology**, 5, 1.

LÓPEZ, E (1998). **Extracción, caracterización y estudio de las propiedades interfaciales de los ácidos extraídos del bitumen Cerro Negro**. PDVSA-Intevep.

MACRITCHIE, F (1990). **CHEMISTRY AT INTERFACES**. ACADEMIC PRESS INC. USA.

MOMMER, B (2004). **La valorización del Crudo Extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco**. Revista Venezolana de Economía y Ciencias Sociales. 10,2

ORDOÑEZ, A. (2001). **Como Investigar metodológicamente**. (2da ed.). Caracas – Venezuela: UCAB.

PONS, R, ROSSI, P, TADROS, TH (1995). **Investigations between emulsions and Suspensions using viscoelastic measurements**. J. Phys.

RIVAS, H y GUTIÉRREZ X (1999). **Los Surfactantes: comportamiento y algunas aplicaciones en la industria petrolera**. Acta Científica Venezolana. Vol 50. suplemento N° 1

ROSEN, M (1989). **Surfactant and interfacial Phenomena**. Second Edition. A Wiley – Interscience publication. USA.

SALAGER, J (1987). **Surfactantes. Generalidades. Materias primas** Cuaderno FIRP # 301. Mérida. Venezuela: Universidad de los Andes.

SALAGER, J (1993). **Surfactantes en Solución Acuosa**. Cuaderno FIRP # 201. Mérida. Venezuela: Universidad de los Andes.

SALAGER, J (1993). **Emulsiones Propiedades y Formulación**. Cuaderno FIRP # 231. Mérida. Venezuela: Universidad de los Andes.

SALAGER, J (1993). **Emulsiónación**. Cuaderno FIRP # 232. U.L.A., Mérida. Venezuela.

SALAGER, J (1993). **Tamaño de Gotas de una Emulsión**. Cuaderno FIRP # 235. Mérida. Venezuela: Universidad de los Andes.

SALAGER, J (1993). **Doble capa eléctrica interfacial**. Cuaderno FIRP # 610. Mérida-Venezuela: Universidad de Los Andes.

SALAGER, J. (1997). **Fenómenos Interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos**. Cuaderno FIRP # 122. Mérida-Venezuela: Universidad de los Andes.

SÁNCHEZ, F (2004). **Efectos de la mezcla de agua agria y agua del condominio de jose en la formulación de emulsiones de bitumen en agua**. Caracas-Venezuela: Instituto Universitario de Nuevas Profesiones.

SCHICK, M (1996). **Nonionic Surfactants**. Chapter 5. Noninstrumental Methods of Analysis. Marcel Dekker, Inc.

SHAW, D (1977). **Introducción a la química de superficies y coloides**. (2da Ed.). Madrid-España: Alambra.

Material electrónico

NOTTA, H (2001). **Introducción a la Reología [Texto en línea]**. Disponible en: <http://www.sater.org.ar/Art.%20de%De%Notta.htm.52> [Consulta: 2004, agosto 26]

SANTANA, R. **Orimulsión: producción y tecnología**. [Texto en línea]. Disponible: <http://www.monografias.com/trabajos12/orimu/orimu.shtml> [Consulta: 2004, octubre 15]

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

RCA = Relación Crudo Agua

μm = micras

RPM = Revoluciones Por Minuto

MEA = Monoetanolamina (I-300)

NaOH = Hidróxido de Sodio

NaCl = Cloruro de Sodio

PM = Peso molecular

D [4,3] = Diámetro promedio de gota referido al volumen

Cp = Centipoise

mPa.S = Milipascal.Seg

SN = Surfactantes Naturales

TDE = Tridecanol Etoxilado (I-200)

APG = Alquil-poliglucosido (Glucopon 225)

ANEXOS

ANEXO A

CÁLCULOS TIPO

Preparación de emulsiones monomodales

RCA 85 / 15

850 gr Crudo + 150 gr Agua

Surfactantes:

1500 ppm MEA (I-300) + 1765 ppm TDE (I-200)

Cálculo de la cantidad de surfactante a utilizar:

$$\text{Ppm de surfactante} \times \text{cantidad de crudo (lt)} \times \text{pureza del surfactante} \times 0,001 = Y$$

$$1500 \text{ mg} \times 0,85 \text{ lt} \times 0,001 = 1,28 \text{ gr de MEA}$$

$$1765 \frac{\text{mg}}{\text{lt}} \times 0,85 \text{ lt} \times \frac{1}{0,9} \times 0,001 = 1,67 \text{ gr de TDE}$$

Dilución de una emulsión concentrada (para llevarla a 70/30):

$$\frac{X + 150 \text{ gr}}{X + 1000 \text{ gr}} = 0,3$$

Donde:

X = Cantidad de agua para diluir

$$X + 150 \text{ gr} = (X + 1000 \text{ gr}) 0,3$$

$$X + 150 \text{ gr} = 0,3 X + 300 \text{ gr}$$

$$0,7 X = 150 \text{ gr}$$

$$X = 214,28 \text{ gr H}_2\text{O}$$

Determinación de la Tensión Interfacial

Datos:

Densidad de las soluciones (ρ_1) = (0,9832 $\pm$ 0,0004) g/ml.

Densidad de la mezcla crudo / xileno (ρ_2) = 0,9802 g/ml.

Velocidad de giro = 9 RPM.

Medida superior de la gota = 31,34 mm.

Medida inferior de la gota = 13,93 mm.

Utilizando la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{0,524 * Dap^3 * \Delta\rho}{p^2}$$

$$\gamma = \frac{0,524 * (31,34 - 13,93)^3 * (0,9832 - 0,9802)}{9^2}$$

$$\gamma = 0,1024 \text{ dinas / cm}$$

ANEXO B

CUADROS DE TABULACIÓN DE RESULTADOS

ANEXO B-1**Determinación de la estabilidad estática**

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
0		
1		
2		
3		
7		
15		
20		
30		

ANEXO B-2**Determinación de la estabilidad dinámica**

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

Determinación de la Tensión interfacial

Tiempo (min)	Tensión Interfacial (dina / cm)
2	
5	
10	
20	
40	
60	
80	
100	
120	
140	
160	
180	
200	

[Surfactante] mg/l	Tensión Interfacial (dina / cm)
0	
100	
200	
300	
400	
500	
600	
700	

ANEXO C

TABLAS DE RESULTADOS

Estabilidad Estática**Emulsión I (1500 ppm MEA) [Emulsión Blanco]**

Emulsión I (85/15)
D [4 , 3] = 13,37 μm
Emulsión I (70/30)
D [4 , 3] = 13,14 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (10/08/04)	13,14	557,1
D – 1 (11/08/04)	13,17	609,0
D – 2 (12/08/04)	13,27	641,6
D – 3 (13/08/04)	13,44	677,3
D – 7 (17/08/04)	13,58	695,7
D – 15 (25/08/04)	13,69	707,6
D – 20 (30/08/04)	13,78	706,7
D – 30 (09/09/04)	13,92	737,7

Emulsión II (1500 ppm MEA y 35 ppm NaOH)

Emulsión II (85/15)
D [4 , 3] = 10,41 μm
Emulsión II (70/30)
D [4 , 3] = 10,11 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (10/08/04)	10,11	230,3
D – 1 (11/08/04)	10,30	240,2
D – 2 (12/08/04)	10,39	297,0
D – 3 (13/08/04)	10,66	293,6
D – 7 (17/08/04)	10,89	340,1
D – 15 (25/08/04)	10,74	319,9
D – 20 (30/08/04)	10,64	315,4
D – 30 (09/09/04)	10,67	376,3

Emulsión III (1500 ppm MEA y 71 ppm NaOH)

Emulsión III (85/15)
D [4 , 3] = 9,96 μm
Emulsión III (70/30)
D [4 , 3] = 9,63 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (10/08/04)	9,63	139,2
D – 1 (11/08/04)	9,30	150,1
D – 2 (12/08/04)	10,00	160,0
D – 3 (13/08/04)	10,47	176,8
D – 7 (17/08/04)	10,50	194,9
D – 15 (25/08/04)	10,35	251,0
D – 20 (30/08/04)	10,37	272,9
D – 30 (09/09/04)	10,32	333,0

Emulsión IV (1500 ppm MEA y 106 ppm NaOH)

Emulsión IV (85/15)
D [4 , 3] = 5,04 μm
Emulsión IV (70/30)
D [4 , 3] = 4,94 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (10/08/04)	4,94	110,0
D – 1 (11/08/04)	5,00	109,2
D – 2 (12/08/04)	4,97	132,3
D – 3 (13/08/04)	5,36	109,2
D – 7 (17/08/04)	5,44	158,2
D – 15 (25/08/04)	5,43	137,8
D – 20 (30/08/04)	5,66	129,6
D – 30 (09/09/04)	5,10	115,3

Emulsión V (1500 ppm MEA y 35 ppm NaCl)

Emulsión V (85/15)
D [4 , 3] = 14,06 μm
Emulsión V (70/30)
D [4 , 3] = 12,16 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (17/08/04)	12,16	712,0
D – 1 (18/08/04)	12,16	712,7
D – 2 (19/08/04)	12,11	730,0
D – 3 (20/08/04)	12,27	770,7
D – 7 (24/08/04)	12,30	771,1
D – 15 (01/09/04)	12,33	773,9
D – 20 (06/09/04)	12,38	841,0
D – 30 (16/09/04)	12,66	881,3

Emulsión VI (1500 ppm MEA y 71 ppm NaCl)

Emulsión VI (85/15)
D [4 , 3] = 8,67 μm
Emulsión VI (70/30)
D [4 , 3] = 8,39 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (17/08/04)	8,39	807,5
D – 1 (18/08/04)	8,29	870,8
D – 2 (19/08/04)	8,32	874,7
D – 3 (20/08/04)	8,41	935,3
D – 7 (24/08/04)	8,60	1014,0
D – 15 (01/09/04)	8,61	1031,0
D – 20 (06/09/04)	8,56	1078,1
D – 30 (16/09/04)	8,67	1139,0

Emulsión VII (1500 ppm MEA y 106 ppm NaCl)

Emulsión VII (85/15)
D [4 , 3] = 11,32 μm
Emulsión VII (70/30)
D [4 , 3] = 10,71 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (17/08/04)	10,71	652,9
D – 1 (18/08/04)	10,92	684,5
D – 2 (19/08/04)	10,98	686,6
D – 3 (20/08/04)	11,77	829,6
D – 7 (24/08/04)	11,06	855,6
D – 15 (01/09/04)	11,03	938,2
D – 20 (06/09/04)	11,14	949,9
D – 30 (16/09/04)	10,91	984,5

Emulsión VIII (1500 ppm MEA y 176 ppm NaCl)

Emulsión VIII (85/15)
D [4 , 3] = 7,21 μm
Emulsión VIII (70/30)
D [4 , 3] = 6,57 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (14/09/04)	6,57	965,2
D – 1 (15/09/04)	6,66	996,3
D – 2 (16/09/04)	6,78	1012,0
D – 3 (17/09/04)	6,85	1018,4
D – 7 (21/09/04)	6,93	1255,0
D – 15 (29/09/04)	6,98	1226,0
D – 20 (04/10/04)	7,18	1227,0
D – 30 (14/10/04)	7,21	1237,0

Emulsión IX (1500 ppm MEA y 176 ppm TDE)

Emulsión IX (85/15)
D [4 , 3] = 14,73 μm
Emulsión IX (70/30)
D [4 , 3] = 14,38 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (14/09/04)	14,38	619,0
D – 1 (15/09/04)	14,34	621,1
D – 2 (16/09/04)	14,33	633,3
D – 3 (17/09/04)	14,68	544,4
D – 7 (21/09/04)	14,81	669,2
D – 15 (29/09/04)	14,79	672,0
D – 20 (04/10/04)	14,74	699,6
D – 30 (14/10/04)	14,95	726,1

Emulsión X (1500 ppm MEA y 529 ppm TDE)

Emulsión X (85/15)
D [4 , 3] = 13,98 μm
Emulsión X (70/30)
D [4 , 3] = 13,66 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (14/09/04)	13,66	663,7
D – 1 (15/09/04)	13,62	674,3
D – 2 (16/09/04)	13,84	669,2
D – 3 (17/09/04)	13,79	682,5
D – 7 (21/09/04)	13,92	700,0
D – 15 (29/09/04)	13,77	783,6
D – 20 (04/10/04)	13,95	807,7
D – 30 (14/10/04)	14,12	837,9

Emulsión XI (1500 ppm MEA y 1059 ppm TDE)

Emulsión XI (85/15)
D [4 , 3] = 12,49 μm
Emulsión XI (70/30)
D [4 , 3] = 12,33 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (14/09/04)	12,33	575,0
D – 1 (15/09/04)	12,59	580,7
D – 2 (16/09/04)	12,10	583,4
D – 3 (17/09/04)	12,25	634,9
D – 7 (21/09/04)	12,31	642,7
D – 15 (29/09/04)	12,70	703,7
D – 20 (04/10/04)	12,73	707,9
D – 30 (14/10/04)	12,90	852,0

Emulsión XII (1500 ppm MEA y 1765 ppm TDE)

Emulsión XII (85/15)
D [4 , 3] = 9,94 μm
Emulsión XII (70/30)
D [4 , 3] = 10,36 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (14/09/04)	10,36	709,8
D – 1 (15/09/04)	10,04	713,7
D – 2 (16/09/04)	9,94	725,3
D – 3 (17/09/04)	9,90	761,7
D – 7 (21/09/04)	10,16	846,3
D – 15 (29/09/04)	10,04	863,1
D – 20 (04/10/04)	9,99	905,2
D – 30 (14/10/04)	10,35	918,1

Emulsión XIII (1500 ppm MEA y 176 ppm GLUCOPON 225)

Emulsión XIII (85/15)
D [4 , 3] = 16,02 μm
Emulsión XIII (70/30)
D [4 , 3] = 15,76 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (06/10/04)	15,76	369,6
D – 1 (07/10/04)	16,27	516,0
D – 2 (08/10/04)	16,10	578,1
D – 3 (09/10/04)	16,40	674,0
D – 7 (13/10/04)	16,26	688,1
D – 15 (21/10/04)	16,72	786,9
D – 20 (26/10/04)	16,63	797,5
D – 30 (05/11/04)	16,22	835,5

Emulsión XIV (1500 ppm MEA y 529 ppm GLUCOPON 225)

Emulsión XIV (85/15)
D [4 , 3] = 14,01 μm
Emulsión XIV (70/30)
D [4 , 3] = 13,78 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (06/10/04)	13,78	515,5
D – 1 (07/10/04)	14,16	539,0
D – 2 (08/10/04)	14,01	642,6
D – 3 (09/10/04)	14,41	672,0
D – 7 (13/10/04)	14,35	774,1
D – 15 (21/10/04)	14,58	794,3
D – 20 (26/10/04)	14,71	797,5
D – 30 (05/11/04)	14,61	844,3

Emulsión XV (1500 ppm MEA y 1059 ppm GLUCOPON 225)

Emulsión XV (85/15)
D [4 , 3] = 11,45 μm
Emulsión XV (70/30)
D [4 , 3] = 10,96 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (06/10/04)	10,96	691,7
D – 1 (07/10/04)	11,34	698,4
D – 2 (08/10/04)	11,16	705,6
D – 3 (09/10/04)	11,44	724,3
D – 7 (13/10/04)	11,40	741,2
D – 15 (21/10/04)	11,33	850,1
D – 20 (26/10/04)	11,71	867,1
D – 30 (05/11/04)	11,67	926,3

Emulsión XVI (1500 ppm MEA y 1765 ppm GLUCOPON 225)

Emulsión XVI (85/15)
D [4 , 3] = 10,99 μm
Emulsión XVI (70/30)
D [4 , 3] = 10,79 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (06/10/04)	10,79	643,6
D – 1 (07/10/04)	11,06	672,0
D – 2 (08/10/04)	10,95	706,2
D – 3 (09/10/04)	11,09	743,2
D – 7 (13/10/04)	10,97	769,6
D – 15 (21/10/04)	11,33	778,9
D – 20 (26/10/04)	11,35	828,4
D – 30 (05/11/04)	11,05	831,8

Emulsión XVII (1500 ppm MEA y 88 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA)

Emulsión XVII (85/15)
D [4 , 3] = 16,88 μm
Emulsión XVII (70/30)
D [4 , 3] = 15,91 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (02/11/04)	15,91	518,4
D – 1 (03/11/04)	15,92	575,5
D – 2 (04/11/04)	16,24	638,7
D – 3 (05/11/04)	16,23	670,9
D – 7 (09/10/04)	16,11	761,5
D – 15 (17/11/04)	16,55	802,1
D – 20 (22/11/04)	16,04	930,0
D – 30 (02/12/04)	15,90	958,4

Emulsión XVIII (1500 ppm MEA y 176 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA)

Emulsión XVIII (85/15)
D [4 , 3] = 17,12 μm
Emulsión XVIII (70/30)
D [4 , 3] = 16,22 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (02/11/04)	16,22	624,3
D – 1 (03/11/04)	16,37	685,6
D – 2 (04/11/04)	16,34	657,2
D – 3 (05/11/04)	16,73	684,7
D – 7 (09/10/04)	16,52	685,6
D – 15 (17/11/04)	16,52	790,5
D – 20 (22/11/04)	16,56	852,6
D – 30 (02/12/04)	16,72	881,4

Emulsión XIX (1500 ppm MEA y 529 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA)

Emulsión XIX (85/15)
D [4 , 3] = 15,01 μm
Emulsión XIX (70/30)
D [4 , 3] = 13,45 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (02/11/04)	13,45	661,7
D – 1 (03/11/04)	13,41	718,8
D – 2 (04/11/04)	13,46	721,5
D – 3 (05/11/04)	13,67	737,0
D – 7 (09/10/04)	13,45	758,0
D – 15 (17/11/04)	13,90	872,7
D – 20 (22/11/04)	13,65	888,3
D – 30 (02/12/04)	13,63	924,8

Emulsión XX (1500 ppm MEA y 882 ppm SAL DE ADIPATO DE MEA)

Emulsión XX (85/15)
D [4 , 3] = 15,98 μm
Emulsión XX (70/30)
D [4 , 3] = 14,66 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (02/11/04)	14,66	568,9
D – 1 (03/11/04)	14,72	625,4
D – 2 (04/11/04)	14,83	626,5
D – 3 (05/11/04)	15,09	627,0
D – 7 (09/10/04)	14,87	645,2
D – 15 (17/11/04)	15,03	728,1
D – 20 (22/11/04)	14,82	748,8
D – 30 (02/12/04)	15,15	814,3

Emulsión XXI (1500 ppm MEA y 176 ppm SAL DE TOFA DE MEA)

Emulsión XXI (85/15)
D [4 , 3] = 16,49 μm
Emulsión XXI (70/30)
D [4 , 3] = 15,88 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S))
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (27/10/04)	15,88	572,4
D – 1 (28/10/04)	16,07	667,4
D – 2 (29/10/04)	16,87	708,6
D – 7 (03/11/04)	16,06	721,2
D – 15 (11/11/04)	16,26	760,1
D – 20 (16/11/04)	16,63	890,2
D – 30 (26/11/04)	16,44	984,7

Emulsión XXII (1500 ppm MEA y 529 ppm SAL DE TOFA DE MEA)

Emulsión XXII (85/15)
D [4 , 3] = 13,53 μm
Emulsión XXII (70/30)
D [4 , 3] = 13,04 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa.S)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (27/10/04)	13,04	604,5
D – 1 (28/10/04)	13,52	649,5
D – 2 (29/10/04)	13,57	654,7
D – 7 (03/11/04)	13,76	724,7
D – 15 (11/11/04)	13,60	822,4
D – 20 (16/11/04)	13,69	856,9
D – 30 (26/11/04)	13,70	913,9

Emulsión XXIII (1500 ppm MEA y 1059 ppm SAL DE TOFA DE MEA)

Emulsión XXIII (85/15)
D [4 , 3] = 9,96 μm
Emulsión XXIII (70/30)
D [4 , 3] = 9,63 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (27/10/04)	9,63	809,4
D – 1 (28/10/04)	9,61	842,4
D – 2 (29/10/04)	9,80	865,7
D – 7 (03/11/04)	10,00	943,8
D – 15 (11/11/04)	9,80	955,5
D – 20 (16/11/04)	10,16	963,1
D – 30 (26/11/04)	9,94	988,5

Emulsión XXIV (1500 ppm MEA y 1765 ppm SAL DE TOFA DE MEA)

Emulsión XXIV (85/15)
D [4 , 3] = 8,40 μm
Emulsión XXIV (70/30)
D [4 , 3] = 8,08 μm

Seguimiento por 30 días...

DIA	D [4,3] (μm)	Viscosidad (mPa)
		20 Seg $^{-1}$
D – 0 (27/10/04)	8,08	765,3
D – 1 (28/10/04)	8,22	809,7
D – 2 (29/10/04)	8,05	890,3
D – 7 (03/11/04)	8,05	895,5
D – 15 (11/11/04)	8,30	966,8
D – 20 (16/11/04)	8,29	965,3
D – 30 (26/11/04)	8,42	907,1

Estabilidad Dinámica**Estabilidad dinámica Emulsión I (1500 PPM MEA)**

Día 01

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1325	30,62	2,63	40	13,76
1	1305	30,00	2,62	40	12,20
2	1323	30,90	2,66	40	11,96
3	1320	22,07	1,91	40	11,79
4	1321	23,10	1,99	40	11,49
5	1390	23,58	1,93	40	11,39
6	1380	23,57	1,95	40	11,41
7	1360	22,20	1,86	40	12,36

Día 30

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1324	25,52	2,20	45	14,39
1	1319	24,49	2,12	45	13,72
2	1329	25,07	2,15	45	14,04
3	1319	24,24	2,10	45	13,29
4	1329	24,21	2,08	45	13,08
5	1332	23,90	2,05	45	13,08
6	1334	23,83	2,04	45	13,36
7	1334	23,50	2,01	45	12,92

Estabilidad dinámica Emulsión III (1500 PPM MEA + 71 PPM NaOH)

Día 01

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1330	19,41	1,66	45	9,07
1	1310	24,76	2,15	35	8,90
2	1303	24,57	2,15	35	8,88
3	1314	24,54	2,13	35	8,85
4	1307	24,58	2,14	35	8,57
5	1305	24,69	2,16	35	8,74
6	1326	24,82	2,13	35	8,90
7	1313	24,99	2,17	35	8,89

Día 30

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1330	28,32	2,43	35	9,06
1	1298	24,64	2,16	35	8,99
2	1319	23,38	2,02	35	8,99
3	1315	22,57	1,96	35	8,97
4	1320	32,08	2,77	25	8,94
5	1299	22,51	2,24	25	8,77
6	1323	25,57	2,20	25	8,81
7	1316	25,46	2,21	25	8,74

Estabilidad dinámica Emulsión VIII (1500 PPM MEA + 176 ppm NaCl)

Día 01

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1311	33,00	2,87	45	6,65
1	1313	26,32	2,29	45	6,54
2	1317	24,34	2,11	45	6,55
3	1315	24,15	2,09	45	6,58
4	1311	23,97	2,08	45	6,48
5	1313	23,63	2,05	45	6,54
6	1312	23,07	2,00	45	6,55
7	1315	23,95	2,08	45	6,54

Día 30

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1305	28,14	2,46	45	6,51
1	1307	26,07	2,27	45	6,63
2	1307	25,11	2,19	45	6,56
3	1308	24,58	2,14	45	6,52
4	1300	23,44	2,06	45	6,56
5	1308	23,16	2,02	45	6,47
6	1304	26,46	2,31	40	6,60
7	1308	26,60	2,32	40	6,55

Estabilidad dinámica Emulsión XI (1500 PPM MEA + 1059 PPM I-200)

Día 01

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1329	33,75	2,90	40	9,92
1	1315	28,84	2,50	40	9,64
2	1236	24,44	2,25	40	9,57
3	1286	26,15	2,32	40	9,38
4	1389	30,66	2,52	40	9,51
5	1298	24,69	2,17	40	9,49
6	1300	24,81	2,18	40	9,43
7	1321	25,59	2,21	40	10,20

Día 30

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1313	24,46	2,12	40	9,35
1	1302	22,33	1,96	40	9,33
2	1306	21,03	1,84	40	9,19
3	1300	21,50	1,89	40	9,46
4	1305	23,30	2,04	35	9,24
5	1305	25,00	2,18	35	9,10
6	1302	25,79	2,26	35	9,12
7	1310	26,51	2,31	35	9,14

Estabilidad dinámica Emulsión XVI (1500 ppm MEA + 1765 ppm GLUCOPON)

Día 01

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1309	29,60	2,58	30	10,66
1	1311	27,10	2,36	30	10,38
2	1308	25,76	2,25	30	10,43
3	1308	24,27	2,12	30	10,29
4	1316	24,44	2,12	30	10,57
5	1301	24,59	2,15	30	10,40
6	1320	24,77	2,14	30	10,47
7	1320	24,51	2,12	30	10,80

Día 30

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1307	32,50	2,83	30	10,79
1	1322	25,66	2,21	30	10,48
2	1311	23,47	2,04	30	10,48
3	1300	23,28	2,04	30	10,51
4	1309	22,84	1,99	30	10,50
5	1315	28,80	2,50	25	10,59
6	1315	28,35	2,46	25	10,50
7	1316	28,03	2,43	25	10,58

Estabilidad dinámica Emulsión XX (1500 ppm MEA + 600 ppm NaCl)

Día 01

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1330	31,75	2,72	40	14,92
1	1310	27,84	2,42	40	14,89
2	1303	25,74	2,25	40	14,71
3	1314	26,15	2,27	40	14,84
4	1307	29,63	2,58	40	14,66
5	1305	24,69	2,16	40	14,35
6	1326	24,81	2,13	40	14,46
7	1313	26,27	2,28	40	14,39

Día 30

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1300	32,74	2,87	40	14,62
1	1295	27,70	2,44	40	14,49
2	1303	28,19	2,47	40	14,31
3	1310	27,61	2,40	40	14,58
4	1300	26,75	2,35	40	14,46
5	1289	25,82	2,28	40	14,08
6	1311	25,76	2,24	40	14,56
7	1301	24,82	2,17	40	14,19

Estabilidad dinámica Emulsión XXIII (1500 ppm MEA + 1059 ppm STM)

Día 01

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1318	28,32	2,45	40	9,69
1	1309	26,58	2,31	40	9,63
2	1312	25,97	2,26	40	9,48
3	1306	25,51	2,23	40	9,50
4	1313	25,08	2,18	40	9,48
5	1306	25,07	2,19	40	9,44
6	1317	24,97	2,16	40	9,40
7	1226	22,60	2,10	40	9,45

Día 30

Temperatura: 50 °C

N° Pase	Muestra (gr)	Tiempo (Sg)	Tiempo Resd (Sg)	Presión (Psi)	D [4,3] (μm)
0	1303	31,60	2,76	40	9,90
1	1307	24,99	2,18	45	9,82
2	1317	22,91	1,98	45	9,89
3	1315	22,40	1,94	45	10,14
4	1318	26,17	2,26	40	10,53
5	1312	25,72	2,23	40	10,61
6	1313	25,17	2,19	40	10,34
7	1313	25,32	2,20	40	10,15

Tensión Interfacial NaOH

[NaOH] mg/l	Tensión Interfacial (dina / cm)
0	0,7000
100	0,6400
200	0,0100
300	0,0092
400	0,0097
500	0,0090
600	0,0099
700	0,0098

Tensión Interfacial NaCl

[NaCl] mg/l	Tensión Interfacial (dina / cm)
0	0,900
100	0,100
200	0,050
300	0,057
400	0,066
500	0,073
600	0,080
700	0,092
800	0,099

Tensión Interfacial sistema I-300/I-200

Tiempo (min)	Tensión Interfacial (dina/cm)		
	1765 ppm I-200 / 1500 ppm I-300	1500 ppm I-300	1765 ppm I-200
2	0,300	0,192	1,670
5	0,200	0,188	1,620
10	0,100	0,194	1,650
20	0,082	0,195	1,680
40	0,062	0,194	1,694
60	0,063	0,200	1,523
80	0,058	0,189	1,514
100	0,055	0,186	1,553
120	0,052	0,190	1,510
140	0,050	0,190	1,532
160	0,050	0,188	1,510
180	0,050	0,187	1,540
200	0,050	0,185	1,567

Tensión Interfacial sistema I-300/GLUCOPON

Tiempo (min)	Tensión Interfacial (dina / cm)		
	1765 ppm Glucopon/1500 ppm I-300	1500 ppm I-300	1765 ppm Glucopon
2	0,300	0,192	1,020
5	0,250	0,188	1,063
10	0,097	0,194	0,987
20	0,084	0,195	0,867
40	0,074	0,194	0,854
60	0,062	0,200	0,832
80	0,057	0,189	0,811
100	0,055	0,186	0,800
120	0,052	0,190	0,823
140	0,053	0,190	0,812
160	0,055	0,188	0,832
180	0,054	0,187	0,821
200	0,057	0,185	0,863

Tensión Interfacial sistema I-300/SAM

Tiempo (min)	Tensión Interfacial (dina/cm)		
	1500 ppm 1-300 / 882 ppm SAM	1500 ppm I-300	882 ppm SAM
2	0,843	0,192	0,434
5	0,799	0,188	0,407
10	0,728	0,194	0,356
20	0,717	0,195	0,348
40	0,779	0,194	0,360
60	0,728	0,200	0,352
80	0,785	0,189	0,398
100	0,759	0,186	0,382
120	0,737	0,190	0,365
140	0,734	0,190	0,363
160	0,734	0,188	0,364
180	0,735	0,187	0,365
200	0,742	0,185	0,380

ANEXO D

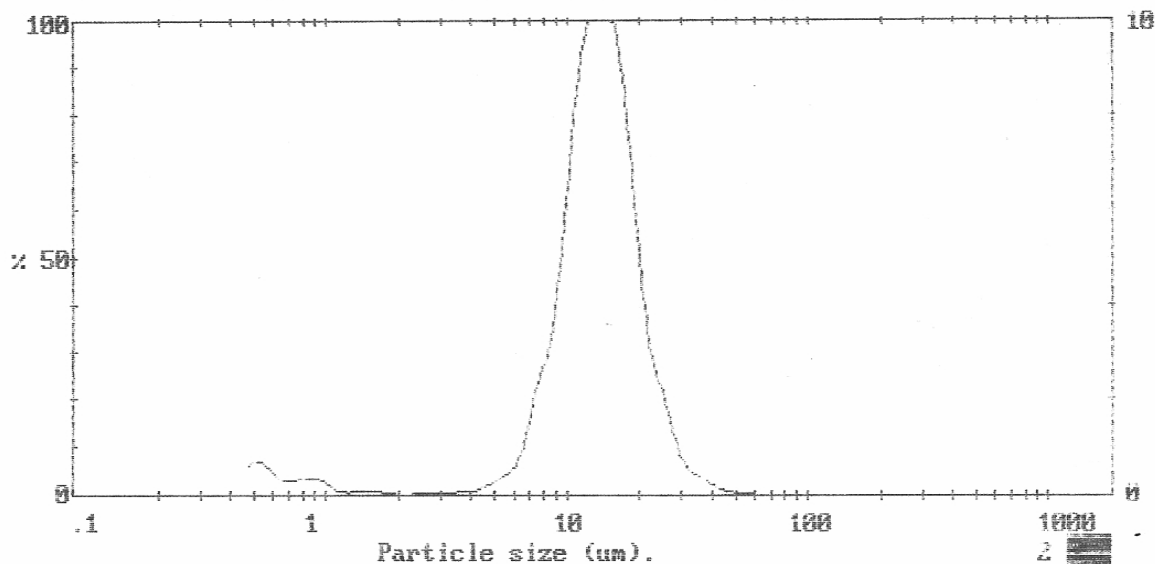
REPORTES CARACTERÍSTICOS DE MEDICIÓN

Distribución de Diámetro promedio de gota

Reporte característico de la medida de Distribución de diámetro promedio de gota para emulsiones monomodales, calculadas por el medidor de tamaño de partículas Mastersizer/E

[illegible]

MALVERN MasterSizer/E SB.00 Master Mode 10 Jan 1988 12:21 pm



7118 0807 1KD1915S / 0/ 0/0.00/1.00/
EMULSION XXII
DIA 07 03 / 11 / 04

893915633

ANEXO D-2

Viscosidad

Reporte característico de la medida de viscosidad en función de la tasa de corte, tomada en el viscosímetro Haake.

```
Date       : 11-11-2004      Testdate    : 11-11-2004
Substance  : EMULSION XX
Test number : DIA 07 09/11/04
Operator   : ANGELICA GUANCH
Sensor     : MV1             Meas. system : M5
%Tau      : 1%              %D           : 100%
Factor A   : 3.220          Factor M     : 11.700   Gap : 0.000 mm
```

Segment number 2 of type 'Tau/D' is defined as :
D from 10.00 to 120.0 1/s in 3.00 min at 30.0°C.
Area is 2933 Pa/s
40 steps are defined, 40 are actually present.

Apparent viscosity:
Eta(min)=345.4 Eta(max)=783.1 Eta ϕ =501.3 s(n-1)=119.9

Point	D [1/s]	Eta [mPas]	Tau [Pa]	Temp [°C]
1	9.245	783.100	7.239	33.1
2	10.410	771.200	8.026	33.2
3	12.490	731.100	9.128	33.1
4	14.980	703.800	10.540	33.1
5	17.710	669.500	11.860	33.1
6	20.490	645.200	13.220	33.1
7	23.350	622.300	14.530	33.1
8	26.060	608.000	15.840	33.1
9	28.900	593.600	17.150	33.1
10	31.760	579.800	18.410	33.2
11	34.580	568.900	19.670	33.1
12	37.460	558.800	20.930	33.1
13	40.160	548.600	22.030	33.1
14	43.040	537.500	23.130	33.2
15	45.940	527.600	24.240	33.2
16	48.840	518.800	25.340	33.2
17	51.700	507.400	26.230	33.1
18	54.360	497.900	27.070	33.2
19	57.220	488.600	27.960	33.2
20	60.160	478.700	28.800	33.1
21	63.020	469.500	29.590	33.1
22	65.930	460.700	30.370	33.1
23	68.580	454.400	31.160	33.1
24	71.500	446.800	31.950	33.1
25	74.320	440.500	32.740	33.2
26	77.260	433.900	33.520	33.2
27	80.100	428.300	34.310	33.2
28	82.780	422.000	34.940	33.1
29	85.740	414.800	35.570	33.2
30	88.560	409.300	36.250	33.1
31	91.500	402.500	36.830	33.1
32	94.410	395.600	37.350	33.2
33	97.100	389.000	37.770	33.1
34	99.980	382.500	38.240	33.1
35	102.900	374.800	38.560	33.1
36	105.800	369.100	39.030	33.1
37	108.600	362.200	39.350	33.2
38	111.400	356.000	39.660	33.1
39	113.200	353.100	39.970	33.1
40	116.700	345.400	40.290	33.1

ANEXO E

PROPIEDADES DE LA ORIMULSIÓN® COMERCIAL

ANÁLISIS	VALOR TÍPICO	INTERVALO ESPERADO
Presión, Puig:	Almac. atm.	
Relación bitumen/agua (RBA):	71/29 – 70/30	
Contenido de agua, (%) p/p (*1)	29 - 30	28 – 30
Concentración de INTAN-200, mg/l (base bitumen):	1.350	1.325 – 1.375
Concentración de INTAN-300, mg/l (base bitumen):	1.100	1.075 – 1.125
Dg Medida volumétrica (4,3) $\mu\text{m}^{(*2)}$:	16	14 – 18
Dg Medida volumétrica (0,5) $\mu\text{m}^{(*2)}$:	14	13 – 15
Dg Medida volumétrica (3,2) $\mu\text{m}^{(*2)}$:	5,5	4 – 6
Area específica, m^2/cm^3 :	1,0	0,9 – 1,2
Polidispersión (“Span”)(^{*2})	-	1,9 – 2,6
% gotas > 150 μm (* 3)	< 2	2 (máx.)
Viscosidad. @ 86°F (30°C) 20 s ⁻¹ (cP)	110	50 – 600
Viscosidad @ 86°F (30°C), 100 s ⁻¹ (Cp)	100	50 – 600
Densidad, @ 60°F (15°C) (gr/cm^3)	1,0086	1,0058 - 1,0114
Sodio (ppm) (*4)	-	2 - 30
Vanadio (ppm)	310	285 - 340
Punto de inflamación °F (°C)	> 90 (*5)	-
Punto de fluidez , °F (°C)	(3)	(> 3)
GCV, MJ/kg (BTU/lb)	30,3 (13.027)	29,6 - 31,0 (12.726 – 13.328)
NCV, MJ/kg (BTU/lb)	28,0 (12038)	27,4 - 28,6 (11780 - 12296)
<u>Análisis Elemental, % p/p</u>		
Carbón	60,10	59,50 - 61,60
Hidrógeno	10,10	10,05 - 10,80
Oxígeno	26,40	24,90 - 26,90
Nitrógeno	0,35	0,32 - 0,50
Azufre	2,85	2,62 - 2,95
Cenizas	0,20	0,13 - 0,25

Fuente: Departamento de Química Analítica y Optimización de Lab.

ANEXO F

EQUIPOS



Imagen 5. Baño Termostatizado.
Fuente: Autor.



Imagen 6. Contenedor con camisa térmico
Fuente: Autor

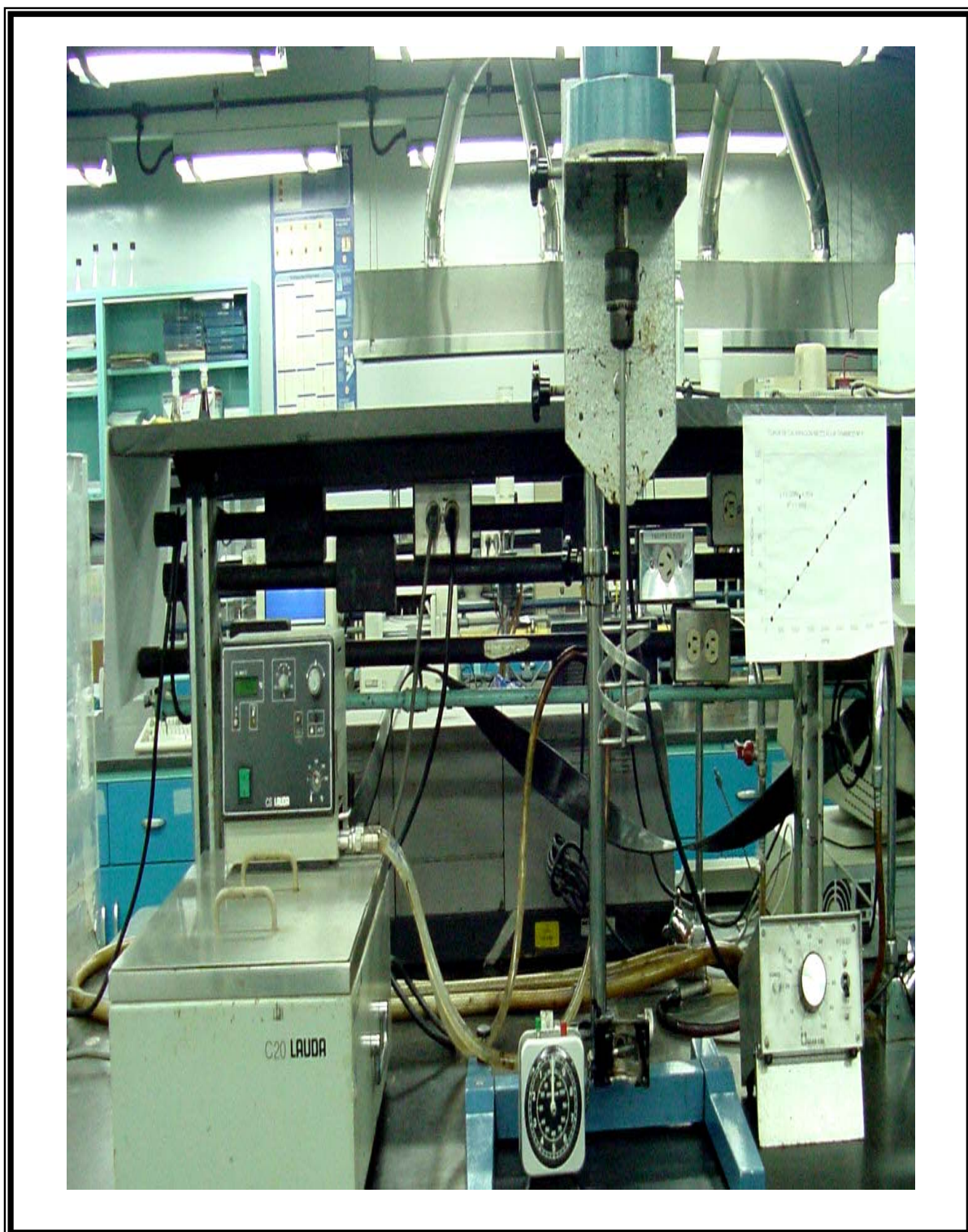


Imagen 7. Equipo de mezcla
Fuente: Autor.