

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**“EVALUACIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO CON SURFACTANTES NO-
IÓNICOS Y CO-SURFACTANTES DE USO POTENCIAL EN LA INDUSTRIA
PETROLERA”**

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Deneb Zamora García Rojas

G11070396

Director de tesis

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas

Co-director de tesis

Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tams., a 11 de Diciembre de 2017

OFICIO No.: U1.387/17

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. DENEZ ZAMORA GARCÍA ROJAS
No. DE CONTROL G11070396
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EVALUACIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO CON SURFACTANTES NO-IÓNICOS Y CO-SURFACTANTES DE USO POTENCIAL EN LA INDUSTRIA PETROLERA"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
VOCAL:	M.P.	MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
SUPLENTE:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTORA DE TESIS :	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

AIRT 'NVGR' mdcoc*



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



Agradecimientos

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca nacional de Maestría 595631/740076.

Mi agradecimiento al Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero así como al Centro de Investigación Petroquímica por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Además del apoyo al proyecto “Estudio y evaluación del proceso de emulsión de crudo con surfactantes y co-surfactantes de uso potencial en la industria petrolera” clave ITCMAD-PTC-013.

Al Instituto Mexicano del Petróleo y al Dr. José Luis Mendoza de la Cruz por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Índice general

	Página
Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	vi
Índice de Ecuaciones	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
Introducción	x
Objetivos	xii
Hipótesis	xiii
Capítulo 1. Antecedentes	1
Capítulo 2. Marco teórico	4
2.1. Petróleo.	5
2.1.1. Composición del petróleo.	6
2.1.2. El crudo pesado y las opciones tecnológicas para su transporte.	6
2.2. Surfactantes.	7
2.2.1. Propiedades de los surfactantes.	7
2.2.2. Clasificación de los surfactantes.	8
2.3. Emulsiones.	10
2.3.1. Tipos de emulsiones.	11
2.3.2. Formación de emulsiones de agua en petróleo.	13
2.3.3. Agentes emulsionantes y su clasificación.	14
2.3.4. Propiedades de las emulsiones.	15
2.4. Evaluación de las propiedades físico-químicas de las emulsiones.	15
2.4.1. Reología.	15
2.4.2. Viscosidad.	16
2.4.2.1. Viscosidad de emulsiones.	17
2.4.3. Estabilidad.	18

2.4.3.1. Prueba de jarras.	20
2.4.4. Tensión interfacial.	21
2.4.4.1. Métodos de medición de la tensión interfacial.	22
2.4.4.2. Gota colocada.	22
2.4.5. Tamaño promedio de gota y su distribución.	23
2.5. Microscopía de una emulsión.	24
2.6. Aminas como co-surfactantes.	25
Capítulo 3. Metodología	27
3.1. Reactivos.	29
3.2. Equipos.	30
3.3. Preparación de emulsiones de agua en aceite.	31
3.4. Emulsiones W/O modificadas con surfactantes.	31
3.4.1. Preparación de emulsiones agua en aceite en mezcla con surfactantes.	31
3.4.2. Determinación de la viscosidad de las emulsiones formadas con surfactantes.	32
3.4.3. Estabilidad de las emulsiones.	33
3.4.4. Determinación de la tensión interfacial de las emulsiones.	33
3.4.5. Determinación del tamaño promedio de gota y distribución.	34
3.4.6. Micrografías de las emulsiones modificadas con surfactantes.	34
3.5. Emulsiones W/O modificadas con surfactantes y co-surfactantes.	34
3.5.1. Preparación de las emulsiones agua en aceite en mezcla con surfactantes y co-surfactantes.	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	35
4.1. Emulsiones modificadas con surfactantes.	36
4.1.1. Viscosidad de las emulsiones formadas con surfactantes.	36
4.1.2. Estudio estadístico del comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por surfactantes.	37
4.1.3. Estabilidad de las emulsiones modificadas con surfactantes.	38

4.1.4. Tensión interfacial de las emulsiones modificadas con surfactantes.	40
4.1.5. Tamaño promedio de gota y distribución de las emulsiones modificadas con surfactantes.	42
4.1.6. Micrografías de las emulsiones modificadas con surfactantes.	44
4.2. Emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.	46
4.2.1. Viscosidad de las emulsiones formadas con surfactantes y co-surfactantes.	46
4.2.2. Estudio estadístico del comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por surfactantes y co-surfactantes.	52
4.2.3. Estabilidad de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.	54
4.2.4. Tensión interfacial de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.	56
4.2.4. Tamaño promedio de gota y distribución de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.	58
4.2.6. Micrografías de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.	60
Conclusiones	62
Bibliografía	65
Anexos	70
A.1. Especificaciones técnicas de los surfactantes.	70
A.2. Estructuras químicas de los surfactantes y co-surfactantes.	73
A.3. Estudio del comportamiento reológico de emulsiones modificadas por diferentes surfactantes mediante el viscosímetro rotacional Brookfield.	74
A.4. Estudio del comportamiento reológico de emulsiones modificadas por surfactantes y co-surfactantes mediante el reómetro Anton Paar.	77

Índice de Figuras

Figura		Página
2.1	Representación de una molécula surfactante.	7
2.2	Propiedades de los surfactantes: (A) adsorción y (B) asociación.	8
2.3	Molécula de surfactante aniónico dodecil benceno sulfonato de sodio.	9
2.4	Molécula de surfactante no-iónico lauril mono etanol amida.	9
2.5	Molécula de surfactante catiónico dodecil betaína.	10
2.6	Micrografía de una emulsión agua-aceite.	11
2.7	Tipos de emulsiones.	12
2.8	Comportamiento de fluidos según la relación entre τ y D.	16
2.9	Gráfica definiendo el concepto de viscosidad η .	17
2.10	Fracción de volumen coalescido o clarificado en una emulsión en función del tiempo.	19
2.11	Tipos de repulsión en los sistemas estabilizados por surfactantes.	19
2.12	Desarrollo de la prueba de jarras.	21
2.13	Gota colocada.	22
2.14	Diferentes formas de distribución de tamaño de gota.	24
2.15	Microscopía de una emulsión.	25
3.1	Diagrama de la metodología desarrollada a lo largo del proyecto.	28
4.1	Gráfica de velocidad de corte vs viscosidad de los diferentes surfactantes así como la muestra de referencia crudo/agua.	36
4.2	Efecto de la concentración del surfactante SAE10 en la viscosidad.	37
4.3	Gráfica de efectos principales.	38
4.4	Gráfica de distribución de las muestras de referencia en comparación con las emulsiones modificadas con los diferentes surfactantes.	43
4.5	Micrografías. a) Crudo aguacate, b) Emulsión crudo/agua, c) Emulsión crudo/agua/SAE10, d) Emulsión crudo/agua/SAE9, e)	

	Emulsión crudo/agua/SAE 3.	45
4.6	Comportamiento reológico de la emulsión crudo/agua a diferentes temperaturas.	47
4.7	Comportamiento reológico de la emulsión crudo/agua/SAE10 a diferentes temperaturas.	48
4.8	Comportamiento reológico de las emulsiones modificadas con los diferentes surfactantes a una concentración de 1 % w y a una temperatura de 35 °C.	49
4.9	Comportamiento reológico de emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes a una concentración de 0.5% w.	50
4.10	Comportamiento reológico de emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes a una concentración de 3% w.	51
4.11	Gráfica de efectos principales.	52
4.12	Gráfica de distribución de la muestra de referencia en comparación con las emulsiones modificadas con los surfactantes y co-surfactantes.	58
4.13	Micrografías. a) Emulsión crudo/agua, b) Emulsión crudo/agua/SAE10/TBA, c) Emulsión crudo/agua/SAE10/CHA, d) Emulsión crudo/agua/SAE10/TEA.	61

Índice de Tablas

Tabla		Página
3.1	Características del crudo Aguacate del pozo 72.	29
3.2	Surfactantes utilizados para modificar las emulsiones.	29
3.3	Co-surfactantes utilizados en el desarrollo del proyecto.	30
3.4	Solvente utilizado para la técnica.	30
4.1	Resultados de experimento de prueba de jarras de las emulsiones modificadas con los surfactantes, así como la muestra de referencia.	39
4.2	Resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los surfactantes, así como la muestra de referencia.	41
4.3	Resultados del tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los surfactantes y las muestras de referencias.	44
4.4	Resultados de confiabilidad de ajuste del modelo matemático.	54
4.5	Prueba de jarras de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes, así como las muestra de referencia.	55
4.6	Resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los surfactantes y co-surfactantes, así como la muestra de referencia.	57
4.7	Resultados del tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los surfactantes y co-surfactantes y la muestra de referencia.	60

Índice de Ecuaciones

Ecuación		Página
1	Cálculo de la tensión interfacial cuando la emulsión presenta un ángulo de contacto mayor o igual a 90° .	23
2	Cálculo de la tensión interfacial cuando la emulsión presenta un ángulo de contacto menor a 90° .	23
3	Modelo matemático correspondiente a la muestra de referencia.	53
4	Modelo matemático de la emulsión crudo/agua/SAE10/TBA.	53
5	Modelo matemático de la emulsión crudo/agua/SAE10/CHA.	53
6	Modelo matemático de la emulsión crudo/agua/SAE10/TEA.	54

Resumen

Este proyecto de investigación se enfocó en el estudio de la viscosidad y estabilidad de emulsiones de agua en aceite (W/O, del inglés water in oil), modificadas con diferentes surfactantes no-iónicos y aminas como co-surfactantes, dichas formulaciones presentan una alternativa viable y económica para facilitar el transporte de crudos pesados.

La primera etapa del proyecto consistió formular emulsiones crudo/agua a una relación 70/30 modificadas con siete diferentes surfactantes no-iónicos variando la concentración de estos desde 0.5 a 3 % w. Posteriormente se realizó la caracterización reológica determinando la viscosidad en un intervalo de temperatura de 30 a 60 °C con incrementos de 10°C y un rango de velocidad de corte de 0.1 a 100 1/s. Además se evaluó la estabilidad mediante la prueba de jarras por un periodo de 1 a 30 días, se calculó de manera teórica la tensión interfacial usando la técnica de gota sécil sobre un sustrato de acero inoxidable, enseguida se estudió el tamaño promedio de gota y distribución de las emulsiones dispersas por la técnica de dispersión de luz y por último se tomaron micrografías de las mezclas para observar la calidad de las mismas. Concluyendo de esta etapa que los surfactantes SAE10, SALE9 y SALE3 a una concentración de 1 % w originan soluciones de baja viscosidad y estables por un periodo de 30 días.

En la segunda etapa se prepararon emulsiones crudo/agua conservando la relación 70/30, en las condiciones experimentales óptimas obtenidas de la etapa anterior y se agregaron las aminas TBA, CHA y TEA como co-surfactantes con una variación de concentración de 0.5 y 3 %. Determinando el efecto de estos modificadores sobre emulsiones de elevada viscosidad por las diferentes técnicas de caracterización usadas en la primera etapa. Se obtuvieron formulaciones con valores de viscosidad de aproximadamente 100 cP ligeramente mayor que las emulsiones modificadas únicamente por los tensoactivos, pero inestables en un periodo de 1 a 3 días.

En la tercera etapa se evaluó la estabilidad de las emulsiones modificadas por un periodo de tiempo de 1 a 30 días. Se formaron soluciones de baja viscosidad de estabilidad variable según la modificación, con un aumento en el tamaño promedio de gota y una distribución polidispersa, se logró la disminución en la tensión interfacial facilitando el proceso de transporte de estas emulsiones.

Abstract

This research was focused on the study of the viscosity and stability of water in oil emulsions (W/O), modified with different nonionic surfactants and amines as co-surfactants, said formulations having a viable and economical alternative to facilitate the transportation of heavy crude oil.

The first stage of the project consisted of formulating crude / water emulsions at a 70/30 modified with seven different non-ionic surfactants by varying the concentration of these from 0.5 to 3% w. Subsequently, the rheological characterization was carried out by determining the viscosity in a temperature range of 30 to 60 ° C with increments of 10 ° C and a shear rate range of 0.1 to 100 1/s. In addition, stability was evaluated by the jar test for a period of 1 to 30 days, the interfacial tension was calculated theoretically using the sessile drop technique on a stainless steel substrate, then the average drop size and distribution of the emulsions dispersed by the light scattering technique and finally micrographs of the mixtures were taken to observe the quality of the same. Concluding from this stage, SAE10, SALE9 and SALE3 surfactants at a concentration of 1% w give low viscosity and stable solutions for a period of 30 days.

In the second stage, crude / water emulsions were prepared, maintaining the relation of 70/30, under the optimum experimental conditions obtained from the previous step, and the amines TBA, CHA and TEA were added as co-surfactants with a concentration variation of 0.5 and 3 %. Determining the effect of these modifiers on high viscosity emulsions by the different characterization techniques used in the first stage. Formulations with viscosity values of about 100 cP were obtained slightly higher than the emulsions modified only by the surfactants, but unstable in a period of 1 to 3 days.

In the third stage the stability of the modified emulsions was evaluated for a time period of 1 to 30 days. Low viscosity solutions of variable stability were formed according to the modification, with an increase in the average droplet size and a polydispersed distribution, the reduction in interfacial tension was achieved facilitating the transport process of these emulsions.

Introducción

Actualmente, la industria petrolera debe enfrentar los problemas provocados por los fenómenos interfaciales, desde las operaciones de perforación hasta el acondicionamiento de los productos acabados; es por ello que el estudio de las fuerzas intermoleculares se ha convertido en un tema de gran importancia para la elaboración de nuevas formas de perforación, producción y refinación de petróleo ^[1]. La formación de emulsiones estables de crudos pesados en agua es una alternativa viable comparada con métodos convencionales tales como el calentamiento o la dilución con crudos livianos o gasóleos, los cuales implican enormes costos de inversión y de funcionamiento.

Las emulsiones del tipo agua-crudo, son dispersiones de aceite en agua estabilizadas por surfactantes y co-surfactantes, los cuales disminuyen la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles, facilitando la dispersión de un líquido en el otro. Las emulsiones de crudo y agua están presentes en la industria petrolera en las operaciones del procesamiento y transporte de crudos ^[2,3].

Para formar y estabilizar emulsiones de crudo en agua puede utilizarse un amplio rango de surfactantes, el producto emulsionado más conocido en el mercado es un combustible que contiene un 70% de bitumen y 30% de agua ^[4]. Por ello, es importante señalar que en una emulsión no sólo está presente el surfactante o una mezcla de estos, sino también otra serie de compuestos, como los co-surfactantes, que pueden modificar las condiciones del sistema.

En relación a este aspecto, además del uso de surfactantes, está la influencia de las aminas de cadena corta como estabilizantes de emulsiones de crudo en agua. Algunos estudios indican que el efecto de la amina es activar los surfactantes naturales tipo ácidos carboxílicos presentes en el crudo, logrando así disminuir la tensión interfacial del sistema ^[5].

El comportamiento reológico de las emulsiones tratadas está relacionado grandemente con la estructura que forman las gotas de petróleo en el agua. Es por ello que, en la actualidad, el conocimiento acerca del comportamiento no newtoniano y la viscosidad del crudo contribuye sustancialmente a la solución de una gran variedad de problemas en las industrias modernas que manipulan crudos.

En este proyecto se pretende analizar emulsiones de crudo-agua mezclados con surfactantes de tipo no-iónico y aminos alifáticos de cadena corta como co-surfactantes, con la finalidad de determinar las condiciones reológicas que facilitarán el manejo del crudo y establecer como la estabilidad de las formulaciones beneficiará el procesamiento del mismo.

Objetivos

Objetivo General.

Evaluar el efecto de una serie de surfactantes, co-surfactantes y sus mezclas, en las propiedades fisicoquímicas de las emulsiones de tipo agua-aceite.

Objetivos Específicos.

- Determinar las concentraciones óptimas de surfactante y co-surfactante en las emulsiones agua-aceite (W-O).
- Evaluar la estabilidad de las emulsiones antes y después de modificar.
- Determinar las propiedades reológicas de las emulsiones en mezcla con el co-surfactante.
- Evaluar los parámetros de dispersión de las emulsiones, tamaño de gota y distribución de las mismas.

Hipótesis

El uso de agentes químicos tales como surfactantes y aminos alifáticas cortas, facilitará el proceso de extracción y transporte de crudo debido a un posible cambio en las fuerzas interfaciales y una disminución en la viscosidad del mismo. Con la caracterización de estas formulaciones se espera pronosticar las características que tendrán las emulsiones durante cada etapa de evaluación.

Capítulo 1. Antecedentes

Desde la década de los 90's, diversos investigadores han estudiado la aplicación de surfactantes en la industria petrolera, variando las condiciones experimentales como tipo de surfactante, concentración, temperatura, tipo de emulsión, entre otras. En esta sección se presenta un estudio bibliográfico sobre estas investigaciones y las conclusiones obtenidas.

En 1998 Romo ^[6], estudió el comportamiento reológico de las emulsiones crudo en agua determinando que éstas guardan una estrecha relación con la estructura que forman las gotas de petróleo en el agua.

En 1999 Nehal y col. ^[7], determinaron que el tamaño y distribución óptimos de la partícula dispersa proporciona también emulsiones estables por largos periodos. Demostraron que existe una distribución de tamaño de gota óptimo, por lo que el diámetro de gota medio debe estar entre valores de 10 a 30 micras, y su distribución, conocida como distribución Rosin-Rammier entre 0.5 y 1.8 micras.

En el 2000 Placencia y Martínez ^[8], realizan a nivel piloto, pruebas de formulación de emulsiones de petróleo pesado en agua y pruebas de reología a temperaturas de 15, 25 y 35°C, tiempo de almacenamiento y concentraciones de tensoactivo, determinaron el proceso óptimo para la formación de la emulsión según las propiedades reológicas obtenidas.

En 2001 Vita y col. ^[9], reportaron estabilidades de hasta nueve meses para las emulsiones que contienen aproximadamente de 28 a 30% en masa de agua. Concluyendo que la estabilidad de la emulsión mejora al agregar agentes tensioactivos de tipo aniónico, o sea, sustancias cuyas moléculas están constituidas por una parte lipofílica y otra hidrofílica. Esta propiedad hace que se ubiquen en la interfase aceite-agua formando una capa monomolecular que disminuye considerablemente la tensión superficial.

En 2007 Delgado y Ysambertt ^[5], evaluaron la influencia de aminas alifáticas cortas en la estabilidad y propiedades reológicas de emulsiones preparadas con mezclas de surfactantes no iónicos y aniónicos, demostraron que las aminas alifáticas cortas son excelentes co-surfactantes, debido a que éstas estabilizan las emulsiones formadas en el sistema surfactante-agua-crudo. La evaluación se llevó a cabo con crudo pesado proveniente del campo Boscán en Venezuela.

En 2007 Delgado y Ysambertt ^[10], evaluaron emulsiones de crudo en agua con mezclas surfactantes no-iónicos y aniónicos, determinando que las mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos originan una sinergia positiva incrementando la estabilidad de las emulsiones de crudo en agua, y que las aminos de cadena corta son excelentes co-surfactantes, siendo las responsables de la estabilidad de las micelas formadas dentro del sistema surfactante-agua-crudo.

En 2008 Laurencio y Delgado ^[11], estudiaron las propiedades reológicas de las emulsiones de petróleo pesado en agua observando a partir del estudio reológico, que la emulsión presenta propiedades pseudocríticas esto se calcula relacionando los reogramas y modelos reológicos con la ecuación de Andrade; la presencia de la variación de temperatura no provocó variaciones en el índice de flujo, no siendo así con la viscosidad aparente y el índice de consistencia, que disminuyen con el aumento de la temperatura.

En 2011 Wei Li y col. ^[12], evaluaron la estabilidad de emulsiones crudo en agua modificadas con aminos alifáticos de cadenas cortas, concluyendo que la estabilidad de una emulsión mejora con la adición de la amina de cadena corta debido a la adsorción de las partículas en la interfase aceite-agua, medida mediante la técnica de potencial Z, en un dispersor dinámico de luz.

En Octubre de 2015 Wong, Lim y Dol ^[13], hicieron un estudio sobre la formación, clasificación y la estabilidad de emulsiones aceite en agua, determinando que la estabilidad de una emulsión está afectada por el porcentaje de masa total de los asfaltenos y resinas presentes en el crudo.

En Noviembre de 2015 Schultz y col. ^[14], evaluaron emulsiones aceite en agua en mezcla con surfactantes aniónicos y catiónicos de uso potencial en la industria petrolera, determinando que las emulsiones formadas con oleato de sodio- hexadeciltrimetilamonio, revelaron ser buenos emulsionantes, teniendo una viscosidad relativamente alta pero estables con el envejecimiento y con el aumento de temperatura.

Capítulo 2. Marco teórico

En los últimos años, las emulsiones de crudo en agua se han utilizado para extraer y transportar hidrocarburos pesados. Debido a que la industria petrolera debe enfrentar problemas provocados por los fenómenos interfaciales el uso de dichas emulsiones estabilizadas por surfactantes y co-surfactantes es una alternativa a los métodos convencionales para reducir la viscosidad y así poder obtener la mayor cantidad de crudo.

2.1. Petróleo.

El petróleo es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos de estructura variada, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, este conjunto es conocido como SARA^[15]. Es un líquido viscoso cuyo color varía entre amarillo y pardo oscuro hasta negro, con reflejos verdes. Además tiene un olor característico y flota en el agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo. Se produce en el interior de la tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales, de donde se extrae mediante la perforación de pozos.

El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. Los hidrocarburos compuestos por 1 a 4 átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de 21 o más, son sólidos a temperatura ambiente.

Mientras mayor sea el contenido de carbón en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo. Esto depende de la antigüedad y de algunas características de los yacimientos. No obstante, se ha comprobado que entre más viejos son, tienen más hidrocarburos gaseosos y sólidos, y menos líquidos entran en su composición.

Es un recurso natural no renovable y actualmente es la principal fuente de energía en los países desarrollados. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre.

Debido a la importancia fundamental para la industria manufacturera y el transporte, el incremento del precio del petróleo es responsable de grandes variaciones en las economías locales y provoca un fuerte impacto en la economía global ^[16].

2.1.1. Composición del petróleo.

El petróleo está formado principalmente por hidrocarburos, que son compuestos de hidrógeno y carbono. La variación en su composición depende del tipo de yacimiento de donde provenga, pero en promedio se considera que contiene 83-86% de carbono y 11-13% de hidrógeno.

Además de hidrocarburos, el petróleo contiene otros compuestos que se encuentran dentro del grupo de orgánicos, entre los que destacan sulfuros orgánicos, compuestos de nitrógeno y oxígeno. También hay cantidades, del orden de partes por millón, de metales como el Hierro (Fe), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Vanadio (V), y Cobalto (Co) ^[16].

2.1.2. El crudo pesado y las opciones tecnológicas para su transporte.

La problemática de transportar los crudos pesados por ducto, radica en las altas viscosidades que los caracterizan, dificultando la movilidad de los mismos. Esto implica altos consumos de energía o grandes inversiones en la tubería.

Existen diferentes métodos para solucionar los problemas de transporte, por un lado reducir la viscosidad o por el otro disminuir la fricción en el ducto. Así se tienen seis diferentes métodos de transporte ^[16].

- Dilución con crudos ligeros.
- Calentamiento y aislamiento de tubería.
- Flujo anular.
- Mejoradores de flujo.
- Reductores de fricción.
- Emulsiones crudo/agua modificadas con surfactantes.

2.2. Surfactantes.

Un surfactante es una sustancia química, que por su doble afinidad que le confiere su estructura molecular, constituida por una parte polar (hidrofílica) y otra apolar (lipofílica), tiene actividad interfacial y se adsorbe a una interfase líquido/ líquido o a una superficie sólido/fluido en forma orientada, disminuyendo la tensión interfacial. Los surfactantes son también llamados agentes tensoactivos, su representación clásica se indica en la Figura 2.1.

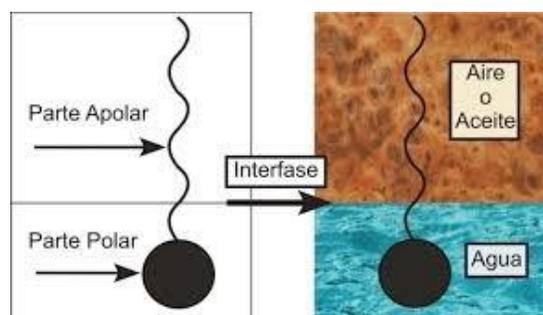


Figura 2.1. Representación de una molécula surfactante.

La parte polar o hidrofílica es un grupo funcional iónico o no iónico generalmente constituida por heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, que permiten un alto grado de solubilidad en solventes polares, particularmente en agua. La parte apolar o lipofílica generalmente es una cadena hidrocarbonada de tipo alquil o alquilbenceno con presencia en ciertos casos de átomos de un halógeno u oxígeno, la cual es soluble en solventes orgánicos no polares, particularmente hidrocarburos, aceites y grasas. Debido a esta dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante tiene tendencia a migrar a una intercara o una superficie con la finalidad de satisfacer sus dos tipos de afinidad, esta propiedad hace que se ubique en la interfase aceite-agua formando una capa monomolecular que de esta forma disminuye considerablemente la tensión superficial. Sin embargo, no todas las sustancias anfífilas poseen esta propiedad ^[17].

2.2.1. Propiedades de los surfactantes.

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales derivadas de su estructura, de una parte, su capacidad de “adsorberse” en las interfases y de otra parte su tendencia a “asociarse” para formar estructuras organizadas conocidas como micelas (Figura 2.2). La adsorción es un

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

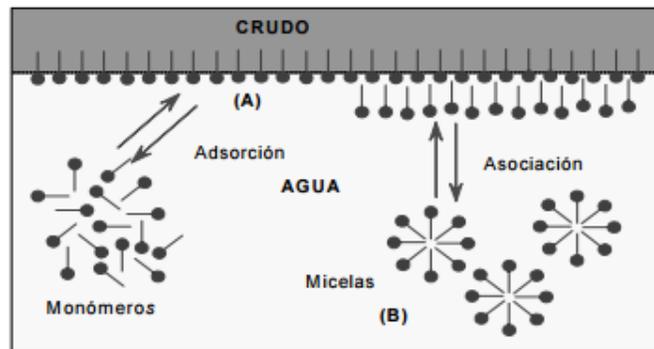


Figura 2.2. Propiedades de los surfactantes: (A) adsorción y (B) asociación.

Cuando se forma una emulsión de bitumen o de crudo pesado en agua, es necesario que en la formación de esa emulsión exista un surfactante que se adsorba rápidamente en la interfase crudo-agua para disminuir la energía libre interfacial y de esta manera permitir la formación de la emulsión utilizando poca energía de mezclado [2]. Por otra parte, el surfactante debe ser eficiente, lo cual significa, que con bajas concentraciones del mismo, pueda formarse una emulsión estable, es decir, formar una emulsión que presente resistencia a la separación de la fase acuosa y oleica, con un tamaño y distribución de gota óptima que favorezca a la disminución de la viscosidad de la misma.

2.2.2. Clasificación de los surfactantes.

Desde el punto de vista comercial, los surfactantes se clasifican según su aplicación; sin embargo, se observa que muchos de estos surfactantes son susceptibles a cambios al ser utilizados en aplicaciones diferentes, es por ello que se prefiere clasificarlos de acuerdo a su forma de disociación en el agua como, surfactantes aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros [16]. En los procesos de emulsión de crudo en agua, los surfactantes más utilizados son los no-iónicos, seguidos de los surfactantes aniónicos. Los surfactantes

catiónicos han quedado a un lado en este tipo de formulaciones, debido a que sus costos son elevados.

Los surfactantes aniónicos son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción. Los más comunes son los alquil benceno sulfonatos, los cuales tienen una amplia aplicación a nivel industrial por sus propiedades detergentes, espumantes, tensoactivas y emulsionantes. En la Figura 2.3 se muestra la estructura de una molécula de surfactante aniónico común.

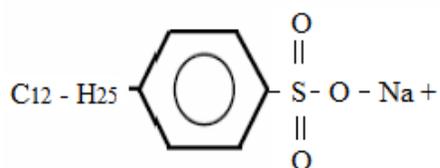


Figura 2.3. Molécula de surfactante aniónico dodecil benceno sulfonato de sodio.

Los surfactantes no-iónicos son los que en medio acuoso no producen iones; su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Los surfactantes no-iónicos más utilizados en la industria petrolera son los de tipos alcoholes polietoxilados (APE) y alquilfenoles polietoxilados, siendo los nonil fenol polietoxilados (NPE) los preferidos para emulsionar crudo. En solución acuosa no se ionizan, puesto que poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amina (Figura 2.4).

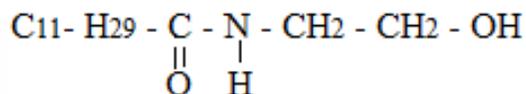


Figura 2.4. Molécula de surfactante no-iónico lauril mono etanol amida.

El grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que tiene grupos débilmente solubilizantes, por ejemplo enlaces etéreos y grupos OH. La repetición de estas unidades tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte salvo que no hay ionización.

Dichos tensoactivos o surfactantes no poseen una carga eléctrica neta, una de sus características comunes en muchos de ellos es la etoxilación. Como consecuencia, muchos tensoactivos no iónicos podrían ser clasificados como éteres o alcoholes.

Los surfactantes catiónicos son aquellos que se disocian en un catión anfifilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Se emplean solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfifilo produce ventajas, como en enjuagues o emulsiones asfálticas, debido a su elevado costo de producción. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario. Los surfactantes anfóteros presentan la combinación de un grupo de tendencia aniónica con otro de tendencia catiónica. Este es el caso de los aminoácidos, betaínas y fosfolípidos que actúan en función del pH del medio favoreciendo una u otra de las posibles disociaciones. Son de alto costo de producción y se emplean principalmente en fórmulas cosméticas y farmacéuticas. En la Figura 2.5 se muestra la estructura de una molécula de surfactante de tipo catiónico.

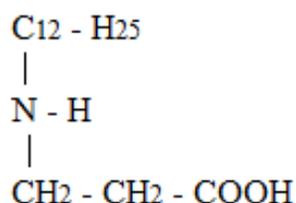


Figura 2.5. Molécula de surfactante catiónico dodecil betaína.

2.3. Emulsiones.

Una emulsión, es un sistema polifásico que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales esta dispersada en la otra, una fase se encuentra en forma fragmentada llamada fase dispersa dentro de la otra llamada fase continua; y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante. En la figura 2.6 se muestra una micrografía de una emulsión agua-aceite.



Figura 2.6. Micrografía de una emulsión agua-aceite ^[18].

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años.

En ausencia de surfactante, la dispersión líquido- líquido coalesce rápidamente. En presencia de un agente emulsionante, la emulsión puede presentar una cierta segregación gravitacional pero la coalescencia de las gotas es notablemente retardada, aun cuando se toquen.

Las cantidades relativas de fase dispersa y fase continua (referidas también como fase interna y fase externa) influyen notablemente sobre las propiedades. Por debajo de 20% de fase interna se habla de una emulsión de bajo contenido de fase interna. En tales emulsiones se puede considerar que hay poca interacción de las gotas entre sí.

En las aplicaciones prácticas se encuentra una concentración de emulsionante en el rango 0.2 – 3.0 %. Por razones de eficiencia y de costo se usa en general un emulsionante compuesto de una mezcla de varios surfactantes ^[18].

2.3.1. Tipos de emulsiones.

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 aceite u orgánica. Se usan las abreviaturas O para el aceite y W para el agua, siguiendo la nomenclatura anglosajona. Las emulsiones se clasifican ^[19]:

a) Aceite en agua (O/W). Esta emulsión contiene gotas de aceite dispersas en agua, es la emulsión normal para todas las aplicaciones con excepción de la producción de petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa.

b) Agua en aceite (W/O). En esta emulsión la fase dispersa es el agua mientras que la continua es el aceite, esta es la emulsión normal en la industria petrolera y la inversa para todas las demás aplicaciones.

c) Agua en aceite en agua (W/O/W). Cuando las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotitas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple del tipo W/O/W. Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea en ciertas circunstancias, o pueden prepararse al propósito.

En la Figura 2.7 se pueden observar los diferentes tipos de emulsiones de acuerdo a esta clasificación.

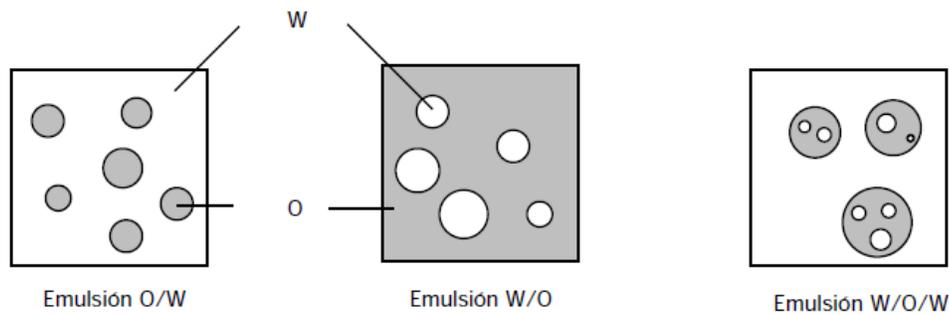


Figura 2.7. Tipos de emulsiones.

Por otro lado, según el tamaño de partícula de la fase dispersa, las emulsiones pueden clasificarse en ^[20]:

Macroemulsiones: emulsiones que poseen un tamaño de gota en el rango de 1-200 μm , el cual puede eventualmente extenderse en casos especiales al rango entre 0,1-500 μm , microscópicamente visibles. Estas son las emulsiones más comunes en la industria petrolera.

Microemulsiones: emulsiones que poseen un tamaño de partículas dispersas en la fase continua comprendido entre 0.01-0.5 μm ; esta dispersión no es realmente una emulsión, sino una sola fase. La diferencia esencial entre emulsiones y microemulsiones, además de su

tamaño de partícula, es su estabilidad; las emulsiones son cinéticamente estables mientras que las microemulsiones son termodinámicamente estables.

2.3.2. Formación de emulsiones de agua en petróleo.

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo y agua se desplaza en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión W/O estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo (asfaltenos y resinas) y por sólidos.

Existen tres requisitos esenciales para formar una emulsión:

- Dos líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite.
- Suficiente agitación para dispersar uno de los líquidos en pequeñas gotas en el otro.
- Un agente emulsionante para estabilizar las gotas dispersas en la fase continua.

En los campos petroleros las emulsiones se conocen como emulsiones directas (agua en aceite, W/O) y emulsiones indirectas (aceite en agua, O/W). Otra terminología en la industria petrolera es clasificar las emulsiones directas producidas como duras y suaves. Por definición una emulsión dura es muy estable y difícil de romper, principalmente porque las gotas dispersas son muy pequeñas. Por otro lado, una emulsión suave es inestable y fácil de romper. En otras palabras, cuando un gran número de gotas de agua de gran diámetro están presentes, ellas a menudo se separan fácilmente por la fuerza gravitacional. El agua que se separa en menos de cinco minutos es llamada agua libre.

En pozos fluyentes, una agitación considerable es generalmente causada por el gas disuelto saliendo de la solución (el gas se desorbe) conforme decrece la presión. Este gas también causa turbulencia cuando fluye junto con la mezcla bifásica agua-aceite a través de accesorios y restricciones en la tubería de producción; pasa por supuesto lo mismo cuando se utiliza el levantamiento con gas. Esta turbulencia puede ser reducida, pero no eliminada, instalando un

estrangulador de fondo. Este estrangulador reduce la estabilidad de la emulsión por las siguientes causas:

- Hay menos presión diferencial.
- La temperatura de fondo de pozo es considerablemente más alta que la temperatura en la superficie.
- Hay flujo laminar para una gran distancia corriente abajo del estrangulador de fondo y por lo tanto, menos turbulencia.

Actualmente, el 90% de las técnicas utilizadas para la extracción de petróleo crudo generan o agravan los problemas de emulsión. Los químicos usados en las fracturas de la formación, estimulaciones de pozos, inhibición de corrosión, etc., frecuentemente causan severos problemas de emulsión, por lo que existen métodos para romperlas, tales como el calentamiento, aditivos químicos, tratamiento eléctrico y asentamiento. En los casos de bajo contenido de agua (< 10%) resulta ventajoso añadir agua en fondo de pozo antes que se produzca la emulsión porque así la emulsión formada será menos estable (el tamaño de gotas aumenta y se favorece la coalescencia) ^[21].

2.3.3. Agentes emulsionantes y su clasificación.

Los agentes emulsionantes son numerosos y pueden ser clasificados según el mecanismo de estabilización de estos sobre las formulaciones formadas:

- a) Aumenta la tensión interfacial. Por lo general, para emulsiones de crudo la tensión interfacial se encuentra en el intervalo de 30 a 36 mN/m. Así mismo, la presencia de sales aumenta la tensión interfacial.
- b) Forma una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- c) Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas de otras.

Otro mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsionantes son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las

gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física. Algunos de estos sólidos son el sulfuro de hierro y la arcilla ^[22].

2.3.4. Propiedades de las emulsiones.

Las principales propiedades de las emulsiones son: tipo (O/W, W/O, múltiple); estabilidad, relacionada a la forma en que evoluciona una emulsión cuando está sometida a condiciones particulares de almacenamiento, transporte o manipulación; viscosidad o comportamiento reológico, es decir, la resistencia de una emulsión a fluir bajo la aplicación de un esfuerzo determinado; y, finalmente, tamaño de gota y distribución de tamaño de gotas, lo cual se refiere a la polidispersidad de las emulsiones por la formación de gotas de diferentes tamaños. El tipo y otras propiedades de las emulsiones surfactante-agua-crudo obtenidas dependen esencialmente del ajuste de algunas variables ^[18], tales como: las de formulación (naturaleza del surfactante y de las fases acuosa y oleica, así como la temperatura), las de composición (proporción relativa de agua y crudo y concentración del surfactante), y las variables fluomecánicas (tipo e intensidad de agitación y aparatos utilizados para formar las emulsiones). El problema es complicado porque estas variables no son independientes, y a menudo contribuyen a producir efectos inversos sobre alguna propiedad específica de la emulsión.

2.4. Evaluación de las propiedades físico-químicas de las emulsiones.

La emulsión es una operación de tipo físico o fisicoquímico, por ello, es de gran importancia la evaluación del conjunto de variables que definen la naturaleza de las emulsiones.

2.4.1. Reología.

La reología (del griego rheo = derramarse) es la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Para tales estudios se usan aparatos llamados reómetros, que para los fluidos permiten graficar la relación entre el esfuerzo (τ) y velocidad de deformación (D).

Si existe una relación lineal entre τ y D el fluido es newtoniano, es el caso de la mayoría de los fluidos simples, pero no de las emulsiones, las cuales presentan un comportamiento no-newtoniano con tendencia a pseudoplástico^[18] como se muestra en la Figura 2.8.

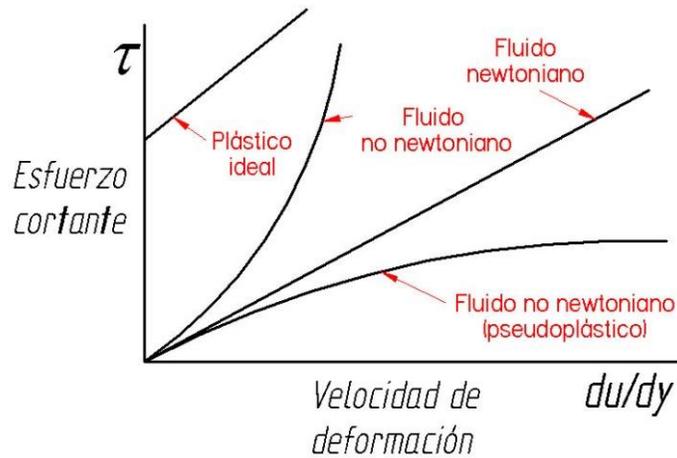


Figura 2.8. Comportamiento de fluidos según la relación entre τ y D ^[18].

2.4.2. Viscosidad.

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse. La medición de viscosidad y la caracterización reológica de las emulsiones debe tomar en cuenta la presencia de dos o más fases, lo cual genera una o más interfaces de naturaleza diferente. En consecuencia, el comportamiento de flujo puede ser desde sencillamente Newtoniano (la viscosidad es constante para cualquier esfuerzo aplicado) para sistemas diluidos de partículas que no interactúan, hasta comportamientos altamente no-Newtonianos en sistemas concentrados de alto contenido de fase interna.

Se define la viscosidad a partir de un caso simple en el cual un fluido se ubica entre dos láminas paralelas distantes de "y" (Figura 2.9). Una de las láminas se mantiene fija, mientras que la otra se pone en movimiento (paralelamente a la primera) al aplicarse una fuerza F. Siendo V la velocidad de la lámina y A el área correspondiente se obtiene la relación^[18]:

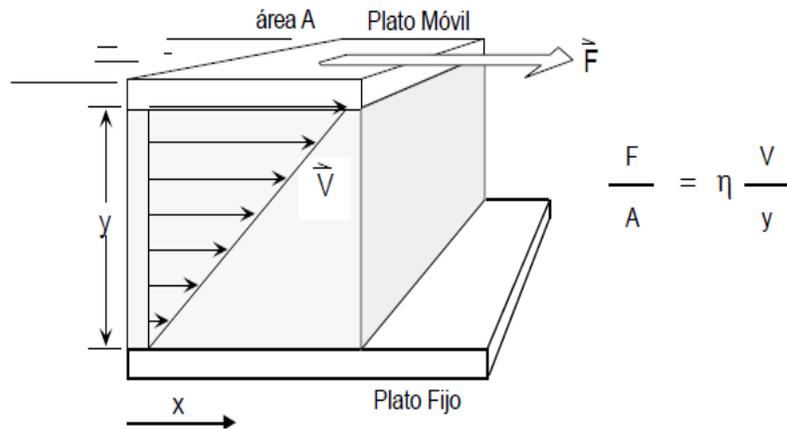


Figura 2.9. Gráfica definiendo el concepto de viscosidad η ^[18].

2.4.2.1. Viscosidad de emulsiones.

La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, algunos de carácter físico y otros de tipo fisicoquímico. Los principales factores que influyen el comportamiento reológico de una emulsión son el contenido de fase interna; el tamaño, forma y distribución de tamaño de partícula; la viscosidad de la fase continua; la temperatura; la viscosidad de la fase dispersa; los efectos electro viscosos y la formulación fisicoquímica.

En relación a la viscosidad de la fase externa o continua, todos los métodos teóricos indican una relación proporcional entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de esta fase, la cual contiene en general al agente emulsionante. Esta relación es obvia a bajo contenido de fase interna, sin embargo, a alto contenido de fase interna es probable que ya no sea válida.

Con respecto al contenido de fase interna, experimentalmente se ha determinado que la proporción de crudo pesado en la emulsión tiene una influencia marcada sobre el comportamiento reológico de las emulsiones de crudo en agua. La viscosidad tiende a incrementarse exponencialmente con el aumento del contenido de crudo. Hasta concentraciones de 60 % v/v de crudo se observa un comportamiento casi newtoniano de las emulsiones. Emulsiones más concentradas muestran comportamientos viscoelásticos y tixotrópicos.

Con relación al tamaño de gotas y a la distribución de tamaños, ambos tienen una influencia sobre la viscosidad de las emulsiones. Las tendencias observadas indican que cuanto menor es

el tamaño de gota, mayor la viscosidad, mientras que cuanto más amplia es la distribución de tamaño de gota, menor la viscosidad.

Referente a la viscosidad de la fase interna, para emulsiones de crudos muy viscosos en agua, se halló que la viscosidad de esta fase no tiene prácticamente ninguna influencia. La viscosidad del crudo disminuye cuando es emulsificado en la forma de una emulsión O/W usando surfactantes no iónicos o aniónicos. Los valores de viscosidad de las emulsiones de crudo pesado en agua, conteniendo entre 70 y 85% v/v de crudo, son varios órdenes de magnitud menores que la viscosidad inicial del hidrocarburo ^[23,24].

2.4.3. Estabilidad.

La estabilidad se refiere a la resistencia que presentan las emulsiones a la separación de sus fases acuosa y oleica. La degradación de las emulsiones se efectúa generalmente en tres etapas: coalescencia, floculación y sedimentación. Las emulsiones pueden ser estabilizadas disminuyendo la tensión interfacial en la interfase aceite/agua o incrementando la carga interfacial de las películas de surfactante que rodean las gotas ^[25].

El concepto de estabilidad de la emulsión está relacionado a la separación del sistema disperso bajo ciertas circunstancias. La única manera absoluta de definir la estabilidad de la emulsión es contar el número de gotas en el sistema y evaluar cómo éstas cambian a lo largo del tiempo. Sin embargo, esto es poco práctico debido a que la mayoría de las técnicas de medición de estabilidad requieren dilución o alguna modificación de la emulsión. La estabilidad de una emulsión generalmente se evalúa por medidas de velocidad de floculación o separación utilizando tensión interfacial, medición del tamaño promedio de gota, y/o potencial zeta. La estabilidad de la emulsión también puede medirse usando el tiempo requerido para observar la separación de fases de la emulsión. Aquí, la estabilidad de una emulsión se evalúa principalmente con respecto al tiempo que permanece sin mostrar separación de fases cuando está sometida a condiciones similares a las que estaría sujeta en su aplicación, lo cual se relaciona en general con el volumen de las fases separadas, como puede observarse en la Figura 2.10.

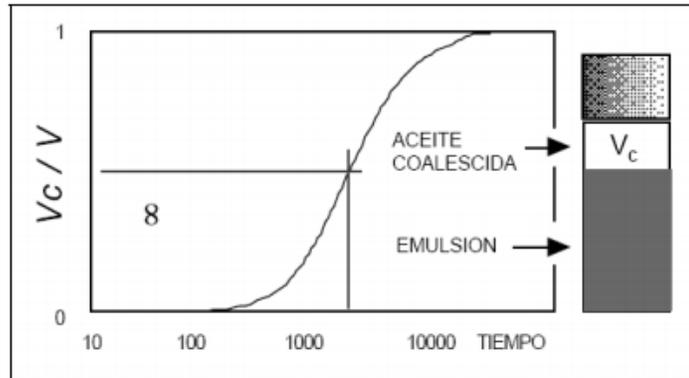


Figura 2.10. Fracción de volumen coalescido o clarificado en una emulsión en función del tiempo ^[25].

Uno de los factores más importantes para la estabilidad de una emulsión es la presencia de surfactante; esto permite controlar los fenómenos involucrados en la etapa de floculación, cuya escala de tiempo puede variar de una fracción de segundo a varios años. El surfactante puede reducir la tensión interfacial haciendo más fácil la formación de pequeñas gotas, así como formar una película delgada alrededor de las gotas de la fase dispersa, impidiendo la coalescencia entre ellas.

En los sistemas estabilizados por agentes emulsionantes pueden intervenir dos mecanismos para retrasar la coalescencia de las gotas de la emulsión (Figura 2.11):

La repulsión electrostática entre superficies cargadas en un electrolito (por ejemplo, fuerzas de doble capa), y repulsión estérica asociada a barreras físicas, tales como capas adsorbidas de partículas coloidales o macromoléculas, en las superficies de las gotas.

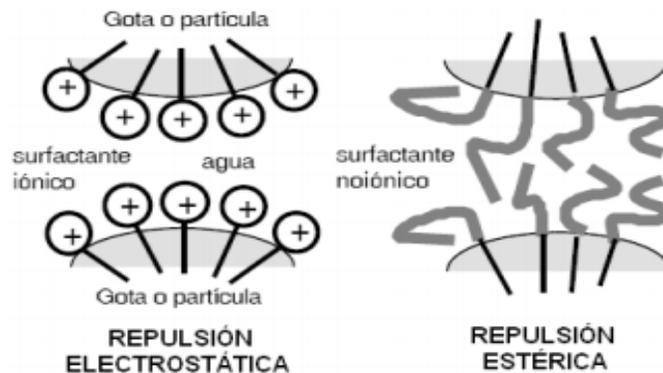


Figura 2.11. Tipos de repulsión en los sistemas estabilizados por surfactantes ^[26].

Las emulsiones de crudo pesado en agua generalmente son estabilizadas con surfactantes no iónicos. La estabilidad estática de este tipo de emulsiones se ve afectada por la concentración de surfactante y la temperatura; sin embargo, los electrolitos en un intervalo moderado de concentraciones no afectan la estabilidad. Para el caso de emulsiones estabilizadas con surfactantes aniónicos, el aumento en la salinidad de la fase acuosa de las mismas produce un incremento de la viscosidad debido a efectos de floculación cada vez más pronunciados ^[26].

Otro factor importante para la estabilidad de una emulsión es la proporción de fase interna. Una emulsión estable puede formarse para una gran cantidad de volumen de mezcla, pero la emulsión de máxima estabilidad ocurrirá a una W/O dada, dependiendo del tipo de crudo ^[27]. En el caso de las emulsiones de crudo pesado en agua con alto contenido de fase interna, la proporción de crudo típica está entre 70-75 % v/v. A valores superiores de 75-80 % v/v de fase dispersa, la emulsión alcanza su punto de inversión. Bajo condiciones estáticas, las emulsiones normalmente sufren ligeros incrementos en el diámetro promedio de gotas durante los primeros días del almacenamiento, atribuible a rearrreglos internos, que ocurren durante el proceso a través del cual se alcanza el equilibrio entre el surfactante adsorbido sobre la superficie de las gotas de crudo dispersas y el que se encuentra disuelto en la fase acuosa ^[26].

Dado que las emulsiones no son estables termodinámicamente, el control de la estabilidad de las emulsiones está limitado al control cinético de la separación de las fases acuosa y oleica.

2.4.3.1. Prueba de jarras.

Dado que las emulsiones no son estables termodinámicamente, el control de la estabilidad de las emulsiones está limitado al control cinético de la separación de las fases acuosa y oleica.

Existen numerosos métodos disponibles para determinar la estabilidad de la emulsión. El más común es la prueba de jarras.

Las pruebas de jarras ayudan a determinar cuál surfactante puede ser más efectivo para mantener estable una emulsión. Los resultados de esta prueba son cualitativos, indicando visualmente el comportamiento de una emulsión durante un periodo de tiempo.

Para el éxito de esta prueba se requiere seleccionar una cantidad de muestra de la emulsión, se vierte en recipientes de volumen conocido. La emulsión debe ser fresca para evitar el efecto

del envejecimiento y se deben de simular las mismas condiciones de agitación y calentamiento tanto como sea posible, si es que se requiere para el estudio.

En la Figura 2.12 se muestra un esquema del procedimiento para la aplicación de la prueba de jarras.

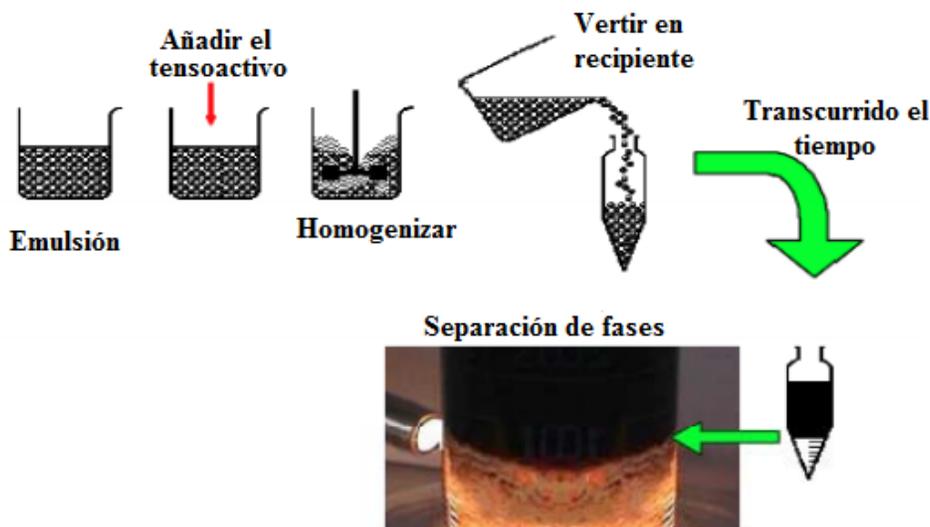


Figura 2.12. Desarrollo de la prueba de jarras.

2.4.4. Tensión interfacial.

La tensión interfacial se origina cuando dos líquidos inmiscibles se ponen en contacto formando una interfase, como consecuencia de un desequilibrio de fuerzas de atracción de tipo Van der Waals, pero de magnitudes diferentes, y cuyo valor se encuentra dentro de las tensiones superficiales individuales de cada líquido ^[27]. En sistemas emulsionados de crudo y agua, es importante tener presente las propiedades interfaciales, pues las gotas dispersas presentan un gran área interfacial y aunque presenten una modesta energía interfacial por unidad de área, pueden llegar a acomodarse de tal forma que generen una considerable energía interfacial total.

La tensión interfacial es un factor primordial; un elevado valor de ésta, implica el uso de gran cantidad de energía para crear una nueva superficie, ya que existe una resistencia a la deformación de la interface, lo que no es favorable al proceso de emulsión.

En los procesos de recuperación mejorada de crudos en los cuales se utilizan surfactantes, se pretende siempre disminuir la tensión interfacial del sistema crudo/agua, a valores ultra bajos 1×10^{-3} dinas/cm (1×10^{-3} mN/m), con las mínimas concentraciones posibles de surfactante ^[2].

2.4.4.1. Métodos de medición de la tensión interfacial.

Los métodos para medir la tensión superficial-interfacial se pueden clasificar en:

1.- Métodos Basados en la Medición de una Fuerza:

- a.- Método del anillo.
- b.- Método del plato (Wilhelmy).

2.- Métodos Basados en la Medición de la Presión:

- a.- Método de la elevación capilar.
- b.- Método de presión de burbuja.

3.- Métodos basados en las Medidas Geométricas o de Deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional:

- a.- Método de la gota pendiente.
- b.- Método de la gota colocada.
- c.- Método de la gota giratoria.

2.4.4.2. Gota colocada.

La aplicación de esta técnica consiste en colocar una gota contra una superficie sólida como lo indica la Figura 2.13 (abajo o arriba según la diferencia de densidad de los fluidos).

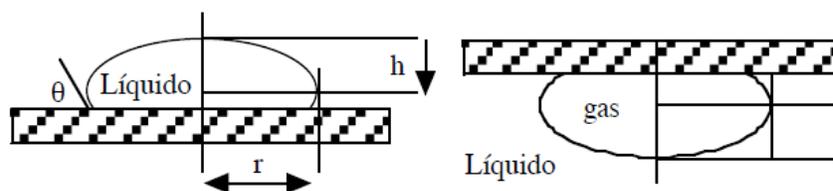


Figura 2.13. Gota colocada ^[28].

Si la gota es suficientemente aplastada ($r \gg h$), entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" al "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se puede deducir la tensión superficial o interfacial por una relación mostrada en la Ecuación 1.

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho g h^2 \quad \text{Ecn.1}$$

donde, $\Delta\rho$ es la densidad relativa de un fluido respecto al otro.

Si la gota no está completamente aplastada se puede usar una fórmula más exacta como la que se muestra en la Ecuación 2:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho g h^2 \left[1 + 0.61 \frac{h}{r} \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \right] \quad \text{Ecn. 2}$$

Por supuesto que este método implica disponer de una superficie no mojada por el fluido de la gota (o burbuja), lo que no es difícil en la práctica si se dispone de vidrio, metal y teflón.

Las condiciones de aplicación de la fórmula anterior (gota aplastada) se logran ya sea cuando la tensión es baja y la gota pequeña, o cuando la gota es relativamente grande pero la tensión es alta.

El tensiómetro es el aparato que permite usar el método de la gota colocada y de la gota pendiente; además permite relacionar el ángulo de contacto con los parámetros requeridos para el cálculo de la tensión superficial mediante las fórmulas anteriormente citadas ^[28].

2.4.5. Tamaño promedio de gota y su distribución.

En ausencia de flujo y gravedad, la tensión interfacial provoca la formación de la estructura con una menor relación superficie/volumen, es decir, gotas esféricas. En emulsiones ordinarias se habla a veces de diámetro promedio de las gotas. Sin embargo, las propiedades de la emulsión, en particular su viscosidad, no dependen sólo del diámetro promedio, y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaño de gotas. La distribución depende del resultado de la emulsión, la cual a su vez depende de la formulación, la composición y la agitación ^[29].

El tamaño de gota de una emulsión es el resultado de un equilibrio dinámico entre dos efectos opuestos: por un lado, el que tiende a disminuir el tamaño de gota, por ejemplo, agitación o cizallamiento, y por otra parte, el que favorece la coalescencia entre las gotas. Dependiendo del proceso de emulsión, particularmente de las condiciones fluomecánicas en las cuales se han producido las gotas, la emulsión puede contener gotas de tamaños similares o muy diferentes, con la asociada variedad en distribución estadística. La Figura 2.14 ilustra el aspecto de la distribución de tamaño típica, la cual puede ser monodispersa o polidispersa, simétrica o asimétrica, unimodal o polimodal ^[29].

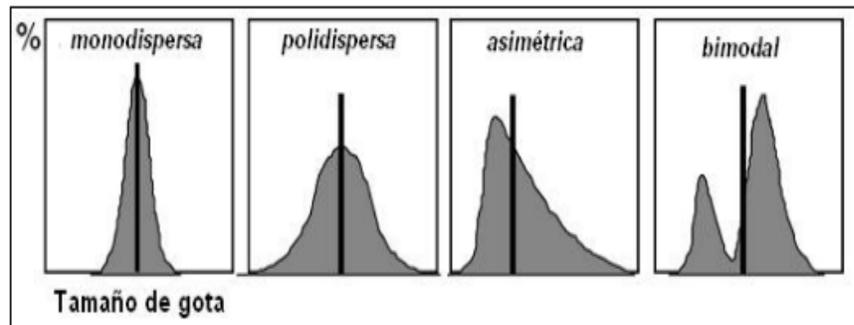


Figura 2.14. Diferentes formas de distribución de tamaño de gota ^[29].

Los aspectos mecánicos involucrados en la formación de las gotas llevan en general a un sistema polidisperso, en el campo de cizallamiento que sufre la interfase, es muy común que se forme una gota grande acompañada de pequeñas gotas satélites.

Cuando la distribución de tamaño es aplanada o es asimétrica, la caracterización de la emulsión es difícil, porque una parte de la distribución puede causar un efecto sobre una propiedad específica, mientras que la otra parte puede alterar alguna otra propiedad. El caso crítico es aquel en el cual la emulsión exhibe dos o más modos. Para emulsiones bimodales, este tipo de distribución tiende a reducir la viscosidad del sistema disperso ^[30].

2.5. Microscopía de una emulsión.

La observación directa o la fotografía en microscopía óptica son los métodos más simples, y los únicos que pueden considerarse absolutos para que el operador pueda pronunciar un juicio subjetivo acerca de la apariencia de una emulsión ^[31].

En buenas condiciones de iluminación y de contraste, es posible obtener imágenes de buena calidad de las emulsiones a estudiar. El análisis de las imágenes estará siempre limitado por la sensibilidad del operador durante la toma de la micrografía y de la calidad del microscopio óptico usado para el estudio. En la Figura 2.15 se muestra una microscopía de una emulsión.

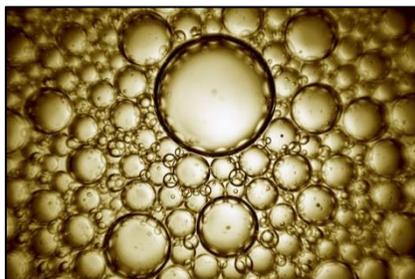


Figura 2.15. Microscopía de una emulsión ^[31].

2.6. Aminas como co-surfactantes.

En sistemas Surfactante-Aceite-Agua (SOW), los co-surfactantes son moléculas cuya función es mejorar el comportamiento del surfactante, disminuyendo la tensión interfacial entre las fases acuosa y oleica, en comparación con el surfactante puro ^[32]. Los co-surfactantes normalmente empleados son alcoholes de cadena media.

Con respecto a las aminas como co-surfactantes, recientemente se ha estudiado la influencia de estos compuestos orgánicos como estabilizantes de emulsiones de crudo en agua ^[32]. Los estudios indican que el efecto de aminas de cadena corta es activar los surfactantes naturales tipo ácidos carboxílicos presentes en el crudo, logrando así disminuir la tensión interfacial del sistema. Algunos estudios de comportamiento de fase indicaron que las aminas más apropiadas para activar los surfactantes naturales en bitumen son la dietilamina, la isopropilamina, la etilamina y la etilendiamina ^[33]. Sin embargo, la influencia de aminas de cadena corta en la estabilización de emulsiones de crudo en agua, podría no sólo atribuirse a la activación de los surfactantes naturales presentes en el crudo. Es posible que el uso de aminas como co-surfactantes origine un efecto considerable tanto en el comportamiento interfacial como en las propiedades de las emulsiones de crudo en agua, probablemente debido a un efecto estabilizante sobre las primeras gotas que se forman y/o posicionándose dentro de las

micelas en la emulsión. Actualmente son muy pocos los trabajos reportados que establecen la relación entre la estructura de la amina y las propiedades de la emulsión.

Uno de los estudios más importantes ^[33,34] evaluó el efecto de aminas en fase acuosa sobre el comportamiento interfacial de sistemas emulsionados crudo ácido/agua. Los resultados mostraron que las aminas alifáticas solubles en agua con menos de cuatro átomos de carbono por molécula, provocaron una disminución considerable en la tensión interfacial de los sistemas estudiados. Además, en las emulsiones de crudo pesado en agua preparadas con una concentración constante de amina, se observó una disminución en el diámetro promedio de gota a medida que incrementaba la concentración de cloruro de sodio.

Otro estudio reciente ^[35] realizado en el Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes (LPS), reveló que la emulsión de crudo pesado en agua estabilizada con la mezcla de surfactantes NPE y DBS, utilizando n-butilamina como co-surfactante, podría emplearse para transportar crudo pesado, dada su buena estabilidad y baja viscosidad, obteniéndose un ahorro de 3 \$/barril comparado con sistemas convencionales como la dilución con crudo liviano. Finalmente, una evaluación sobre el efecto de cuatro tipos de aminas (etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, y tetraetilenpentamina) como aditivos polares sobre la concentración micelar crítica de surfactantes iónicos, determinó que esta propiedad en estos surfactantes disminuyeron con el incremento de la concentración y de la longitud de la cadena carbonada de la amina ^[36].

Capítulo 3. Metodología

La metodología que se usará en este proyecto se muestra en la Figura 3.1, la cual abarca desde la preparación de las emulsiones aceite-agua en mezclas con surfactantes y co-surfactantes, así como los reactivos y equipos usados para el desarrollo del proyecto.

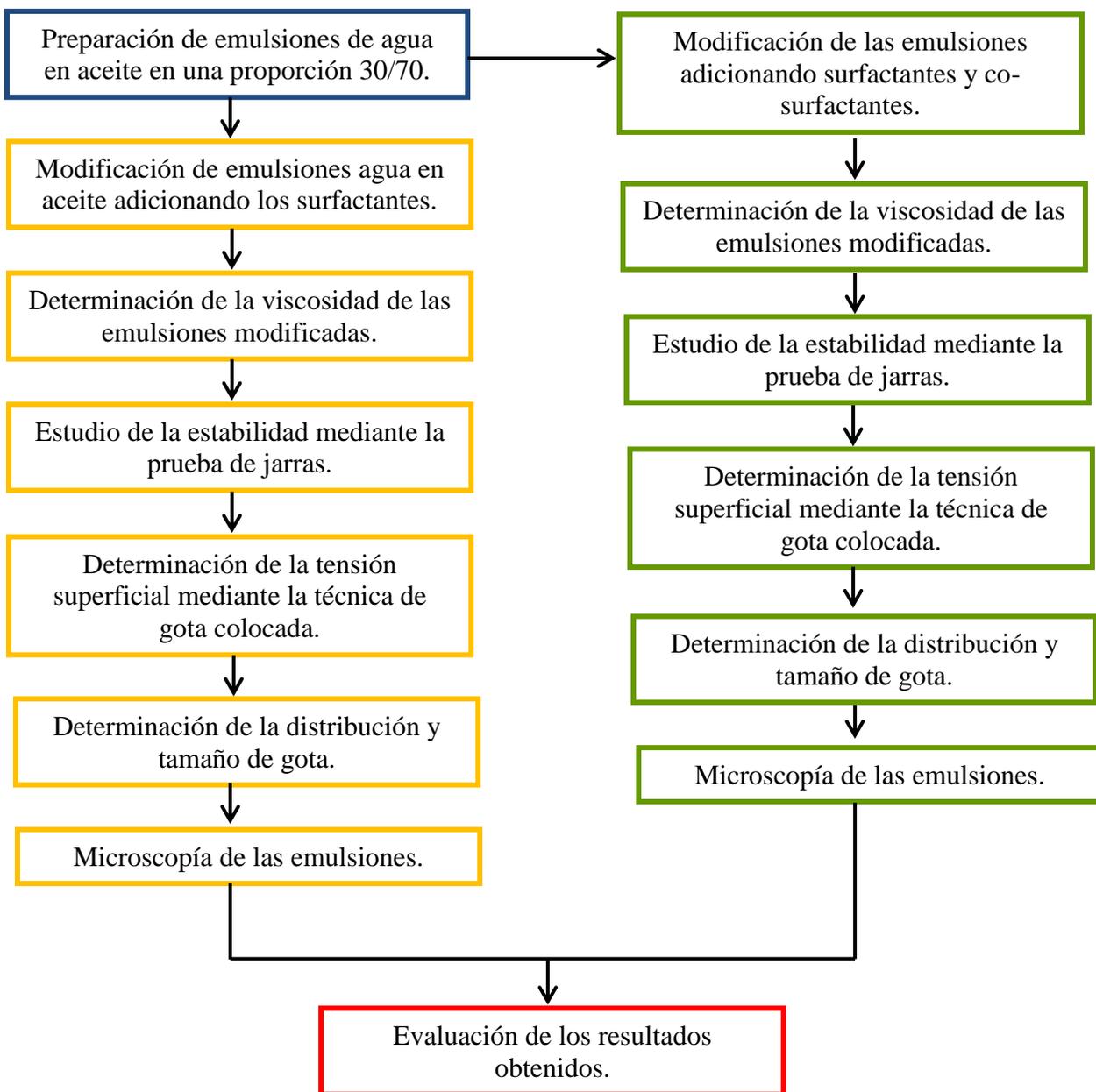


Figura 3.1. Diagrama de la metodología desarrollada a lo largo del proyecto.

3.1. Reactivos.

Para la preparación de las emulsiones estudiadas se utilizó agua destilada y crudo Aguacate del pozo 72 cuyas características se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características del crudo Aguacate del pozo 72.

Gravedad específica (g/cm ³)	0.9696
°API	14.40
SARA (%)	
Saturados	27.48
Aromáticos	36.92
Resinas	14.50
Asfaltenos	21.08

Para las emulsiones modificadas se utilizaron siete surfactantes, los cuales se enlistan en la Tabla 3.2 y en el anexo A1 se muestran las hojas de especificaciones técnicas de cada uno de ellos.

Tabla 3.2. Surfactantes utilizados para modificar las emulsiones.

Surfactante	Nombre químico	Marca
SDP	Diéster de Polietilenglicol	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
SAE10	Nonoxynol-10	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
SALE9	Alcohol láurico etoxilado de 9 moles	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
SATE9	Alcohol tridecílico etoxilado de 9 moles	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
SALE3	Alcohol láurico etoxilado de 3 moles	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
STE6	Agente tensoactivo etoxilado de 6 moles	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
SNE	Nonilfenol etoxilado	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.

Los co-surfactantes usados en mezcla con los surfactantes y las emulsiones se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Co-surfactantes utilizados en el desarrollo del proyecto.

Co-surfactante	Nombre químico	Pureza	Marca
TBA	Tert-butilamina	98%	Sigma-Aldrich
CHA	Ciclohexilamina	≥ 99.5%	Sigma-Aldrich
TEA	Trietilamina	99%	Sigma-Aldrich

Por último para el desarrollo de la técnica de Dispersión de Luz Dinámica fue necesario el uso de un solvente, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Solvente utilizado para la técnica.

Reactivo	Pureza	Marca
Ciclohexano	≥ 99.5%	Fermont

3.2. Equipos.

Los análisis de formulación y caracterización del crudo emulsionado con los diferentes surfactantes no-iónicos y co-surfactantes se realizaron en las instalaciones del Centro de Investigación de Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), así como en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP-SEDE). Mencionando a continuación los equipos que se usaron lo largo del proyecto:

- Viscosímetro Rotacional Marca Brookfield RVD-II+P.
- Reómetro, Anton Paar, Modelo MCR-301.
- Microscopio Óptico Modelo 400X Series DM CVJM.K149v.
- Analizador de dispersión de Luz, Malvern Instrument Zetazizer, Modelo Nano ZS.
- Tensiómetro Theta Lite (TL100).
- Densímetro, Anton Paar, Modelo DMA 5000M.
- Balanza Analítica Adventurer Pro Modelo AV264C.

- Agitador IKA Modelo RW20 digital.

3.3. Preparación de emulsiones agua en aceite.

Las emulsiones crudo en agua se prepararon de acuerdo a la bibliografía que establece que una relación 70/30 es la más adecuada para realizar estudios de estabilidad ^[36, 5, 10, 11]. Para obtener la emulsión de mezcla crudo en agua se manejaron 30 g de muestra, mezclando 21 g de crudo con 9 g de agua destilada posteriormente se sometió a agitación mecánica con una propela de paleta plana por un tiempo de 20 minutos, a una temperatura de 25 °C y a una velocidad de 200 r.p.m. para formar la emulsión.

A dicha emulsión se le llamó blanco, siendo esta el parámetro de comparación para la evaluación de las emulsiones modificadas con surfactantes y posteriormente con los co-surfactantes.

3.4. Emulsiones W/O modificadas con surfactantes.

La emulsión formada en el apartado anterior se modificó con siete diferentes surfactantes, dando lugar a emulsiones modificadas, las cuales fueron estudiadas por diferentes técnicas de caracterización, para evaluar el efecto que tuvieron los tensoactivos en las mismas.

3.4.1. Preparación de emulsiones agua en aceite en mezcla con surfactantes.

Para las emulsiones modificadas con surfactantes se conservó la relación 70/30 pero en este caso cada surfactante se adicionó a la fase acuosa en cuatro concentraciones diferentes siendo estas 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0 % w, teniendo un total de 30 g por muestra. Para la primera emulsión a una concentración de 0.5 % en peso se mezclaron 21 g de crudo con 8.85 g de agua destilada y se agregaron 0.15 g de surfactante logrando una proporción de 70/29.5/0.5 para una emulsión O/W/S a la primera concentración. Para el resto de las emulsiones se modificó la concentración % w para cada uno de los surfactantes, teniendo un total de 28 emulsiones formadas en mezcla con surfactantes.

Al igual que con la emulsión llamada “blanco”, cada mezcla se sometió a agitación mecánica por un tiempo de 20 minutos, a una temperatura de 25 °C y a una velocidad de 200 r.p.m. para formar cada emulsión.

3.4.2. Determinación de la viscosidad de las emulsiones formadas con surfactantes.

La viscosidad de las emulsiones se determinaron mediante un viscosímetro rotacional Brookfield RVD-II+P, empleando un spindle 27 y copas de aluminio desechables, este equipo utiliza el principio de la viscosimetría rotacional; mide la viscosidad captando el par de torsión necesario para hacer girar a velocidad constante un husillo inmerso en la muestra de fluido. El par de torsión es proporcional a la resistencia viscosa sobre el eje sumergido, y en consecuencia, a la viscosidad del fluido.

Esta prueba se llevó a cabo con el fin de determinar la concentración, temperatura y tipo de surfactante apropiado para la disminución de la viscosidad del crudo, se realizaron un total de 29 pruebas incluyendo el blanco. Se modificó la temperatura en los valores de 30, 40, 50 y 60 °C. Además por cada surfactante (que en este caso son 7), se modificó su concentración en 0.5, 1, 2 y 5 % en peso, estas condiciones se seleccionaron para simular las condiciones de transporte de crudos pesados.

Para realizar las mediciones de la viscosidad se pesaron 10.5 g de la emulsión en una copa de aluminio desechable, posteriormente se ingresó al viscosímetro en donde se colocó el spinder, y se dejó calentar durante 20 min para alcanzar la primera temperatura que fue 30°C, posteriormente se realiza su medición a 9 velocidades de corte distintas.

Para el resto de las emulsiones formadas se realizó el mismo procedimiento, determinando la viscosidad en las distintas velocidades, se esperó un lapso de 20 min entre cada cambio de temperatura con el fin de cerciorarse que la muestra alcance la temperatura deseada y así estandarizar la técnica de medición.

Para el análisis de los resultados obtenidos durante esta prueba se empleó el software MiniTab 17, herramienta que permitió hacer un estudio estadístico de los resultados obtenidos, para evaluar los parámetros que afectaron al parámetro de viscosidad de las emulsiones. De esta manera, se logró el descarte de las variables y surfactantes que no cumplieron con el objetivo de este proyecto.

3.4.3. Estabilidad de las emulsiones.

Para la evaluación de la estabilidad de las emulsiones se realizó la prueba de jarras, con el fin de observar el comportamiento de las mismas a lo largo del tiempo.

Como primer paso, se tomaron 8 mL de muestra de las emulsiones formadas en los apartados 3.3 y 3.4.1, estas se vaciaron de manera cuidadosa en recipientes de volumen conocido procurando no manchar las paredes de los mismos. Posteriormente el recipiente se tapó y se colocó en una superficie nivelada en un cuarto a temperatura estable.

Las observaciones se llevaron a cabo diariamente durante la primera semana del estudio, posteriormente cada tres días, después cada semana y se continuó desplazando el intervalo de tiempo para la prueba. En esta prueba se estudió la calidad de la interfase en las paredes del recipiente.

3.4.4. Determinación de la tensión interfacial de las emulsiones.

Para la determinación de la tensión interfacial de forma experimental se utilizan las ecuaciones vista en el apartado 2.4.4.2, para poder emplearlas se requiere calcular 2 parámetros, los cuales son el ángulo de contacto y la densidad de la muestra.

El primero de ellos se determinó con el equipo Tensiómetro Theta Lite (TL100), mediante la técnica de gota sésil para determinar el ángulo de contacto de la emulsión modificada, se dejó caer una gota de la emulsión sobre una superficie sólida, para este proyecto se seleccionó acero inoxidable como sustrato para esta prueba con la finalidad de simular el material del que están hechas los ductos que transportan crudos. De igual manera fué necesario la medición de las dimensiones de la gota siendo estas altura y radio para la evaluación de la tensión interfacial.

La densidad de la muestra se determinó mediante el equipo Densímetro, Anton Paar, Modelo DMA 5000M, el cual tiene como principio de operación del tubo vibrante. Se introdujeron 3 mL de muestra en el tubo evitando generar burbujas, una vez alcanzada la temperatura deseada para el análisis se procede a la lectura de la densidad de la emulsión, esta medición se realizó por triplicado para validar los resultados obtenidos. Ambos parámetros experimentales calculados anteriormente permiten la determinación de la tensión interfacial.

3.4.5. Determinación del tamaño promedio de gota y distribución.

La determinación del tamaño promedio de gota y distribución de las emulsiones modificadas se realizaron con un analizador de dispersión de luz, Malvern Instrument Zetazizer, Modelo Nano ZS. Para el desarrollo de la prueba se preparó una solución problema a 100 ppm de la emulsión, pesando 0.01 g de muestra y aforando a 100 mL con ciclohexano.

Una vez preparada la solución se toman aproximadamente 2 mL, éstos se vierten en la celda del equipo y se procede al análisis.

3.4.6. Micrografías de las emulsiones modificadas con surfactantes.

Las micrografías de las emulsiones en mezcla con tensoactivos se tomaron con el Microscopio Óptico Modelo 400X Serie DM CVJM.K149v, se colocó una gota de muestra en un porta objeto y se tomó la fotografía correspondiente de cada emulsión.

3.5. Emulsiones W/O modificadas con surfactantes y co-surfactantes.

La emulsión formada en el apartado 3.4 se modificó con tres diferentes co-surfactantes, siendo estas aminas descritas al inicio de esta sección, dando lugar a nuevas emulsiones modificadas, las cuales fueron caracterizadas de igual forma que las emulsiones modificadas únicamente por los surfactantes, esto con la finalidad de hacer un análisis comparativo entre los resultados obtenidos para cada sistema.

3.5.1. Preparación de las emulsiones agua en aceite en mezcla con surfactantes y co-surfactantes.

Para las emulsiones modificadas con co-surfactantes se continuó con la relación 70/30 pero en este caso cada surfactante se adicionó a la fase acuosa en una concentración de 1.0 % en peso, para la evaluación de los co-surfactantes estos se adicionaron a dos diferentes concentraciones siendo estas 0.5 y 3 % en peso respecto a la emulsión original. Una vez adicionados los agentes modificadores la mezcla se colocó en agitación mecánica por 20 minutos a una velocidad de 200 r.p.m. con la finalidad de lograr una mezcla homogénea para su posterior caracterización.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos de la formación de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes así como la caracterización de las mismas.

4.1. Emulsiones modificadas con surfactantes.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de las diferentes pruebas mencionadas en la metodología para las emulsiones modificadas únicamente con los surfactantes.

4.1.1. Viscosidad de las emulsiones formadas con surfactantes.

El estudio de la viscosidad se llevó a cabo para siete diferentes surfactantes y la muestra de referencia, con una variación de temperatura de 30 a 60 °C y modificando la concentración de 0.5, 1, 2 y 5 % en peso (% w) mostrando en el Anexo A.2 todas las gráficas correspondientes a este estudio, para este apartado se muestran las gráficas con los resultados más significativos.

En la Figura 4.1 se muestra el comportamiento que presentaron los agentes tensoactivos mencionados en la Tabla 3.2 en contraste con la muestra de referencia.

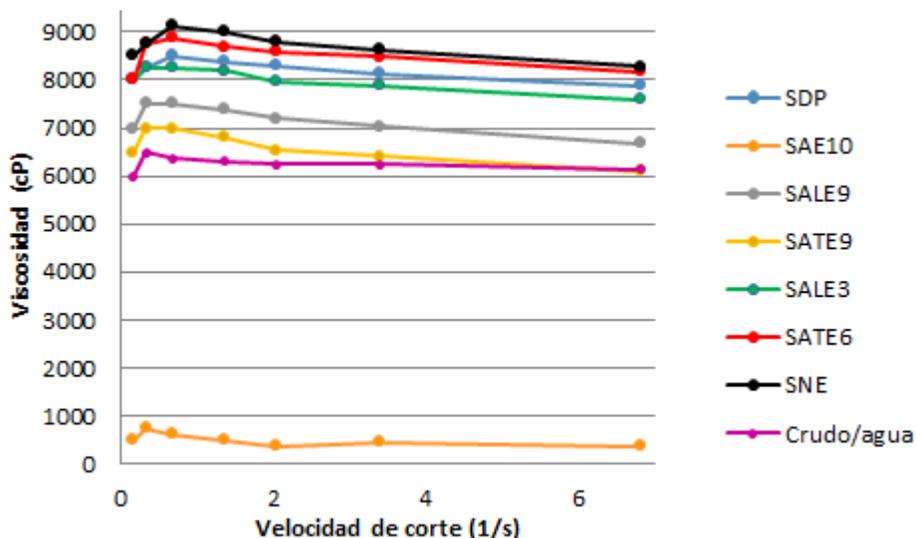


Figura 4.1. Gráfica de velocidad de corte vs viscosidad de los diferentes surfactantes así como la muestra de referencia crudo/agua.

De la gráfica anterior se puede observar que el surfactante SAE10 presenta valor bajo de viscosidad respecto al blanco y a los demás surfactantes que también fueron evaluados. En

contraste, el agente tensoactivo SNE es el que presenta una mayor viscosidad en comparación a la emulsión de referencia y al resto de los surfactantes.

El comportamiento que presenta cada una de las curvas tiene tendencia a newtoniano debido a que tienden a formar líneas rectas mientras se desplaza a altas velocidades de corte.

De acuerdo a lo anterior el surfactante más eficiente para la disminución de la viscosidad es el SAE10 debido a que presenta un valor promedio de 50 cP esto es atribuido a que presenta una mayor longitud de cadena ^[10] característica que no presenta el resto de los surfactantes elegidos para este análisis. Establecido esto se realizó un estudio de la concentración de este surfactante para ver el efecto que esta causa en la viscosidad, los resultados de este análisis se muestran en la Figura 4.2.

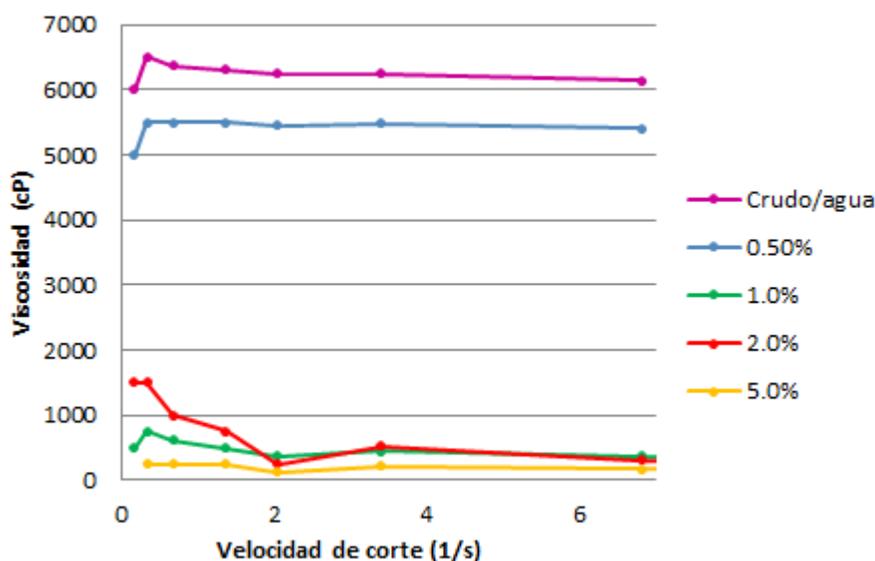


Figura 4.2. Efecto de la concentración del surfactante SAE10 en la viscosidad.

4.1.2. Estudio estadístico del comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por surfactantes.

En función del comportamiento anterior se decide hacer un análisis estadístico más completo de las variables que afectan directamente a la viscosidad. Todos los resultados reológicos obtenidos de las emulsiones modificadas con tensoactivos, se evaluaron estadísticamente mediante el software Minitab 17, el cual permitió determinar mediante una gráfica de efectos

principales (Figura 4.3) elegir las condiciones ideales para disminuir la viscosidad de las mezclas formadas.

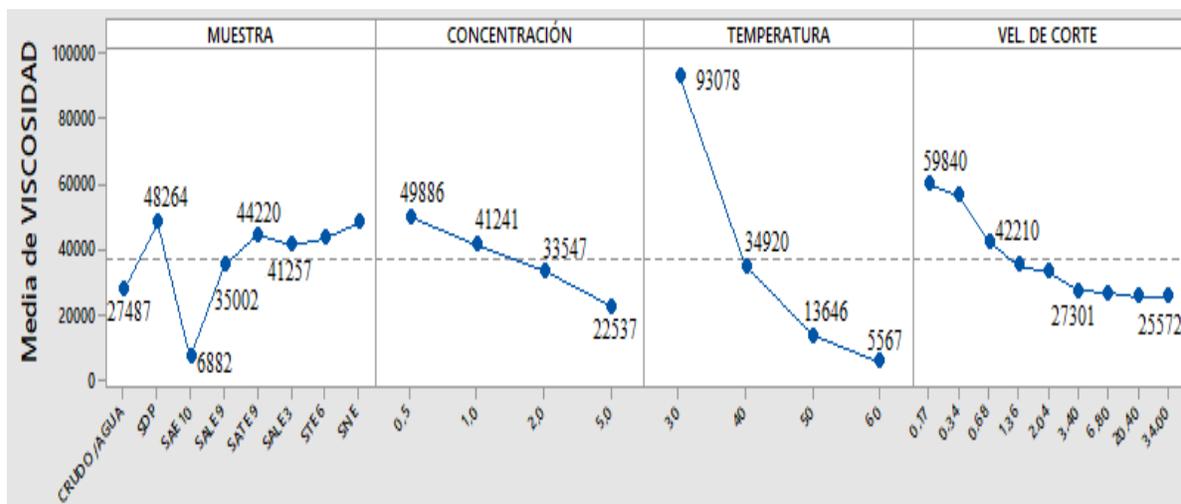


Figura 4.3. Gráfica de efectos principales.

De acuerdo al estudio estadístico de los análisis preliminares evaluados en el software Minitab 17, se determina la selección de los surfactantes SAE10, SALE9 y SALE3 a una concentración de 1% en peso para la experimentación establecida en el apartado 4.1. Se determinó la selección de estos surfactantes de acuerdo al Anexo A.2 debido a que estos presentan una mayor longitud de cadena en comparación a los descartados lo que propicia a la disminución de la viscosidad cumpliendo el objetivo de este proyecto.

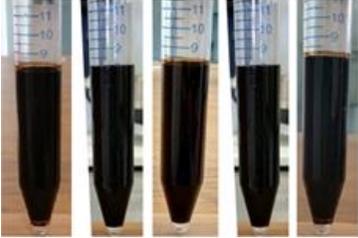
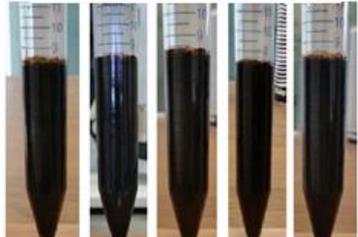
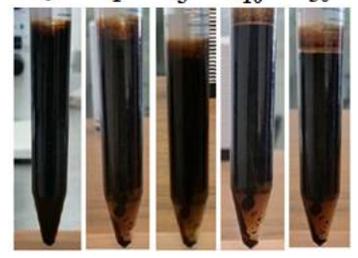
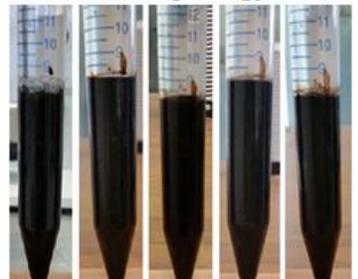
4.1.3. Estabilidad de las emulsiones modificadas con surfactantes.

La estabilidad de una emulsión de crudo pesado depende de muchos factores, tales como: la composición del crudo, la salinidad, pH del agua, la relación de crudo/agua, el tamaño de las gotas, la polidispersidad, temperatura, concentración y tipo del tensoactivo, energía de mezclado^[37], por ello la importancia de este estudio.

La evaluación de la estabilidad de las emulsiones modificadas por los surfactantes SAE10, SALE9 y SALE3 se realizó por una prueba de jarras, para el desarrollo de la misma, se tomó aproximadamente 8 mL de muestra y se vaciaron en viales de plástico de volumen graduado a temperatura ambiente, observando la calidad y el comportamiento de las mismas. Se evaluó la

estabilidad de las muestras a los días 0, 1, 3, 10 y 30 mostrando en la Tabla 4.1 los resultados obtenidos para esta técnica.

Tabla 4.1 Resultados de experimento de prueba de jarras de las emulsiones modificadas con los surfactantes, así como la muestra de referencia.

Muestra	Experimento
Crudo/Agua	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 
Crudo/Agua/SAE10	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 
Crudo/Agua/SALE9	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 
Crudo/Agua/SALE3	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 

De acuerdo a los resultados obtenidos de la prueba de estabilidad, se observa que la emulsión tomada como referencia, así como las emulsiones modificadas por los tensoactivos SAE10 y SALE3 son más estables conforme a su envejecimiento a diferencia de la emulsión modificada por el surfactante SALE9. Durante la experimentación en un lapso de tiempo de 1 a 3 días se aprecia una ruptura de fases observándose el fenómeno de coalescencia, de 3 a 10 días se lleva a cabo la floculación y posterior a 10 días la muestra se clarifica hasta máximo tiempo (30 días) de este estudio.

Todo lo anterior hace referencia a que las emulsiones presentan comportamientos clásicos metaestables de los coloides como son el movimiento browniano, transiciones reversibles de fase, como resultado de las interacciones de gotas que puede ser fuertemente modificadas, y las transiciones irreversibles que por lo general implica su destrucción o separación. Ello se obtiene a través de cizallamiento de dos líquidos inmiscibles con la fragmentación de una fase en la otra, este fenómeno sucede a nivel micelar generando un sistema dinámico que al paso del tiempo genera una separación de fases ^[38]. La fracción de volumen separado de una gota puede variar por lo que es difícil su cuantificación. Las moléculas de surfactante se adsorben a la superficie de las gotas de crudo durante la homogeneización y proporcionan una membrana protectora que evita que las gotas floculen o coalescan este comportamiento es característico de las emulsiones compuestas por los tensoactivos SAE10 y SALE3 esto se atribuye a las estructuras químicas de estos alcoholes polietoxilados dando lugar a una menor fuerza repulsiva dando lugar a emulsiones estables ^[16].

4.1.4. Tensión interfacial de las emulsiones modificadas con surfactantes.

La estabilidad de la emulsión depende de las propiedades interfaciales y superficiales, tales como la concentración micelar crítica (CMC), tensión superficial, interfacial y ángulo de contacto entre las fases de la emulsión, todas estas propiedades cobran una gran importancia para evaluar el efecto de la estabilidad de una emulsión modificada.

La obtención de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas por los agentes tensoactivos se llevó a cabo mediante las ecuaciones 1 y 2 cuyo uso se diferencia en el apartado 2.4.4.2. En análisis preliminares se obtuvieron los parámetros requeridos para la aplicación de las fórmulas, siendo éstos las dimensiones de la gota y el ángulo de contacto que

forma la emulsión al estar en contacto con el sustrato (placa de acero inoxidable), este estudio se llevó a cabo en un tensiómetro.

De igual manera se determinó la densidad de las muestras estudiadas mediante un densímetro. Por último se calculó el valor de la tensión interfacial de la emulsión de referencia así como de las emulsiones modificadas por los surfactantes SAE10, SALE9 y SALE3, en la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos del estudio.

Tabla 4.2. Resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los surfactantes, así como la muestra de referencia.

Muestra	Parámetros	Tensión interfacial (γ [=] mN/m)
Crudo/Agua	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 989.9 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 91^\circ$	14.018
Crudo/Agua/SAE10	$r = 0.003 \text{ m}$ $h = 0.0015 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 989.4 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 21^\circ$	9.34806
Crudo/Agua/SAL9	$r = 0.003 \text{ m}$ $h = 0.0017 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 989.4 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 26^\circ$	9.3179
Crudo/Agua/SAL3	$r = 0.003 \text{ m}$ $h = 0.0017 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 988.5 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 28^\circ$	9.3178

De acuerdo a los resultados de la tabla anterior se observa que las emulsiones modificadas por los surfactantes presentan un comportamiento fílico dado que el ángulo de contacto que forman con la superficie sólida es menor a 90° en contraste con la muestra de referencia la cual presenta un ángulo de contacto de 91° y un comportamiento fóbico ^[28].

Estudios demuestran que el aumento de CMC está relacionado con elevado peso molecular del surfactante y por lo tanto con la longitud de la cadena de este para formar la emulsión, dando lugar a una solución con menor tensión interfacial siendo esto un fenómeno conocido en tensoactivos no iónicos convencionales ^[39, 40]. Lo que indica que una emulsión formada por un surfactante de mayor longitud de cadena como es el caso del surfactante SAE10 presentará menor tensión interfacial al estar en contacto con el sustrato.

Se demuestra que la tensión interfacial de la solución con el surfactante aumenta proporcionalmente con la fobicidad de la misma. Este resultado puede atribuirse al hecho de que un incremento del comportamiento fílico con el uso de un tensoactivo propicia a una disminución entre las fuerzas intermoleculares de los componentes que mantienen la emulsión. Lo que da lugar a un aumento en la distribución del número de gotas que ocupan un área determinada y por tanto se requiere una menor cantidad de energía para formar una emulsión estable. ^[41]

Los resultados obtenidos de tensión interfacial de las muestras formadas por los surfactantes SAE10, SALE9 y SALE3 sugieren que se pueden usar estos tensoactivos para reducir la tensión superficial de formulaciones con elevado valor de ésta.

4.1.5. Tamaño promedio de gota y distribución de las emulsiones modificadas con surfactantes.

Las propiedades reológicas de las emulsiones están íntimamente ligadas a las gotas suspendidas y a la distribución de las mismas. Sin embargo es prácticamente imposible estudiar estos factores independientemente, ya que para variar dicho tamaño o distribución se deben variar otros factores como la tensión interfacial o el tipo y la concentración de surfactante.

La presencia de surfactantes en una emulsión puede contribuir a la disminución del diámetro de las gotas, debido a los gradientes de tensión superficial que se generan desde la zona de alta concentración hacia la zona de baja concentración de surfactante.

El estudio del tamaño promedio de gota y de la distribución de tamaño promedio de gotas es de suma importancia en el estudio de las propiedades de los sistemas emulsionados, ya que

ejerce gran influencia sobre otras propiedades. En la Figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos para esta prueba, correspondiente a la distribución de las muestras de referencia así como las emulsiones modificadas por los surfactantes SAE10, SALE9 y SALE3.

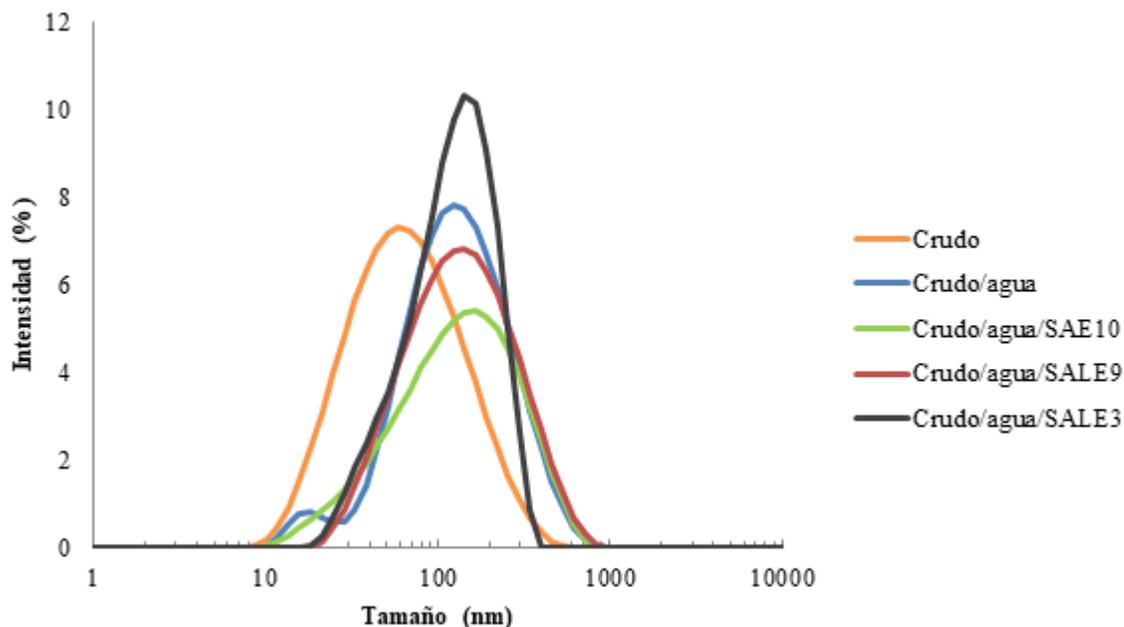


Figura 4.4. Gráfica de distribución de las muestras de referencia en comparación con las emulsiones modificadas con los diferentes surfactantes.

Al comparar las distribuciones de tamaño de las cinco muestras estudiadas se observan las curvas características de sistemas polidispersos y unimodales. La formación de gotas de mayor tamaño normalmente indica una mayor inestabilidad por lo que las curvas tenderán a desplazarse hacia la derecha del plano como lo hacen las emulsiones formadas ^[42].

Estudios demuestran que la viscosidad de los sistemas dispersos es también función de la forma y amplitud de la distribución de tamaños. A medida que aumenta la polidispersidad de una emulsión disminuye la viscosidad, debido a que las gotas más pequeñas se aglomeran en el seno del fluido dando lugar a gotas de mayor tamaño reduciendo así las interacciones en las fuerzas intermoleculares y por ende la viscosidad del sistema.

La relación de tamaños entre las partículas grandes y las pequeñas es también importante. Por un lado, a medida que aumenta esta relación (tamaño grande entre tamaño pequeño) la viscosidad disminuye. Se ha determinado teóricamente que la mayor reducción de viscosidad

ocurre cuando la relación de tamaños es del orden de 10, para suspensiones de partículas unimodales ^[43]. Sin embargo, la viscosidad depende fuertemente de la fracción de partículas más pequeñas, especialmente las de tamaño coloidal ^[42]. A continuación en la Tabla 4.3 se muestra el tamaño promedio de gota obtenido característico de cada sistema que fue estudiado en este apartado.

Tabla 4.3. Resultados del tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los surfactantes y las muestras de referencias.

Muestra	Tamaño promedio de gota (Z [=] nm)
Crudo	42 a 52
Crudo/Agua	100 a 110
Crudo/Agua/SAE10	170 a 180
Crudo/Agua/SALE9	120 a 135
Crudo/Agua/SALE3	140 a 150

De acuerdo a lo anterior se observa el aumento en el tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas por los tres diferentes surfactantes en comparación con las muestras de crudo y la emulsión crudo/agua. Originando como consecuencia una disminución en la viscosidad de los sistemas estudiados, pero con la desventaja de crear un sistema inestable.

4.1.6. Micrografías de las emulsiones modificadas con surfactantes.

La observación directa o por medio de un estudio microscópico, son los métodos más simples para caracterizar una emulsión, permitiendo al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño y distribución de las gotas de las mismas.

Se tomaron micrografías del crudo, de la emulsión W/O y de los sistemas emulsión W/O modificada con los diferentes surfactantes con el objetivo de apreciar la distribución y tamaño

de las gotas de agua en las emulsiones además de observar cambios físicos en el sistema al agregar el agente tensoactivo, mostrando los resultados obtenidos en la Figura 4.5.

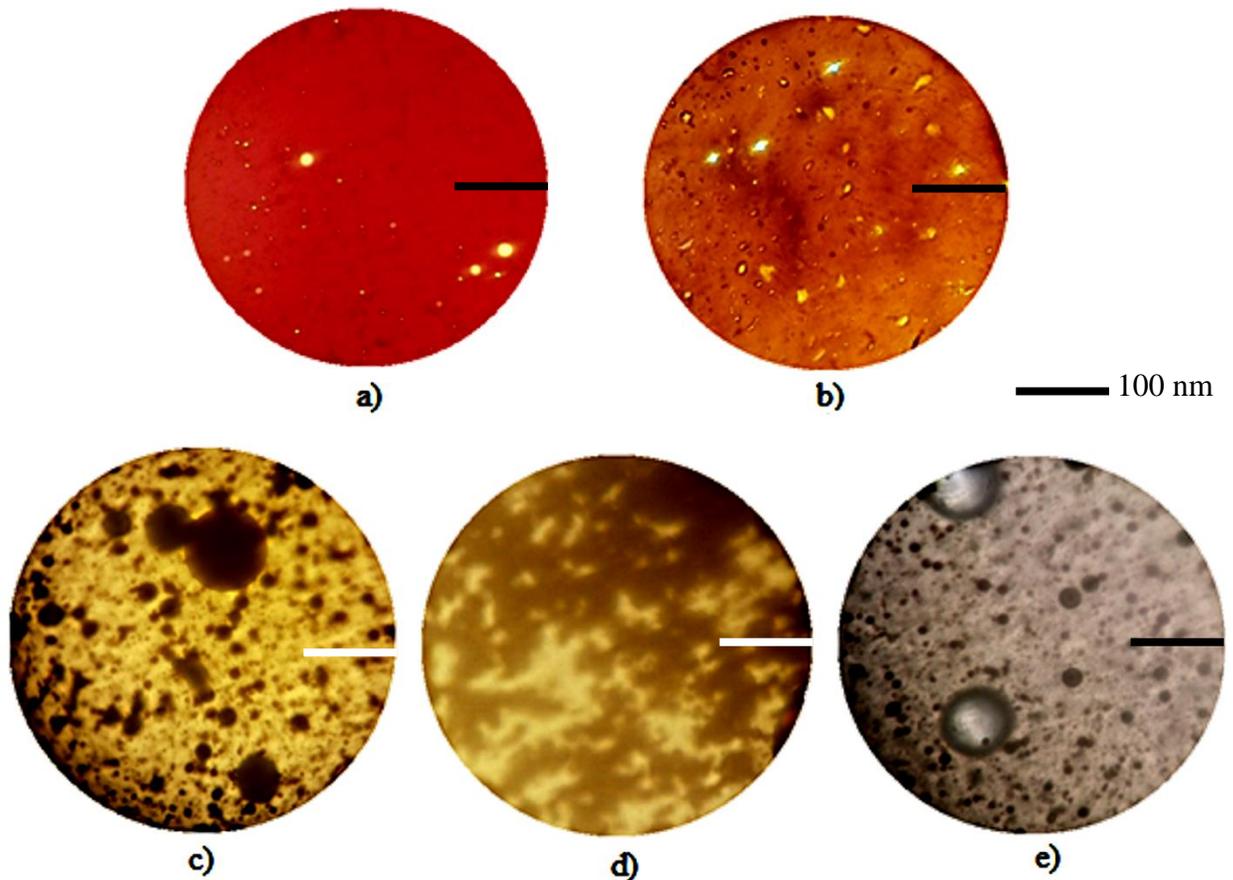


Figura 4.5. Micrografías. a) Crudo aguacate, b) Emulsión crudo/agua, c) Emulsión crudo/agua/SAE10, d) Emulsión crudo/agua/SAE9, e) Emulsión crudo/agua/SAE 3.

De acuerdo a los resultados obtenidos de microscopía, se observa que la micrografía correspondiente a la Figura 4.5 a) por ser el crudo sin modificación presenta un tamaño de partícula menor en comparación con las otras muestras, en la Figura 4.5 b) se tiene un ligero aumento de tamaño en comparación de la muestra anterior sin llegar a ser muy significativo indicando solamente la formación de una emulsión al apreciar una buena distribución de las gotas. En contraste, en las Figuras 4.5 c, 4.5 d y 4.5 e, se observa el aumento significativo en el tamaño de gota de las muestra con respecto a la micrografías anteriores esto es atribuido a la adición de los surfactantes modificadores de las emulsión, respecto a la distribución de estas

soluciones se observan sistemas polidispersos dado que presentan gotas de diferentes tamaños y repartidos sobre toda el área estudiada por microscopía.

De las observaciones mencionadas, se concluye que la técnica de microscopía permite corroborar visualmente los resultados obtenidos mediante la caracterización por reología además de las pruebas empleadas para evaluar la estabilidad y calidad de las emulsiones anteriormente realizadas en este capítulo. De acuerdo a los resultados, la característica primordial para formar emulsiones estables se requieren tamaños de partículas de menor tamaño con una distribución monodispersa dificultando la ruptura de fases, ahora bien, desde el punto de vista reológico para dar lugar a una emulsión con bajo valor de viscosidad es necesario la formación de tamaños de gota de mayor tamaño y con una formación polidispersa, lo que permitirá que las gotas ocupen un área interfacial mayor facilitando la ruptura de fases del sistema ^[14].

4.2. Emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de las diferentes pruebas mencionadas en la metodología para las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.

4.2.1. Viscosidad de las emulsiones formadas con surfactantes y co-surfactantes.

Los experimentos realizados en el viscosímetro rotacional Brookfield permitieron hacer una evaluación preliminar a la variable viscosidad, en las muestras modificadas con surfactantes. Con base a la limitante del viscosímetro Brookfield, el rango de velocidad de corte del mismo, se decide seleccionar el reómetro Anton Paar, Modelo MCR-301 que ofrece un mayor rango de velocidad de corte para la determinación de la viscosidad.

El estudio de la viscosidad se llevó a cabo para la muestra de referencia, además de las emulsiones modificadas con los tres surfactantes elegidos anteriormente y por último para las emulsiones modificadas con los co-surfactantes, de este análisis se obtuvieron gráficas de velocidad de corte vs viscosidad utilizando ejes con escala logarítmica, presentando en el Anexo A.3 cada una de ellas y mostrando en esta sección los resultados más sobresalientes.

En general, en la mayoría de los líquidos y suspensiones se ha observado una disminución de la viscosidad con el incremento de la temperatura. Se ha comprobado que la disminución de la viscosidad puede deberse principalmente a dos efectos:

- Disminución de la viscosidad del medio dispersante.
- Debilitamiento de las estructuras formadas por las partículas al aumentar la temperatura.^[44]

La temperatura influye inversamente con la viscosidad en las pruebas realizadas, es decir, a mayor temperatura menor viscosidad, como se muestra en la Figura 4.6 para la emulsión crudo/agua. Se observa que a la temperatura de 35 °C la emulsión presenta una viscosidad media de 28 000 cP en contraste con la curva característica de la muestra a 60 °C la cual tiene un valor aproximado de 4000 cP, demostrando el efecto de la temperatura en el comportamiento de una emulsión crudo/agua.

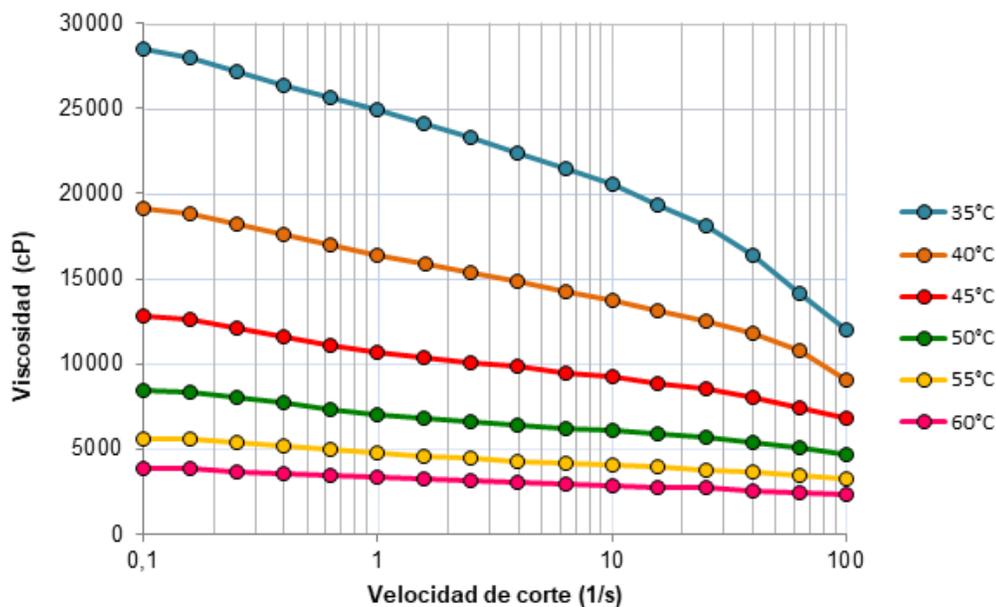


Figura 4.6. Comportamiento reológico de la emulsión crudo/agua a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.7 se muestra el efecto de la temperatura en la viscosidad de la emulsión modificada por el surfactante SAE10 elegido como ideal para reducir la viscosidad en el apartado 4.1.1. El comportamiento reológico de esta muestra tiende a ser newtoniano a altas velocidades de corte y no-newtoniano a bajas velocidades de corte. Se observa una estabilidad

reológica a partir de una velocidad de corte de 4 1/s y sucede lo contrario a velocidades por debajo de este valor numérico esto se debe a que se origina un acomodo en la estructura de la muestra debido al aumento del esfuerzo de corte con el aumento en la velocidad de corte.

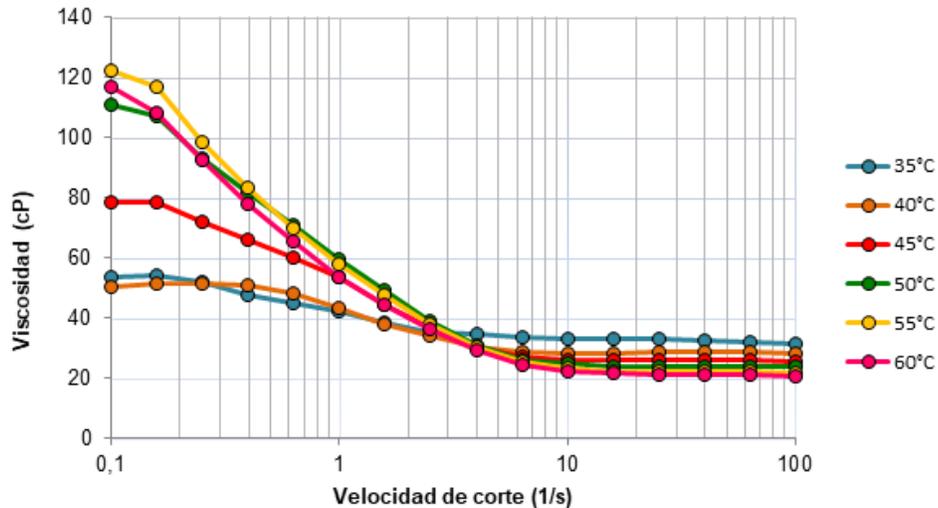


Figura 4.7. Comportamiento reológico de la emulsión crudo/agua/SAE10 a diferentes temperaturas.

El comportamiento no-newtoniano que se presenta a bajas velocidades de corte es atribuido al efecto de la temperatura en la estructura química del surfactante empleado para formar la emulsión modificada, pero este efecto pierde su dominio en la mezcla y la emulsión reacciona de manera estable a medida que aumenta el esfuerzo de corte. Esto se atribuye al incremento de temperatura el cual provoca la disminución en la adsorción de los surfactantes y por lo tanto disminuye la viscosidad de la fase externa y la rigidez de la película interfacial, para el caso de los surfactantes no iónicos un incremento de la temperatura propicia a la disminución de la afinidad de los surfactantes a la fase acuosa lo que da lugar al comportamiento no-newtoniano anteriormente descrito ^[21].

Comparando el valor medio de viscosidad de la emulsión de referencia de 4000 cP a una temperatura de 60 °C contra el valor correspondiente a la emulsión de la Figura 4.7 siendo este de 25 cP se demuestra el efecto significativo del surfactante SAE10 en la modificación de la viscosidad, debido a que reduce su valor de manera significativa.

En la Figura 4.8 se muestra el comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por los surfactantes (SAE10, SALE9 y SALE3) seleccionados al inicio de este capítulo a una concentración de 1% w de surfactante, el estudio se llevó a cabo a una temperatura de 35 °C y a velocidades de corte desde 0.1 a 100 1/s.

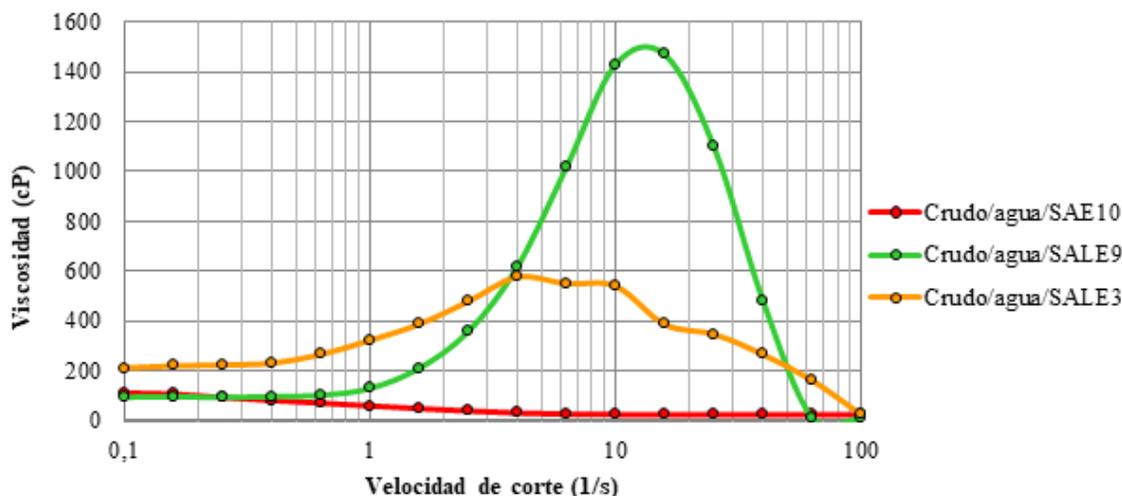


Figura 4.8. Comportamiento reológico de las emulsiones modificadas con los diferentes surfactantes a una concentración de 1 % w y a una temperatura de 35 °C.

De acuerdo a la figura anterior se corrobora que el modificador de una emulsión más eficiente para la reducción de la viscosidad es el SAE10 por presentar un comportamiento newtoniano y el menor valor de viscosidad, seguido por el surfactante SALE3 y por último el tensoactivo SALE9 ambos con un comportamiento no-newtoniano a las condiciones anteriormente descritas, independientemente del comportamiento reológico de estas muestras se observan valores de viscosidades por debajo de la muestra de referencia (23 000 cP).

Con base a los resultados obtenidos anteriormente se seleccionó el surfactante SAE10 para continuar la evaluación de la adición de aminas como co-surfactantes. Para este análisis se modificaron las emulsiones por el surfactante SAE10 y adicionando los co-surfactantes siendo estos las aminas terbutilamina (TBA), ciclohexilamina (CHA) y trietilamina (TEA) con una variación en la concentración de 0.5 y 3 % w a una temperatura de 35 °C y en un intervalo de velocidad de corte desde 0.1 a 100 1/s.

En la Figura 4.9 se presenta el comportamiento reológico que presentan las emulsiones modificadas por el surfactante SAE10 y cada uno de los tres diferentes surfactantes a una concentración de 0.5 % w.

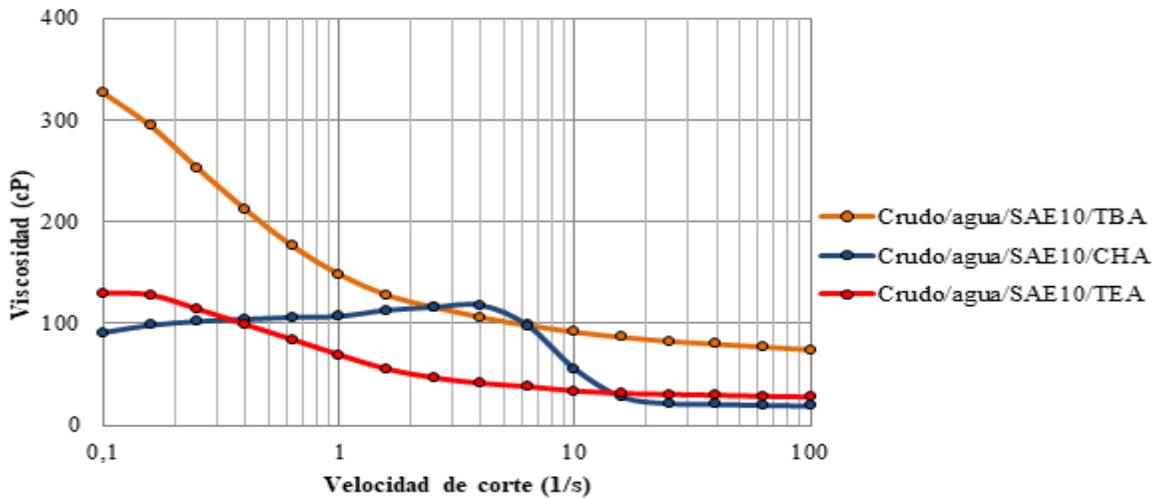


Figura 4.9. Comportamiento reológico de emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes a una concentración de 0.5% w.

Analizando la Figura 4.9 mostrada anteriormente, se observa que las muestras presentan un ligero aumento en el valor medio de viscosidad (100 cP) en contraste con las muestras modificadas únicamente por los surfactantes pero siguen estando con valores por debajo de la emulsión de referencia (23 000 cP).

Las emulsiones modificadas por los co-surfactantes TBA y TEA presentan un comportamiento newtoniano a partir de una velocidad de corte de 4 1/s y un comportamiento no-newtoniano a bajas velocidades de corte, para la solución modificada por la amina CHA se observa un comportamiento no-newtoniano desde bajas velocidades de corte pero comienza a comportarse newtoniano a una velocidad de corte de 10 1/s.

En la Figura 4.10 se presenta el comportamiento reológico que presentan las emulsiones modificadas por el surfactante SAE10 y cada uno de los tres diferentes surfactantes a una concentración de 3 % w.

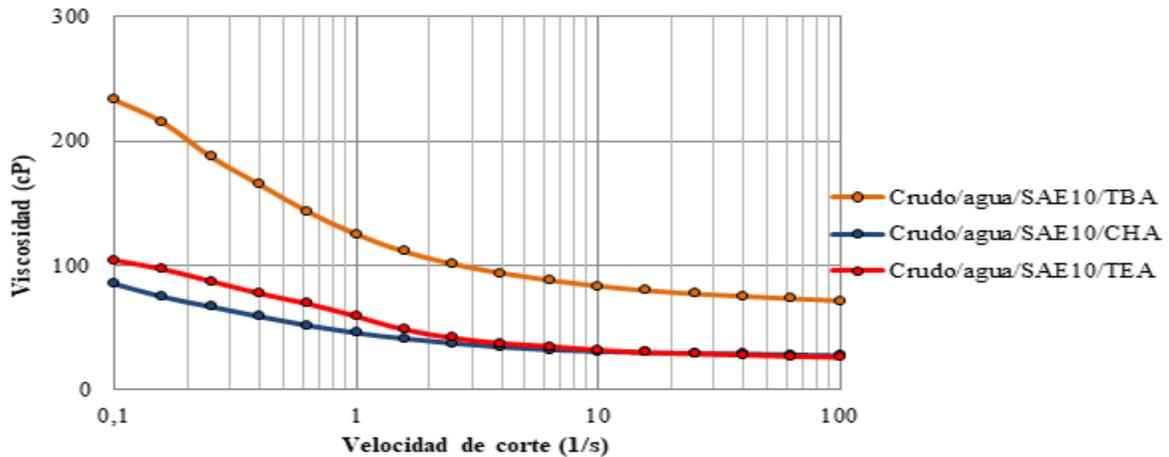


Figura 4.10. Comportamiento reológico de emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes a una concentración de 3% w.

De este análisis se observa que las muestras presentan un comportamiento newtoniano es decir el esfuerzo de cizalla es proporcional a la velocidad de deformación observándose este efecto a partir de una velocidad de corte de 4 1/s. Además se caracteriza por tener un valor de viscosidad menor en comparación con las emulsiones modificadas por los co-surfactantes a una concentración de 0.5 % w pero aun por encima de las emulsiones modificadas por los surfactantes. Estudiando el efecto de la concentración de los co-surfactante se selecciona la concentración de 0.5 % w para estudios posteriores debido a que esta cantidad es suficiente para formar emulsiones con baja viscosidad y con cierto grado de inestabilidad.

De este estudio reológico se concluyó que soluciones con elevado valor de viscosidad como lo son crudos pesados pueden ser modificadas formular emulsiones en mezcla con agentes tensoactivos a una concentración de 1% w provocando una disminución significativa de la viscosidad, facilitando las condiciones de transporte de este tipo de compuestos por presentar un comportamiento newtoniano. Desde el punto de vista de estabilidad la adición de aminas como co-surfactantes provoca un aumento en el comportamiento no-newtoniano generando un ligero aumento en el valor medio de viscosidad y por ende causando inestabilidad en las emulsiones modificadas. Se observa que todas las emulsiones estudiadas a valores bajos de velocidades de corte presentan comportamiento no-newtoniano esta característica es inherente de cada sistema emulsionado y a medida que aumenta el esfuerzo de corte se presenta un

comportamiento newtoniano específicamente a una velocidad de 4 1/s hasta 100 1/s para todas las muestras estudiadas.

4.2.2. Estudio estadístico del comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por surfactantes y co-surfactantes.

En función al comportamiento reológico anteriormente presentado se decide hacer un análisis estadístico más completo de las variables que afectan directamente a la viscosidad. Los resultados reológicos obtenidos de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes, se evaluaron estadísticamente mediante el software Minitab 17, el cual permitió evaluar mediante una gráfica de efectos principales (Figura 4.11) el efecto de las variables independientes ubicadas en el eje horizontal sobre la variable de viscosidad que se ubica en eje vertical de esta gráfica.

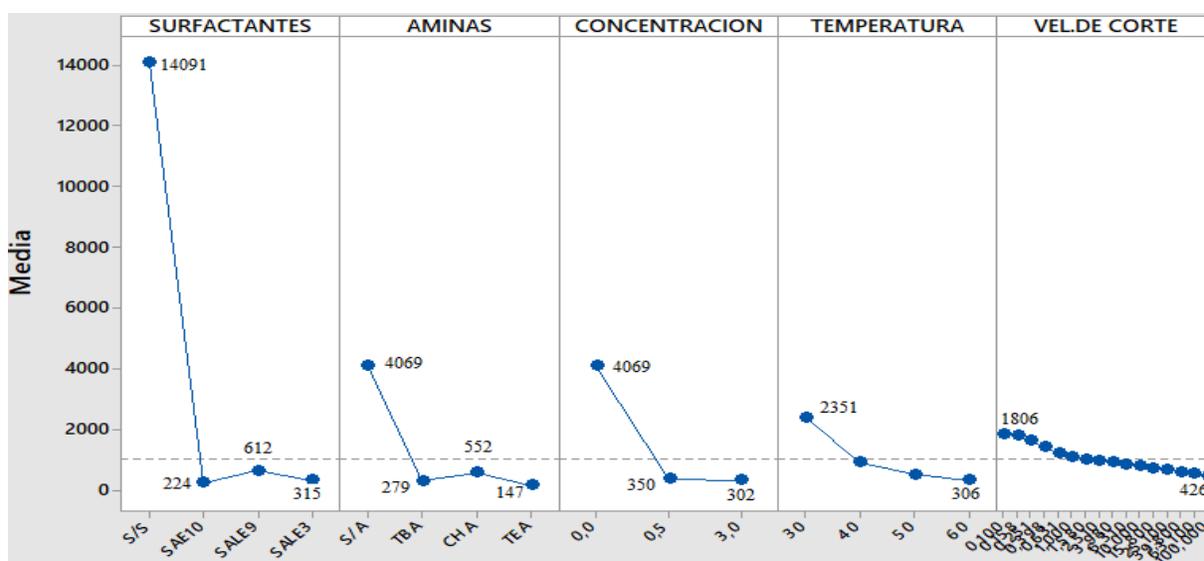


Figura 4.11. Gráfica de efectos principales.

De acuerdo al estudio estadístico en el software Minitab 17, la muestra denotada por el término S/S que corresponde a la emulsión de referencia muestra un valor medio de viscosidad de 14 091 1/s, el uso de surfactantes y co-surfactantes da lugar a emulsiones con viscosidades muy por debajo de este valor, se observa que la comparación entre el efecto de la concentración no provoca un cambio drástico en la variable de estudio por lo que se selecciona la concentración de 0.5 % w para estudios posteriores. Se aprecia también el efecto de la

temperatura en la viscosidad de las emulsiones dándose un comportamiento inversamente proporcional es decir al aumentar la temperatura las muestras presentan menor viscosidad.

Actualmente existen herramientas que permiten analizar y predecir el comportamiento de un sistema reológico por medio de la construcción y posterior simulación de un modelo matemático. Un modelo matemático es una representación de un proceso experimental que relacionan las variables dependientes e independientes que describen el comportamiento del sistema a estudiar.

El análisis de varianza de Anova es una herramienta que se utiliza para conocer la varianza que existe en uno o más factores con respecto a una variable dependiente cuantitativa y que mediante una estimación lineal se determina el modelo matemático que describe un proceso.^[45]

A partir de los datos experimentales obtenidos del estudio reológico se determinó el modelo matemático teórico que describe el comportamiento de las emulsiones estudiadas, esto se llevó a cabo mediante un análisis de varianza y la estimación lineal del conjunto de datos recopilados de este estudio. Los parámetros elegidos para el modelamiento fueron el intervalo de temperatura de 30 a 60 °C, dos valores de concentración de 0.5 y 3 % w y por último la velocidad de corte, acotando este parámetro con base a la literatura la cual establece que para simular condiciones de transporte en tuberías se maneja un rango de velocidad de 10 a 100 1/s ^[46].

A continuación en la ecuación 3 se muestra la ecuación matemática correspondiente a la muestra de referencia, seguida por la ecuación 4 de la emulsión de crudo/agua/SAE10/TBA, en la ecuación 5 la emulsión de la mezcla crudo/agua/SAE10/CHA y por último en la ecuación 5 representa el comportamiento de la emulsión crudo/agua/SAE10/TEA.

$$\mu = 90725.3709 - 2698.3286*T - 274.7900*V + 20.5*T^2 + \dots \quad \text{Ecn. 3}$$

$$\dots + 0.2604*V^2 + 4.3135*T*V$$

$$\mu = 315.8165 - 6.7827*T - 0.7070*V + 0.0466*T^2 + 0.4401*C^2 + \dots$$

$$\dots + 0.0024*V^2 - 0.0148*T*C + 0.0045*T*V + 0.0300*C*V \quad \text{Ecn. 4}$$

$$\mu = 267.3116 - 10.1103*T - 0.5670*V + 0.1334*T^2 + 7.5398*C^2 + \dots \quad \text{Ecn. 5}$$

$$\dots + 0.0041*V^2 - 0.8737*T*C - 0.0123*T*V + 0.1977*C*V$$

$$\mu = 238.3908 - 6.7571*T - 0.7592*V + 0.0526*T^2 - 3.0761*C^2 + \dots \quad \text{Ecn.6}$$

$$\dots + 0.0021*V^2 + 0.1958*T*C + 0.0088*T*V + 0.0001*C*V$$

Donde:

μ = Viscosidad (cP)

T = Temperatura (°C)

C= Concentración (% W)

V = Velocidad de corte (s^{-1})

De acuerdo al análisis de varianza anterior en la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos de la estimación lineal, los cuales indican la confiabilidad del ajuste de los modelos teóricos anteriormente reportados.

Tabla 4.4. Resultados de confiabilidad de ajuste del modelo matemático.

Muestra	Error típico de estimación	R ²	F	Suma de cuadrados de la regresión	Grados de Libertad	% Error
Crudo/agua	0.4752	0.9925	478.5	156946	18	± 5
Crudo/agua/SAE10/TBA	0.0089	0.9940	810.2	38016	39	±4
Crudo/agua/SAE10/CHA	0.0644	0.6923	10.9	26445	39	±30
Crudo/agua/SAE10/TEA	0.0141	0.9598	116.6	13551	39	±12

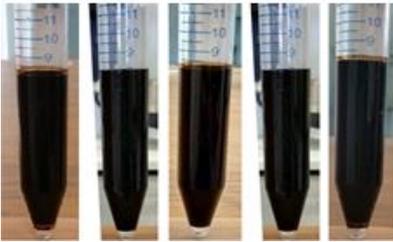
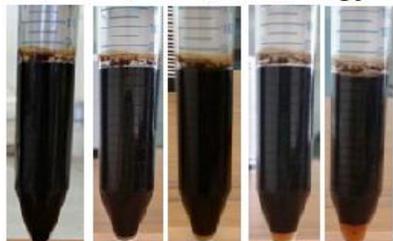
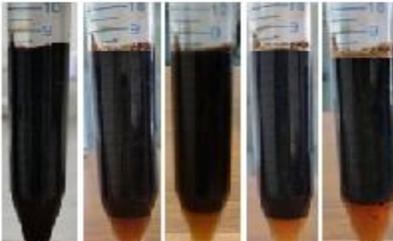
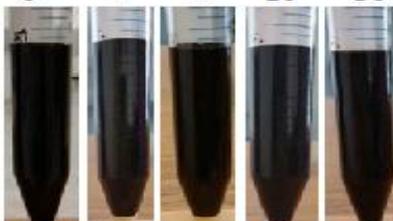
Se observa que la mayoría de las muestras presentan un factor de correlación (R²) cercano al valor de 1 lo que indica que el ajuste del modelo matemático es muy confiable observando que el porcentaje de error es bajo con excepción de la muestra conformada por la emulsión crudo/agua/SAE10/CHA la cual presenta un alto porcentaje de error así como un factor de correlación lejano al valor de 1 por lo que necesita un ajuste mayor, con excepción a esto, los modelos matemáticos obtenidos son confiables debido a que predicen con gran exactitud el valor de la variable de respuesta (viscosidad).

4.2.3. Estabilidad de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.

Durante el desarrollo de esta sección se ha mencionado la importancia del estudio de la estabilidad, por lo que en este apartado se realizó el estudio de estabilidad de las emulsiones

modificadas con surfactantes y co-surfactantes mediante la prueba de jarras por un intervalo de 30 días presentando en la Tabla 4.5 los resultados obtenidos de esta prueba.

Tabla 4.5. Prueba de jarras de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes, así como las muestra de referencia.

Muestra	Experimento
Crudo/Agua	<p style="text-align: center;">Días</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 
Crudo/Agua/SAE10/TBA	<p style="text-align: center;">Días</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 
Crudo/Agua/SAE10/CHA	<p style="text-align: center;">Días</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 
Crudo/Agua/SAE10/TEA	<p style="text-align: center;">Días</p> <p style="text-align: center;">0 1 3 10 30</p> 

De acuerdo a los resultados obtenidos de la prueba de estabilidad, se observa que la emulsión tomada como referencia es estable a lo largo del desarrollo del estudio al igual que la emulsión conformada por el co-surfactante TEA, sucediendo lo contrario a las emulsiones modificadas por las aminas TBA y CHA. Para el caso de la amina TBA se vuelve inestable después de 10 días de reposo y para CHA desde el día 1 se aprecia la ruptura de fases que continua conforme envejece la muestra esto debido a que estas aminas provocan una repulsión entre las gotas que mantienen estable la interfase crudo/agua ^[47]. Posterior a los 10 días la parte inferior de las muestras formada por la parte acuosa se clarifica a lo largo del tiempo.

Todo lo anterior hace referencia a que las emulsiones modificadas por los co-surfactantes TBA y CHA son inestables debido a que las interacciones repulsivas son pequeñas entre los componentes que la forman presentando una relación con el comportamientos no-newtoniano observado en el estudio reológico. Por lo que la adición de estos co-surfactantes tiene un efecto negativo en la estabilidad de las emulsiones provocando que las gotas pequeñas se unan para formar gotas de mayor tamaño produciendo una emulsión débil desde el momento de su formación.

4.2.4. Tensión interfacial de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.

Se realizaron medidas de tensión interfacial a los sistemas emulsionados modificados por surfactantes y co-surfactantes utilizando la misma metodología para el apartado 4.1.3. Estas medidas se realizaron con el fin de establecer la relación entre el comportamiento de la amina como co-surfactante y la disminución de la tensión superficial que produce en el sistema.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones estudiadas en esta sección. Se observa que las muestras presentan un valor de tensión interfacial por debajo del valor que presenta la emulsión de referencia (crudo/agua), pero con un aumento en las fuerzas tensiles y ángulo de contacto en comparación con las emulsiones modificadas únicamente por los surfactantes. Por lo que este incremento en estas propiedades se relaciona con el aumento de la viscosidad observada en el estudio del comportamiento reológico de los sistemas analizados.

Tabla 4.6. Resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los surfactantes y co-surfactantes, así como la muestra de referencia.

Muestra	Parámetros	Tensión interfacial (γ [=] mN/m)
Crudo/Agua	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 989.9 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 91^\circ$	14.018
Crudo/Agua/SAE10/TBA	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 988.5 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 29^\circ$	9.30941
Crudo/Agua/SAE10/CHA	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 990.0 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 30^\circ$	9.32355
Crudo/Agua/SAE10/TEA	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 979.0 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 32^\circ$	9.21985

De acuerdo a la tabla anterior se observa que el co-surfactante TEA es el que presenta un menor valor de tensión interfacial en comparación con las aminas CHA y TBA. Además los resultados obtenidos en estas pruebas indican que existe una relación entre la disminución de la tensión interfacial ocasionada por la amina y su capacidad para estabilizar las emulsiones de crudo en agua, ya que el co-surfactante TEA provocó una mayor disminución en la tensión interfacial del sistema y a su vez logró una mejor estabilización de las emulsiones preparadas con surfactantes no-iónicos y el caso contrario para el resto de las aminas que por presentar una mayor tensión son más inestables termodinámicamente relacionando estos resultados con los obtenidos en la técnica de jarras en el apartado anterior debido a que las muestras que presentan un elevado valor de tensión son inestables ocurriendo lo contrario para la amina TEA que es estable al paso de 30 días y se caracteriza por un valor bajo de tensión interfacial.

Otra tendencia importante que se observa es que las aminas primarias son las que provocan una mayor disminución de la tensión superficial del sistema, a excepción de CHA, la cual es una amina de cadena corta y muy soluble en agua, y no migra hacia la superficie de la solución, por lo que su influencia en la tensión superficial del sistema es mínima. Estos resultados sugieren que las aminas primarias poseen la estructura ideal para acomodarse en la superficie de la solución junto con las moléculas de surfactante y provocar una mayor disminución de la tensión interfacial ^[47].

4.2.5. Tamaño promedio de gota y distribución de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.

La evaluación del tamaño promedio de gota y de la distribución de tamaño promedio de gotas es de suma importancia en el estudio de las propiedades de los sistemas emulsionados, ya que ejerce gran influencia sobre otras propiedades de estas formulaciones. Así, el efecto del tamaño de gota y su distribución sobre las propiedades reológicas de emulsiones de crudo en agua se vuelve importante.

Por ello, se estudió el tamaño promedio de gota y la distribución de las gotas de las emulsiones modificadas por surfactantes y co-surfactantes, mostrando en la Figura 4.12 los resultados correspondientes a este estudio.

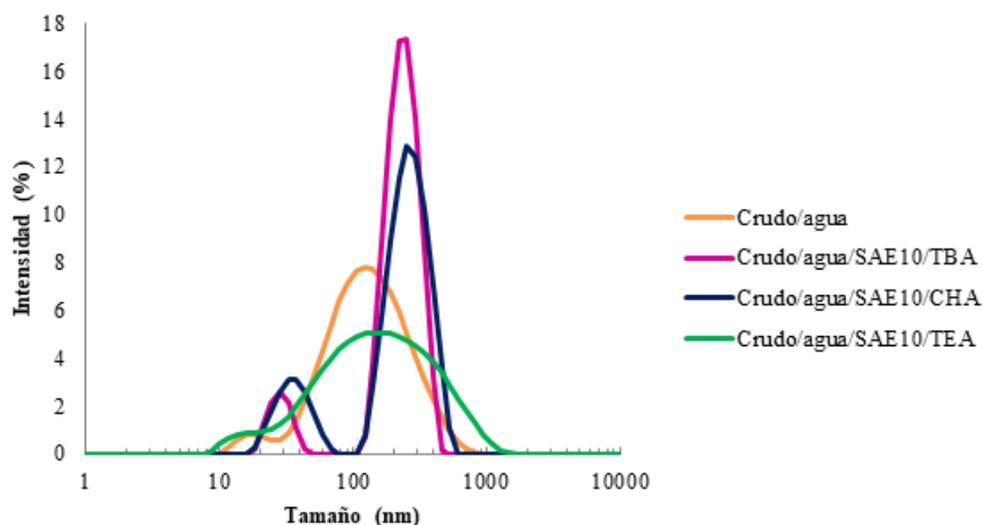


Figura 4.12. Gráfica de distribución de la muestra de referencia en comparación con las emulsiones modificadas con los surfactantes y co-surfactantes.

En relación a las emulsiones preparadas utilizando aminas, la figura anterior muestra distribuciones de tamaño de gotas tanto monodispersas como polidispersas, unimodales y bimodales. Esto sugiere que la estructura y el tipo de amina ejercen una gran influencia sobre el tipo de distribución de tamaño de gotas de la emulsión ya que al incorporar estos co-surfactantes a una emulsión son capaces de modificar los mecanismos de repulsión electrostáticos entre las gotas que conforman la formulación ^[10] y por lo tanto origina esta tendencia en las distribuciones de este estudio.

En la mayoría de las emulsiones preparadas con TBA y CHA se obtienen distribuciones de tamaño de gotas bimodales con cierta polidispersidad y de alta intensidad. Este tipo de distribución de tamaño de gotas se relaciona con los valores de viscosidad menores obtenidos para las emulsiones preparadas con estas aminas, así como con el comportamiento reológico con tendencia a fluido Newtoniano observado a altas velocidades de cortes. Para la emulsión preparada con la amina terciaria TBA y el surfactante SAE10 presenta una distribución de tamaño de gota unimodal, lo que se relaciona con el ligero aumento de viscosidad obtenida en comparación con las muestras que contienen el resto de los co-surfactantes.

Estudios demuestran que la viscosidad de los sistemas dispersos es también función de la forma y amplitud de la distribución de tamaños. A medida que aumenta la polidispersidad de una emulsión disminuye la viscosidad, debido a que las gotas más pequeñas se aglomeran en el seno del fluido dando lugar a gotas de mayor tamaño reduciendo así las interacciones en las fuerzas intermoleculares y por ende la viscosidad del sistema relacionando de esta manera los resultados obtenidos en esta sección ^[5,47].

En la tabla 4.7 se observa que las formulaciones estudiadas presentan un tamaño promedio de gota superior al de la muestra de referencia, las emulsiones preparadas con mezclas de los co-surfactantes TBA y CHA presentan un diámetro promedio de gota mayor que las emulsiones preparadas sólo con surfactantes no-iónicos, a pesar de que estas últimas presentan menor viscosidad se caracterizan por ser inestables conforme a su envejecimiento ^[2,5,48].

Tabla 4.7. Resultados del tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los surfactantes y co-surfactantes y la muestra de referencia.

Muestra	Tamaño promedio de gota (Z [=] nm)
Crudo/Agua	100 a 110
Crudo/Agua/SAE10/TBA	240 a 250
Crudo/Agua/SAE10/CHA	250 a 260
Crudo/Agua/SAE10/TEA	130 a 140

Por lo tanto, los resultados sugieren que el adicionar las aminas como co-surfactantes, se tiene un efecto positivo desde el punto de vista reológico pero negativo en la estabilidad de las emulsiones, por lo que es importante considerar estas características al determinar el modo de uso de estos agentes modificadores.

4.2.6. Micrografías de las emulsiones modificadas con surfactantes y co-surfactantes.

Se tomaron micrografías de la emulsión de referencia y de los sistemas emulsionados modificados con surfactantes y co-surfactantes con el objetivo de apreciar la distribución y tamaño de las gotas de agua en las emulsiones además de observar cambios físicos en el sistema al agregar los agentes tensoactivos, mostrando los resultados obtenidos en la Figura 4.13.

De acuerdo a los resultados obtenidos de microscopía, se observa que la micrografía correspondiente a la Figura 4.13 a) por ser la emulsión correspondiente crudo/agua sin modificación presenta un tamaño de partícula menor en comparación con las otras muestras, en la Figura 4.13 b) se tiene un aumento de tamaño en comparación de la muestra anterior debido a que se presenta la formación de micelas esféricas de diferentes tamaños, esto puede atribuirse al proceso de floculación el cual consiste en la unión de gotas pequeñas para formar

otras de mayor, relacionando este estudio con la incremento en la viscosidad y en las propiedades tensiles de esta emulsión.

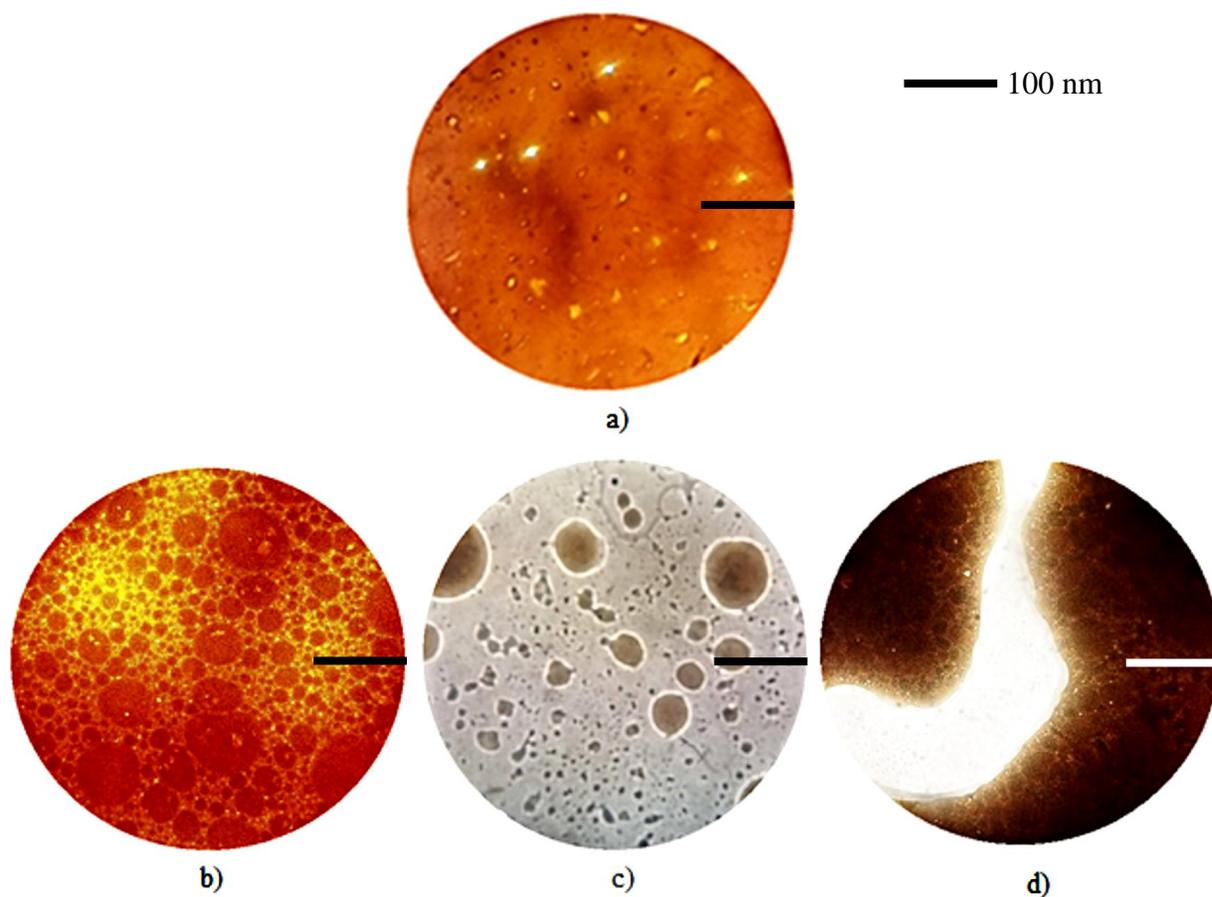


Figura 4.13. Micrografías. a) Emulsión crudo/agua, b) Emulsión crudo/agua/SAE10/TBA, c) Emulsión crudo/agua/SAE10/CHA, d) Emulsión crudo/agua/SAE10/TEA.

De igual forma, en las Figuras 4.13 c y 4.13 d, con la adición de los co-surfactantes se observa el aumento en el tamaño de gota de las muestra con respecto a la micrografías anteriores esto es atribuido a la formación de micelas en el sistema aparentemente estas de forma irregular son tendencia circular, como restricción debido a la consistencia de la muestra se dificultó encontrar el área adecuada para la tomar la micrografía de la muestra. En todas las micrografías correspondientes se observan sistemas polidispersos y con micelas de diferentes tamaños.

Conclusiones

Los crudos pesados que presentan un elevado valor de viscosidad pueden ser modificados mediante la formación de emulsiones de crudo en agua en mezcla con agentes tensoactivos. Siendo el surfactante SAE10 el más efectivo para este propósito debido a que esta formulación posee un decremento en el valor de viscosidad del 99% en comparación con la muestra de referencia, los surfactante SALE9 y SALE3 también disminuyen la viscosidad en menor medida. Este comportamiento se debe al aumento en el tamaño promedio de gota, la distribución unimodal y polidispersa de estas formulaciones, lo que provoca soluciones estables a lo largo del tiempo, el uso de estos surfactantes propicia a una disminución entre las fuerzas intermoleculares de los componentes y por tanto se requiere una menor cantidad de energía para formar una emulsión estable. Además, al simular las condiciones de transporte de 10 a 100 1/s la emulsión presenta un comportamiento newtoniano lo que indica una estabilidad del flujo dentro de estas condiciones de estudio.

Las emulsiones de crudo en agua estabilizadas con mezclas de surfactantes pudieran tener aplicación para el transporte de crudo por sistemas de bombeo y tuberías, ya que desde el punto de vista económico, es más rentable transportar un crudo en un medio emulsionado que por medio de los sistemas convencionales de calentamiento y dilución, es decir, debido a su baja viscosidad se requiere de menor energía y por ende se requiere un menor flujo de calor para mover la formulación.

Por otra parte, la estabilidad es un parámetro importante a considerar debido a que las emulsiones se ven afectadas por ella, el uso de co-surfactantes en emulsión da lugar a emulsiones de baja viscosidad en menor medida que las formadas únicamente por surfactantes con la desventaja de que las aminas TBA y CHA son inestables debido a que presentan un comportamiento no-newtoniano lo que dificulta su manejo, sin embargo analizando la inestabilidad como ventaja el uso de aminas en la industria petrolera se emplean en operaciones de almacenamiento debido a que ofrece una separación entre las fases acuosa y oleosa.

En el estudio de la concentración se hizo una variación de esta en 0.5, 1, 2 y 5 % w de los agentes tensoactivos agregados a la emulsión de referencia, determinando mediante un estudio

estadístico de la media ajustada de este parámetro que la concentración adecuada para estos sistemas emulsionados es la de 1 % w debido que la disminución de la viscosidad no tiene una relación exponencial con la cantidad de modificador agregado. Para el caso de los co-surfactantes se estudiaron los valores de concentración de 0.5 y 3 % w y de igual manera mediante un estudio estadístico se seleccionó la concentración de 0.5 % como la ideal, para cumplir los objetivos de este proyecto.

El uso de softwares de análisis estadísticos permiten representar el comportamiento de sistemas reológicos mediante ecuaciones matemáticas y de esta manera predecir el comportamiento que tendrá un sistema. Para el caso del modelo matemático de la emulsión constituida por crudo/agua/SAE10/CHA la cual presenta un factor de correlación de 0.69 y un error de ± 30 se recomienda un ajuste mayor en la ecuación para elevar el nivel de confianza de esta, esto se logra ajustando el estudio de regresión a un orden mayor de ecuación.

La estabilidad de las emulsiones estudiada por la prueba de jarras, dictamina que la emulsión de crudo/agua, siendo esta la muestra de referencia, es estable después de 30 días, de igual manera las emulsiones modificadas por los tensoactivos SAE10 y SALE3 son más estables conforme a su envejecimiento a diferencia de la emulsión modificada por el surfactante SALE9. Ahora bien, respecto a la estabilidad que presentan las emulsiones modificadas por surfactantes y co-surfactante, las aminas TBA y CHA son inestables en un tiempo de 1 a 3 días es decir hay una separación de fases, mientras que la amina TEA es estable al paso de 30 días.

La tensión interfacial de las soluciones con los surfactantes presentan un valor aproximado de 9.3 mN/m en comparación con la muestra de referencia con 14 mN/m, la tensión disminuye proporcionalmente con el comportamiento fílico de las muestras, por lo que, el uso de un tensoactivo propicia a una disminución entre las fuerzas intermoleculares de los componentes que mantienen la emulsión. En lo que respecta a los co-surfactantes, la adición de estos provoca un ligero aumento en las fuerzas tensiles sin llegar a ser negativo en estos sistemas debido a que siguen presentando un valor bajo de tensión interfacial respecto a la emulsión crudo/agua.

La presencia de surfactantes en una emulsión contribuye a la formación de gotas de mayor tamaño con una distribución unimodal y monodispersa ocasionando como efecto secundario de decremento de la viscosidad y de la tensión interfacial de las emulsiones estudiadas. El uso de co-surfactantes provoca un aumento en el tamaño promedio de gota con tendencia a distribuciones bimodales y polidispersas, en consecuencia hay un ligero incremento en la viscosidad y la tensión interfacial de las muestras con las aminas TBA y CHA, para el caso de la amina TEA se tiene el comportamiento contrario a los co-surfactantes anteriormente mencionados debido a que esta es terciaria a diferencia de las anteriores propiedad que le da una mayor estabilidad en sus fuerzas de repulsión lo que provoca el comportamiento anteriormente descrito.

El estudio microscópico permite generar de manera simple y directa un juicio subjetivo sobre la calidad de la emulsiones. Las formulaciones con los surfactantes presentan gotas de forma esférica con una variedad de tamaños en comparación con la muestra de referencia, los co-surfactantes provocan la formación de micelas que son constituidas por gotas pequeñas debido a procesos como coalescencia y floculación que se presentan en estos sistemas emulsionados.

Bibliografía

- 1.- Schramm L.L., “Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry”, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 7-13, **2000**.
- 2.- Rivas H., Gutiérrez X., “Los surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera”, Acta científica Venezolana, Vol. 50, No. 1, pp. 54-65, **1999**.
- 3.- Zaki N., “Surfactant stabilized crude oil-in water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils”, Colloids Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects, Vol. 125, pp. 19-25 **1997**.
- 4.- Zaki N., Butz T. and Kessel, D., “Rheology, Particle Size Distribution, and Asphaltene Deposition of Viscous Asphaltic Crude Oil-In-Water Emulsions for Pipeline Transportation”, Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 19, No. 3&4, pp. 4-9, **2001**.
- 5.- Delgado N., Ysambertt F., “Influencia de aminas alifáticas cortas en la estabilidad y propiedades reológicas de emulsiones preparadas con mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos”, Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Zulita, Vol. 30, Edición especial, pp. 126-135, **2007**.
- 6.- Romo L., “Formulación de emulsiones de petróleo pesado en agua”, Petroecuador-ESPE, Informe Convenio 96058, pp- 44-45, **1998**.
- 7.- Nehal A., “Stability and Rheology of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsion Stabilized by an Anionic-Noionic Surfactant Mixture”, Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 17, No.5, pp. 553-576, **1999**.
- 8.- Placencia A., Martínez D., “Formulación de emulsiones de petróleo pesado en agua a nivel piloto y estudio de las pérdidas friccionales en tuberías”, Informe Unidad de Investigación y Desarrollo Tecnológico petroecuador, pp. 24-28, **2000**.
- 9.- Vita M., Alejandro M., Arriola M., Manzanares E., Romo C., Yeri R., “Nueva tecnología para la emulsificación de residuos del petróleo en agua”, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Boletín IIE, pp. 131-135, **2001**.

- 10.- Delgado N., Ysambertt F., “Evaluación de emulsiones de crudo en agua con mezclas de surfactantes no iónicos y aniónicos de uso potencial en la industria petrolera”, Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Zulita, Vol. 30, No.2, pp. 118-127, **2007**.
- 11.- Laurencio H., Delgado Y., “Propiedades reológicas de emulsiones de petróleo pesado en agua”, Ingeniare, Revista chilena de Ingeniería, Vol. 16, No.1, pp.244- 249, **2008**.
- 12.- Wei L., Lijie Y., Guopeng L., Junjun T., Shangying L., Dejun S., “ Oil-in-water emulsions stabilized by Laponite particles modified with short- chain aliphatic amines”, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.400, pp. 44-51, **2012**.
- 13.- Wong S.F., Lim J.S., Dol S.S., “Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water in oil emulsions”, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol.135, pp. 498-504, **2015**.
- 14.- Schulz E., Ambrusi R., Miraglia D., Schulz E., García S., Rodriguez J.L., Schulz P., “Evaluation of oil-in-water emulsions with cationic–anionic surfactants mixtures for potential use in the oil industry, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 490, pp. 145-154, **2016**.
- 15.- Filho D.C., Ramalho J.B.V., Spinelli L.S., Lucas E.F., “Aging of in water in crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability”, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 396, No.20, pp. 208-221, **2012**.
- 16.- Chow-Pangtay S., "Petroquímica y sociedad", Fondo de cultura económica, México, pp. 41-50, **1998**.
- 17.- Medí S., “Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs”, Langmuir, pp. 14099- 14107, **2008**.
- 18.- Salager J., “Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas”, Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición Cuaderno FIRP S747-B. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, pp. 5-17, **1999**.

- 19.- Marfisi S., Salager J.L., “Deshidratación de crudo. Principios y Tecnología”, Escuela de Ingeniería química, Universidad De Los Andes, pp.30- 40, **2004**.
- 20.- Bourrel M.; Schechter R.S., “Microemulsions and Related Systems”, New York, USA. Marcel Dekker, pp. 1- 477, **1988**.
- 21.- Rodríguez J.C., “ Ruptura de emulsions petroleras O/W y W/O mediante la medición de la tensión interfacial, usando un tensiómetro de gota giratoria”, Tesis de Licenciatura, Universidad de Oriente, Puerto La Cruz, pp. 16, **2011**.
- 22.- Miñana-Pérez M., Jarry P., Pérez-Sánchez M., Ramírez-Gouveia M., Salager J. L., “Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion Part V: Properties of Emulsions”, pp. 331-343, **1986**.
- 23.- Pierre C., Barré L., Pina A., Moan M., “Composition and Heavy Oil Rheology”, Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 59, pp. 489-501, **2004**.
- 24.- Pal R., “Rheology of Blends of Suspensions and Emulsions”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 38, pp. 5005-5010, **1999**.
- 25.- Jeong M.W., Oh S.G., Kim Y., “Effects of amine and amine oxide compounds on the zeta-potential of emulsion droplets stabilized by phosphatidylcholine”, Journal of Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, Vol. 181, pp. 247-253, **2001**.
- 26.- Sánchez M.C., Berjano M., Guerrero A., Gallegos C., “Emulsification Rheokinetics of Nonionic Surfactant-Stabilized Oil-in-Water Emulsions”, Langmuir Vol.17, pp. 5410-5416, **2001**.
- 27.- Drelich I., Fang Ch., White C. I., “Measurement of Interfacial Tension in Fluid Systems”, In Encyclopedia of Surface and Colloid Science”. 2nd Edition. New York, USA. Marcel Dekker, pp. 3152-3166, **2002**.
- 28.- Salager J., “Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial”, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, Cuaderno FIRP S205-B. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, pp.15-17, **2005**.

- 29.- Pal R., "Effects of Droplet Size and Droplet Size Distribution on the Rheology of Emulsions". 7th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, paper No. 1998.053, Beijing, China, pp-27-30, **1998**.
- 30.- Giermanska-Kahn J., Schmitt V., Binks B. P., Leal-Calderon., "A New Method To Prepare Monodisperse Pickering Emulsions". Langmuir, Vol. 18, pp. 2515-2518, **2002**.
- 31.- Fernández A., "Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones W/O", Tesis Doctoral, Universidad de Granada, España, pp.36-70, **2006**.
- 32.- Gradzielski M., "Effect of the Cosurfactant Structure on the Bending Elasticity in Nonionic Oil-in-Water Microemulsions". Langmuir, Vol. 14, pp. 6037-6044, **1998**.
- 33.- Rivas H., Gutiérrez X., Silva F., Chirinos M., "Sobre Emulsiones de Bitumen en Agua". Acta Científica Venezolana, Vol. 54, pp. 216-234, **2003**.
- 34.- Gutiérrez X., Silva F., Morles A., Pazos D., Rivas H., "The Use of Amines in the Stabilization of Acidic Hydrocarbons in Water Emulsions", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 21, 7&8, pp. 1219-1240, **2003**.
- 35.- Montiel C., "Evaluación de Emulsiones de Crudo en Agua con Mezcla de Surfactantes No-Iónicos y Aniónicos de Uso Potencial en la Industria Petrolera", Tesis de Licenciatura de la Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería, Escuela de Petróleo, Maracaibo-Venezuela, pp. 30-68, **2004**.
- 36.- Jiang B.; Du J., Cheng S., Wang Q., Zeng X., "Effects of Amine Additives on Critical Micelle Concentration of Ionic Surfactants", Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 24, pp. 755- 760, **2003**.
- 36.- Del Angel E.J., "Estudio de la extracción de agua en crudos utilizando un método químico-electroquímico", Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, México, pp. 30-50, **2015**.
- 37.- Villanueva D.N., "Formulación de emulsiones aceite en agua (o/w) para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes", Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de México, México, pp. 28-57, **2013**.

- 38.- Velásquez I., “Emulsiones de agua en crudo. Aspectos generales”, Revista Ingeniería UC, Vol. 21, No. 3, pp. 45-54, Diciembre **2014**.
- 39.- Lim J.C., “Syntheses and surface active properties of cationic surfactants having multi ammonium and hydroxyl groups”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, No. 4, pp. 1406-1411, **2012**.
- 40.- Miller C.A., Neogi P., “Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects”, Marcel Dekker, New York, pp. 149–152, **1985**.
- 41.- Lim J.C., Kang E.K., Lee H., Lee B.M., “Synthesis and interfacial properties of ethoxylated cationic surfactants derived from n-dodecyl glycidyl ether”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 22, pp. 75-82, **2015**.
- 42.- Lendínez M.C., “Estudio de emulsiones altamente concentradas de tipo W/O: relación entre tamaño de gota y propiedades”, Tesis de Doctorado, Universidad de Barcelona, Barcelona, pp. 13-39, **2015**.
- 43.-Farris R.J., “Prediction of the viscosity of unimodal suspensions from unimodal viscosity data”, Transactions of the Society of Rheology, pp. 281-301, **1968**.
- 44.- Abarca A.G., “Estudio del efecto de reductores de viscosidad en crudo pesado”, Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México, pp. 24-45, **2016**.
- 45.- Wei J., Dong F., “Relationship analysis between surface free energy and chemical composition of asphalt binder”, Journal of Construction and buildings materials, Vol. 71, pp. 116-123, **2014**.
- 46.- Barnes H., “A handbook of elementary rheology”, Institute of no-newtonian fluid mechanics, University of Wales, pp. 7, **2000**.
- 47.- Del Valle N., “Estabilización de emulsiones de crudo pesado en agua con mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos y aminas como co-surfactantes”, Tesis de Maestría, Maracaibo, pp. 37-56, **2007**.

Anexos

A1. Especificaciones técnicas de los surfactantes usados.



QUIMICA DE EMULSIFICANTES, S. DE R.L. DE C.V.

- SALE9: De naturaleza no iónica, es compatible con tensoactivos aniónicos y catiónicos, se caracteriza por ser un excelente emulsificante, dispersante, lubricante y agente antiestático. A continuación sus especificaciones en la Tabla A.1.1.

Tabla A.1.1. Especificaciones SALE9.

Apariencia a 25° C (*)	Pasta suave
Color Pt-Co	100 Máximo
pH (Al 1% en solución agua/IPA, 50/50)	6.0-8.0
Punto de Enturbiamiento	78.81
% Humedad	1,0 Máximo

(*) Este producto a temperaturas inferiores a 25 °C, puede convertirse en una pasta dura o tener sedimentación, lo cual es una característica propia del material.

- SALE3: De naturaleza no iónica es compatible con tensoactivos aniónicos y catiónicos, se caracteriza por ser un excelente emulsificante, dispersante, lubricante y agente antiestático. Sus especificaciones están en la Tabla A.1.2.

Tabla A.1.2. Especificaciones del SALE3.

Apariencia a 25°C (*)	Líquido Claro u opalescente
Color Pt-Co	100 máximo
pH (Al 1% en solución agua/IPA, 50/50)	6.0-8.0
Punto de enturbiamiento	40-42
% Humedad	1,0 Máximo

(*) Este producto a temperaturas inferiores a 25°C, puede enturbiarse o convertirse en un semisólido o tener sedimentación, lo cual es característica propia el material.

- SATE9: De naturaleza no iónica, su comportamiento no es afectado por la dureza del agua, se caracteriza por ser un excelente humectante, dispersante y un sinergizante estabilizador de espuma. (véase Tabla A.1.3.)

Tabla A.1.3. Especificaciones del SATE9.

Apariencia a 25°C (*)	Líquido opalescente
Punto de Enturbiamiento	62.0-65 °C
pH (al 1%)	6-8
Color Gardner	1.5 Máximo

(*) Este producto a temperaturas inferiores a 25°C o por almacenamiento puede presentar sedimentación, lo cual es una característica propia del material.

- SNE: De carácter no iónico, estable en medios ácidos y alcalinos. (véase Tabla A.1.4.)

Tabla A.1.4. Especificaciones del SNE.

Apariencia a 25°C	Líquido transparente a amarillo ligero
% de Humedad	0.5 Máximo
pH (al 1%, soln. 1:1 IPA:AGUA)	5.5-8.0
Color Pt-Co	100 Máximo
Gravedad Especifica a 25°C/25°C	1.02 Aproximadamente

- STE6: Agente tensoactivo etoxilado (6 moles) de carácter no iónico, estable en medios fuertemente ácidos o alcalinos. (véase Tabla A.1.5.)

Tabla A.1.5. Especificaciones del STE6.

Apariencia a 25°C	Líquido transparente
Punto de Enturbiamiento	68-90 ml. de agua
pH (al 1%)	5-8
Color Gardner	2 Máximo
Gravedad Específica a 25°C/25°C	1.06 Aproximadamente

- SAE10: Agente etoxilado (10 moles) de carácter no iónico, estable en medios fuertemente ácidos o alcalinos, su comportamiento no es afectado por la dureza del agua. (véase Tabla A.1.6.)

Tabla A.1.6. Especificaciones del SAE10.

Apariencia a 25°C	Líquido transparente a amarillo ligero
Punto de Enturbiamiento	70 °C
pH (al 1%)	5-8
Color Gardner	2 Máximo
Gravedad Especifica a 25°C/25 °C	1.06 Aproximadamente

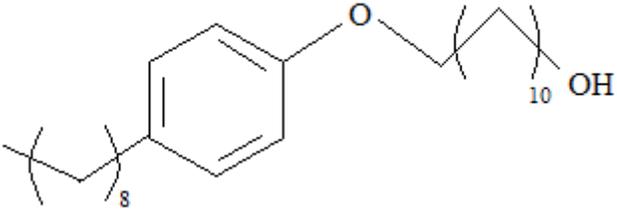
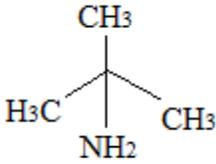
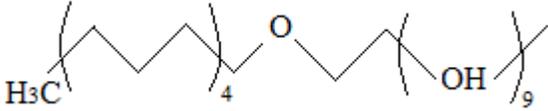
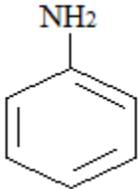
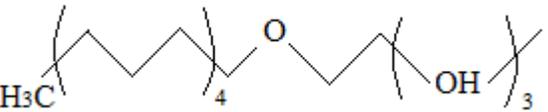
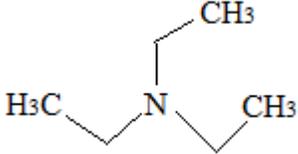
- SDP: De naturaleza no iónica utilizado como emulsionante en formulaciones cosméticas, es producido a partir de la esterificación del ácido oleico y polietilenglicol-600. (véase Tabla A.1.7.)

Tabla A.1.7. Especificaciones del SDP.

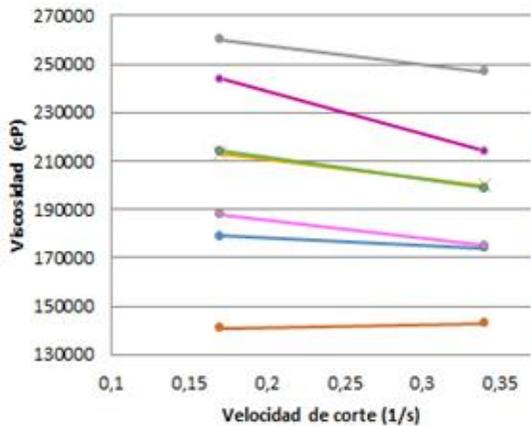
Apariencia a 25°C	Líquido viscoso de ámbar a café
No. de Acido	10 Máximo
No. de Saponificación	92-102

A.2. Estructuras químicas de los surfactantes y co-surfactantes.

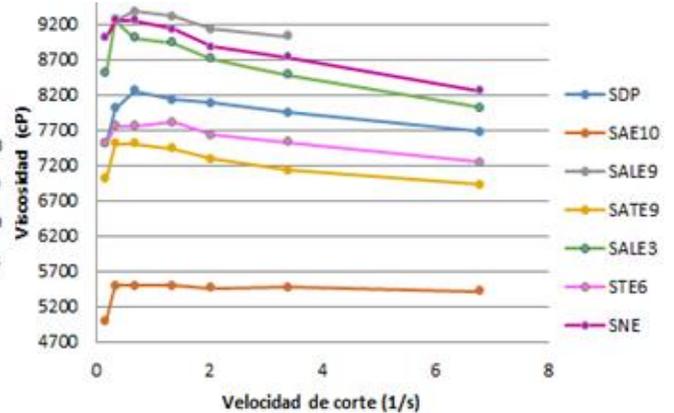
Tabla A.2.1. Estructuras químicas de los surfactantes y co-surfactantes.

Surfactantes	Co-surfactantes
 <p style="text-align: center;">SAE10</p>	 <p style="text-align: center;">TBA</p>
 <p style="text-align: center;">SALE9</p>	 <p style="text-align: center;">CHA</p>
 <p style="text-align: center;">SALE3</p>	 <p style="text-align: center;">TEA</p>

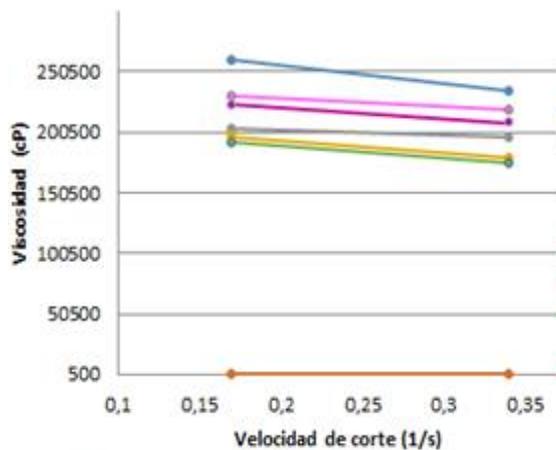
A.3. Estudio del comportamiento reológico de emulsiones modificadas por diferentes surfactantes mediante el viscosímetro rotacional Brookfield.



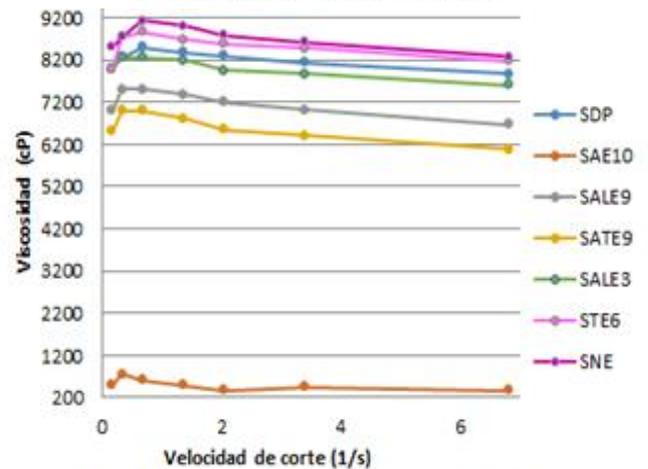
A.3.1. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactantes a una concentración de 0.5% W a 30°C.



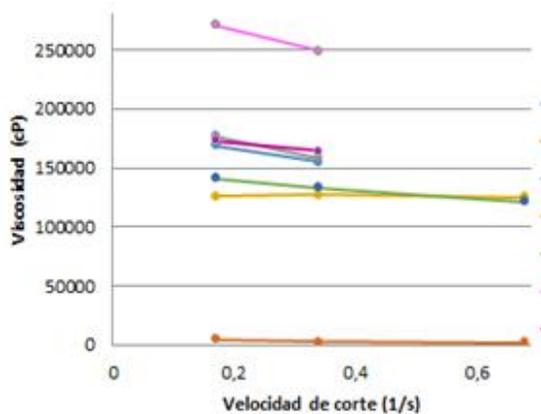
A.3.2. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactantes a una concentración de 0.5% W a 60°C.



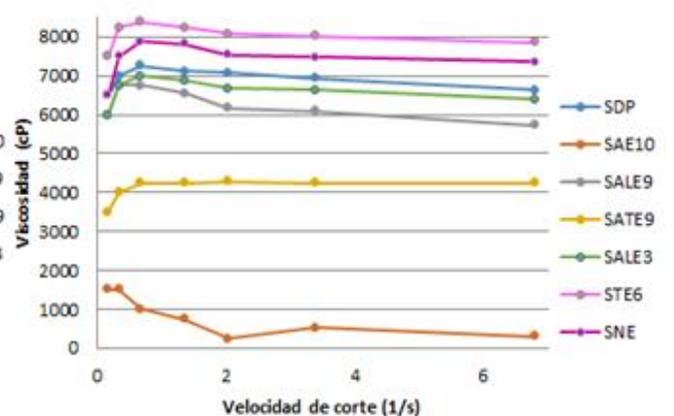
A.3.3. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactantes a una concentración de 1% W a 30°C.



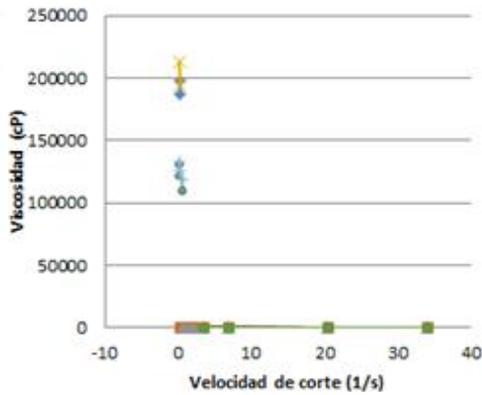
A.3.4. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactantes a una concentración de 1% W a 60°C.



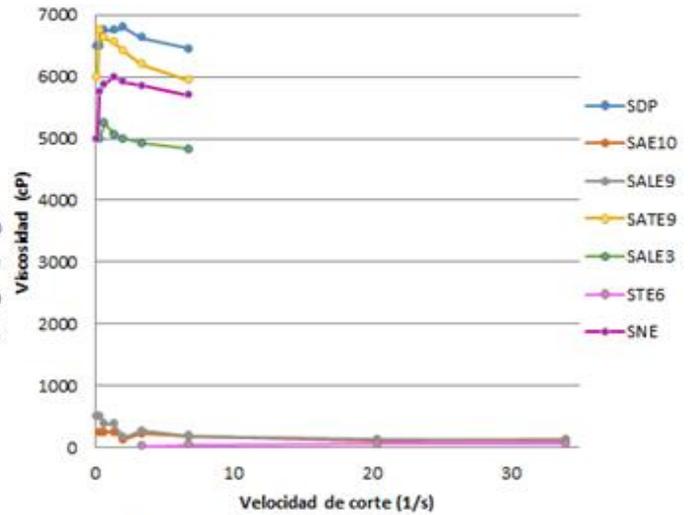
A.3.5. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactantes a una concentración de 2% a 30°C.



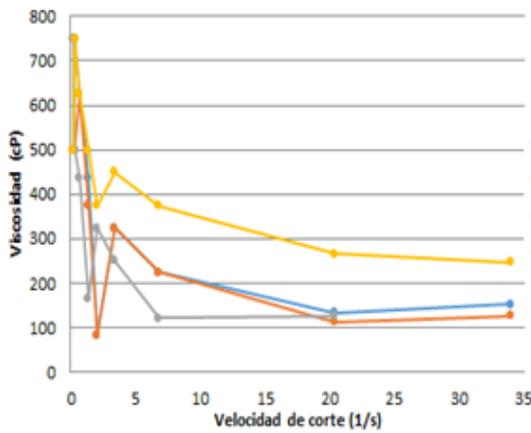
A.3.6. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactates a una concentración de 2% W a 60°C.



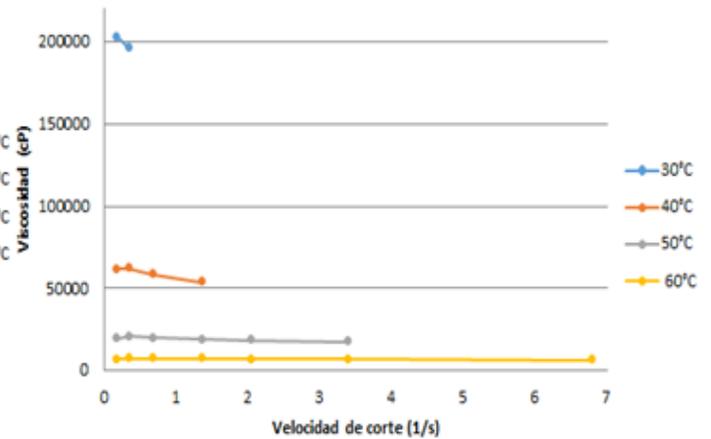
A.3.7. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactantes a una concentración de 5% W a 30°C.



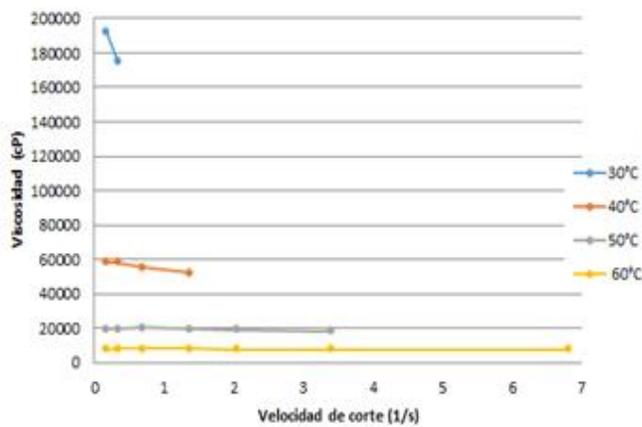
A.3.8. Evaluación de la viscosidad para todos los surfactantes a una concentración de 5% W a 60°C.



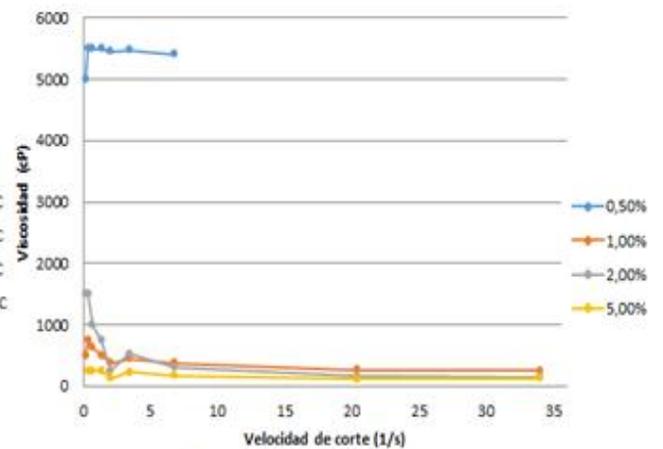
A.3.9. Efecto de la temperatura en la viscosidad del surfactante SAE10 a una concentración 1% W.



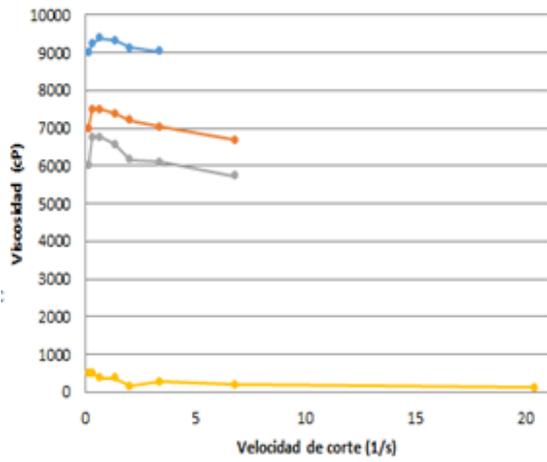
A.3.10. Efecto de la temperatura en la viscosidad del surfactante SALE9 a una concentración 1% W.



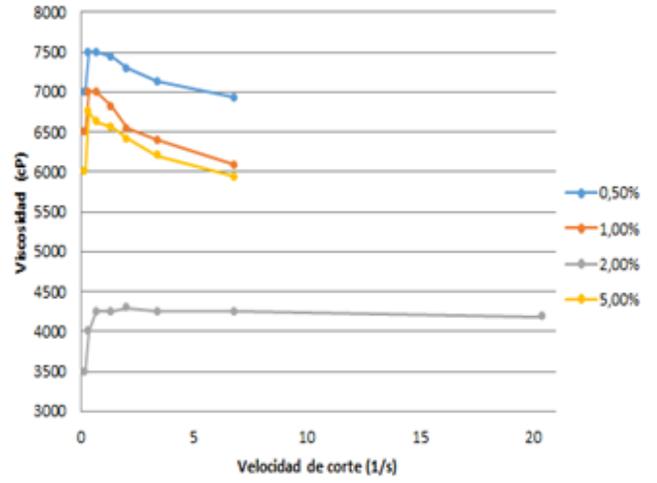
A.3.11. Efecto de la temperatura en la viscosidad del surfactante SALE 3 a una concentración 1% W.



A.3.12. Efecto de la concentración en la viscosidad del surfactante SAE10 a una temperatura de 60°C.

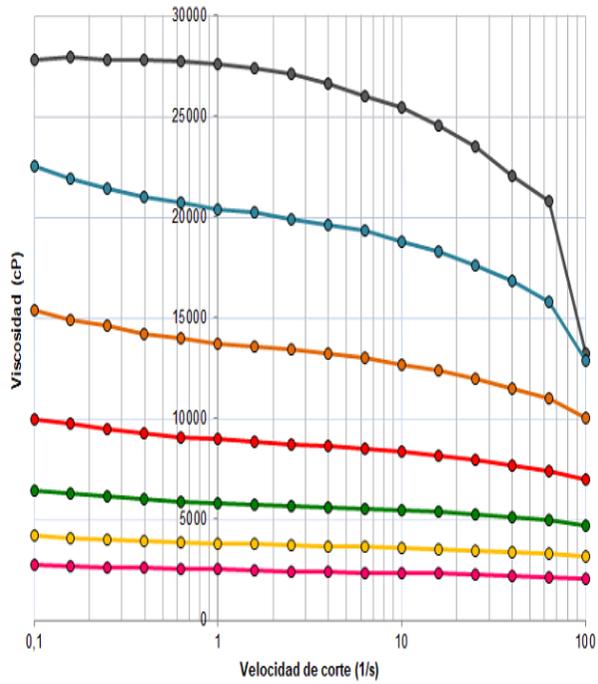


A.3.13. Efecto de la concentración en la viscosidad del surfactante SALE 9 a una temperatura de 60°C.

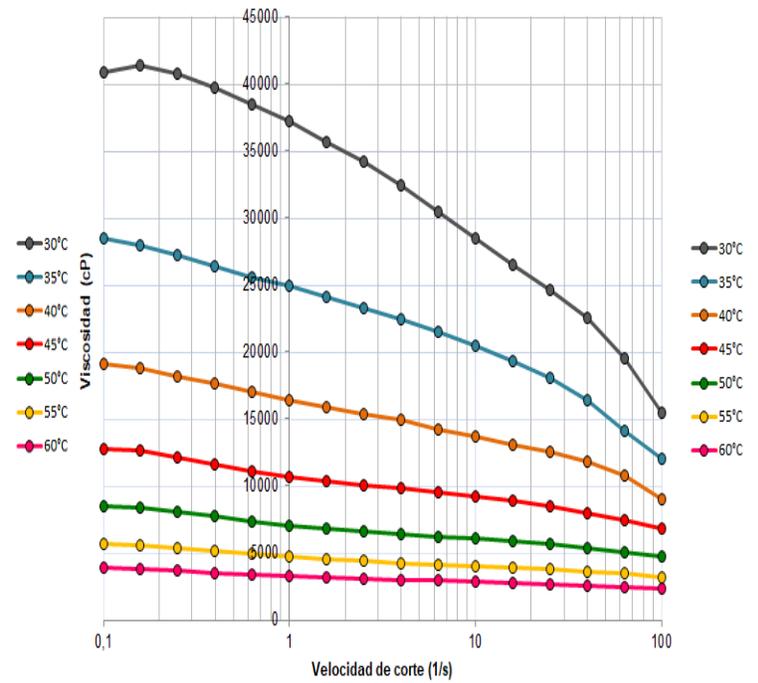


A.3.14 . Efecto de la concentración en la viscosidad del surfactante SALE 3 a una temperatura de 60°C.

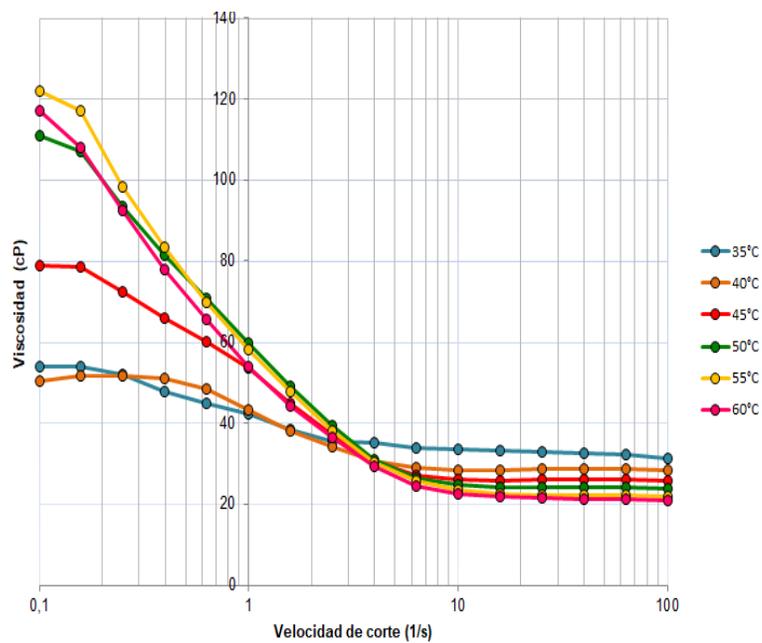
A.4. Estudio del comportamiento reológico de emulsiones modificadas por surfactantes y co-surfactantes mediante el reómetro Anton Paar.



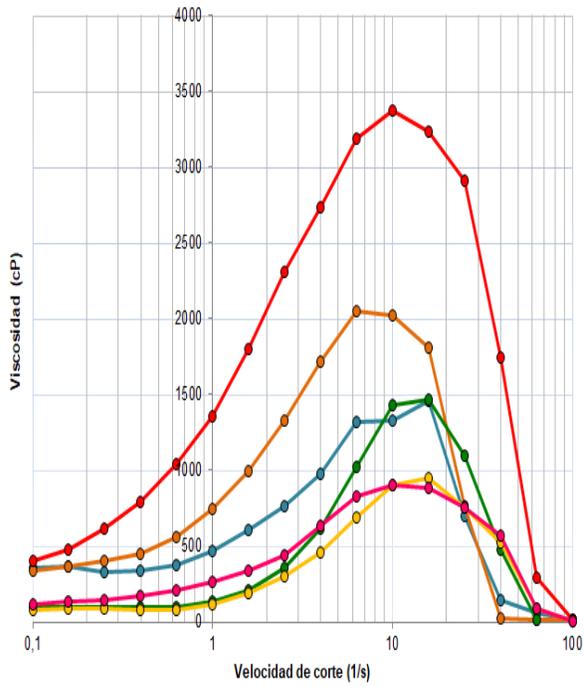
A.4.1. Crudo.



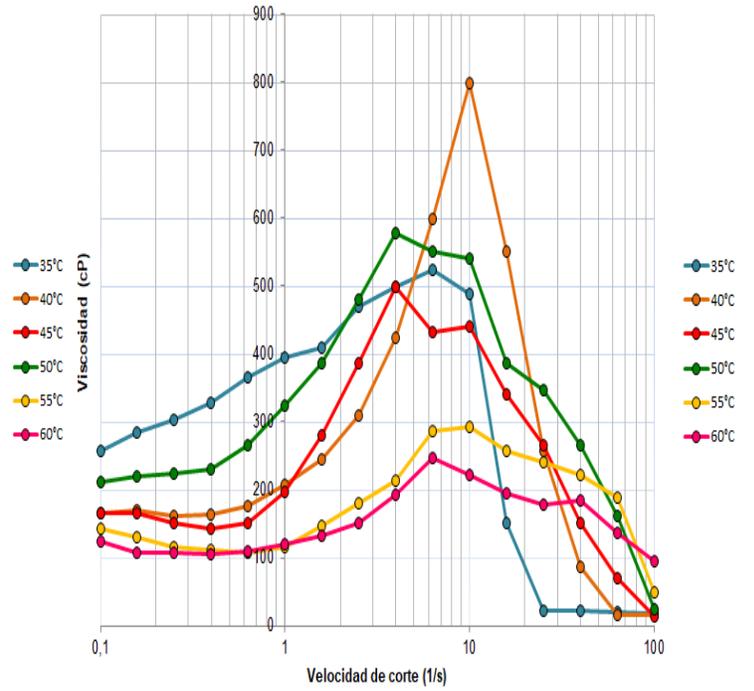
A.4.2. Crudo/agua en una proporción 70/30.



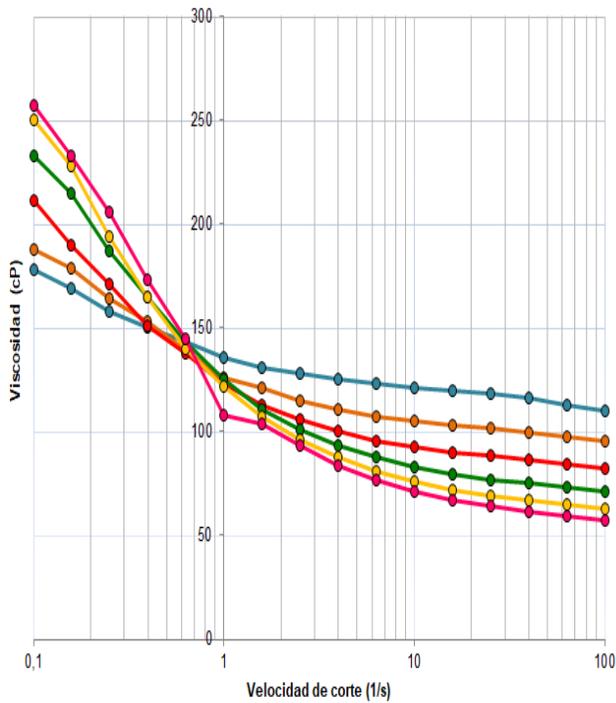
A.4.3. Crudo/agua/SAE10 (70/29/1).



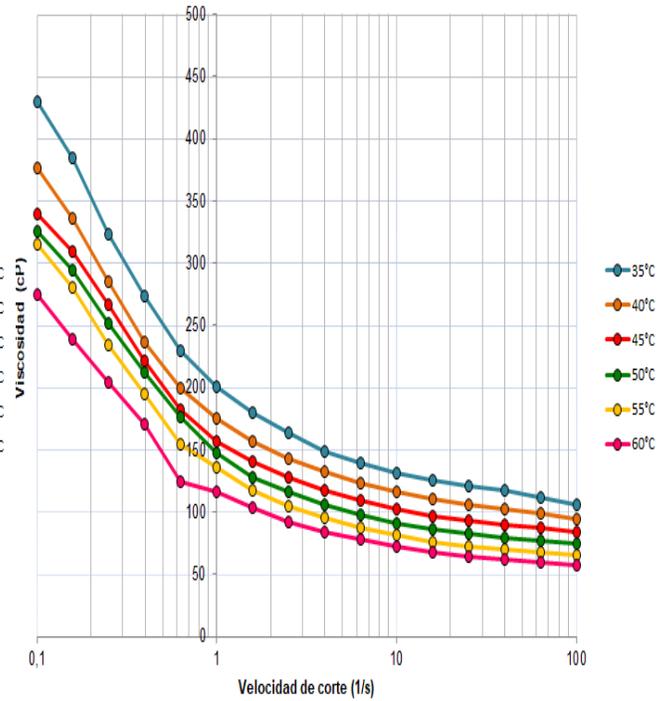
A.4.4. Crudo/agua/SALE9 (70/29/1).



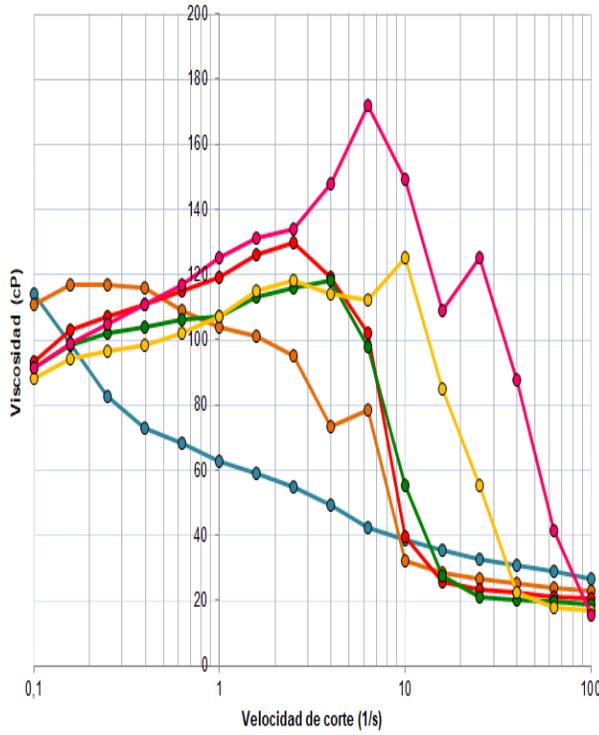
A.4.5. Crudo/agua/SALE3 (70/29/1).



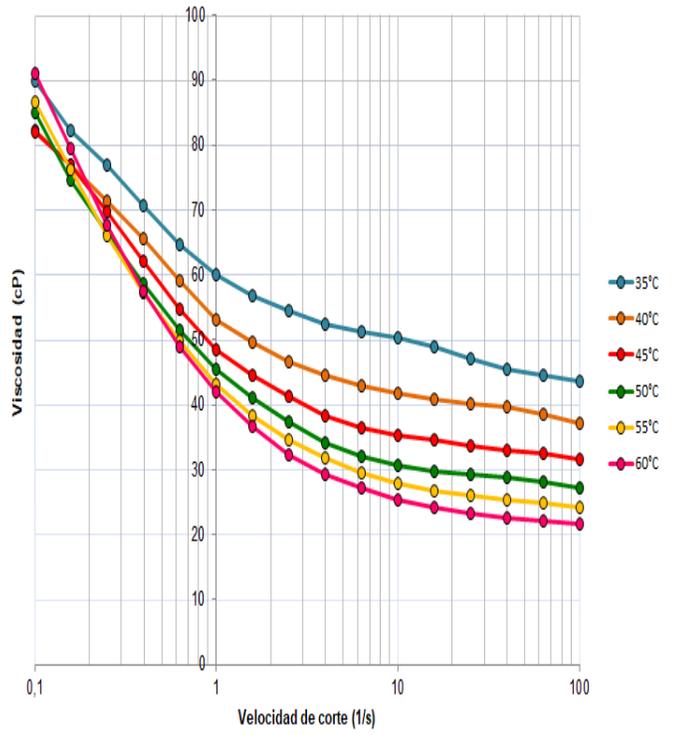
A.4.6. Crudo/agua/SAE10/TBA (70/28.5/1/0.5).



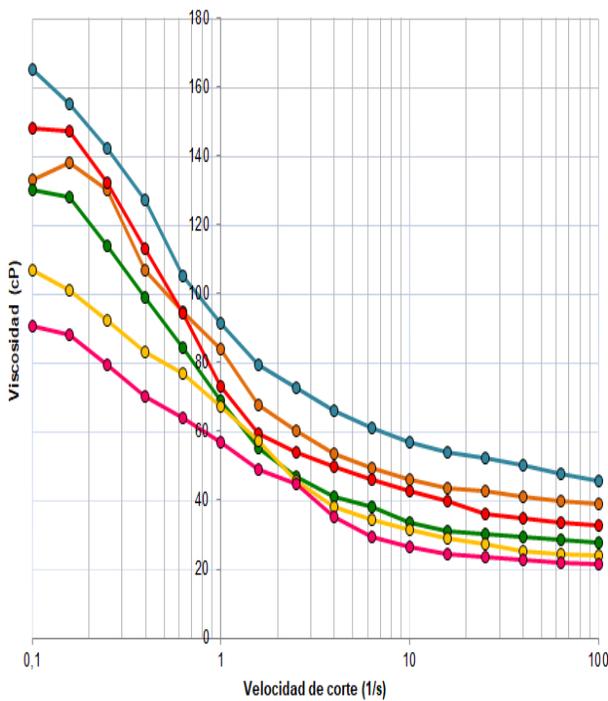
A.4.7. Crudo/agua/SAE10/TBA (70/26/1/3).



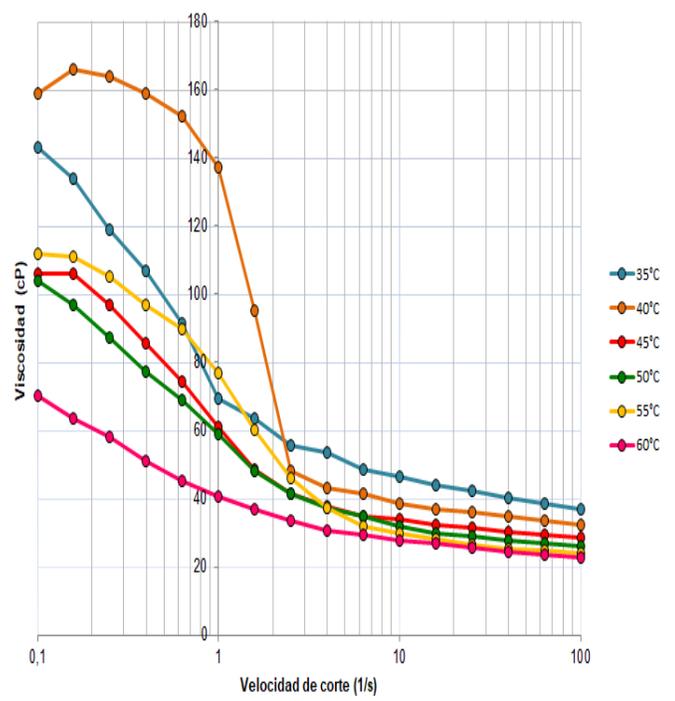
A.4.8. Crudo/agua/SAE10/CHA (70/28.5/1/0.5).



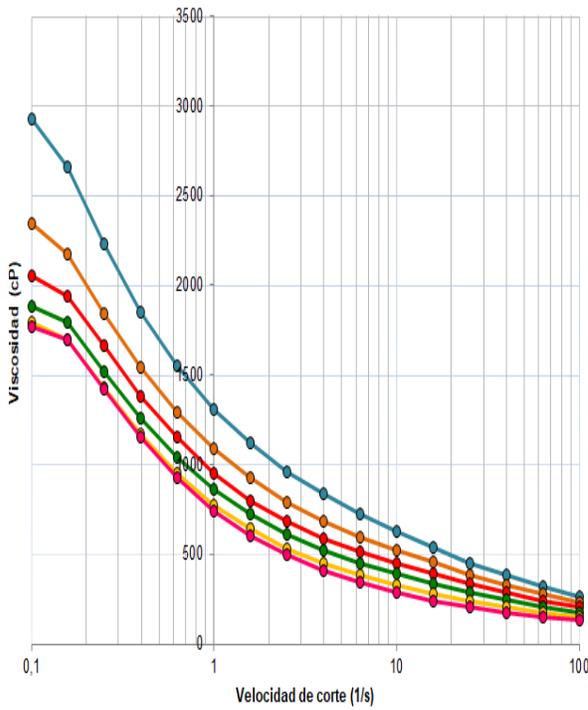
A.4.9. Crudo/agua/SAE10/CHA (70/26/1/3).



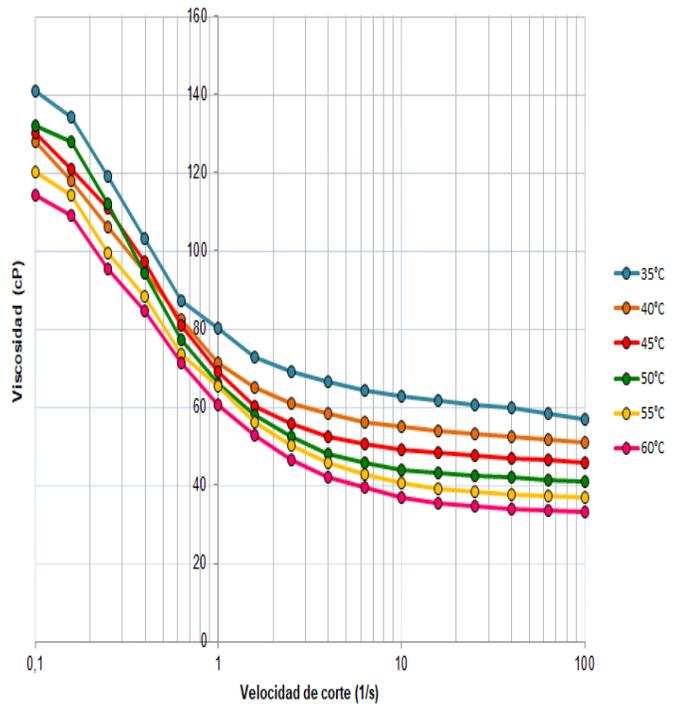
A.4.10. Crudo/agua/SAE10/TEA (70/28.5/1/0.5).



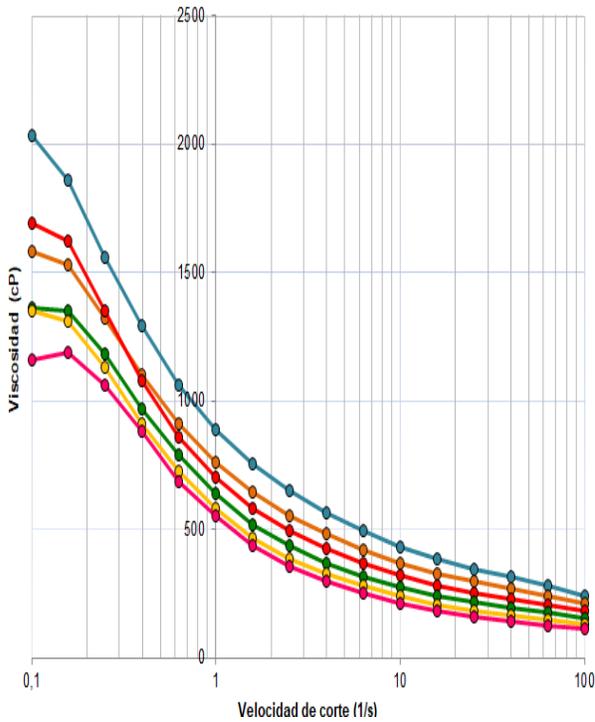
A.4.11. Crudo/agua/SAE10/TEA (70/26/1/3).



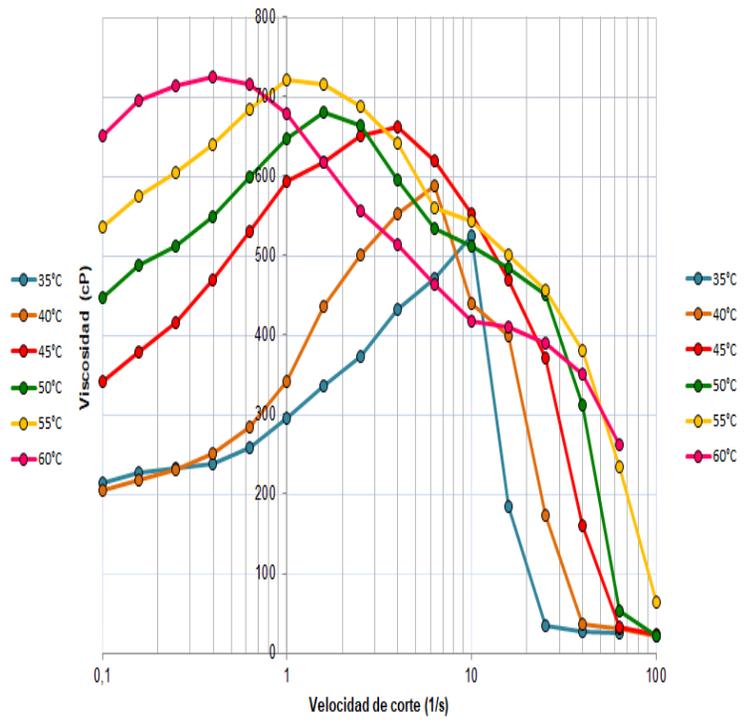
A.4.12. Crudo/agua/SALE9/TBA (70/28.5/1/0.5).



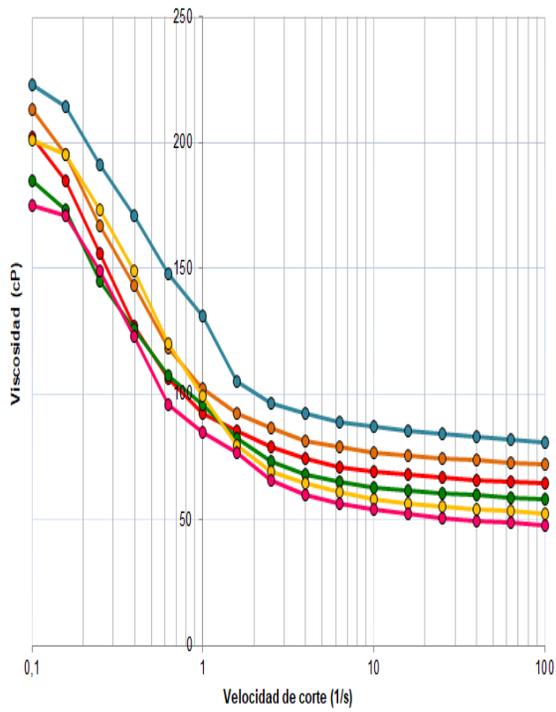
A.4.13. Crudo/agua/SALE9/TBA (70/26/1/3).



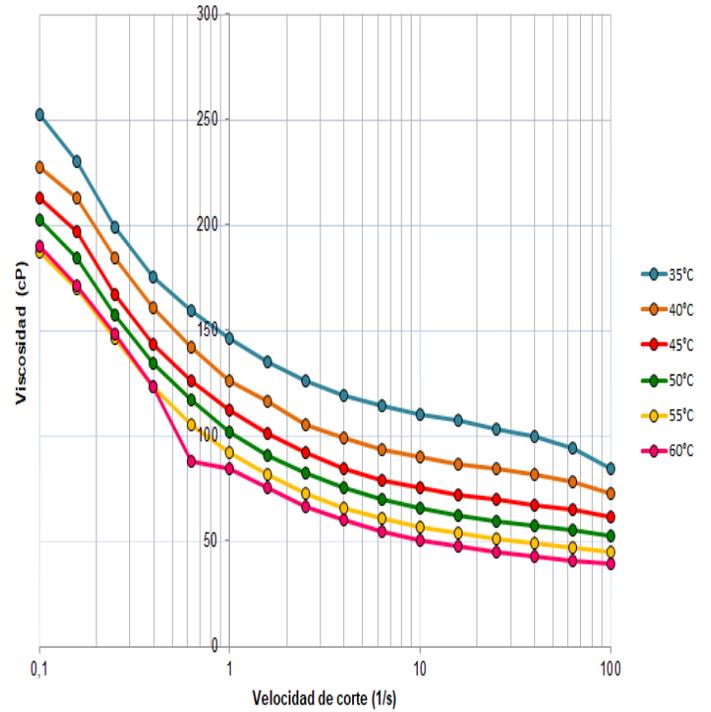
A.4.14. Crudo/agua/SALE9/CHA (70/28.5/1/0.5).



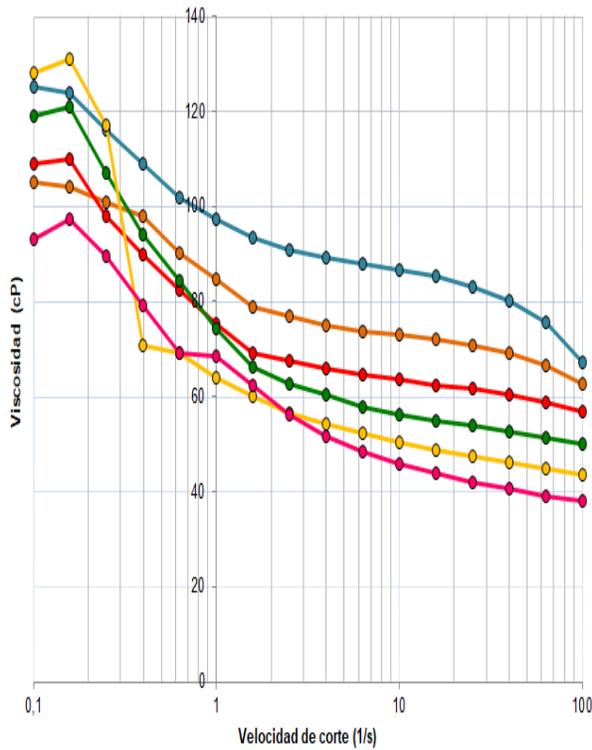
A.4.15. Crudo/agua/SALE9/CHA (70/26/1/3).



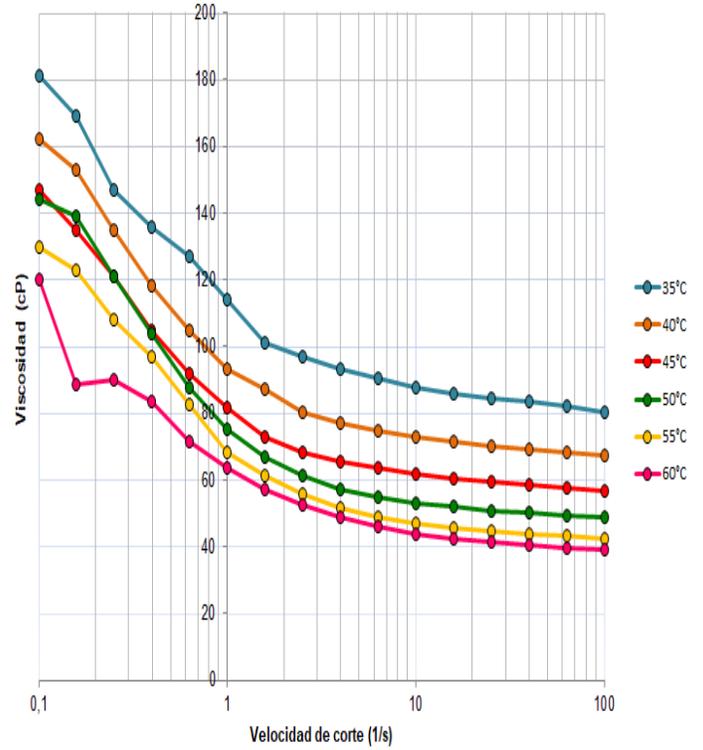
A.4.16. Crudo/agua/SALE9/TEA (70/28.5/1/0.5).



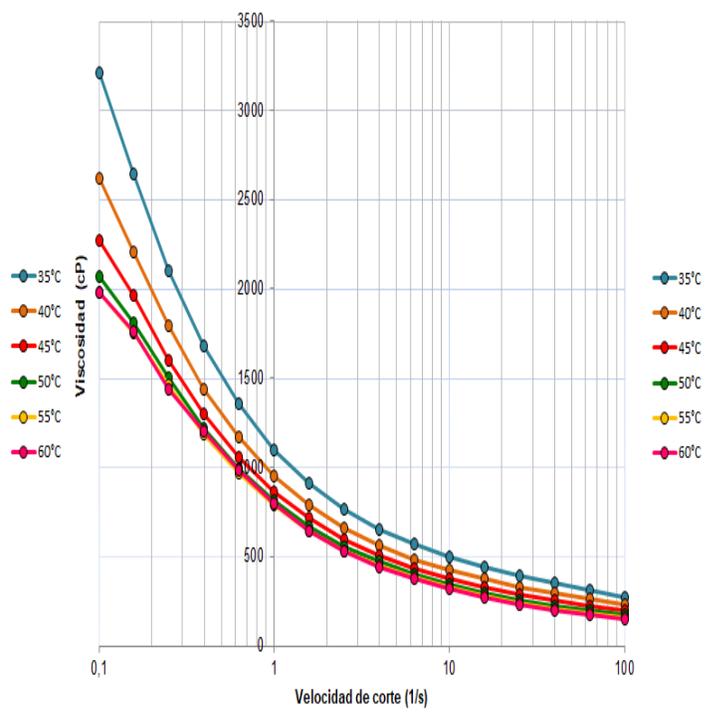
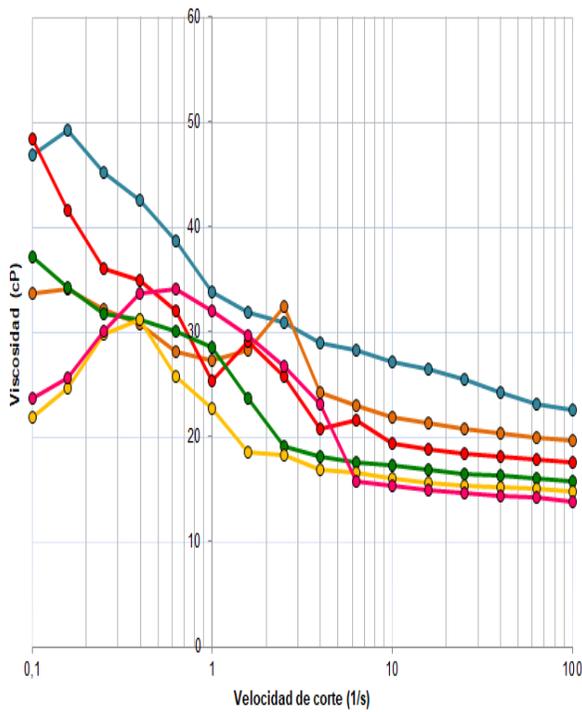
A.4.17. Crudo/agua/SALE9/TEA (70/26/1/3).



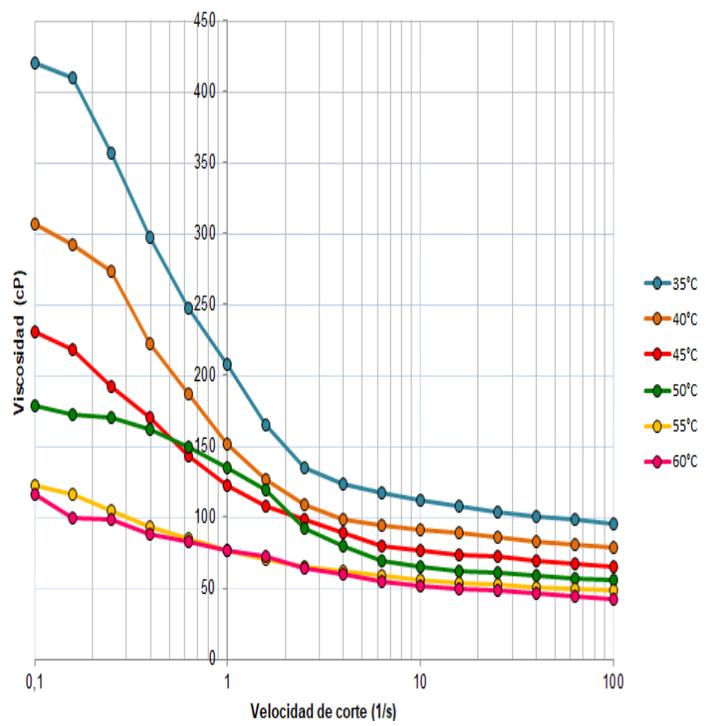
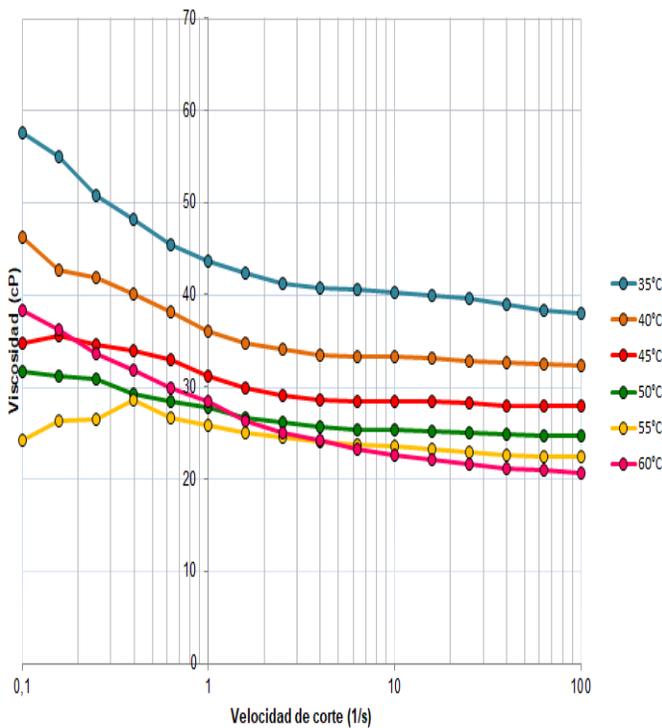
A.4.18. Crudo/agua/SALE3/TBA (70/28.5/1/0.5).



A.4.19. Crudo/agua/SALE3/TBA (70/26/1/3).



A.4.20. Crudo/agua/SALE3/CHA (70/28.5/1/0.5). A.4.21. Crudo/agua/SALE3/CHA (70/26/1/3).



A.4.22. Crudo/agua/SALE3/TEA (70/28.5/1/0.5). A.4.23. Crudo/agua/SALE3/TEA (70/26/1/3).