

95  
29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



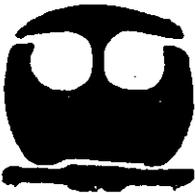
FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**"EMULSIONES  
AGUA - COMBUSTOLEO".**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A ;  
MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS



MEXICO, D. F.

258840

1998

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:**

**PRESIDENTE:** Prof. GARFIAS AYALA FRANCISCO JAVIER.

**VOCAL:** Prof. PALACIOS ALQUISIRA JOAQUIN.

**SECRETARIO:** Prof. GRACIA FADRIQUE JESUS.

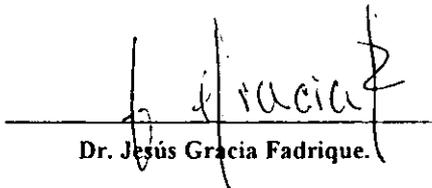
**1er. SUPLENTE:** Prof. VICENTE HINESTROZA LUIS ALBERTO.

**2do. SUPLENTE:** Prof. TREJO CANDELAS LUIS MIGUEL.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio de Termofísica.  
Departamento de Física y Química Teórica.  
División Estudios de Posgrado.  
Facultad de Química, U.N.A.M.

**ASESOR:**

  
Dr. Jesús Gracia Fadrique.

**SUSTENTANTE:**

  
Ma. Guadalupe Lemus Barajas.

## ÍNDICE DE CONTENIDO.

1.- Introducción .....	i
------------------------	---

### CAPÍTULO 1.

1.1. Termodinámica de Superficies .....	1
1.2. Variación de la Tensión con la Temperatura .....	4
1.3. Potenciales Termodinámicos .....	5
1.3.1. Energía Interna.....	5
1.3.2. Energía Libre de Helmholtz .....	7
1.3.3. Entalpía.....	8
1.3.4. Energía Libre de Gibbs.....	9
1.4. Ecuación de Adsorción de Gibbs.....	11
1.5. Curvatura.....	14
1.5.1. Ecuación de Young-Laplace.....	15
1.5.2. Ecuación de Kelvin.....	18

### CAPÍTULO 2.

2.1. Emulsiones.....	22
2.2. Formación de una Emulsión. Concepto Termodinámico.....	24
2.3. Mecanismos de Segregación de Emulsiones .....	25
2.4. Naturaleza Química de los Agentes Emulsificantes .....	27
2.4.1. Tensoactivos .....	28
2.5. Balance Hidrófilico - Lipófilico HLB .....	32
2.6. El HLB Requerido (HLBR).....	35

2.7. Reología de la Emulsión .....	37
2.8. Distribución del Tamaño de Partícula.....	41

### **CAPÍTULO 3.**

3.1 Combustóleo.....	43
3.2 Obtención del Combustóleo.....	43
3.3 Ignición del Combustóleo como Fenómeno Químico.....	46
3.4 Quemadores para la Combustión.....	46
3.5 Ventajas y Desventajas del Uso de Combustóleo.....	47

### **CAPÍTULO 4.**

4. Desarrollo Experimental.....	49
4.1. Método de Emulsificación Directa.....	53
4.2. Inversión de Fase.....	54
4.3. Estabilidad con Respecto al Tiempo.....	55
4.4. Preparación de Emulsiones Agua en Combustóleo.....	55
4.5. Determinación del HLBR en Emulsiones de Agua en Combustóleo.....	57
4.6. Formulación de Emulsiones para Sistemas de Combustión.....	60
4.7. Determinación de Estabilidad de las Emulsiones.....	61
4.8. Determinación de Tamaño y Distribución de Partícula.....	62

## **CAPÍTULO 5.**

<b>5. Resultados y Discusión</b> .....	66
5.1. Formulación de Emulsiones de Agua en Combustóleo y Relación Volumétrica que Soporta la Fase Oleosa.....	66
5.2. HLBR para las Emulsiones de Agua en Combustóleo.....	68
5.3. Emulsiones para Sistemas de Combustóleo.....	71
5.4. Tamaño y Distribución de Partícula.....	74
5.5. Análisis de Costos.....	75
<b>Conclusiones</b> .....	77
<b>Bibliografía</b> .....	78
<b>Anexo</b> .....	1

---

## INTRODUCCIÓN.

Mayores rendimientos en el procesamiento y calidad de los combustibles, estudios tendientes a mejorar la eficiencia de la combustión, con el fin de disminuir la contaminación atmosférica, problemas en el funcionamiento de los equipos debido al uso o manejo de combustibles pesados, son algunos de los principales problemas que los productores de combustibles han tratado de corregir, desde hace varios años, desarrollando nuevas tecnologías económicamente viables, entre estas se encuentra la de utilizar combustibles emulsificados con agua, emulsiones del tipo agua en aceite (w/o), donde el agua se encuentra finamente dispersa en el seno del combustible en proporciones de 5% a 30% en concentración volumétrica dependiendo del combustible.

Las ventajas de la presencia de agua en la combustión, es el de obtener una combustión más completa, limpia, una reducción en la temperatura de flama que modere reacciones indeseables que conducen a la producción de cenizas y  $\text{NO}_x$  de origen térmico.

La adición de agua modifica las características de la combustión. El agua juega durante el proceso de combustión un papel importante tanto químico como físico. Desde el punto de vista químico se podría presentar la reacción:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  produciéndose una disminución del carbono en la flama debido a la presencia de una gasificación más importante, y por otro lado el papel inhibitor del agua vuelve menos drástico el fenómeno de cracking de la partícula de combustible impidiéndoles de esa manera que se convierten en coque.

Desde el punto de vista físico, el agua provoca una segunda atomización, produciendo gotas a un más pequeñas de combustible y consecuentemente flamas más cortas, una combustión más intensa y una reducción en la formación de coque.

El fenómeno de “microexplosión” o segunda atomización, tiene su origen en la diferencia de volatilidades entre el agua y el combustible. Una condición necesaria para la microexplosión de una gota de combustible emulsificado, es que el límite de sobrecalentamiento de la emulsión, sea menor que el punto de ebullición del combustible.

El presente trabajo tiene como objetivo formular emulsiones de combustible, agua en combustóleo (W/O), que puedan ser usadas en sistemas de combustión, cuando se utiliza el combustóleo como comburente ya que en nuestro país, son varios los sectores que lo usan, contribuyendo al problema de la contaminación.

El contenido del trabajo trata los siguientes temas, en el primer capítulo se señalan los principios básicos de fisicoquímica de superficies para la formulación de emulsiones, el segundo capítulo define el término de emulsión, los procesos que llevan a su estabilidad o inestabilidad, el concepto de HLB y HLBR, en el tercer capítulo se presenta una semblanza acerca del combustóleo, su procedencia, sus características y la combustión, el capítulo cuarto describe el trabajo experimental para la obtención de emulsiones agua en combustóleo, método para determinar la estabilidad de la emulsión, determinación del tamaño y distribución de partícula, en el quinto se describen los resultados y se analizan los resultados y por último las conclusiones.

## CAPITULO 1.

### 1.1.- TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES. <sup>(1,2,3,9)</sup>

Las moléculas en el seno de un líquido, se encuentran lo suficientemente cercanas para que el efecto de las fuerzas de atracción sean considerables y equilibradas en todas direcciones. Sin embargo, existe una región (zona superficial) donde las moléculas no interactúan con fuerzas similares, por lo que son sujetas a una fuerza de atracción perpendicular a la superficie y dirigida hacia el seno del líquido (figura 1.1.). Este comportamiento provoca que los líquidos tiendan a disminuir su área superficial, acompañada de una minimización de energía, situación que causa que los líquidos tiendan a contraerse espontáneamente y presenten resistencia a la penetración, a este efecto se le conoce como tensión superficial\*.

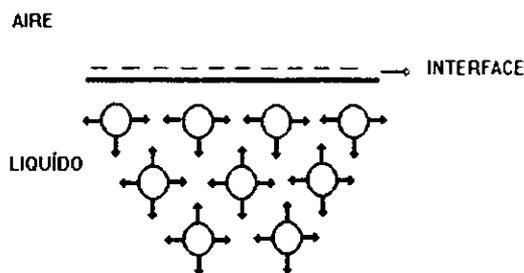
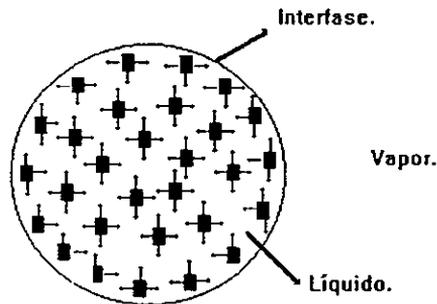


Figura [1.1] Fuerzas que actúan sobre las moléculas en la superficie y en el seno de un líquido.

En el caso de una gota de un líquido que se encuentra en equilibrio con su vapor y en ausencia de fuerzas externas, esta asume el área de superficie más pequeña correspondiente a la forma esférica, “estado de mínima energía” (figura 1.2). Debido a las diferencias en las interacciones moleculares, las moléculas de la superficie poseen una energía mayor a las que se encuentran en el interior de la gota.



**Figura [1.2] Fuerzas intermoleculares en la superficie y en el seno de un líquido.**

Aunque referida como una energía libre por unidad de área, la tensión superficial puede ser expresada como una fuerza por unidad de longitud. Supongamos una película líquida sostenida en un marco de alambre, donde uno de sus extremos es móvil (figura 1.3.). Si el móvil se desplaza una distancia  $dx$  a una nueva posición por medio de una fuerza  $F$  el trabajo realizado por el líquido es

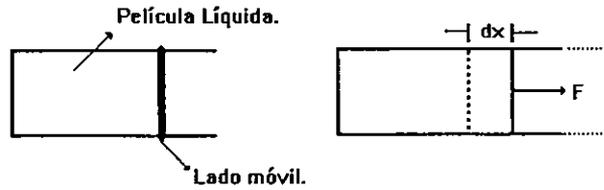


Figura (1.3)

$$W = Fdx \quad (1.1)$$

La fuerza  $F$  es equilibrada por una fuerza en sentido contrario que actúa a lo largo del miembro móvil de longitud  $l$ . Si  $\gamma$  (tensión superficial) se define como el valor de esa fuerza por unidad de longitud a lo largo de  $l$ , entonces la fuerza que se opone a la extensión de la película es  $2\gamma l$  (el factor dos se debe a que la película tiene dos lados), por lo tanto:

$$Fdx = 2\gamma l dx \quad (1.2)$$

donde  $dA = l dx$  y es el cambio de área.

$$W = Fdx = 2\gamma dA \quad (1.3)$$

Despejando de (1.3)

$$\gamma = W/2dA \quad (1.4)$$

Así,  $\gamma$  puede definirse como el trabajo, necesario para aumentar en una unidad el área superficial. Sus unidades son  $\text{ergios/cm}^2$  o  $\text{dinas/cm}$ , esta es dimen-

sionalmente idéntica. Las correspondientes unidades en SI son  $J/m^2$  o  $N/m$ .

Los parámetros que afectan la tensión superficial son principalmente la composición, temperatura.

## 1.2.- VARIACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA. <sup>(1,3)</sup>

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos decrece con incrementos en la temperatura y tiende a desaparecer conforme nos acercamos a la temperatura crítica ( $T_c$ ). Dentro de las relaciones que representan la tensión superficial en función de la temperatura, Eötvös propuso la siguiente:

$$\gamma(Mv)^{2/3} = k(T_c - T) \quad (1.5)$$

donde  $v$  es el volumen específico  $M$  el peso molecular,  $T_c$  la temperatura crítica del líquido,  $T$  la temperatura y  $k$  la constante universal que tiene un valor aproximado de 2.2 para la mayoría de los líquidos.

Ramsay y Shields sugirieron una modificación, reemplazando  $T_c$  por  $(T_c - d)$

$$\gamma(Mv)^{2/3} = k(T_c - T - d) \quad (1.6)$$

donde  $(d)$  es una constante de adición que tiene un valor aproximado de 6.0.

Otra forma originada por Van der Waals y desarrollada posteriormente por Guggenheim es :

$$\gamma = \gamma^0(1-T/T_c)^n \quad (1.7)$$

Donde n es 11/9 para algunos líquidos orgánicos pero puede ser considerado unitario para metales.

### 1.3.- POTENCIALES TERMODINÁMICOS. <sup>(1.4.8)</sup>

#### 1.3.1.- Energía Interna.

Para un sistema cerrado, homogéneo y sin considerar los efectos de superficie, la expresión diferencial de la energía interna (U) de el sistema se expresa de la siguiente forma:

$$dU = dQ + dW \quad (1.8)$$

donde dQ es el calor absorbido por el sistema para un cambio diferencial, y dW es el trabajo efectuado por el sistema en equilibrio. Si el trabajo es asociada con los cambios de volumen, el termino trabajo se expresa como:

$$dW = -PdV \quad (1.9)$$

donde V es el volumen y P la presión del sistema, además:

$$dQ = TdS \quad (1.10)$$

donde  $S$  es la entropía y  $T$  la temperatura de el sistema, sustituyendo (1.9) y (1.10) en (1.8) la ecuación toma la siguiente forma:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.11)$$

Si ahora nos referimos a un sistema abierto sin la presencia de superficies tenemos:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.12)$$

Aquí,  $\mu$  es el potencial químico del correspondiente componente  $i$  en el sistema. En el caso de sistemas dispersos, es necesario adicionar un termino por el trabajo superficial invertido, para incrementar el área del sistema:

$$dW = -PdV + \gamma da \quad (1.13)$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial y  $a$  el área de la interfase. Suponiendo que la interfase esta en equilibrio con el bulto y  $\mu_i$  es el mismo en ambas regiones tenemos que:

$$dU = TdS - PdV + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

De la ecuación (1.11) la definición termodinámica de la tensión superficial o interfacial se puede expresar de la siguiente manera:

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{T, P, \mu_i} \quad (1.15)$$

Cuando la tensión superficial, esta en términos de la energía interna ecuación (1.14 y 1.15), por primera ley de la termodinámica, debe de cumplirse lo siguiente que  $dU \leq 0$ , si anteriormente se define la  $\gamma$  como  $\gamma = (1 - T/T_c)$  y  $\gamma > 0$  y además en el caso de sistemas dispersos, existe un incremento en la entropía del sistema debido a que estos sistemas tienden a desordenarse, por lo tanto el valor de  $dU$  será contrario a lo esperado, una de las condiciones para que esto se cumpla, obliga al sistema a reducir el área superficial, pero en una emulsión, esta reducción provocaría que las gotas se junten, dando como resultado la coalescencia del sistema

### 1.3. 2.- Energía Libre de Helmholtz.

La energía libre de Helmholtz para un sistema cerrado, homogéneo y sin considerar efectos de superficie se define como:

$$A = U - TS \quad (1.16)$$

La diferencial de la energía libre de Helmholtz es:

$$dA = dU + TdS - SdT \quad (1.17)$$

o bien

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.18)$$

La energía de Helmholtz es la función de la presión (P) y la entropía (S) respecto a las variables (T) y volumen (V). Combinando la ecuación (1.18) con (1,13) para el caso de sistemas dispersos, obtenemos:

$$dA = -SdT - PdV + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.19)$$

Si ahora la tensión superficial la expresamos en términos de la energía libre de Helmholtz tenemos:

$$\gamma = \left( \frac{\partial A}{\partial a} \right)_{T, V, \mu_i} \quad (1.20)$$

### 1.3.3.- Entalpía.

El calor que absorbe el sistema por unidad de área de una superficie cerrada se conoce como entalpía (H). La definición de entalpía es:

$$H = U + PV \quad (1.21)$$

La diferencial de la entalpía se expresa:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.22)$$

o bien:

$$dH = TdS + VdP \quad (1.23)$$

La entalpía es la función de la temperatura (T) y el volumen (V) del sistema respecto a la entropía (S) y la presión (P).

Combinando la ecuación (1.22) y (1.13) para sistemas dispersos, tenemos:

$$H = TdS + VdP + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.24)$$

Expresando la tensión superficial en términos de la entalpía tenemos:

$$\gamma = \left( \frac{\partial H}{\partial a} \right)_{T, V, \mu_i} \quad (1.25)$$

#### 1.3.4.- Energía Libre de Gibbs.

La energía libre de Gibbs para un sistema dado se expresa por:

$$G = H - TS \quad (1.26)$$

La diferencial de la energía libre de Gibbs:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1.27)$$

o bien:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.28)$$

La energía libre de Gibbs es la función de la entropía ( $S$ ) y el volumen ( $V$ ) respecto a las variables temperatura y presión. Si combinamos las ecuaciones (1.28) con (1.13), obtenemos:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.29)$$

o bien:

$$dG = dH - TdS + \gamma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.30)$$

Entonces podemos expresar la tensión superficial en función de la energía libre de Gibbs como:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial a} \right)_{T, P, \mu_i} \quad (1.31)$$

Ahora analizando la (ec. 1.30) término a término, para emulsiones, encontramos que no cumplen con la condición termodinámica para procesos espontáneos donde  $dG \leq 0$ . Considerando cada uno de los términos: Como no hay calor de mezclado  $dH = 0$ , por no haber transferencia de masa de la superficie al bulto de la solución y viceversa  $\sum_i \mu_i dn_i = 0$ , en el caso de  $TdS > 0$ , este término es positivo debido a que la entropía total del sistema aumenta, el término  $\gamma da > 0$ , por el incremento de área superficial que se produce cuando un líquido es dispersado en otro, aunado a  $\gamma > 0$ ; siendo en la mayoría de los casos  $\gamma da \gg TdS$ .

Una forma de resolver este problema es la de reducir la tensión superficial a un mínimo, hay casos la tensión superficial puede tomar el valor de cero, produciendo

una emulsificación espontánea, estos sistemas son conocidos con el nombre de microemulsiones

#### 1.4.- ECUACIÓN DE ADSORCIÓN DE GIBBS. <sup>(1,4,8,17)</sup>

Uno de los principales objetivos de la química de superficies es determinar la cantidad de material adsorbido en una interfase. La ecuación de adsorción de Gibbs es la expresión termodinámica que relaciona la concentración de superficie de una especie con la concentración del bulto. La actividad en la superficie se debe a la distribución irregular del soluto entre la superficie y el seno de la solución, esta ecuación es de interés en sistemas inhomogéneos, ya que permite conocer la cantidad de tensoactivo que se adsorbe entre el bulto del sistema y la superficie.

Si consideramos una fase que forma parte de un sistema heterogéneo, como un sistema abierto homogéneo, aplicando la (ecu. 1.14) para superficies:

$$dU^s = T^s dS^s - P^s dV^s + \gamma d\sigma^s + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (1.32)$$

Utilizando su forma integral, debido a que este potencial es únicamente función de propiedades extensivas:

$$U^s = T^s S^s - P^s V^s + \gamma \sigma^s + \sum_i \mu_i^s n_i^s \quad (1.33)$$

Y ahora diferenciando (1.29) para la región superficial,

$$dU^s = T^s dS^s + S^s dT^s - P^s dV^s - V^s dP^s + \gamma da^s + a^s d\gamma + \sum \mu_i^s dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i^s \quad (1.34)$$

Restando (1.30) de (1.28), obtenemos:

$$S^s dT^s - V^s dP^s + a^s d\gamma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (1.35)$$

Si la temperatura  $T$  es constante y tomando en cuenta la convención de Gibbs, que establece a la interfase como un plano geométrico de separación entre dos fases, por lo tanto el  $V = 0$ ;

$$\sum n_i^s d\mu_i^s + a^s d\gamma = 0 \quad (1.36)$$

Dividiendo por el área superficial  $a^s$ ,

$$\sum \frac{n_i^s}{a^s} d\mu_i^s + \frac{a^s}{a^s} d\gamma = 0 \quad (1.37)$$

la fracción  $\frac{n_i}{a^s}$  es el exceso de concentración superficial  $\Gamma_i$  del componente  $i$ . De aquí:

$$\sum \Gamma_i d\mu_i^s + d\gamma = 0 \quad (1.38)$$

La (ecu. 1.38) es la ecuación de adsorción de Gibbs.

Para un sistema con dos componentes

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1^s + \Gamma_2 d\mu_2^s = 0 \quad (1.39)$$

Ahora, en un sistema en equilibrio, el potencial químico de cualquiera de los componentes de la emulsión es el mismo en cualquiera de las fases y en la superficie; esto es  $\mu^s = \mu^b$

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.40)$$

donde  $\mu_1$  y  $\mu_2$  se refieren a los potenciales químicos en la superficie.

Para el caso en el cual el componente 1 es el agua y el componente 2 es un material adsorbido,  $\Gamma_1 = 0$  por convención de Gibbs los solutos en exceso se pueden considerar de esta forma y en este caso el agua es el disolvente, por lo tanto  $\Gamma_2$  se puede expresar como  $\Gamma_2^{(1)}$  y la (ec. 1.40) se transforma en:

$$d\gamma + \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 = 0 \quad (1.41)$$

$$\Gamma_2^{(1)} = - \left( \frac{d\gamma}{d\mu_2} \right)_T \quad (1.42)$$

El potencial químico en el bulto de una solución es:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (1.43a)$$

donde  $\mu_2^0$  es el potencial químico estándar del tensoactivo en la solución y  $a_2$  es la actividad que se define como  $a_2 = f_2 x_2$ , donde  $f_2$  es el coeficiente de actividad y  $x_2$  su fracción mol. Desarrollando la ecuación tenemos que :

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT(\ln f_2 + \ln x_2) \quad (1.43b)$$

derivando la ecuación (1.43b) se obtiene:

$$d\mu_2 = RTd\ln X_2 \quad (1.44)$$

y sustituyendo la ecuación (1.44) en (1.41)

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{1}{R T} \left( \frac{d \gamma}{d \ln X_2} \right)_{T} \quad (1.45)$$

de la (ec. 1.45) vemos que cuando la pendiente es negativa, el exceso de superficie  $\Gamma_2^{(1)}$  es positivo, entonces la concentración del soluto es mayor en la superficie que en el seno del líquido, de aquí que haya adsorción del material en la superficie y viceversa si se trata de una pendiente negativa.

## 1.5.- CURVATURA.

Un importante fenómeno en la física de las dispersiones, es el incremento de presión en un líquido que posee una superficie curva. A continuación se presentarán dos ecuaciones que explican estos fenómenos.

### 1.5.1.- Ecuación de Young-Laplace. <sup>(1,4,7,17)</sup>

El comportamiento de una emulsión respecto a la diferencia entre los tamaños de las partículas de aceite o agua que la constituyen, se puede explicar a través de la ecuación de Young-Laplace.

Supongamos que en un sistema de un componente se presentan gotas de líquido en equilibrio con su vapor, en ausencia de fuerzas externas como la gravitacional, las gotas asumen superficies de radio de curvatura  $r$ . Su energía libre de superficie total es  $4\pi r^2\gamma$  y, si el radio decrece en  $dr$  (figura 1.4); el cambio en la energía libre de superficie sería  $8\pi r^2\gamma dr$ , decreciendo la energía. La tendencia a hacer esto puede ser balanceada por una presión diferencial al otro lado de la película  $\Delta P$ . Así el trabajo seguido de esta presión diferencial  $\Delta P\pi r^2 dr$  es igual al decremento en la energía libre superficial.

$$\Delta P 4\pi r^2 dr = 8\pi r \gamma dr \quad (1.46)$$

Reareglando la ecuación, llegamos a la expresión de Young-Laplace referidas a superficies esféricas:

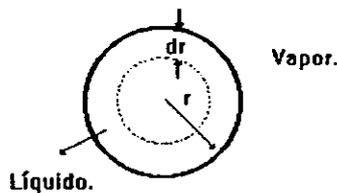


Figura (1.4)

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.47)$$

De acuerdo con esta ecuación a medida que  $r$  disminuye, la diferencia de presiones se incrementa. Por lo tanto en una emulsión, el radio de las partículas de la fase dispersa está directamente relacionado con su estabilidad.

El caso general, para cuando la superficie no es esférica; requiere para su descripción dos radios de curvatura  $R_1$  y  $R_2$ . Figura (1.5).

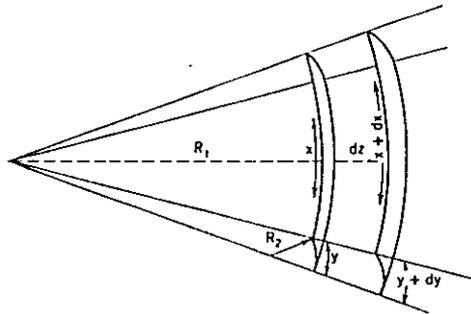


Figura (1.5)

Si la superficie es desplazada en  $dx$ , el cambio de área será:

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad (1.48)$$

El trabajo hecho para aumentar la superficie es:

$$W = \gamma(xdy + ydx) \quad (1.49)$$

También hay una diferencial de presión  $\Delta P$ , a través de la superficie, ésta actúan en el área  $xy$  a través de una distancia  $dz$ . El correspondiente trabajo es:

$$W = \Delta Pxydz \quad (1.50)$$

De la comparación de triángulos semejantes; se obtiene:

$$(x + dx) / (R_1 + dz) = x / R_1 \quad \text{ó} \quad dx = xdz / R_1 \quad (1.51)$$

$$(y + dy) / (R_2 + dz) = y / R_2 \quad \text{ó} \quad dy = ydz / R_2 \quad (1.52)$$

Si la superficie esta en equilibrio mecánico, los dos términos de trabajo dados anteriormente deben de ser iguales:

$$\Delta P = \gamma(xdy + ydx) / (xydz) \quad (1.53)$$

y sustituyendo las expresiones (1.51) y (1.52) en (1.53)

$$\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (1.54)$$

Ecuación de Young-Laplace para superficies no esféricas. Un caso particular se obtiene cuando  $R_1=R_2=R$ , reduciéndose a la ecuación (1.47) para superficies esféricas.

### 1.5.2.- Ecuación de Kelvin <sup>(1.6,7,8)</sup>

La ecuación de Kelvin relaciona la presión de vapor sobre una superficie y la curvatura de la superficie ( $1/r$ ).

La diferencia en energía libre de Gibbs para una superficie plana es:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma da + \sum \mu_i dn_i \quad (1.55)$$

esta expresión puede aplicarse a una superficie curva de tal forma que  $\gamma$  (tensión superficial) no varía por la curvatura, el potencial químico está definido por:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.56)$$

cuando  $dn_i$  moles de componente  $i$  se adicionan, el volumen  $dV$  se expresa como:

$$dV = \sum V_i dn_i \quad (1.57)$$

$V_i$  es el volumen molar parcial del componente  $i$  en el líquido, el volumen de la gota de radio  $r$  es  $4/3\pi r^3$  y  $dV$  es igual a  $4\pi r^2 dr$ .

El cambio en el área superficial  $dA$  de la gota es  $8\pi r dr$ .

$$dA = \frac{2dr}{r} = \sum \frac{2V_i}{r} dn_i \quad (1.58)$$

Combinando las ecuaciones (1.51) y (1.52)

$$dG = -SdT + VdP + \gamma \sum_i \frac{2V_i}{r} dn_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.59)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{2V_i \gamma}{r} + \mu_i \right) dn_i \quad (1.60)$$

El potencial químico  $\mu_i$  del componente  $i$  en la gota es:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.61)$$

$$\mu_i = \frac{2V_i \gamma}{r} + \mu_i^\circ \quad (1.62)$$

así,

$$\mu_i - \mu_i^\circ = \frac{2V_i \gamma}{r} \quad (1.63)$$

por otro lado,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i^\circ \quad (1.64)$$

$P_i^\circ$  es la presión de vapor sobre una superficie curva por lo tanto:

$$\ln \frac{P_i}{P_i^\circ} = \frac{2V_i \gamma}{rRT} \quad (1.65)$$

para un sistema de un componente:

$$\ln = \frac{P_i}{P^o} = \frac{2V_m\gamma}{rRT} \quad (1.66)$$

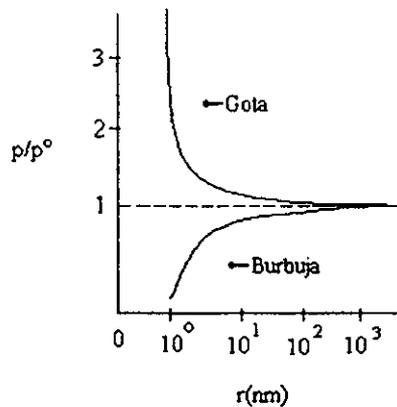
La anterior es conocida como ecuación de Kelvin.

$V_m$  es el volumen molar del líquido.

El radió de curvatura para una burbuja de vapor en un líquido es de signo opuesto.

$$\ln = \frac{P_i}{P^o} = - \frac{2V_m\gamma}{rRT} \quad (1.67)$$

Como se observa en la ecuación, una disminución, en el radio de curvatura, trae un incremento en la presión de vapor.



**Figura 1.6. Variación de la presión de vapor con respecto al radio.**

La figura 1.6, muestra el efecto de la curvatura, sobre la presión de vapor de agua, para gotas (menisco convexo) y burbujas (menisco cóncavo), por lo tanto podemos decir que la curvatura tiene un ligero efecto sobre la presión de vapor solamente cuando el radio es del orden de 10 nm, pero la ecuación no es válida para sistemas de dimensiones moleculares, tal fenómeno prevé una pronta explicación de la habilidad de los vapores a sobresaturarse.

## CAPITULO 2.

### 2.1. EMULSIONES. <sup>(1,2,3,17)</sup>

Una emulsión es un sistema heterogéneo, constituido por lo menos de dos líquidos parcialmente miscibles entre si , de los cuales uno de ellos se encuentra disperso en el otro en forma de glóbulos. Estos sistemas son termodinámicamente inestables, como resultado del exceso de energía libre asociada a la superficie de los glóbulos, (ec. 1.11. )

A la fase que se encuentra presente en forma de glóbulos se le conoce con el nombre de fase dispersa, interna o discontinua, a la fase que forma el cuerpo de la emulsión se le asigna el nombre de fase externa, continua o medio dispersante.

Las emulsiones son clasificadas dependiendo del líquido que forme la fase continua y cuál la fase dispersa. Cuando la fase dispersa es el aceite y una solución acuosa la fase continua , el sistema se le designa como una emulsión aceite en agua O/W, cuando la fase acuosa es la fase dispersa y el aceite o algún material oleoso es la fase continua , el sistema se le designa como una emulsión agua en aceite W/O. Fig. (2.1).

En emulsiones de petróleo uno de los líquidos es acuoso y el otro un hidrocarburo (referido éste al aceite). El sistema a formar en el presente trabajo es una emulsión W/O, (emulsión agua en combustóleo).

Una emulsión existe como el resultado de la competencia de dos procesos, la dispersión de uno de los líquidos en el otro en forma de glóbulos y la combinación de estos para formar el bulto del líquido inicial.

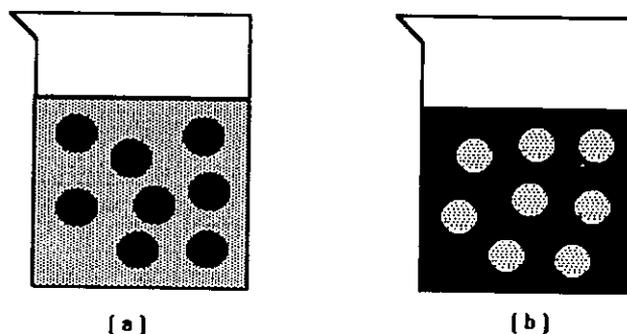


Fig. 2.1. (a) Emulsión aceite en agua O/W. (b) Emulsión agua en aceite W/O.

En el primer proceso, se incrementa la energía libre del sistema por un aumento en el área superficial de la fase dispersa y en el segundo, la energía libre se reduce, debido al aumento área superficial de la fase dispersa, que se opone a otras fuerzas que tienen que reducirla al mínimo hasta lograr la separación total de las dos fases, obteniéndose así sólo una emulsión temporal.

Para lograr la estabilidad de una emulsión es conveniente agregar terceros componentes de tipo tensoactivo, polisacárido, partículas o materiales sólidos finamente divididos, pero los más comunes son los llamados agentes emulsificantes.

Los agentes emulsificantes son tensoactivos que favorecen la estabilidad de una emulsión. Son moléculas constituidas por una parte soluble en agua (hidrófila) y

un parte soluble en materiales oleosos (lipófila). Estos compuestos tienden a reducir la tensión superficial e interfacial de los sistemas. Se clasifican de acuerdo al tamaño de las cadenas hidrofílicas y lipofílicas.

## 2.2. FORMACIÓN DE UNA EMULSIÓN. CONCEPTO TERMODINÁMICO.<sup>(17)</sup>

El proceso de emulsificación, es gobernado por efectos de superficie. La energía libre de formación de glóbulos en el bulto de un líquido ( $\Delta G_{\text{form.}}$ ), es dada por:

$$\Delta G_{\text{form}} = \Delta a \gamma_{12} - T \Delta S_{\text{conf.}} \quad (2.1)$$

donde  $\Delta a$  es el incremento en área interfacial,  $\gamma_{12}$  es la tensión interfacial entre los dos líquidos y  $T \Delta S_{\text{conf.}}$ , es la entropía configuracional de los glóbulos formados en el bulto de la solución. Fig. (2.2).

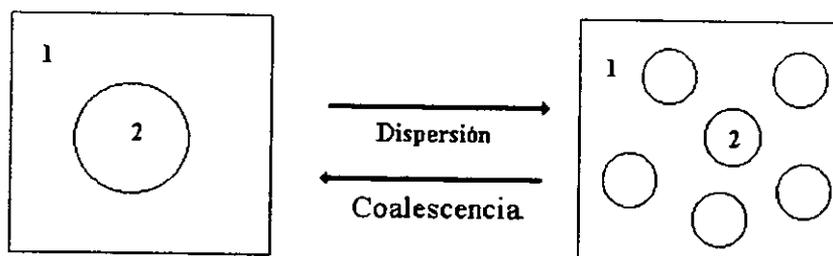


Fig. 2.2. Representación esquemática de la formación y ruptura de una emulsión.

Generalmente  $\Delta a\gamma_{12} \gg T\Delta S$  y por lo tanto la emulsificación es un proceso no espontáneo, la energía requerida para la emulsificación es de orden de magnitud más grande que la energía de superficie ( $\Delta a\gamma_{12}$ ) por la creación de una nueva superficie. Este requerimiento de energía, resulta de el efecto adicional de la creación de interfaces curvas con diferentes radios. La energía adicional puede ser expresada en la ecuación de Young- Laplace:

$$\Delta P = \gamma_{12} \left[ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (2.2)$$

Con la presencia de agentes emulsificantes, se disminuye la energía requerida para la emulsificación.

### 2.3. MECANISMOS DE SEGREGACIÓN DE EMULSIONES. <sup>(1,3,10,17)</sup>

Entre los mecanismos de segregación que antecede a la separación de las emulsiones se encuentran, la coalescencia, la floculación, el cremado, la inversión de fases, fig (2.3).

**Coalescencia:** Es la reducción de área de glóbulos en un sólo glóbulo. Este proceso resulta de la existencia de fuerzas que se generan entre las moléculas de dos interfaces en contacto, donde no existe una gran barrera energética que pueda prevenir la fisión de los glóbulos. En la coalescencia los glóbulos pierden su identidad para llegar a formar parte de una nueva especie, dando como resultado la separación de la fase total.

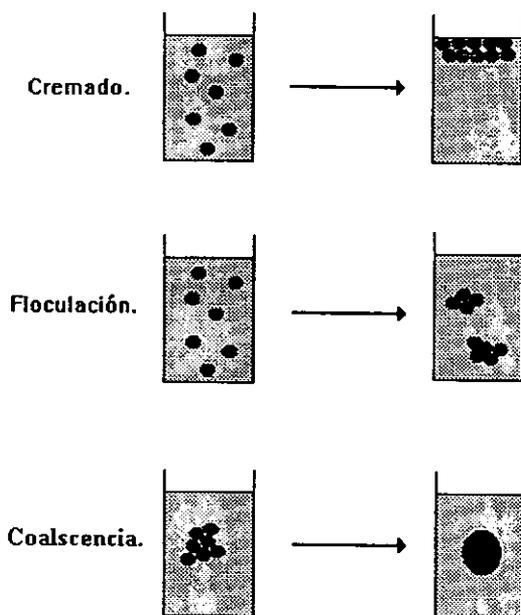


Fig. 2.3. Mecanismos de segregación de emulsiones.

La coalescencia es un proceso irreversible y puede ser influenciado por la diferencia de densidades del fluido, la viscosidad y la distribución del tamaño de el glóbulo.

**Floculación:** Proceso en el cual dos o más glóbulos se reúnen para formar agregados que sedimentan, no existe cambios en el área de la superficie total. En la floculación los glóbulos retienen su identidad, pero pierden su dependencia cinética, ya que los agregados se mueven en un unidad simple. Este proceso resulta de la existencia de fuerzas atractivas entre las gotas, donde estas son relativamente débiles hasta lograr el equilibrio. La floculación es un proceso reversible y puede ser contrarrestado con la agitación mecánica.

**Cremado:** Es un fenómeno similar a la floculación pero aquí los glóbulos se reúnen y se transportan por una menor densidad a la superficie de la emulsión. Este proceso sucede cuando existe un gradiente de concentración dentro del glóbulo. Este proceso resulta de campos de fuerzas externas, usualmente gravitacional, centrífuga o electrostática, que actúa sobre el sistema.

En el cremado y en la floculación no podemos hablar de un rompimiento de la emulsión, pero podemos decir que existen dos fases en la emulsión que tienen diferentes concentraciones de glóbulos.

**Inversión de fases:** Se refiere al proceso en el cual una emulsión cambia de forma, de ser una emulsión aceite en agua pasa a una emulsión agua en aceite o viceversa. El mecanismo exacto de inversión es un proceso en el cual intervienen los procesos anteriores. La inversión puede suceder por cambios en la temperatura, por concentración de uno de los componentes o por adición de un nuevo componente al sistema.

#### **2.4. NATURALEZA QUÍMICA DE LOS AGENTES EMULSIFICANTES. <sup>(17)</sup>**

Los agentes emulsificantes son materiales que favorecen la estabilidad de una emulsión, la mayoría de ellos son absorbidos en la interfase líquido/líquido, formando una película que juega un papel muy importante en la estabilidad de una emulsión. Las características interfaciales deseables de un emulsificante son:

1.- Que abata la tensión interfacial entre los líquidos, en otras palabras disminuye los requerimientos de energía superficial, lo que reduce el trabajo necesario para dispersar una de las fases en forma de pequeñas gotas en la otra.

2.- Ser capaces de formar una barrera estearica, física y/o eléctrica, al rededor de las gotas, que prevendrá o retardará el proceso de las gotas para minimizar su área y por tanto formar dos fase nuevamente.

3.- Que sea adsorbido rápidamente en la interface líquido/líquido, rodeando la nueva superficie creada durante la emulsificación, con respecto a la velocidad de coalescencia en la formación de la emulsión resultante.

Los emulsificantes se pueden clasificar en materiales iónicos, sólidos coloidales, polímeros y tensoactivos, siendo estos últimos los más usados.

#### 2.4.1 Tensoactivos.<sup>(3)</sup>

Son moléculas constituidas por una parte soluble en agua (hidrófilica) y una parte soluble en materiales oleosos (lipófilo). Estos compuestos tienden a reducir la tensión superficial e interfacial.

Los tensoactivos se clasifican químicamente de acuerdo con sus grupos hidrófilos en aniónicos, cationicos, no iónicos o anfóteros fig 2.4.

Aniónicos:

a) Ácidos carboxílicos:

1.- El carboxilo unido directamente a grupos hidrofóbicos ó a través de un enlace intermedio.

<b>ANIONICOS</b>		Sulfonatos $R - OSO_3^-$ Sulfonatos $R - SO_3^-$ Fosfatos $R - OPO_3^-$ Fosfatos $R - PO_3^-$	R es un ion positivo como $Na^+$
<b>CATIONICOS</b>		<b>AMINAS</b>	$\begin{array}{c} R^+ \\ R \quad N \quad R \\ R \end{array} Cl^-$ R es un grupo soluble en aceite.
<b>NO-IONICOS</b>		<b>POLIOXIETILENO</b>	$R - O - (CH_2 - CH_2 - O) H$ R es soluble en aceite.
<b>ANFOTEROS</b>		Amino y carboxil. - Cuaternaria y no cuaternaria.	

Figura 2.4. Clasificación de tensoactivos.

b) Esteres de sulfúrico. (Sulfatos).

1.- El sulfato unido directamente a grupos hidrófobicos o a través de un enlace intermedio.

c) Ácidos sulfónicos alquilaromáticos:

1.- El grupo hidrofóbico unido directamente al núcleo aromático sulfonado a través de un enlace intermedio.

d) Ácidos sulfónicos alcanos:

1.- El grupo sulfónico unido directamente a grupos hidrofóbicos o a través de enlaces intermedios.

e) Grupos mixtos aniónicos hidrofílicos:

- 1.- Fosfatos y ácidos fosfóricos.
- 2.- Persulfatos y ácidos fosfóricos, etc.
- 3.- Sulfonaminas.
- 4.- Ácidos sulfónicos etc.

Catiónicos:

a) Sales de aminas (Primarias, secundarias y terciarias.)

1.- Grupos amino unidos directamente al grupo hidrofóbico o a través de un grupo intermedio.

b) Compuestos de amonio cuaternarios.

---

1.- El nitrógeno unido directamente al grupo hidrófobo o a través de un intermediario.

c) Otras bases nitrogenadas.

1.- Bases cuaternarias o no cuaternarias.

d) Bases no nitrogenadas.

1.- Compuestos de fosfonio.

2.- Compuestos de sulfonio.

No-iónicos:

a) Enlaces de éter o grupos solubilizantes.

b) Enlaces ester-ester.

c) Enlaces amida-amida.

d) Enlaces múltiples.

Anfóteros:

a) Amino y carboxí.

1.- Cuaternario y no cuaternario.

b) Amino y éster sulfúrico.

1.- Cuaternario y no cuaternario.

c) Amino y ácido alcano sulfónico.

d) Amino y ácido aromático sulfónico.

---

e) Combinación de varios grupos básicos y ácidos.

## 2.5. BALANCE HIDRÓFILO- LIPÓFILO HLB. <sup>(1,3,21,32)</sup>

El sistema HLB se ha desarrollado con el fin de proporcionar un método sistemático de la selección más apropiada de un emulsificante para la elaboración de una emulsión.

Debido a que los emulsificantes están formados por la combinación de dos grupo en su molécula. El sistema HLB asigna a cada emulsificante un valor conocido como HLB. El HLB de un tensoactivo es una expresión de su balance Hidrófilo - lipófilo, el balance entre el tamaño y fuerza de los grupos con afinidad al agua o moléculas polares y la moléculas con afinidad al aceite o moléculas no-polares.

El HLB de un emulsificante está relacionado con su estabilidad y es representado por una escala para su adecuada aplicación que varía de 0 a 20 para tensoactivos no iónicos. De acuerdo con esto, si un sistema presenta carácter lipófilo presentara un HLB bajo, si presenta un carácter hidrófilo, tendrá un HLB alto.

El método original diseñado por Griffin para determinar el HLB, requiere de un largo y arduo trabajo experimental. Griffin <sup>(21)</sup> desarrolló ecuaciones que permiten el cálculo de este parámetro para algunos agentes no iónicos, en particular derivados del polioxietileno de alcoholes grasos y ésteres polihídricos de alcoholes de ácidos grasos, incluyendo aquellos de poliglicoles. Para muchos ésteres

polihídricos de alcoholes ácidos grasos se puede calcular valores aproximados con la ayuda de la relación:

$$HLB = 20 \left( 1 - \frac{S}{A} \right) \quad (2.3)$$

siendo esta la ecuación original, donde S es el índice de saponificación del éster; (cantidad requerida de hidróxido de potasio en miligramos para saponificar 1000 mg de grasa o mezcla de ácidos grasos), y A es el número de ácido (cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar el ácido libre contenido en un gramo de grasa o ácidos grasos)

Definiendo S y A:

$$S = \frac{56.11 * 100}{PM(A)} \quad (2.4)$$

donde :

56.11 = peso molecular del hidróxido de potasio.

PM(A) = peso molecular del ácido graso.

$$A = \frac{56.11 * 100}{PM(E)} \quad (2.5)$$

donde:

PM(E) = Peso molecular del éster saponificado.

Sustituyendo las (ec. 2.4 y 2.5) en (2.3), tenemos:

$$\text{HLB} = 20 \left[ \frac{\text{PM}(\text{E})}{\text{PM}(\text{E})} - \frac{\text{PM}(\text{A})}{\text{PM}(\text{E})} \right] \quad (2.6)$$

quedando el HLB expresado en términos de los pesos moleculares del ácido graso y del éster del ácido, reareglando (ec. 2.6):

$$\text{HLB} = 20 \left[ \frac{\text{PM}(\text{E}) - \text{PM}(\text{A})}{\text{PM}(\text{E})} \right] \quad (2.7)$$

obteniendo, finalmente la ecuación:

$$\text{HLB} = 20 \left[ \frac{\text{PM de la parte hidrofílica}}{\text{PM de la molécula}} \right] \quad (2.8)$$

Davies <sup>(3)</sup> por su parte ha estudiado el número HLB por contribución de grupos, como derivado de una suma de factores estructurales. Cada uno de los cuales realiza una contribución (negativa o positiva) al número de HLB.

$$\text{HLB} = 7 + \sum (\text{número de grupos Hidrofílicos}) - \sum (\text{números de grupos lipofílicos}).$$

Al HLB se le ha definido como un valor semiempírico, pero se le ha intentado dar un sentido teórico, relacionado con otras propiedades superficiales del emulsificante, la estructura de la molécula tensoactiva, etc. La tabla 2.1. muestra el intervalo de HLB para ciertas aplicaciones.

Intervalo HLB según Griffin.	Intervalo de HLB según Moore y Bell.	Aplicación.
3-6	7.7	emulsificantes (w/o)
7-9	13.4	agentes humectantes
9-18	11.1-15.9	emulsificantes (o/w)
13-15		detergentes
15-18	16.5	solubilizantes

Tabla 2.1. Intervalos de HLB y sus aplicaciones.

## 2.6. EL HLB REQUERIDO (HLBR).<sup>(21,32)</sup>

El HLBR es un valor empírico, que se obtiene experimentalmente bajo prueba y error, probando con diferentes familias químicas y diferentes porciones de tensoactivos. El HLBR, adiciona una mezcla de tensoactivos, al material que se desea emulsificar para producir una emulsión W/O o O/W. Esto debido a la aditividad del HLB del emulsificante, implícito en el sistema Griffin. La ecuación que expresa esta relación entre el HLB de los emulsificantes en la mezcla y el HLBR, viene dada por:

---

$$\sum \text{HLB}_i X_i = \text{HLB}_{\text{req.}} \quad (2.10)$$

donde  $\text{HLB}_i$ , corresponde a cada uno de los valores de HLB de los tensoactivos utilizados en la mezcla, y  $X_i$  son sus correspondientes fracciones en peso. Si se conoce el HLBR, la porción de cada tensoactivo se formula, sabiendo que la suma de la fracciones es igual a uno y que el valor de HLBR, se encuentra entre los valores de HLB de los tensoactivos usados.

Por ejemplo, si queremos emulsificar algunos ingredientes comunes y obtener emulsiones O/W, podemos encontrar en la literatura valores de HLBR para cada uno de ellos como, aceite mineral parafinico con un HLBR de 10, Kerosina con valor de 14, Petrolato de 7-8, etc. Y con estos valores y la ecuación (2.10), encontrar un valor promedio de un tensoactivo o mezcla de ellos, para producir una emulsión O/W.

Cabe señalar que el valor de HLBR, puede variar ligeramente, de acuerdo con la fuente de obtención del material en cuestión, la concentración deseada y el método de preparación. Por ultimo, el HLBR es una valiosa herramienta que permite, ahorrar tiempo en la elección de un emulsificante, como el de obtener nuestro propio emulsificante para nuestros requerimiento.

## 2.7. REOLOGÍA DE LA EMULSIONES.<sup>(3,17)</sup>

### Viscosidad.

Una viscosidad alta puede ser la razón por lo que una emulsión presente resistencia a fluir, propiedad deseada o indeseada para la cual un emulsión ha sido formulada. La viscosidad se define como una fuerza de corte  $\tau$  ejercida sobre una área cuando existe un gradiente de velocidad por unidad de área:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta D \quad (2.11)$$

para flujos en la dirección x. Si el esfuerzo cortante es  $\sigma$ , se puede observar que D es la razón de cambio del esfuerzo por tanto la ecuación se puede escribir como:

$$\tau = \eta \frac{d\sigma}{dt} \quad (2.12)$$

Esta ecuación aplica a comportamientos Newtonianos en flujos laminares, debido a que en la mayoría de los líquidos,  $\tau$  es proporcional a  $\frac{d\sigma}{dt}$  (ó D). En otras palabras, la constante  $\eta$  es independiente del gradiente de velocidad (líquido Newtoniano).

Algunas dispersiones coloidales, incluyendo las emulsiones, no obedecen la ecuación Newtoniana, ya que el coeficiente de viscosidad no es constante, sino función del gradiente de velocidad.

Los fluidos pueden exhibir comportamientos: Newtonianos, plásticos, pseudoplásticos y dilatantes. La fig 2.5. muestra estos comportamientos.

En el flujo Newtoniano la resistencia que presentará a fluir un material es proporcional a la velocidad con la que las capas de un líquido se separan unas de otras. En fluidos plásticos o ( plásticos de Bingham) la sustancia tiene una estructura inherente que resiste completamente la fuerza de corte hasta una magnitud  $\tau_y$  llamada fuerza limite o valor limite. En el comportamiento pseudoplástico la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad y en fluidos dilatantes la viscosidad aumenta al aumentar el gradiente de velocidad.

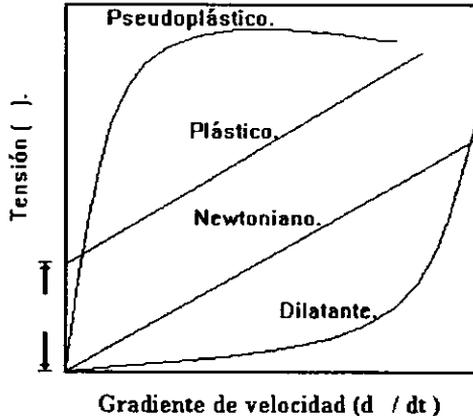


Fig. 2.5. Cuatro tipos de flujos, que pueden tomar los materiales.

Sherman<sup>(18)</sup> ha relacionado seis factores que pueden afectar la viscosidad de una emulsión:

Viscosidad de la fase externa ( $\eta_o$ ), concentración volumétrica de la fase dispersa ( $\phi$ ), Viscosidad de la fase interna ( $\eta_i$ ), Naturaleza del agente emulsificante.

Es deseable describir la viscosidad de una emulsión en términos de la fase continua ( $\eta_o$ ). Una de las relaciones clásicas que relaciona esta viscosidad con la fracción de volumen de la fase dispersa es la ecuación de Einstein:

$$\eta = \eta_o ( 1 + 2.5 \phi ) \quad (2.13)$$

La ecuación deducida por métodos hidrodinámicos no es válida para valores de  $\phi$  mayores de 0.02. teniendo una utilidad limitada a emulsiones diluidas no interactivas. Con la afinidad de extender esta ecuación a concentraciones mayores se le introduce una serie de potencias en la concentración de volumen.

$$\eta = \eta_o ( 1 + \alpha_0 \phi + \alpha_1 \phi^2 + \alpha_2 \phi^3 + \dots ) \quad (2.14)$$

donde  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  con constantes, que se ajustan a los datos experimentales.

Las emulsiones pueden mostrar una variedad de comportamientos viscosos. Algunas veces estas propiedades son debido al emulsificante o a otros agentes presentes en la emulsión. Sin embargo, si la fase interna presenta un fracción en volumen alta, la viscosidad de la emulsión se incrementa.

La fig. 2.6. muestra como la viscosidad tiende a aumentar con la fracción de volumen de la fase dispersa  $\phi$  hasta alcanzar un valor limite o valor máximo de empaquetamiento; después de esto la emulsión se invierte. Este comportamiento se cumple para emulsiones O/W como W/O.

En emulsiones con valor fijo de  $\phi$  y sometidas a coalescencia mecánica, siguen una relación inversa entre la viscosidad y el número de partículas del tipo:

$$\eta = Dm + B \quad (2.15)$$

donde A y B son constantes y Dm es el diámetro promedio de las gotas en la emulsión.

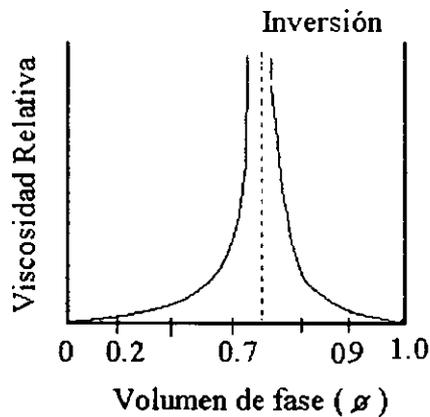


Fig. 2.6. Punto de inversión de fases.

## 2. 8.- TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA. <sup>(3)</sup>

Las gotas en un emulsión suelen tener diámetros mayores a  $0.1 \mu$ . En realidad las emulsiones no tienen un tamaño de gota homogéneo, esta diferencia en tamaños implica que en una emulsión sencilla los diámetros de las gotas pueden estar lejos de la uniformidad provocándose así la inestabilidad de la emulsión ( por la diferencia de energía entre las gotas o por diferencia de presiones ). La distribución del tamaño de las gotas con un máximo de gotas de pequeño diámetro , en apariencia representa una situación de máxima estabilidad; por lo tanto cuando se tiene cambios en la curva de distribución del tamaño de partícula con el tiempo (fig. 2.7), implica una distribución de partículas heterogénea y como consecuencia, la inestabilidad de la emulsión.

TAMAÑO DE LA PARTÍCULA.	APARIENCIA.
Macroglobulos.	Se distinguen dos fases.
Mayor a $1\mu$	Emulsión blanco lechosa.
$1 - 0.1 \mu$	Emulsión blanco azulada.
$0.1 - 0.05 \mu$	Gris semitransparente.
Menor a $0.05 \mu$	Transparente.

Tabla 2.2. Apariencia de una emulsión debido al tamaño de partícula.

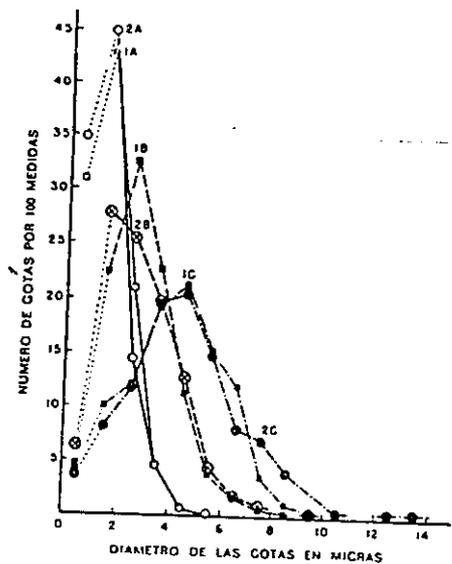


Fig. 2.7. Cambio en la curva de distribución de tamaño de gota respecto al tiempo

## **CAPITULO 3.**

### **3.1. COMBUSTÓLEO.**

El proceso de refinación del petróleo crudo, está principalmente integrado por una planta combinada de destilación atmosférica y al vacío, una reductora de viscosidad, una hidrodesulfuradora para naftas, dos hidrodesulfuradores para destilados intermedios, una reformadora para gasolina, una desintegradora catalítica, una estabilizadora y fraccionadora, tratamiento cáustico, tratamiento con aminas y un recuperador de azufre.

El proceso permite la producción de gas combustible, propano, butano, isobutano, gasolinas, isopentano, mezclas de pentano, kerosinas, diesel, turbosinas, combustóleos y azufre.

### **3.2. OBTENCIÓN DEL COMBUSTÓLEO. <sup>(14,19)</sup>**

El combustóleo se obtiene como subproducto de la refinación de petróleo. Los combustóleos son clasificados de diferentes maneras, pero generalmente ellos pueden ser divididos en dos tipos. Combustóleos destilados y combustóleos residuales. Los combustóleos destilados son vaporizados y condensados durante un proceso de destilación, ellos tiene un punto definido de ebullición, no contienen aceites con altos puntos de ebullición y no contienen asfáltenos. Un combustóleo que proviene de la destilación del crudo o desintegración térmica es un combustóleo residual. Los términos combustóleo destilado y combustóleo residual pierden su significado, ya que los combustóleos son ahora hechos para usos específicos y pueden ser destilados, residuales o mezclas de los dos.

El combustóleo producido en nuestro país esta constituido principalmente por carbón ((84 a 87%), hidrogeno (10 a 14 %), oxígeno y nitrógeno (2.6%), azufre (2.5 a 4%) y pequeñas cantidades de metales como vanadio, níquel sodio (partes por millón). En la tabla 3.1 se presentan algunas características del combustóleo pesado, producido en nuestro país.

**Tabla 3.1. CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTÓLEO PESADO.(ANÁLISIS TÍPICO).**

P.c. a 20 / 4 °C	0.975 / 0.990
Temperatura de inflamación, °C	66 / 90
Temperatura de escurrimiento °C	-6 / +8
Viscosidad a 50 °C, SSF.	300 / 550
Agua y sedimentos, % vol.	0.05 / 0.3
Carbón Ramsbottom, % peso	N.D.
Azufre, % peso	2.6 / 3.6
Insolubles en pentano, % peso	8 / 16
Níquel, ppm.	20 / 45
Vanadio, ppm.	120 / 200
Sodio, ppm.	30 / 60
Valor calorífico bruto, BTU / lb.	18,200 / 18,800

Estas características pueden variar de pendiendo del origen estratégico, geográfico y geológico de extracción del crudo, ya que el tiempo, el gradiente de temperatura, la difusión térmica y la migración a través de capas geológicas han hecho mantener o cambiar las características originarias del petróleo.

- 
- Los petróleos parafínicos en América.
  - Los petróleos nafténicos de Rusia.
  - Los petróleos mixtos en Medio Oriente.
  - Los petróleos asfálticos y aromáticos en Oriente.

Entre los principales compuestos que contiene esta mezcla polidispersa y de amplia composición como el combustóleo, se encuentran los siguientes: Compuestos nitrogenados ya que el nitrógeno presente se encuentra en forma de compuesto básicos como piridinas, carbazol, indol, pirol, quinoleína, y el resto en compuestos asfálticos, que pueden estar acoplados a los compuestos nitrogenados, sulfurados y oxigenados. Compuestos sulfurados. el azufre, en los hidrocarburos naturales se encuentra en forma de tioles (mercaptanos), disulfuros, tiofenos y azufre elemental. Materiales solubles en aceites minerales. Impurezas sólidas, coque, jabones metálicos, etc. Y concentraciones de aditivos que le son adicionados durante es proceso.

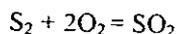
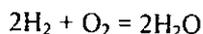
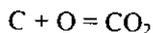
La densidad es uno de los índice de calidad en los combustóleos, cuando más densos es el combustóleo es de menos calidad. Administrativamente, tiene importancia, porque el combustóleo se vende por unidad en peso. De manera general, el poder calorífico del combustóleo disminuye con el aumento de su densidad.

En México los principales sectores e industrias consumidores de combustóleo son: el sector energético que consume un total de 64%, el sector industrial con 28.8%, el sector comercial y de servicios con 5.7%. Dentro del sector industrial destacan, principalmente los ramos industriales del azúcar, cemento, textil y papel, dentro del sector energético, el sector eléctrico requiere del 78.9% de este, seguido por PEMEX con 21.1%.

### 3.3. IGNICIÓN DEL COMBUSTÓLEO COMO FENÓMENO QUÍMICO.<sup>(33)</sup>

Se define la combustión como aquella reacción química en la que se combina, con desprendimiento de calor, el oxígeno con una sustancia combustible. Aquí el oxígeno proporciona el aire atmosférico y la materia combustible es el combustóleo.

El comburente aire contiene, además, nitrógeno en un 77% en peso, el cual reacciona y sale al exterior junto con los productos de la combustión, en formas de humo. La combinación exotérmica del combustóleo con el aire da lugar las siguientes reacciones:



La ignición de combustóleo, se considera como un fenómeno de superficie, ya que la reacción en fase gaseosa, ha de llevar como operación previa la pulverización del combustible, siendo el tiempo de combustión (el necesario de residencia del combustible en el hogar) función de la finura con que aquella se haga.

### 3.4. Quemadores para la combustión.<sup>(19)</sup>

Para la ignición de combustibles líquidos, estos se vaporiza o atomiza en el aire. El combustóleo destilado se puede quemar con una llama azul, si se vaporiza completamente y si se dispersa en forma homogénea, en el aire, antes del encendido.

---

Entre los tipos de quemadores tenemos los quemadores de vaporización, donde el calor de la flama convierte continuamente el combustóleo líquido en vapor en el aire de combustión, de modo que se sostiene la flama. Los quemadores atomizadores de aceite que rocían combustible desde la tobera, a una presión de 100 a 300 lb/plg<sup>2</sup> o lo atomizan en aire o vapor a presiones de 0.5 a 200 lb/pulg<sup>2</sup>. En la fig. 3.1. se muestran varios tipos.

### 3.5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL USO DEL COMBUSTÓLEO.<sup>(14,19)</sup>

Las ventajas y desventajas del uso del combustóleo, se derivan de sus características, composición y precio con elección a otros productos. Podemos decir que es más fácil de manejar y transportar que el carbón y más difícil que el gas y otros hidrocarburos menos viscosos. Lo mismo ocurre con el control de la combustión y su contenido de componentes químicos desfavorables, motivos que dan lugar a los niveles indeseables de contaminación atmosférica.

En nuestros días los principales problemas a resolver debidos a la producción y uso del combustóleo, se refieren al desarrollo de nuevas tecnologías económicamente viables para obtener mayor calidad en combustóleo. estudios tendientes a mejorar la eficiencia de la combustión y evitar los daños producidos en los calentadores, por la presencia de vanadio y sodio, estudios dirigidos a mejorar los sistemas de quemado y lograr una mayor recuperación de calor, esos estudios deberán aportar resultados en relación con la protección del ambiente y alcanzar una mayor eficiencia energética. Por eso dentro de esas soluciones se encuentre el uso de combustóleo emulsificado con agua para tener una combustión más limpia y más completa.

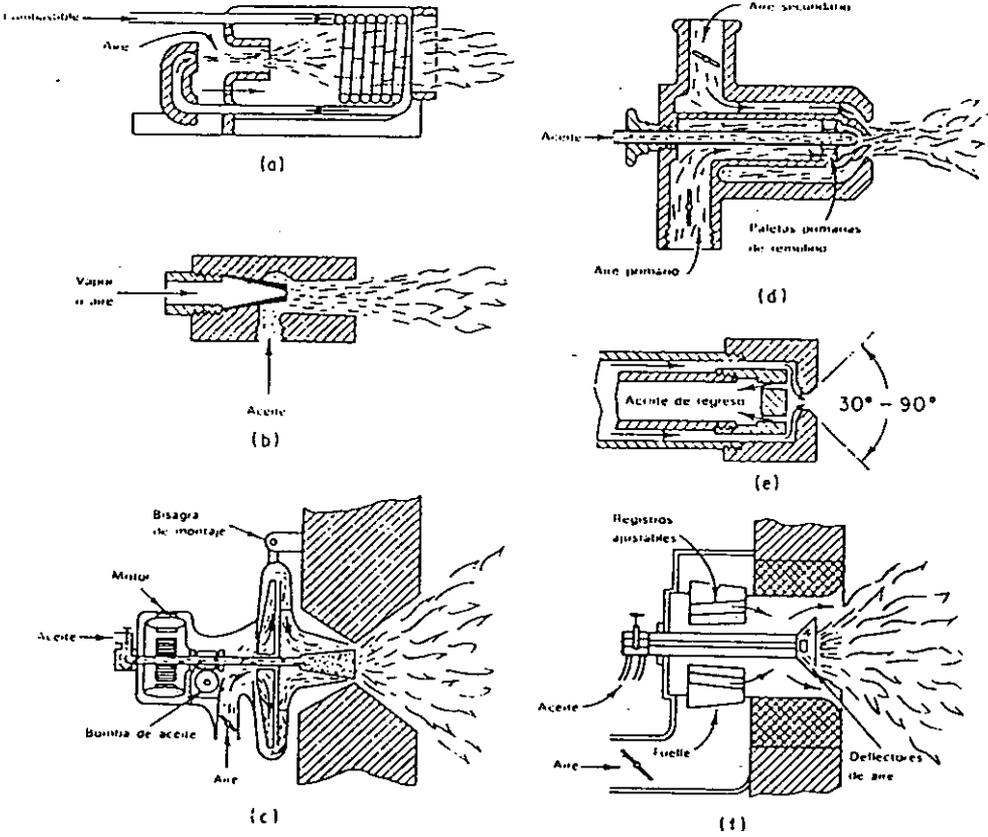


Figura. 3.1. Tipos de quemadores.

## CAPITULO 4.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El objetivo del presente trabajo es la obtención de emulsiones estables agua en combustóleo, con diferentes proporciones en volumen entre la fase continua y la fase dispersa, donde destacan las emulsiones con un contenido de 10% en volumen de agua como fase dispersa, relación que se encuentra dentro del intervalo señalado en la literatura que requieren las emulsiones usadas en los sistemas de combustión.

Las emulsiones de combustible son elaboradas por diferentes métodos , entre ellos se encuentran, el proceso Hidroline <sup>(16)</sup> y el método de Kokathur <sup>(18)</sup> , que describen la formación de microemulsiones de agua en gasolina, la formulación de emulsiones de combustible, utilizando mezclas de tensoactivos de ácidos, realizadas por Brownawel y Robbins<sup>(18)</sup> entre otros. Las emulsiones de agua y combustóleo. se formularon por dos métodos de emulsificación, la forma directa y la técnica de inversión de fases. elaborándose las primeras emulsiones a prueba y error, por no contar con la información necesaria para su fabricación, como el valor de HLB (Balance Hidrofilico - lipofílico requerido) para emulsificar el sistema, las relaciones de agua y combustóleo que permiten la estabilidad de las emulsiones ya que lo anterior será parte de los resultados que se obtendrán en el presente trabajo.

La estabilidad de las emulsiones se evaluó mediante los siguientes parámetros: estabilidad de las fases en función del tiempo, estabilidad por efectos de temperatura, estabilidad por variación en el tamaño y distribución de partícula.

En el caso de emulsiones de agua en combustóleo existen otros factores que intervienen en la estabilidad o inestabilidad de las emulsiones, debido a los diferentes constituyentes del combustóleo que dependen de las zonas geográficas de extracción de el petróleo , ya que el combustóleo se obtiene como subproducto de la refinación del petróleo, y éste contiene agentes estabilizadores por naturaleza, y algunos otros agentes químicos, que le son adicionados en tratamiento previos, para comunicarle ciertas propiedades de las que carecen, y estos agentes pueden promover la estabilidad o inestabilidad de las emulsiones. También los tensoactivos naturales presentes en el combustóleo pueden por ellos mismos estabilizar la emulsión, existen otro tipo de materiales en el combustóleo, que tienden a juntarse en la interfase líquido - líquido e impiden que las partículas del líquido se adelgacen y se rompan, actuando como una barrera estructural, entre ellos se encuentran sólidos finamente divididos como sales. partículas de arcilla etc., al igual que asfaltenos que pueden actuar como agentes estabilizadores.

La presencia de electrolitos en las emulsiones puede afectar su estabilidad de acuerdo con la regla de Shulze - Hardy, la valencia del ion tiene un notable efecto sobre la estabilidad de las emulsiones; la capacidad para provocar una inversión de fase e inestabilidad, desciende en el orden  $Al^{+++} > Cr^{++} > Pb^{++} > Sr^{++}$ , ( calcio, hierro bivalente tiene la misma efectividad que el estroncio). Una de la fuentes de electrolitos en estas emulsiones se encuentra en el agua utilizada para su formulación, pero mediante un estudio previo<sup>(20)</sup> del agua (agua de CU) se encontró que tiene un contenido de Ca de  $\pm 50.00$  ppm de  $CaCO_3$  ( con esta cantidad de  $CaCO_3$  se considera como agua blanda) no siendo una fuente importante de electrolitos, la segunda causa de presencia de electrolitos que pudiera afectar la estabilidad de la emulsión se encuentra en el contenido de sales presentes en el combustóleo que será diferente.

El combustóleo que se utiliza para este trabajo es procedente de Altamira, Tamaulipas y Petacalco, Guerrero con la siguiente composición :

**Tabla 4.1. Combustóleo de Petacalco, Guerrero <sup>(18)</sup>.**

Determinación	Resultado	Norma	Precisión
Ceniza % en peso	0.59	ASTM D482-91	0.5 %
Vis. S.S.F. @ 50 ° C	61.70	ASTM D88-94	1%
Asfáltenos en nC <sub>5</sub> % en peso	17.68	ASTM D3279-90	2%
Tensión sup. dinas / cm	32.4	ASTM D1331-89	± 0.10
P. específico @ 20 / 4 ° C	0.9992	ASTM D70-86	± 0.005
Agua por dest. % en vol.	0.1	ASTM D95-90	± 0.1
Carbón % en peso	84.71	ASTM D5373-93	±0.64
Hidrógeno % en peso	10.57	ASTM D5373-93	± 0.16
Nitrógeno % en peso	0.40	ASTM D5373-93	± 0.11
Azufre % en peso	3.80	ASTM D155 2-90	± 0.13

Tabla 4.2. Combustóleo de Altamira, Tamaulipas<sup>(18)</sup>.

Determinación	Resultado	Norma	Precisión
Ceniza % en peso	0.60	ASTM D482-91	0.5 %
Vis. S.S.F. @ 50 ° C	75.7	ASTM D88-94	1%
Asfáltenos en nC <sub>5</sub> % en peso	15.12	ASTM D3279-90	2%
Tensión sup. dinas / cm	31.5	ASTM D1331-89	± 0.10
P. específico @ 20 / 4 ° C	0.9883	ASTM D70-86	± 0.005
Agua por dest. % en vol.	0.1	ASTM D95-90	± 0.1
Carbón % en peso	84.59	ASTM D5373-93	±0.64
Hidrógeno % en peso	10.24	ASTM D5373-93	± 0.16
Nitrógeno % en peso	0.40	ASTM D5373-93	± 0.11
Azufre % en peso	4.15	ASTM D155 2-90	± 0.13

**Tabla 4.3. Combustóleo Altamira, Tamaulipas<sup>(18)</sup>.**

Determinación	Resultados
Peso específico 20/4°C (gr. / cm)	0.986
Agua y sedimento ( % en volumen)	0.1
Viscosidad S.S.F. a 37.8 ° C	100.0
Viscosidad S.S.F. a 60 ° C	36.0
Cenizas totales ( % en peso)	0.062
Valor calorífico ( Kcal/gr.)	10.022
Azufre ( % en peso)	4.0
Carbono ( % en peso)	85.37
Hidrogeno (% en peso)	10.12
Nitrógeno	0.28
Oxígeno ( % en peso)	0.23

#### 4.1. MÉTODO DE EMULSIFICACIÓN DIRECTA.

En el método de emulsificación directa, el agua es incorporada directamente a la fase oleosa , mediante agitación constante del sistema, en este caso, previamente adicionando el tensoactivo o mezclas de tensoactivo al aceite, obteniendo así, una emulsión agua en aceite W/O y este procedimiento se lleva acabo en forma inversa si se desea obtener una emulsión aceite en agua O/W.

## 4.2. INVERSIÓN DE FASE.

El método de inversión de fases consiste en la obtención de una emulsión agua en aceite W/O, previamente la formación de una emulsión aceite en agua O/W, por la vía de emulsificación directa y al continuar adicionando aceite, llegar a un punto donde la fase dispersa se transformara en la fase continua y la fase continua en la fase dispersa. Al momento donde esto ocurre se le conoce como punto de inversión de fases. Este punto se puede notar a simple vista, ya que al seguir agregando aceite al sistema, la viscosidad aumenta y al llegar al punto de inversión, la viscosidad decae drásticamente. Este método de inversión de fase, tiene su fundamento en la teoría de "volumen de fase" propuesta por W. Ostwald<sup>(17)</sup>, la cual señala que tratándose de un conjunto de esferas de igual radio, por un hecho de geometría, estas se acomodan de una forma que se tenga un empaquetamiento muy denso. La teoría supone que las esferas ocupan un volumen de 74% y el 26% es volumen vacío. Si en una emulsión la fase discontinua ( $\phi$ ) es de  $\phi > 0.74$ , las partículas se encuentran agrupadas lo más densamente posible y un incremento sobre esta fase podría provocar una inversión o ruptura de fases fig. 2.6. Este método tiende a dar emulsiones con una distribución de tamaño de gotas más homogéneo (criterio de estabilidad) fig. 4.1.

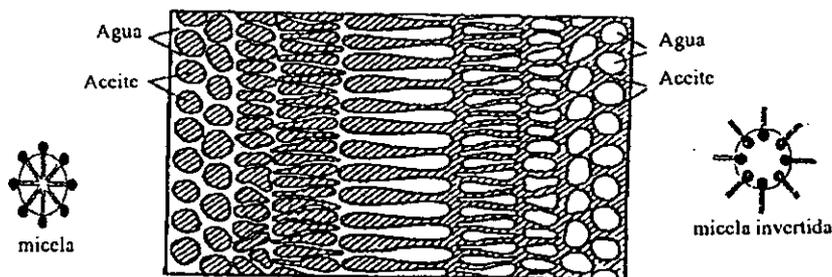


Fig. 4.1 Inversión de fases.

### 4.3.-ESTABILIDAD CON RESPECTO AL TIEMPO.

De suma se sabe que una emulsión es un sistema termodinamicamente inestable, de aquí que esperemos que los fenómenos de coalescencia, floculación y cremado se presenten al formular una emulsión. Por lo anterior, la estabilidad con respecto al tiempo es de gran importancia, debido a que muchas emulsiones tienen que ser almacenadas por algunos días o hasta años y necesitan mantenerse estables, mientras que otras son utilizadas rápidamente teniendo que ser estables solo algunos minutos, como es el caso de algunas emulsiones de combustible que son formuladas en la misma línea de distribución del combustible para ser utilizadas inmediatamente.

La estabilidad de las emulsiones depende de otros factores como la debida a los efectos de temperatura, ya que al ser almacenadas muchas de ellas son sometidas o expuestas a temperaturas extremas que pueden provocar su ruptura. A temperaturas elevadas se favorece el movimiento molecular, aumentando la velocidad de floculación y a valores bajos de temperatura se contribuirá a una velocidad más elevada de coalescencia, como presentar una estabilidad aparente debido a la viscosidad de las fases.

### 4.4.- PREPARACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN COMBUSTÓLEO.

En la primera parte se formularon, una serie de emulsiones aceite en agua O/W, utilizando diferentes tipos de tensoactivos mediante prueba y error, con una proporción en peso de 20% de combustóleo, 80% de agua y una concentración de tensoactivo de 20% en peso base combustóleo, por medio del método de emulsificación directa. Con esta concentración de la fase dispersa ( $\phi$ ), las emulsiones son consideradas emulsiones

---

diluidas, de las que se espera obtener una segregación de fases inmediatamente después de ser formadas para que en base a ellas se determine la tendencia del sistema a formar emulsiones, encontrando así la relación de agua y combustóleo que hacen estable a esta fase donde persiste una emulsión W/O. En base a estas proporciones se prepararon nuevas emulsiones

Para la preparación de las emulsiones, todos los componentes fueron pesados separadamente mediante el uso de una balanza (Mettler PM 400) con una precisión de  $\pm 0.001$ . Se pesaron aproximadamente 20gr de combustóleo, 80gr de agua y 3.5gr de tensoactivo. El recipiente que contenía el combustóleo fue colocado sobre una parrilla de calentamiento provista de un controlador de agitación (100 Stir Plate) y calentado a una temperatura de 60 ° C, con el propósito de disminuir su viscosidad por su difícil manejo a temperatura ambiente, cuando se observa que la viscosidad ha sido abatida se procede a formar el sistema. Los 3.5 gr de tensoactivo son adicionado lentamente a los 20 gr de combustóleo, procurando que este se incorpore perfectamente a la fase oleosa y por último se agrega lentamente el agua al sistema que se encuentra agitado constantemente durante todo el proceso de emulsificación. Una vez formuladas las emulsiones se colocaron en probetas graduadas de 100 ml, mantenidas a temperatura ambiente y observar si existe o no segregación de fases..

Con las emulsiones segregadas y mediante la cuantificación de los volúmenes por medio de un balance de materia entre las fases (fase acuosa y/o fase oleosa) de las emulsiones que ya no presentan cambio en el volumen de fases segregadas después de un tiempo, se determinó la cantidad de agua y combustóleo que contienen la fase oleosa que permite la estabilidad de ésta, donde se presenta una emulsión de agua en combustóleo W/O. Con las relaciones de agua y combustóleo encontradas, se formularon nuevas emulsiones (W/O), bajo las mismas condiciones de manufactura que las emulsiones

---

diluidas , utilizando los mismos tensoactivos pero con nueva relación de agua y combustóleo. Una vez formados los sistemas fueron colocados en probetas graduadas de 100 ml y mantenidas dentro de una estufa a 50 °C por un tiempo, con el fin de observar su estabilidad con respecto al tiempo y por efecto de la temperatura.

#### 4.5. DETERMINACIÓN DEL HLB<sub>R</sub> EN EMULSIONES DE AGUA EN COMBUSTÓLEO.

El balance hidrófilo-lipofilo requerido ó (HLB<sub>R</sub>) de un sistema, es un valor empírico que permite acotar la selección de una gran variedad de tensoactivos a sólo un grupo de ellos o mezclas de estos, ahorrándonos tiempo en la selección de un emulsificante, como la posibilidad de obtener nuestro propio emulsificante . En esta parte del trabajo, se pretende encontrar el valor HLB<sub>R</sub> para emulsificar un sistema agua en combustóleo. Se prepararon las emulsiones vía la técnica de emulsificación directa con una relación en peso de agua y combustóleo de 1 : 1, 50% de agua y 50% de combustóleo con una concentración de tensoactivo base combustóleo de 5%. Para la formulación de estos sistemas se utilizaron dos equipo de emulsificación, el primero consiste de un motor (Tline. modelo 106 ) que puede lograr velocidades de 100/500/5000 rpm. provisto de un agitador de hélice y una parrilla de calentamiento, el segundo cuenta con un dispersor de alta velocidad de corte ( agitador con motor Tline Laboratory Stierrer) que puede lograr velocidades de 20,000 r.p.m., el dispersor esta provisto de una propela de aspas paralelas al eje del husillo impulsor conocidas como hélices de flujo radial fig. 4.2. y completa el equipo una parrilla de calentamiento (100 Stri Plate) .

Se pesaron aproximadamente 50 gr. de combustóleo, 50 gr. de agua y 2.5 gr. de tensoactivo separadamente en una balanza (Metter PM 400). El recipiente que contenía los 50 gr de combustóleo fue calentado a una temperatura de 60 °C para reducir su viscosidad , posteriormente se incorporan lentamente los 2.5 gr de tensoactivo al combustóleo y por ultimo los 50 gr de agua. El sistema se mantuvo en agitación constante durante todo el proceso. Para el primer equipo de agitación, la velocidad se mantuvo a 100 rpm y para el segundo, a una velocidad de 800 rpm durante todo el proceso de emulsificación. Una vez formados los sistemas se trasvasaron en probetas graduadas de 100 ml y se observó su estabilidad, colocándolas en una estufa a 50 °C durante un periodo de un mes .

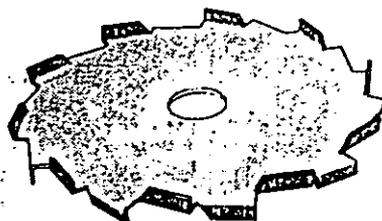


figura 4.2.

Con la misma finalidad en la determinación del valor de HLBR del sistema, se prepararon una nueva serie de emulsiones, pero mediante la técnica de emulsificación inversa, para lo cual se utilizaron los mismos equipos de emulsificación. Se pesaron 50 gr de agua , 100 gr de combustóleo y 2.5 gr de tensoactivo, este ultimo fue incorporado

---

primeramente en el agua y posteriormente esta mezcla al combustóleo previamente calentado, obteniéndose primeramente una emulsión combustóleo en agua y una vez formada se siguió adicionando combustóleo hasta llevar a cabo o promover la inversión de fases; obtener una emulsión agua en combustóleo. En el caso de la formulación de emulsiones por emulsificación inversa, para observar si se había obtenido una emulsión W/O o O/W, se empleo un microscopio de luz invertida Carl Zeiss (modelo ICM 405), que cuenta con un controlador micrometrico de imagen y un controlador de luz polarizada (escala micrometrico tipo Vernier). Para hacer la identificación, una pequeña muestra de cada una de las emulsiones inmediatamente después de ser formadas, fue colocada sobre un porta objetos y cubierta con un cubre objetos, en esta operación se debe evitar la formación de burbujas de aire dentro de la muestra, la muestra se coloco, sobre la charola del microscopio y se observo, teniendo cuidado de controlar la nitidez de la imagen con el controlador micrométrico de imagen que se encuentra a lado derecho e izquierdo del microscopio y el contraste de la luz polarizada. La identificación se realizó con base en el conocimiento que en una emulsión W/O, las gotas de la fase acuosa aparecen como puntos brillantes (fluorescentes) en un fondo oscuro (cuerpo de la emulsión), esto se debe a que el agua presenta fluorescencia si es observada bajo luz polarizada y en una emulsión O/W no se presenta este fenómeno. Mediante la variación de la luz polarizada se observaron otros tipos de partículas en las emulsiones como el caso de sólidos, arcillas en suspensión, y cristales líquidos que se observan por la birrefringencia que provocan cuando son observados bajo luz polarizada y son una señal de la existencia de una estabilidad aparente en la emulsión. Una vez determinado el tipo de emulsión, las emulsiones W/O son vertidas en probetas graduadas de 100 ml y mantenidas dentro de una estufa a una temperatura de 50 °C, durante varios días observando su estabilidad.

De las emulsiones que presentaron mayor estabilidad con respecto al tiempo, tanto las preparadas por emulsificación directa como inversa, son consideradas como las mejores y en base a ellas se obtiene un valor de HLBR para el sistema. Después con la ayuda de la ecuación 2.10, se obtuvieron mezclas de tensoactivos, con valores de HLB y fracciones diferentes, que al ser adicionados correspondan al valor de HLBR obtenido. Con estas mezclas se prepararon otras emulsiones esperando obtener mejores resultados ya que la literatura sobre emulsiones<sup>(21)</sup> establece que se han obtenido buenos resultados si se hace uso de mezclas de tensoactivo que el usar solo un tensoactivo. Con las mezclas de tensoactivos se preparan una nueva serie de emulsiones, vía la técnica de emulsificación directa, utilizando el equipo de emulsificación de alta velocidad de corte. Las emulsiones se hicieron a una concentración en peso de 1:1 de agua y combustóleo, una concentración de nuestros nuevos emulsificante (mezclas de tensoactivos) de 5% en peso base combustóleo. Se pesaron 50 gr de agua, 50 gr de combustóleo y 2.5 gr de la mezcla de tensoactivos, y se procedió a formar el sistema bajo las mismas condiciones que las anteriores emulsiones. Y una vez formuladas también fueron colocadas en probetas graduadas de 100 ml y mantenidas dentro de una estufa a una temperatura de 50 °C y se observó su estabilidad.

#### **4.6 FORMULACIÓN DE EMULSIONES PARA SISTEMAS DE COMBUSTIÓN.**

Las emulsiones se prepararon bajo los siguientes parámetros una concentración en peso de 10 % de agua, 90% de combustóleo y una concentración de tensoactivo base combustóleo de 0.1%, 0.05% y 0.02% empleado los tensoactivos que proporcionaron mejores resultados en los estudios anteriores. Las emulsiones se fabricaron por el método de emulsificación directa, utilizando el equipo de emulsificación de alta velocidad de

---

corde. Se pesaron en una primera etapa 270 g de combustóleo y 30 g de agua, en una segunda etapa 54 g de combustóleo y 6 g de agua, en ambos casos la cantidad de tensoactivo correspondiente. El recipiente que conteniendo el combustóleo es calentado a 60 ° C para reducir su viscosidad, cuando se observa que la viscosidad ha disminuido se inicia la formación, se agrega el tensoactivo lentamente, procurando que éste se incorpore perfectamente al combustóleo y por último se adiciona el agua por medio de una bureta, pretendiendo que el goteo sea constante y lento para tener una buena integración del agua a la mezcla, el tiempo de incorporación del agua es aproximadamente de 25 min, manteniendo el sistema a agitación constante a una velocidad de 800 rpm durante todo el proceso una vez agregada toda el agua se mantiene el sistema en agitación por otros 5 min más. después de este tiempo se detiene la agitación y se observa la estabilidad de la emulsión a simple vista por algunos minutos, para posteriormente ser sometidas a diferentes exámenes de estabilidad.

#### **4.7. DETERMINACIÓN DE ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES.**

Existen múltiples métodos para determinar la estabilidad de una emulsión, entre ellos se encuentran: calentamiento, enfriamiento, ciclos térmicos, agitación extrema, por adición de otros componentes como son los electrolitos.

En este trabajo la estabilidad de una emulsión se probó, sometiendo a la emulsión a una temperatura de 50 °C, dentro de una estufa y observando su estabilidad por 24 hr, 7 días, 30 días, 60 días o el tiempo necesario para considerarla estable.

Con el fin de lograr un decremento en la viscosidad del sistema; en este caso la viscosidad de la fase continua (combustóleo), ya que una emulsión con viscosidad elevada provoca una estabilidad aparente, debida a que existe un impedimento estérico que evita que se lleve a cabo los fenómenos de floculación, coalescencia y cremado, que se presentan cuando una emulsión es inestable. Por lo que un incremento en la temperatura, provocará un abatimiento en la viscosidad de la emulsión, evitando la estabilidad por efectos viscosos.

Por lo que la mayoría de las emulsiones formuladas en cada uno de los puntos ya mencionados en este trabajo, se vertieron en probetas graduadas de 100 ml y se mantuvieron en observación durante varios intervalos de tiempo dentro de una estufa a una temperatura de 50 °C, además para esta evaluación de estabilidad también se uso el microscopio óptico de luz invertida Carl Zeiss ya utilizada en otras partes dentro del desarrollo experimentas. debido a que a simple vista no se puede apreciar si la emulsión presenta coalescencia, floculación o cremado antes de su ruptura, por lo que durante el tiempo que estuvieron las emulsiones en la estufa para seguir las considerando emulsiones estables. se tomo una muestra de cada uno de ellas a diferentes intervalos de tiempo y se observaron al microscopio con la propósito de verificar si se presentaban estos fenómenos.

#### **4.8 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE PARTÍCULA.**

El tamaño de partícula se determinó por el método óptico, utilizando el microscopio óptico de luz invertida Carl Zeiss (modelo ICM 405) que en un caso se

---

utilizo adaptándole una retícula micrométrica con una escala de  $10\ \mu$  realizando la medición directamente y en otro conectado a un sistema que consiste de una computadora que cuenta con un softwer (Biomed que es método de análisis principalmente en cuestiones biológicas) para determinar el tamaño de partícula, completa el equipo una cámara de vídeo.

Cuando se utilizó la retícula micrométrica, ésta se colocó cuidadosamente dentro de uno de los oculares del microscopio, después una pequeña muestra de la emulsión fue colocada en un porta objetos y se cubrió procurando no introducir burbujas de aire a la muestra para obtener una película uniforme y homogénea, la muestra se coloca sobre la charola rotatoria del microscopio, se ajusta la imagen, utilizando los controladores rotatorios micrométricos que se encuentran en el lado izquierdo y derecho del microscopio y se observa, tratando de tener la escala micrométrica de la retícula lo más visible para leer directamente el tamaño de una partícula en la escala graduada.

En el segundo caso, donde se utilizó el equipo que consiste de un microscopio óptico Carl Zeiss modelo ICM 405, una cámara de video, un monitor Javelin (modelo No. BWM 9) todo lo anterior acoplado a una computadora (Gama 386), que cuenta con un procesador de datos e imágenes para determinar tamaño de partícula ( Biomed Instruments), como se muestra en la fig. 4.3.

La cámara de vídeo se instaló en uno de los oculares del microscopio, antes conectada a la computadora y al monitor de TV, por otro lado, se colocó una muestra de la emulsión a analizar sobre la charola rotatoria y se observo la imagen que es transmitida de la cámara a una pantalla de TV, la imagen en la pantalla se ajusta con los controladores del microscopio y con los de la propia pantalla, ya ajustada la imagen se procede a utilizar el procesador de datos y de imágenes, la imagen de la pantalla es

transferida a la pantalla de la computadora utilizando una de las opciones del programa y la imagen aparece copiada en la pantalla de la computadora, mediante el uso de otra de las opciones del programa se lleva a cabo el conteo automático de partícula y su análisis. Entre los datos que proporciona el análisis se encuentran, las coordenadas de ubicación de las partículas, densidad óptica, área de la partícula entre otras, con el valor del área de las partículas y considerando que tienen una forma esférica, con la fórmula para calcular el área de un cuerpo redondo podemos conocer el radio de la partícula y por ende después su diámetro y ayudados por una distribución de probabilidad podemos obtener el valor del diámetro promedio de las partículas.

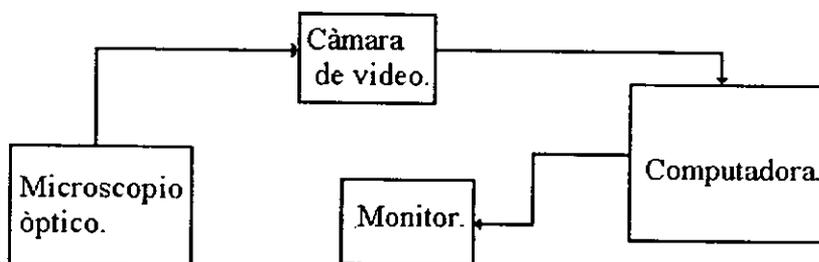


Fig. 4.3 Equipo para determinar tamaño de partícula.

Para determinar la distribución de tamaño de partícula si es homogénea o inhomogénea, y como otro parámetro de comparación de la estabilidad de las diferentes emulsiones que se han mantenido estables durante algún tiempo se utilizó el mismo microscopio pero ahora observando las emulsiones, con el propósito de determinar si el tamaño de las partículas mantiene uniforme, respecto al tiempo. Para este estudio se tomaron algunas fotografías a diferentes emulsiones utilizando la cámara integrada del

microscopio (Winder M 35), y se efectuó una comparación entre emulsiones en términos de tamaño y distribución de partícula.

---

## **CAPITULO 5.**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

A continuación se presenta y discuten resultados, en lo que se refiere a la elaboración y obtención de emulsiones estables de agua en combustóleo, formuladas por dos técnicas de emulsificación, la forma directa y la técnica de inversión de fases. El efecto de la relación volumétrica de la fase oleosa, su estabilidad temporal, el HLBR del sistema, la distribución y tamaño de partícula y sus implicaciones en sistemas de combustión.

#### **5.1. FORMULACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN COMBUSTÓLEO Y RELACIÓN VOLUMÉTRICA QUE SOPORTA LA FASE OLEOSA.**

En la tabla I del anexo, están los resultados de las emulsiones realizadas con diferente tensoactivos, todos ellos bajo una concentración de 20% en peso base combustóleo, una relación de agua del 80% y de combustóleo del 20%. Estos sistemas fueron preparados por la vía de emulsificación directa y mantenidos después de su formación a temperatura ambiente.

La tabla II del anexo indica, las relaciones volumétricas de agua y combustóleo que soportar la fase oleosa de estas emulsiones después de 24 hr de su formulación, y se mantiene sin cambio después de un tiempo. Con las relaciones de agua y combustóleo encontradas se prepararon un nuevo grupo de emulsiones, por la técnica de emulsificación directa bajo las mismas condiciones, pero la concentración de tensoactivo ahora ésta basada en las nuevas relaciones de combustóleo y agua encontradas. Después de su

---

formación fueron colocadas dentro de una estufa por un periodo de 60 días a una temperatura de 50 °C y se observó su estabilidad, los resultados de estas emulsiones se muestran en la tabla III del anexo.

En la Tabla I del anexo, podemos observar, que todas las emulsiones presentaron inestabilidad después de 24 hr de formadas, debido a que a las proporciones de agua y combustóleo a las que fueron preparadas se pretende evitar la estabilidad aparente por viscosidad de alguna de las fases. De acuerdo con el desarrollo y la separación de las fases, se determinó la cantidad de agua y combustóleo de cada una de ellas mediante un balance de materia, considerando a la fase superior como una emulsión agua en aceite y la inferior como una aceite en agua, teniendo emulsiones W/O hasta con un contenido de agua mayor al 50%. La tabla II del anexo, presenta la relación volumétrica que soporta la fase oleosa, después de 24 hr de preparadas. Cabe señalar que la cantidad máxima de la fase dispersa que puede ser emulsificada, es función de la eficiencia del emulsificante.

De los resultados de la tabla III, observamos que las emulsiones formadas con la relaciones volumétricas de agua y combustóleo encontradas, sólo dos de las emulsiones se mantuvieron estables durante el periodo de prueba y las demás sufrieron segregación. La explicación es la siguiente, estas emulsiones se elaboraron a diferentes relaciones volumétricas entre las fases, de acuerdo con la teoría de "volumen de fases"<sup>(17)</sup> y algunos otros trabajos realizados por Kreman, Grieng y Shoreiner<sup>(32)</sup>, se sabe que las fases en una emulsión se encuentran de tal forma agrupada que un aumento en el volumen de alguna de las fases puede provocar un inversión o ruptura de fases. Además las emulsiones se sometieron a un cambio de temperatura, con el propósito de evitar la estabilidad aparente debida a la viscosidad de la fase continua (combustóleo) que provoca una barrera estrictamente mecánica que no permite que los fenómenos de coalescencia, cremado y floculación tengan lugar, antes de la ruptura de la emulsión.

## 5.2. HLBR PARA LAS EMULSIONES DE AGUA EN COMBUSTÓLEO.

Las tablas IV y V del anexo, muestran la estabilidad e inestabilidad de las emulsiones preparadas con una relación de 1:1 de agua - combustóleo y una concentración en peso de tensoactivo del 5% base combustóleo, formadas por la vía de emulsificación directa, utilizando un equipo de emulsificación que consistió de un motor y un agitador de hélice que se mantuvo a una velocidad de agitación de 100 rpm, después de formados los sistemas, se colocaron dentro de una estufa por un periodo de un mes a una temperatura de 50 °C.

Los resultados de otro conjunto de emulsiones, preparadas bajo las mismas condiciones que las anteriores, pero manufacturadas con un equipo coloidal de alta velocidad de corte, que operó a una velocidad de 800 rpm, durante el proceso, se pueden observar en la tabla VI del anexo.

En cuanto a las emulsiones elaborados por el método de emulsificación inversa. no se logro obtener resultados satisfactorios. Cuando se prepararon los sistemas se tuvieron los siguientes problemas, al agregar el agua al combustóleo después de incorporar el tensoactivo, se logra ver un cambio en la viscosidad del sistema, esta tiende a aumentar, pero nunca se observa un decremento de la misma, continuando aumentando hasta que el sistema adquiere la forma de un gel. En otro caso, se aprecian los dos cambios en la viscosidad, que evidencian que la inversión de fases se ha llevado acabo, pero al dejar de agitar el sistema, la separación de las fases se manifiesta inmediatamente. Por lo que estas emulsiones no se tomaron en cuenta para el siguiente análisis.

Al analizar, las tablas IV y V del anexo, encontramos que solo una de las emulsiones presento estabilidad por un periodo de un mes, en tanto que las mostradas en

---

la tabla VI del anexo, son cuatro las emulsiones estables, de las cuales una de ellas coincide con la emulsión estable de la tabla IV del anexo, formuladas utilizando el mismo tensoactivo (NIRA2).

La diferencia de los resultados se debe a que se utilizaron diferentes equipos de emulsificación y distintas velocidades de corte en la preparación de las emulsiones. La velocidad de mezclado, como el equipo de emulsificación son tan importantes como la forma de adición de los materiales a la hora de definir una distribución y tamaño de partícula final, recordemos que por criterio de estabilidad, las emulsiones deben exhibir el menor tamaño de partícula y manifestar una distribución homogénea en todo el sistema. Se dan casos donde lo anterior no se cumple, y se tiene sistemas que presentan tamaños de partícula pequeños en la zona central del recipiente y cerca de las paredes tamaños mayores, en cuanto a su distribución se tiene regiones donde hay una concentración mayor de partículas que en otras partes del sistema. Por lo tanto, en base a estas características y algunas otras, la inestabilidad de las emulsiones se hace presente.

En la literatura existen valores reportados de HLBR para diversos sistemas, no es el caso para emulsificar agua en mezclas polidispersas y de amplia composición como es el caso del combustóleo. Además la determinación del HLBR, sugiere de un arduo trabajo experimental, con la comparación de emulsiones formuladas en todo el ámbito de la escala de HLB y una vez encontrado este valor, probar con diferentes familias de tensoactivos y mezclas de ellos. En este trabajo la determinación de HLBR solo se basó en las emulsiones que proporcionaron los mejores resultados en cuanto a estabilidad se refiere, por lo que no se determinó un valor promedio de HLB (un valor específico de HLBR), si no un intervalo de aplicación de HLB para emulsificar el sistema.

---

Algo que nos llamó la atención, fue que el intervalo de aplicación, no se encuentra dentro de los valores de HLB considerados por Griffin<sup>(21)</sup> para la obtención de emulsiones W/O.

De acuerdo con Griffin, el HLB es el balance del tamaño y la fuerza entre la parte hidrófila y lipófila de una molécula de tensoactivo. De acuerdo a este concepto, el tensoactivo óptimo, para formar una emulsión dado un aceite, puede ser escogido fácilmente.

Un problema con el HLB, es que este número solo contempla la solubilidad de tensoactivos no-iónicos en agua y en aceite, a temperatura ambiente. Un hidrocarburo etoxilado (tensoactivo no-iónico), puede formar emulsiones O/W a temperatura ambiente y emulsiones W/O a altas temperaturas, Shinoda<sup>(31)</sup>. Así el HLB no solo puede ser relacionado con la solubilidad del tensoactivo en alguna de las fases, sino también se deben considerar otras variables, como son la temperatura, la presencia de electrolitos en la solución e interacciones con las fases acuosas y oleosas. Si consideramos un diagrama de fases de un tensoactivo no-iónico este tiende a cambiar cuando alguna de estas variables es manipulada.

En las emulsiones agua en combustible, la temperatura no fue la variable que se consideró fuera la causante de los resultados obtenidos de HLB, pero si la presencia de electrolitos en estos sistemas, provenientes de las sales en suspensión que contiene el combustible por naturaleza.

En base a los trabajos de Shinoda y colaboradores<sup>(31)</sup>, se explica el porque el HLB de un tensoactivo no iónico cambia, cuando estos son utilizados en interfaces aceite - agua y se encuentran presentes electrolitos en solución. La adición de sales inorgánicas

deshidrata a los tensoactivo en este caso a la parte hidrófila compuesta por óxidos de etileno, que provoca que esta parte pierda su fuerza y por lo tanto el tensoactivo se vuelva más lipófilo; más a fin a la fase oleosa. Por lo que se interpreta, que es la razón por la cual no se obtiene una emulsión O/W, como se esperaría dados los valores de HLB's en base a lo estipulado por Griffin, si no que se obtienen emulsiones W/O.

### 5.3. EMULSIONES PARA SISTEMAS DE COMBUSTIÓN.

En las tablas VII, VIII y IX del anexo, se reportan la estabilidad con respecto al tiempo de la formación de emulsiones con un contenido de agua del 10%, 90% de combustóleo y una concentración de tensoactivo de 0.1%, 0.05% y 0.02% en peso base combustóleo, preparadas por la técnica de emulsificación directa utilizando un equipo de dispersión coloidal de alta velocidad de corte, mantenido a una velocidad de agitación de 800 rpm, una vez elaborados los sistemas colocados dentro de una estufa a una temperatura de 50 °C.

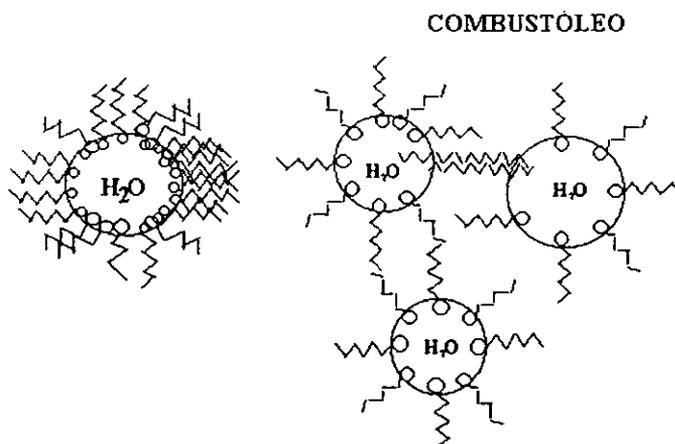


Figura 5.1. Comportamiento sólido - líquido.

---

Al analizar las tablas se observa que hay emulsiones que presentan estabilidad a concentraciones bajas pero no a altas, lo que nos lleva a creer que en estos sistemas, no siempre la alta concentración implica mayor estabilidad.

Este comportamiento atípico, manifestado por estas emulsiones, refleja más la conducta de un sistema sólido - líquido que el de un sistema líquido - líquido. La comparación se hace por lo siguiente, la alta viscosidad de la fase continua (combustóleo), provoca que las partículas líquidas dispersa se comporten como partículas rígidas (partícula sólidas) y por lo tanto se espera que estos sistemas exhiban más características de sistemas sólido - líquido. Cuando un sólido se dispersa en un líquido, si se traza la gráfica de la concentración de emulsificante vs viscosidad fig. 5.2, encontraríamos como la viscosidad en este sistema disminuye, llegando a un punto límite, este punto señala que el sólido presenta la mejor dispersión dada una cantidad óptima de emulsificante, si después de este punto se continua adicionando emulsificante podemos ver que la viscosidad aumenta.

En estos sistemas, después de rebasar la concentración óptima y continuar agregando emulsificante es lo siguiente; los tensoactivos adsorbidos en la interfase sólido - líquido, interactúan entre ellos; las colas de estos se entretrejen fig. 5.1 y provocando que las gotas se colapsan, en el caso de partículas vecinas los tensoactivos también sufren estas mismas interacciones y las colas fig. 5.2., se acoplan unas con otras y esto trae como consecuencia que la barrera estérica que hay alrededor de las partículas sólidas que les impide juntarse, no cumple con su papel y las partículas se aglutinan, separando las fases y cuando esto ocurre la viscosidad se incrementa. Este mismo fenómeno se asocia a las emulsiones de agua en combustóleo que son preparadas a altas concentraciones de emulsificante. Ahora, si trazamos la gráfica de la concentración de emulsificante vs estabilidad se esperaría el siguiente comportamiento, fig. 5.3.

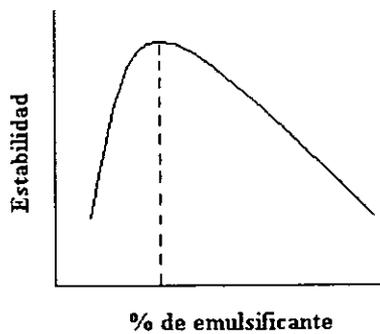


Figura 5.2. Interacción entre tensoactivos, sistema sólido - líquido.

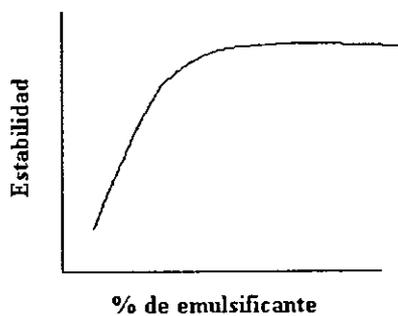


Figura 5.3 Comportamiento líquido - líquido.

#### 5.4. TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE PARTÍCULA.

Para determinar el tamaño de partícula se utilizó una retícula micrométrica como medio directo en la medición, no concluyéndose la medición por el problema que ofrece la coloración del sistema que impidió que la escala micrométrica se observara, a pesar de utilizar una fuente alterna de iluminación. Pero lo anterior no resulto en vano, ya que nos permitió observar que algunas emulsiones presentan formación de cristales líquidos, sólidos en suspensión (sales) y otros minerales en suspensión ,y también se observo si la distribución de las partícula en la emulsión era homogénea a en todo el sistema.

Al usar el software para analizar y determinar el tamaño de partícula, nos dimos cuenta que se presenta un problema; que el software no hace distinción entre las gotas de agua y las partículas de sólidos minerales que se encuentran en suspensión en el combustóleo, ocasionando una fuente de error en los resultados proporcionados por el procesador. A pesar de no contar con resultados específicos y confiables se lograron una serie de imágenes que fueron comparadas y analizadas, siendo de gran ayudada en la determinación por comparación de tamaño y distribución de partículas de estas emulsiones .

La determinación del tamaño y distribución de partículas se efectuó solo por comparación de imágenes y fotografías que fueron tomadas a diferentes intervalos de tiempo mientras la emulsión presenta estabilidad, con el fin de observar, cuales emulsiones presentaron un tamaño de partícula menor y que no es afectado por el tiempo. Aunque el análisis fue subjetivo por que depende en gran parte de la apreciación del observador, se obtuvieron buenos resultados , las emulsiones que mostraron mayor estabilidad en cuanto al tiempo, presentaron un tamaño de partícula menor y undistribución más homogénea.

### 5.5. ANÁLISIS DE COSTOS.

Precio del combustóleo \$ 630.01/m<sup>3</sup>

Densidad del combustóleo 996 Kg/m<sup>3</sup>

Precio de Tensoactivo \$ 10.0/Kg

#### Costo del combustóleo por tonelada:

$m$  = masa del combustóleo.

$\rho$  = densidad del combustóleo.

$V$  = volumen de combustóleo.

$$m = \rho V \quad m = 996/m^3 * 1 m^3 = 996 \text{ Kg}$$

996 Kg de combustóleo ----- \$ 630.01

1000 Kg de combustóleo ----- X

$$X = \$ 632.54$$

Costo de tensoactivo , utilizando la cantidad mínima (0.02%) requerida para emulsificar el sistema agua - en combustóleo con una contenido de agua del 10%.

1000 Kg de tensoactivo ----- 100%

X ----- 0.02%

$$X = 0.2 \text{ Kg de tensoactivo}$$

---

1 Kg de tensoactivo ----- \$ 10.00 /Kg  
 0.2 Kg de tensoactivo ----- X

X = \$ 2.00 cuesta la cantidad de tensoactivo necesaria para emulsificar  
 1000 Kg de combustóleo

Ahora, la emulsión contiene un 10% de agua y 80% de combustóleo , por lo tanto:

100 Kg son de agua

900 Kg de combustóleo

996 Kg de combustóleo ----- \$ 630.01  
 900 Kg de combustóleo ----- X  
 X = \$ 569.29

\$ 632.54 de combustóleo al 100%

- \$ 569.29 de combustóleo emulsificado

-----  
 \$ 63.25

\$ 63.25

- \$ 2.00 costo del tensoactivo

\$ 61.25

Con estos resultados tenemos que el costo en utilizar combustóleo emulsificado se reduce a un 9.3% que si solo se utilizara combustóleo normal.

## CONCLUSIONES.

El valor de HLB requerido para emulsificar y obtener emulsiones estables de agua en combustóleo, se encuentra entre  $15 \pm 1$ , intervalo que no se encuentra dentro de los valores de HLB reportados por Griffin, para obtener emulsiones W/O, sino emulsiones O/W. La presencia de electrolitos, explica esta anomalía.

En general, los emulsificantes exitosos, lograron una mejor estabilidad a bajas concentraciones, pero se encontró que hay emulsiones que presentan pérdida de estabilidad a concentraciones altas, y este fenómeno se asemeja más a un comportamiento sólido - líquido que a un sistema líquido - líquido.

Se obtuvieron emulsiones estables con un contenido de agua, como fase dispersa, cumpliéndose el objetivo de incorporar un 10% de agua, este último valor cumple con los requerimientos de emulsiones utilizadas en sistemas de combustión. Se logró obtener emulsiones estables de agua en combustóleo, hasta por periodos de 150 días. En estos casos, el tamaño de partícula fue el menor y su distribución, la de menor variancia, mostrando estas el menor tamaño de partícula y una distribución uniforme, redituando en una mayor estabilidad.

---

## BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Adamson, Arthur, W. "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, United States of America. (1982).
- 2.- Maron, Samuel, H. and Prutton Carl, F. "Fundamentos de Fisicoquímica". Limusa, México (1977).
- 3.- Bacher, Paul. "Emulsiones Teoría y Practica ". Blume, España (1972).
- 4.- Castellan, Gilbert, W. "Fisicoquímica". Addison Wesley Iberoamericana. Estados Unidos (1987).
- 5.- Sheludko, A. "Colloid Chemistry". Elsevier Publishing Company (1966).
- 6.- Clarence A. Miller, P. Neogi. "Surfactant Science Series". Vol. 17. The United States of America (1985).
- 7.- M. J., Jaycok, G. A., Parfitt. "Chemistry of interfaces". John Wiley & Sons. England (1986).
- 8.- Aveyard, R. Haydon, D. A. " An Introduction to Principles of Surface Chemistry". Cambrige (1973).
- 9.- Toral, M. T. " Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos". Ediciones Urno, España, 1973.

- 
- 10.- Ean , Matijevic. "Surface and Colloid Science". Vol 9, John Wiley & Sons, USA. 1975
- 11.- Tellez, R. , J. I. "Aplicación de Surfactantes en la Deshidratación y Desalado del Crudo". Revista del IMP, Octubre 1997.
- 12.- Dahms, G. and Ludwing, G. "Prediction of Performace of Wetar-in Oil Emulsifiers and Emulsions from the Measurements and Understanding of Physico-Chemical Properties". Simposium Formulating Better Cosmetics Nottingham University, UK. ICI 25-26 March 1985.
- 13.- Abers, W. and Overbeek, G. J.Th. "Stability of Emulsions of Water in Oil". Journal Colloid Science 14, 510-518. (1959).
- 14.- "Hidrocarburos y Socio-Economía". Programa Universitario de Energia. Coordinación de la Investigación Científica. UNAM:, 19 de Abril de 1983.
- 15.- Hydroline Australia PTY. LTD. "Water in Fuel Oil Emulsion Reduce Fuel Oil Cost and Pullotion". Associate of I.C.I. Australia Group. 1985.
- 16.- Ostwald, Wo., Kolloid- Z. 6,103 (1910); 7,64 (1910).
- 17.- Schramm, Laurier L: "Emulsions Fundamentals and Aplications in the Petroleum Industry ". American Chemical Society, Washington, D.C., 1992.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 
- 18.- Resultados obtenidos de dos muestras de combustóleo, procedente de Altamira, Tamaulipas y Petacalco, Guerrero. División de energía, Depto. Sistemas de combustión, Laboratorio de análisis de combustible I.I.E.
- 19.- Perry, Robert H. "Biblioteca del Ingeniero Químico". Quinta edición, Vol III. McGraw-Hill, México 1991.
- 20.- Muñoz, Aviña, Ana I., "Estudio del Comportamiento Frente a la Corrosión del Zinalco en Agua Potable. Tesis: 1980. Facultad de Química, UNAM.
- 21.- Literatura técnica: "El Sistema HLB". ICI Americas Inc. Wilmington, Delaware 9897, 1980.
- 22.- Literatura técnica: Productos Comerciales Canamex S.A. de C.V. 1980
- 23.- Yoshiro, Kitamura, "Flashing of Superheated Water in Oil Emulsions, Micro-Explosion of Emulsified Fuels." J. of Chemical Engineering of Japan, pag 711-715, Vol. 6, No. 6, 1990.
- 24.- Apfel, Robert, E. "Vapor Nucleation at a Liquid-Liquid Interface." J. of Chemical Physics, pag. 62-63, Vol. 54, No. 1, January 1971.
- 25.- Hengstenberg, D., Blander M. "Bubble Nucleation in n-Pentano + Hexadecane Mixtures and Water." J. of Physical Chemistry, pag. 3613-3619, Vol. 75, No. 23, 1971.
- 26.- Speight, James G. "Fuel Science and Technology Handbook". Edit Marcel Dekker, Inc., New York U.S.A., 1990.

- 27.- Mario, Ramírez de Santiago. "Emulsiones Agua en Combustóleo , Formulación, preparación, caracterización". XXXI congreso Mexicano de Química. Revista de la Sociedad Química de México. Vol.39, No. 5, 1995.
- 28.- Avedision, C.T., "Dobble Necleotion in Superheated Liquid - Liquid Emulsions." *J.of Colloid Interface Science*, Vol 64, No. 3, May 1978.
- 29.- Shah, Dinesh O. "Macro- and Micromulsions Theory and Applications ." American Chemical Society. Washington D. C., 1985.
- 30.- Patton, Temple C. "Paint Flow and Pigment Dispersion." *A Rheological Approach to Coating and Ink Technology*. Ed. Wiley. N.Y. 1979.
- 31.- Lissont, Kenneth J. " Emulsions and Emulsion Technology." Part III. Marcel Dekker INC. New York U.S.A. 1984.
- 32.- Shinoda, Kozo and Takeda, H. " The effect of added salts in water on the hydrophile - lipophile balance of noionic surfactants: The effect of added salt on the phase inversion temperature of emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 32, No.4, April 1970.

TABLA I. Concentración al 20%. Emulsificación directa.

NOMBRE	MASA DE TENSOACTIVO	MASA DE COMBUSTOLEO	MASA DE AGUA	ESTABILIDAD
NIL	3.176 g	15.880 g	80 g	x
NIT	3.764 g	18.647 g	80 g	x
ALA	3.583 g	15.587 g	80 g	x
NILA1	3.375 g	16.580 g	80 g	x
NIRA1	3.080 g	14.897 g	80 g	x
NILA2	3.820 g	19.205 g	80 g	x
NILA3	1.976 g	19.138 g	80 g	x
NILA4 (50 - 50)	1.998 g			
NILA3	2.759 g	22.759 g	80 g	x
NILA4. (60 - 40)	1.884 g			
NILA3	1.931 g	24.220 g	80 g	x
NILA4 (40 - 60)	2.093 g			

(x inestable, \* estable).

**TABLA II.** Relación de agua y combustóleo que presenta la fase oleosa.

EMULSIFICANTE.	% EN VOLUMEN DE AGUA Y COMBUSTÓLEO.	HLB
NIL	52 : 48	15.4
NIT	31 : 69	11.4
ALA	16 : 84	
NILA1	0 : 100	14.4
NIRA1	56 : 43	13.6
NILA2	9 : 91	13.3
NILA3 y NILA4 (50%/50%)	0 : 100	13.6 y 5.7
NILA3Y NILA4 (60%/40%)	50 : 50	13.6 y 5.7
NILA3 Y NILA4 (40%/60%)	16 : 84	13.6 y 5.7

**TABLA III.** Estabilidad a 50 °C.

NOMBRE	MASA TENSOACTIVO	MASA COMBUSTOLEO	MASA AGUA	ESTABILIDAD
NIL	2.450g	49.001g	50g	*
NIT1	3.468g	69.375g	30g	x
ALA	14.221g	84.426g	20g	x
NIRA1	2.799g	55.94g	43g	x
NILA2	4.502g	90.042	10g	*
NILA3 NILA4 60% y 40%	2.500g	50.006g	50g	x
NILA3 NILA4 40% y 60%	4.271g	85.425g	15g	x

(\* estables, x inestables).

TABLA IV. Concentración al 5%.Emulsificación directa.

NOMBRE	MASA DE TENSOACTIVO	MASA DE COMBUSTOLEO	MASA DE AGUA	ESTABILIDAD
NIL	2.031 gr.	41.280 gr.	50 gr.	x
NIT1	2.272 gr.	45.231 gr.	50 gr.	x
ALA	2.443 gr.	48.809 gr.	50 gr.	x
NIT2	2.188 gr.	42.608 gr.	50 gr.	x
NILA1	2.060 gr.	40.650 gr.	50 gr.	x
NIRA1	2.597 gr.	48.837 gr.	50 gr.	x
NILA2	2.557 gr.	44.232 gr.	50 gr.	x
NILA5	2.021 gr.	40.429 gr.	50 gr.	x
NILA3	2.660 gr.	46.404 gr.	50 gr.	x
NILA4	1.911 gr.	38.235 gr.	50 gr.	x
NIL1	2.936 gr.	57.936 gr.	50 gr.	x
NIL2	2.379 gr.	49.405 gr.	50 gr.	x
NILA6	2.758 gr.	52.991 gr.	50 gr.	x
NILA6	2.519 gr.	51.335 gr.	50 gr.	x
NIRA2	3.510 gr.	49.065 gr.	50 gr.	*
NILA7	2.093 gr.	41.243 gr.	50 gr.	x
NILA7 (50/50)	4.561 gr.	45.615 gr.	43.33 gr.	x

(\* estable, x inestable).

TABLA V. Concentración al 5%. Emulsificación directa.

NOMBRE	MASA DE TENSOACTIVO	MASA DE COMBUSTOLEO	MASA DE AGUA	ESTABILIDAD
NILA3 NILA4 (50 - 50)	1.337 gr. 1.305 gr.	46.498 gr.	50 gr.	x
NILA3 NILA4 (40 - 60)	0.809 gr. 1.144 gr.	38.921 gr.	50 gr.	x
NILA3 NILA4 (60 - 40)	1.323 gr. 0.882 gr.	43.073 gr.	50 gr.	x
NILA6 NILA7 (75 - 25)	2.036 gr. 0.788 gr.	53.633 gr.	50 gr.	x
NLA1 NILA7 (37 - 63)	0.794 gr	42.933 gr	50 gr.	x
NILA7	2.093 gr.	41.243 gr.	50 gr.	x
NILA7 NIRA3 (68.5 - 31.5)	1.428 gr. 0.692 gr.	41.607 gr.	50 gr.	x
NIL2 NILA7 (37.8 - 62.2)	0.782 gr. 1.297 gr.	41.365 gr.	50 gr.	x
NFILA7 NILA6 (79 - 21)	1.652 gr. 0.449 gr.	41.520 g-	50 gr.	x

(\* estable , x inestable).

TABLA VI. Concentración al 5%. Emulsificación directa.

NOMBRE	MASA DE TENSOACTIVO	MASA DE COMBUSTOLEO	MASA DE AGUA	ESTABILIDAD
NIL	7.444g	149.679g	150g	*
NIT1	7.500g	150.437g	150g	x
ALA	7.621g	151.023g	150g	x
NIT2	7.360g	149.325g	150g	x
NILA1	7.596g	151.417g	150g	*
NIRA1	7.725g	153.395g	150g	*
NILA2	7.502g	149.004g	150g	x
NILA5	7.604g	150.345g	150g	x
NILA3	7.501g	149.936g	150g	x
NILA4	7.546g	150.237g	150g	x
NIL1	7.500g	151.001g	150g	x
NIL2	7.502g	149.905g	150g	x
NILA6	7.520g	150.478g	150g	x
NIRA2	7.500g	149.732	150g	x
NILA7	7.510g	150.044g	150g	x
NILA7 (50/50)	7.507g	149.-941g	150.00g	x

(\* estable, x inestable).

TABLA VII. Concentración al 0.1%. Emulsificación directa.

NOMBRE	MASA DE TENSOACTIVO	MASA DE COMBUSTOLEO	MASA DE AGUA	ESTABILIDAD (EN DÍAS)
NILA2	0.298 g	270.292 g	30 g	58
NIRA2	0.391 g	267.718 g	29.7g	145
NIL	0.283 g	270.279 g	30 g	52
NILA1	0.279 g	270.510 g	30 g	139
NIRA3	0.298 g	270.009 g	30 g	154
NILA5	0.269 g	269.971 g	30 g	42
NILA4	0.292 g	270.036 g	30 g	33
NILA7	0.285 g	270.048 g	30 g	14
NILA7 (50/50)	0.270 g	269.981 g	30 g	22
NIT1	0.295 g	270.149 g	30 g	4
NIT2	0.294 g	279.248 g	30 g	37
NIT2	0.640 g	270.060 g	30 g	30
NIL1	0.280 g	270.140 g	30 g	29
NIL2	0.292 g	270.050 g	30 g	6
NILA3	0.279 g	270.006 g	30 g	1

Tabla VIII. Concentración al 0.05%. Emulsificación directa.

NOMBRE	MASA DE TENSOACTIVO	MASA DE COMBUSTOLEO	MASA DE AGUA	ESTABILIDAD (EN DÍAS)
NIL1	0.134 g	270.050 g	30 g	29
NIT1	0.136 g	270.010 g	30 g	21
NIT2	0.139 g	270.080 g	30 g	16
NILA1	0.143 g	270.050 g	30 g	60
NIRA3	0.141 g	270.020 g	30 g	60
NILA2	0.138 g	270.080 g	30 g	24
NILA5	0.137 g	270.005 g	30 g	8
NILA3	0.137 g	270.000 g	30 g	24
NILA4	0.135 g	299.970 g	30 g	22
NIL1	0.137 g	270.030 g	30 g	23
NIL2	0.138 g	270.060 g	30 g	37
NIRA2	0.135 g	270.000 g	30 g	70
NILA7	0.136 g	270.300 g	30 g	14
NILA7 (50/50)	0.135 g	270.070 g	30 g	6
NILA3	0.279 g	270.006 g	30 g	24

Tabla IX. Concentración al 0.02%. Emulsificación directa.

NOMBRE	MASA DE TENSOACTIVO	MASA DE COMBUSTOLEO	MASA DE AGUA	ESTABILIDAD.
NIL1	0.054 g	270.000 g	30 g	8
NIT1	0.059 g	270.090 g	30 g	24
NIT2	0.052 g	270.010 g	30 g	30
NILA1	0.056 g	270.060 g	30 g	35
NIRA3	0.066 g	270.080 g	30 g	18
NILA2	0.054 g	270.060 g	30 g	17
NILA5	0.053 g	270.000 g	30 g	3
NILA3	0.054 g	270.000 g	30 g	13
NILA4	0.057 g	269.997 g	30 g	1
NIL1	0.066 g	269.999 g	30 g	2
NIL2	0.051 g	270.060 g	30 g	15
NIRA2	0.052g	270.060g	30g	40
NILA7	0.060g	270.040g	30g	6
NILA7 (50/50)	0.051g	270.040g	30g	1
NILA3	0.060g	270.010g	30g	10