



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

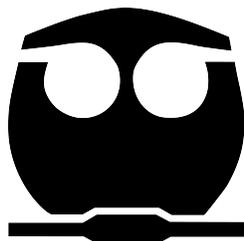
---

FACULTAD DE QUÍMICA

Solubilización de Hidrocarburos en Medio Acuoso

T E S I S  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
I N G E N I E R O Q U I M I C O  
P R E S E N T A:

Gerardo García Alvarez



Ciudad de México

2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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:**

Presidente: Dr. Jesús Gracia Fadrique  
Vocal: M en C María Guadalupe Lemus Barajas  
Secretario: M en I Federico Daniel Sandoval Ibarra  
1<sup>er.</sup> Suplente: QFB Emma González Chimeo  
2<sup>do.</sup> Suplente: Q Rosa María Villegas Ortega

Lugar donde se desarrolló la tesis:  
Laboratorio de Superficies 310 Facultad de Química-UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**

M en I Federico Daniel Sandoval Ibarra

---

**FIRMA**

**SUSTENTANTE:**

Gerardo García Alvarez

---

**FIRMA**

# Agradecimientos

La presente investigación se desarrolló gracias al apoyo del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT en el marco del proyecto Tensión Interfacial Ultra Baja IN114015, por la beca otorgada.

# Agradecimientos.

Agradezco a mis padres Paula y Honorio por darme la vida y por todo el cariño que me dieron durante toda mi vida. A mi padre por apoyarme siempre y ser la persona que me ha acompañado durante todo mi trayecto estudiantil, por estar siempre pendiente de mi formación académica, por ser un ejemplo de trabajo esfuerzo y que aunque no siempre estamos de acuerdo te quiero mucho.

A mis hermanos Jorge y Karina por todos los momentos que pasamos juntos alegrías, aventuras y discusiones, a pesar de todo siempre estuvimos unidos los quiero mucho.

A mis amigos de la infancia Samuel y Daniel gracias por todas las aventuras y alegrías que estuvimos juntos, gracias por su amistad desde que éramos unos niños.

A mis amigos del CCH ORIENTE, Maricruz, Ricardo, Arturo, Gaby, Joselyn, Alejandra, Rodolfo, Raúl y Cristina, gracias por tantos años de amistad y los que faltan.

A mis amigos de la Facultad de Química Víctor, Misael, Marco, Víctor de Jesús, Alejandro y Rafael, gracias por su amistad durante toda la carrera.

A mi asesor de tesis por todo el apoyo brindado durante este trabajo y por su paciencia gracias.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por aceptarme en el equipo del laboratorio de superficies, gracias por el apoyo para la presente investigación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la excelente educación y formación profesional que adquirido, es un gran orgullo pertenecer a esta gran institución.

# Carta a mí mismo cuando tenía 20 años.

No voy a preguntar cómo estás porque lo recuerdo. Estás bien y los años que vienen vas a estar bien. No tengo mucho tiempo (no lo vas a tener, pues) ni mucho espacio. Apenas 2.500 caracteres para decirte algo importante desde el futuro.

Así que elijo esto: ¡Viaja más!

Si te vas a empeñar en algo, empuñate en irte, cada vez que puedas y cada vez por más tiempo. Sigue los mismos sueños o los mismos planes, emprende los mismos proyectos, repite los mismos errores si quieres pero viaja más.

En los próximos años te van a distraer ideas, sentimientos y personas, aférrate al plan, que yo sé lo que te digo, invierte en viajar que es invertir en vivir, usa lo que te ganes para alejarte de vez en cuando que no puede haber perspectiva sin distancia.

Ve y regresa y vuélvete a ir, créeme que nada te va a dar momentos de mayor felicidad.

Viaja joven, las circunstancias no harán más que complicarse luego, viaja lejos y viaja cerca, viaja con tu gente más querida, viaja solo, viaja soltero, solo después viaja en pareja, nada pone a prueba el amor como viajar juntos decía Mark Twain, viajero incansable y astuto que encontró el amor, viajando.

Camina, camina, camina, gástate los pies recorriendo calles nuevas, piérdete sin miedo. Habla con desconocidos, escucha todas las historias, haz todas las preguntas. Come solo, come en bola, come sin prisa, come de camino, come allá lo que nunca vas a comer acá, lo caro y lo barato, lo verde y lo rojo, lo duro y lo espeso.

Exprime cada día y cada noche, emborráchate al menos una vez en cada ciudad, prueba todo

lo que no te mate, haz el ridículo, enamórate por un par de días, ama en otro idioma, habla en lenguas, toca la gloria.

Viaja con humildad que es lo que garantiza la capacidad de asombro, asómbrate de lo épico y de lo simple, de lo extraordinario y de lo mundano, asómbrate de los olores, de los colores, de la naturaleza y de lo que la gente hace con la naturaleza, asómbrate del arte, del caos, del futuro y del pasado, de lo exquisito y lo repugnante.

Aprende sin soberbia y déjate arroyar una y otra vez por el asombro que es lo que es lo que hidrata el alma y el cerebro.

“Viajar es fatal para los prejuicios, la intolerancia y la estrechez de mente”

“Nadie adquiere una visión amplia, saludable y generosa si se queda en una esquina de la tierra toda su vida” Mark Twain.

Vas a ver que el mundo se va a hacer más pequeño, el obstáculo entonces será tu voluntad o la falta de ella.

Me habría gustado entenderlo más temprano. Que no te pase. Por cierto, en el título digo, carta, por decir cualquier cosa. En el futuro ya nadie escribe cartas, ni siquiera cuando está de viaje.

Texto: Cristian Cambroner.

# Índice general

<b>1. Objetivos</b>	<b>15</b>
<b>2. Hipótesis</b>	<b>16</b>
<b>3. Introducción</b>	<b>17</b>
<b>4. Termodinámica</b>	<b>21</b>
4.1. La primera ley de la termodinámica . . . . .	21
4.2. Segunda ley de la termodinámica . . . . .	22
4.3. Tercera ley de la termodinámica . . . . .	22
4.4. Potencial químico para sistemas abiertos. . . . .	23
4.5. Potencial químico como criterio de equilibrio de fases. . . . .	24
4.6. Potenciales termodinámicos para sistemas abiertos . . . . .	26
<b>5. Termodinámica de Interfases</b>	<b>27</b>
5.1. Tensión Superficial . . . . .	27
5.2. Ecuación de adsorción de Gibbs. . . . .	29
5.3. Isoterma de Langmuir . . . . .	30
5.4. Metodos para medir Tensión Superficial e interfacial . . . . .	31
5.4.1. Método del anillo de Du-Nouy . . . . .	32
5.4.2. Método de la placa de Wilhelmy . . . . .	33
5.4.3. Método de máxima presión de burbuja . . . . .	34
5.4.4. Método de ascenso capilar . . . . .	36
5.4.5. Método de volumen de gota. . . . .	36

<b>6. Tensoactivos</b>	<b>38</b>
6.1. Clasificación de Tensoactivos . . . . .	38
6.1.1. Iónicos . . . . .	39
6.1.2. Aniónicos . . . . .	39
6.1.3. Catiónicos . . . . .	39
6.1.4. Anfóteros . . . . .	41
6.1.5. Tensoactivos No Iónicos . . . . .	41
6.2. Concentración Micelar Crítica. . . . .	42
6.3. HLB . . . . .	45
<b>7. Viscosidad</b>	<b>47</b>
7.1. Esfuerzo de corte . . . . .	47
7.2. Velocidad de Deformación . . . . .	48
7.3. Ley De La Viscosidad De Newton . . . . .	48
7.3.1. Fluidos Newtonianos y No Newtonianos . . . . .	50
7.4. Viscosidad dinámica . . . . .	50
7.5. Viscosidad Aparente . . . . .	50
7.6. Viscosidad cinemática . . . . .	51
7.7. Viscosímetros . . . . .	51
7.7.1. Viscosímetros Capilares . . . . .	52
7.7.2. Viscosímetros rotacionales . . . . .	53
7.7.3. Viscosímetros caída de bola . . . . .	54
<b>8. Diagramas Ternarios</b>	<b>55</b>
8.1. Trayectorias de diagramas ternarios . . . . .	57
8.1.1. Trayectoria Paralela . . . . .	57
8.1.2. Trayectoria Diagonal . . . . .	58
8.1.3. Trayectoria Perpendicular . . . . .	58
8.2. Aplicaciones de los Diagramas Ternarios . . . . .	59
<b>9. Conductividad</b>	<b>61</b>
9.1. Conductancia . . . . .	61
9.2. Conductividad molar. . . . .	62
9.3. Conductímetros . . . . .	63

<b>10.Desarrollo Experimental.</b>	<b>65</b>
10.1. Obtención de asfaltenos del petróleo. . . . .	65
10.2. Pruebas de solubilidad de asfaltenos. . . . .	66
10.3. Medición de densidad sistema heptano - tolueno con asfaltenos. . . . .	66
10.4. Medición de tensión superficial e interfacial . . . . .	68
10.4.1. Medición de tensión superficial de disoluciones heptano-tolueno con asfaltenos. 68	
10.4.2. Medición de tensión interfacial agua-heptano-tolueno con asfaltenos. . . . .	69
10.4.3. Medición de Tensión Superficial de Tensoactivos en Solución Acuosa. . . . .	70
10.5. Construcción de diagramas ternarios tensoactivo-agua-aceite. . . . .	70
10.6. Medición de contenido de electrolitos en el petróleo. . . . .	72
10.7. Medición de viscosidad. . . . .	73
<b>11.Análisis de resultados.</b>	<b>75</b>
11.1. Obtención de asfaltenos del petróleo . . . . .	75
11.2. Pruebas de solubilidad de asfaltenos . . . . .	76
11.3. Medición de densidad de la disolución heptano-tolueno - asfaltenos. . . . .	76
11.4. Tensión superficial del sistema heptano-tolueno-asfaltenos . . . . .	77
11.5. Tensión interfacial agua-(heptano-tolueno)-asfaltenos . . . . .	79
11.6. Tensión superficial en disolución acuosa. . . . .	81
11.7. Construcción de diagramas ternarios. . . . .	85
11.7.1. Diagrama pseudo ternario petróleo modelo -agua-2 butoxietanol. . . . .	88
11.7.2. Diagramas pseudo ternarios (heptano-tolueno) - agua - tensoactivo. . . . .	89
11.7.3. Diagramas ternarios petróleo modelo-agua-tfen. . . . .	94
11.8. Contenido de electrolitos en petróleo. . . . .	105
11.8.1. Contenido de electrolitos en el sistema petróleo - tolueno - agua - Tfen. . . . .	106
11.9. Pruebas de microscopio. . . . .	107
11.10. Medición de viscosidad. . . . .	110
<b>12.Conclusiones</b>	<b>111</b>
12.0.1. Bibliografía . . . . .	112
<b>13.Apendice</b>	<b>114</b>
13.1. Cálculo de tension superficial . . . . .	114

# Índice de figuras

3.1. Ejemplo de estructura de asfaltenos[4]. . . . .	17
3.2. Extracción mejorada de petróleo[7]. . . . .	19
3.3. Ejemplos de aplicaciones de los tensoactivos en la industria del petróleo[6] . . . . .	20
5.1. Representación de las interacciones de las moléculas dentro del seno líquido y en la superficie [8]. . . . .	28
5.2. Modelo propuesto por Gibbs [9]. . . . .	28
5.3. Equipo para medir tensión superficial mediante el método anillo de Du Nouy[9]. . . . .	32
5.4. Metodo del anillo de Du Nouy [9] . . . . .	33
5.5. Método de la placa de Wilhemy [9] . . . . .	34
5.6. Método de máxima presión de burbuja [26]. . . . .	35
5.7. Metodo de ascenso capilar[9]. . . . .	36
5.8. Método de volumen de gota[9]. . . . .	37
6.1. Estructura de los tensoactivos[11]. . . . .	38
6.2. Ejemplos de estructuras de tensoactivos aniónicos[11]. . . . .	39
6.3. Ejemplos de estructura de tensoactivos catiónicos[11] . . . . .	40
6.4. Ejemplos de estructuras de tensoactivos anfóteros [11]. . . . .	41
6.5. Ejemplos de Estructura de Tensoactivos No Iónicos[11]. . . . .	41
6.6. Representación de los procesos de adsorción y micelización[10] . . . . .	42
6.7. Comportamiento de un tensoactivo en disolución[12]. . . . .	43
6.8. Presión Superficial ( $\pi$ ) vs $\ln x$ [13]. . . . .	44
6.9. Emulsiones Simples. . . . .	45
6.10. Emulsiones múltiples[14]. . . . .	45
7.1. Esfuerzo de corte entre dos láminas[15]. . . . .	48
7.2. Disipación de momentum [16]. . . . .	49
7.3. Tipos de fluidos en función de su viscosidad[16]. . . . .	50

7.4. La gráfica muestra la relación proporcional entre la velocidad de corte y el esfuerzo cortante de donde se obtiene la viscosidad aparente, mientras que la viscosidad dinámica se obtiene de la pendiente de la curva que caracteriza el fluido [17]. . . . .	51
7.5. Figura. Viscosímetro Ostwald a), viscosímetro de Cannon- Fenske b), y viscosímetro de Ubbelohde c) [17]. . . . .	52
7.6. Ejemplo de viscosímetro rotacional[17]. . . . .	53
7.7. Ejemplo de viscosímetro caída de bola[17]. . . . .	54
8.1. Representación de un diagrama ternario[18]. . . . .	55
8.2. Tipos de Diagrama de Winsor[18]. . . . .	56
8.3. Trayectoria paralela la cual indica que la cantidad $x_C$ (fracción mol de C) es una constante (k) en cada punto[19]. . . . .	58
8.4. Ejemplo de trayectoria diagonal donde en el punto (E) la fracción de cada componente es la siguiente $x_A = 0.6$ , $x_B = 0.25$ y $x_C = 0.15$ [19] . . . . .	59
8.5. Ejemplo de trayectorias perpendiculares donde la línea azul es el caso cuando $A < B$ , la línea de color rojo es el caso $A = B$ y la línea color verde es el caso cuando $A > B$ [19].	59
8.6. Diagrama ternario típico para el aceite (O) / agua (W) / Tensoactivo (T). Sistemas de emulsiones formadas de tensoactivo, aceite y agua, encontradas en las regiones bifásicas ( $2\phi$ ) y trifásicas ( $3\phi$ ) del diagrama[20]. . . . .	60
9.1. Celda típica para medir la conductancia [28]. . . . .	62
9.2. Comparación de la migración de iones cuando se aplica CC o CA a la celda de medición [29]. . . . .	63
9.3. Ejemplo de conductímetro. . . . .	64
9.4. Salinometro para medir el contenido de sal en petróleo. . . . .	64
10.1. Equipo para la obtención de asfaltenos. . . . .	66
10.2. Equipo utilizado para sonicación. . . . .	67
10.3. Densímetro marca Anton Paar modelo DMA 4500M. . . . .	67
10.4. Celda Utilizada para medir tensión superficial. . . . .	68
10.5. Equipo para medir tensión superficial e interfacial. . . . .	68
10.6. Celda donde se colocaron los sistemas agua - aceite - tensoactivo empleados en la construcción de los diagramas ternarios. . . . .	71
10.7. Salinómetro marca Koehler conectado a celda que contiene petróleo-solución alcohol-xileno. . . . .	72
10.8. Curva patrón elaborada conforme a la norma ASTM-3230[27]. . . . .	73

10.9. Viscosímetro de caída de bola marca Cole Parmer, utilizado para la medición de viscosidad. . . . .	74
11.1. Resultados de contenido de asfaltenos en el Petróleo. . . . .	75
11.2. Contenido de Tolueno en (w/w) en la mezcla heptano- tolueno vs contenido en (w/w) de asfaltenos solubles. . . . .	76
11.3. Gráfica fracción de Tolueno en la mezcla Heptano-tolueno vs Densidad . . . . .	77
11.4. Tensión superficial vs tiempo en [min]. . . . .	77
11.5. Tensión superficial vs tiempo en [min]. . . . .	78
11.6. Tensión superficial vs tiempo en [min]. . . . .	78
11.7. Tensión interfacial vs tiempo en [min]. . . . .	79
11.8. Tensión interfacial vs tiempo en [min]. . . . .	80
11.9. Tensión interfacial vs tiempo en [min]. . . . .	80
11.10 Presión superficial vs Fracción mol. . . . .	81
11.11 Presión Superficial vs Fracción mol. . . . .	81
11.12 Presión Superficial vs Fracción mol. . . . .	82
11.13 Presión Superficial vs Fracción mol. . . . .	82
11.14 Presión Superficial vs Fracción mol. . . . .	83
11.15 Diagrama ternario agua - aceite mineral- isopropil naftalen sulfonato de sodio, donde la región por debajo de los puntos rojos es la región de dos fases y por encima es la región de tres fases. Se observa en los tubos que en ningun sistema se obtuvo una miscibilidad de los tres componentes se muestra también la formación de solidos. . .	85
11.16 Diagrama ternario agua-aceite mineral-2 butoxietanol donde la región de una sola fase es arriba de los puntos rojos y la región de dos fases es debajo de los puntos rojos se observa que se necesita una gran cantidad de tensoactivo para lograr la miscibilidad de los tres componentes. . . . .	86
11.17 Diagrama ternario agua-heptano-nonil fenol 7 donde la región de una sola fase es debajo de los puntos rojos y por arriba es la región de dos fases. En la figura se observa que en los tubos con agua-heptano-nonil fenol 7, se tienen sistemas de 2 fases y que en algunos sistemas hubo formación de geles. . . . .	87
11.18 Tubos con (tolueno-asfaltenos)-agua-2 butoxietanol en donde se observa la miscibilidad de los tres componentes. . . . .	88
11.19 Tubos con (tolueno-asfaltenos)-agua-2 butoxietanol en donde se observa la formación de precipitado después de 24 horas. . . . .	88
11.20 Diagrama pseudoternario (tolueno-asfaltenos)-agua-2 butoxietanol . . . . .	89

11.21 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos) - agua - metoxietanol en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es el 50 %, también se muestran los tubos con el sistema, y se observa precipitación de asfaltenos. 90

11.22 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos) - agua - etoxietanol en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es el 70 %, también se muestran los tubos con el sistema, y se observa precipitación de asfaltenos. 91

11.23 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos) - agua - butoxietanol el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es el 70 %, también se muestran los tubos con el sistema, y se observa precipitación de asfaltenos. . . . . 92

11.24 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tofen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 30 %. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema. . . . . 94

11.25 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tofen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 40 %. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema. . . . . 95

11.26 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tofen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 50 %. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema. . . . . 96

11.27 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tofen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 60 %. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema. . . . . 97

11.28 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tofen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 70 %. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema. . . . . 98

11.29 Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tofen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 80 %. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema. . . . . 99

11.30	Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 30 %. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas psuedoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de este tiempo se observó que no hubo precipitación de asfaltenos. . . . .	100
11.31	Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 40 %. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas psuedoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de este tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama. . . .	101
11.32	Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 50 %. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas psuedoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de este tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama. . . .	102
11.33	Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-Tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 60 %. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas psuedoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de ese tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama. . . .	103
11.34	Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 70 %. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas psuedoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de ese tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama. . . .	104
11.35	Gráfica de conductividad vs concentración de sal en [ptb] en petróleo. . . . .	106
11.36	Tubos con el sistema ternario petróleo-agua-TFEN . . . . .	106
11.37	Tubos con 10 %, 20 %, 30 %, 40 % y 50 % de petróleo en el sistema pseudoternario petróleo - tolueno-agua-T fen. . . . .	107
11.38	Microscopio ICM 405 . . . . .	108
11.39	Imagen de microscopio de los sistemas 20 % y 30 % petróleo -agua- tfen, se señala en cada caso ejemplos de agregados de asfaltenos. . . . .	108
11.40	Imagen de microscopio del Sistema 50 % petróleo- agua -tfen, se observa a los asfaltenos dispersos. . . . .	109

# Capítulo 1

## Objetivos

- Caracterizar sistemas agua - tensoactivo y agua - petróleo - tensoactivo mediante pruebas de viscosidad, densidad, tensión superficial e interfacial y pruebas de solubilización, a través de la construcción de diagramas ternarios que permitan identificar regiones de miscibilidad y de inmiscibilidad, para tensoactivos con diferentes propiedades y estructuras moleculares, que conduzcan a la obtención de sistemas de alta estabilidad con aplicación potencial en la solubilización de hidrocarburos enfocado a procesos de recuperación mejorada de petróleo.

- Caracterizar el petróleo para determinar el contenido de asfaltenos y sales, siguiendo el procedimiento estandarizado indicado en las normas ASTM D 3279 90 y ASTM D 3230. Obtención de asfaltenos de petróleo y caracterización del efecto de estos materiales en las propiedades superficiales en mezclas de hidrocarburos y en la tensión interfacial de sistemas hidrocarburo - asfalteno - agua.

# Capítulo 2

## Hipótesis

La construcción de diagramas ternarios y pseudo ternarios agua - petróleo - tensoactivo(s), permitirá la identificación y localización de zonas de alta miscibilidad, donde la precipitación de los asfaltenos contenidos en el petróleo sea mínima, para obtener sistemas de alta estabilidad con aplicación potencial en la solubilización de petróleo.

# Capítulo 3

## Introducción

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, que de forma general se clasifican en cuatro grupos orgánicos bien definidos que son: Saturados, también llamados hidrocarburos alifáticos que tienen todos sus átomos de carbono unidos mediante enlaces de tipo simple y están compuestos por carbono e hidrógeno, tienen características no polares. Las resinas están constituidas por anillos aromáticos, esta fracción del crudo es insoluble en propano líquido, pero soluble en n-heptano, son líquidas y muy viscosas, de alto peso molecular. Los hidrocarburos Aromáticos poseen las propiedades características del anillo bencénico, son líquidos y tienen propiedades no polares y finalmente, los asfaltenos son la fracción del petróleo soluble en tolueno y/o xileno e insoluble en n-heptano. Los asfaltenos tienen un peso molecular que puede ir de 1000 hasta 20000 [g/mol], su unidad estructural es una lámina formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos que contienen heteroátomos (S,N y O), pueden tener de 4 a 10 anillos como se muestra en la figura[3.1]

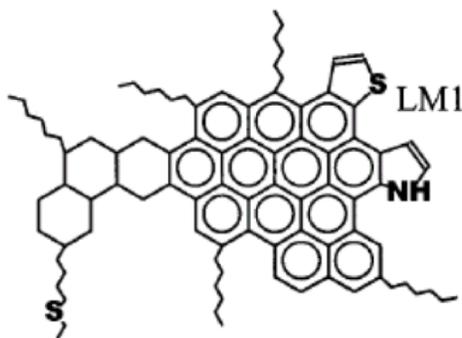


Figura 3.1: Ejemplo de estructura de asfaltenos[4].

Actualmente se producen aproximadamente 87 millones de barriles por día de petróleo en el mundo[1], sin embargo las reservas se están agotando y la demanda de combustibles sigue aumentando. Debido a esto la industria del petróleo se ha visto en la necesidad de implementar métodos y tecnologías para mejorar la recuperación del aceite. Sin embargo se tienen distintos retos tecnológicos, por ejemplo la precipitación de asfaltenos se ha convertido en uno de los problemas más graves durante los procesos de refinación, transporte y recuperación de petróleo. La precipitación de asfaltenos se produce debido a los cambios de temperatura, presión y composición del aceite, al mezclar el aceite con diluyentes y también durante la inyección de gas en el proceso de recuperación. Esto causa diversos problemas como taponamiento de pozos reduciendo así la producción, también en el transporte como taponamiento de tuberías y equipos, debido a su alta resistencia a la desintegración y a que son iniciadores de formación de coque en los procesos catalíticos, ocasionando la desactivación de catalizadores. Además, debido a la presencia de metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, haciéndolos los compuestos más indeseables desde el punto de vista del tratamiento del petróleo.

Estudios recientes han demostrado que los asfaltenos juegan un papel importante en la estabilidad de emulsiones agua-aceite (w/o)[2] que se forman en la producción y extracción de petróleo lo que genera grandes problemas a la industria petrolera debido a que los asfaltenos se adsorben en la interfase agua-aceite, estabilizando estas emulsiones. La disminución de la tensión interfacial por la adsorción de los asfaltenos, contribuye a la formación de tales emulsiones. Esto trae como consecuencia que la industria petrolera tenga que invertir grandes cantidades de dinero en desemulsificantes, para la deshidratación del petróleo, con lo que se incrementa el costo del crudo. Durante la extracción del petróleo se utilizan diversos métodos, que se pueden dividir de forma general en extracción primaria, extracción secundaria y extracción mejorada de petróleo. En la extracción primaria se caracteriza por la variación de presión interna dentro del yacimiento, el petróleo fluye desde el yacimiento hacia el pozo de producción con la energía natural del yacimiento. Cuando la presión interna decrece a tal punto que ya no puede proporcionar la presión suficiente para desplazar el flujo hacia los pozos de producción, se inyecta fluidos como agua y gas para poder incrementar de nuevo la presión. En la extracción secundaria se inyecta dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo por ejemplo agua y gas para mantener un gradiente de presión. Después de la extracción primaria y secundaria, la recuperación del crudo esta entre el 20 % y 50 % lo cual es insuficiente. Debido a esto se recurre a tecnologías, procesos o mecanismos conocidos como: Recuperación Terciaria o Mejorada de Petróleo EOR por sus siglas en ingles (Enhanced Oil Recovery), cuya aplicación puede ayudar a recuperar entre 10 % y 20 % del petróleo original en sitio, lo cual resulta muy importante para la industria petrolera de acuerdo con las tasas de recuperación y producción actuales. La Recuperación Terciaria o Mejorada, consiste en varios métodos entre los que se encuentran el uso de químicos como los polímeros,

tensoactivos y bases figura(3.2). Entre las técnicas más utilizadas para facilitar el flujo de petróleo se encuentran la inyección de vapor en los pozos, pues al calentar el aceite fluye más fácilmente y mejor hacia los pozos de producción; también está la inyección de gases como nitrógeno o bióxido de carbono y la inyección de productos químicos para liberar el petróleo atrapado en la roca. Una de las técnicas que ha dado resultados óptimos es el uso de geles y polímeros, este proceso es conocido como mejora de perfil de inyección (Water flooding) donde se bloquean las fracturas y las arenas con altas permeabilidades, evitando así conducir el agua de manera preferencial, tanto en pozos productores como en pozos inyectoros, constituyendo una herramienta útil.

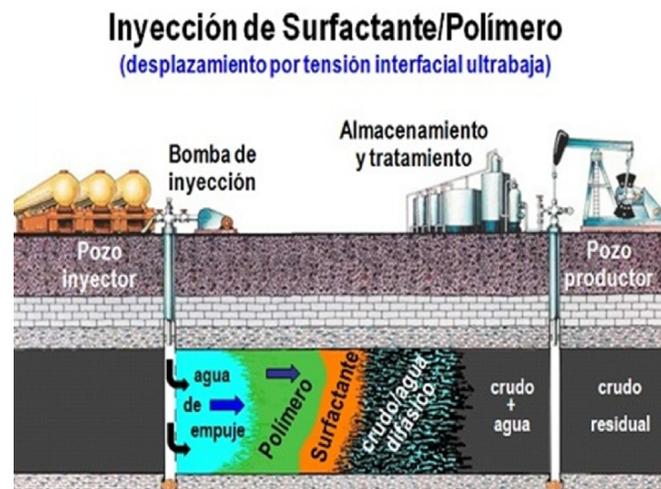


Figura 3.2: Extracción mejorada de petróleo[7].

Particularmente en el caso de la inyección de químicos los tensoactivos son ampliamente utilizados debido a que cuentan con un gran número de aplicaciones en la industria petrolera figura (3.3), por ejemplo como se ha mencionado en diferentes procesos se requiere del contacto de agua con hidrocarburo, debido a que los surfactantes modifican la tensión interfacial agua-hidrocarburo y mejoran el contacto entre las fases, situación que es favorecida cuando el sistema se acerca a la miscibilidad total o valores ultra bajos de tensión interfacial.

<b>Sistemas Gas/Líquido</b>
Producción de aceite en el pozo y formación de espumas en la boca del pozo
Flotación de aceite por proceso de espumado
Torres de Destilación y Columnas de fraccionamiento de espumas
Fluidos de perforación por espumas
Fluidos de fraccionamiento por espumas
Bloqueo debido a espumas
Espumas de control de movilidad de gas
<b>Sistemas Líquido/Líquido</b>
Fluidos de perforación por emulsión
Emulsiones in situ para la EOR
Emulsiones en la boca del pozo
Emulsiones en la tubería de crudo pesado
Emulsiones de aceite combustible
Emulsiones de asfalto
Emulsiones por derrame de aceite
<b>Sistemas Líquido/Sólido</b>
Modificadores de la mojabilidad en yacimientos
Estabilizadores de yacimiento
Dispersores de aceite en tanques/buques
Dispersantes de lodos de perforación

Figura 3.3: Ejemplos de aplicaciones de los tensoactivos en la industria del petróleo[6]

El estudio de sistemas multicomponentes tensoactivo-agua-aceite es importante en EOR y una herramienta muy útil para el estudio de estos sistemas son los diagramas ternarios, los cuales son la representación gráfica del comportamiento de una propiedad característica con relación a la composición de un sistema de tres componentes o multicomponente, a presión y temperatura constantes y una de las principales aplicaciones de los diagramas ternarios es la operación de extracción y purificación. En este trabajo se investigará la solubilización de hidrocarburos aromáticos y parafínicos y de sus mezclas en medio acuoso, en presencia de tensoactivos con propiedades y estructura diferentes, para obtener sistemas de alta estabilidad con aplicación potencial en los procesos de recuperación mejorada de petróleo.

# Capítulo 4

## Termodinámica

### 4.1. La primera ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica o ley de la conservación de la energía, plantea que la energía no se crea ni se destruye solo se transforma. La energía total de un sistema se conoce como energía interna ( $U$ ), que es la suma de las energías potenciales y cinéticas de las moléculas, la expresión matemática de la primera ley para un sistema cerrado homogéneo y en equilibrio es:

$$dU = dQ + dW \quad (4.1)$$

Donde  $dQ$  es el calor transferido,  $dW$  es el cambio en el trabajo efectuado por el sistema y  $dU$  es el cambio de la energía interna total del sistema. La contribución del trabajo  $dW$  está dado por el trabajo mecánico  $PdV$

$$dW = -PdV \quad (4.2)$$

Donde  $P$  es la presión y  $dV$  es el cambio de volumen, al sustituir la ecuación (4.2) en (4.1) se obtiene:

$$dU = dQ - PdV \quad (4.3)$$

Para los cambios térmicos a presión constante o contenido calórico de un sistema, se define la función entalpía  $H$

$$H = U + PV \quad (4.4)$$

La entalpía  $H$  es una función de estado, para un cambio diferencial se tiene

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (4.5)$$

Sustituyendo la ecuación (4.3) en (4.5) se obtiene la siguiente expresión

$$dH = dQ + VdP \quad (4.6)$$

## 4.2. Segunda ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica determina la dirección de los procesos mediante la introducción de una nueva función de estado que es la entropía  $S$  y permite predecir si un cambio en el sistema puede ocurrir espontáneamente o no, la entropía se define como:

$$dS \geq dQT \quad (4.7)$$

Donde  $dS$  es el cambio de entropía del sistema y es válida para procesos reversibles  $dQ = dS$  y procesos irreversibles  $dS > dQ$ , y sustituyendo en la ecuación (4.3) se obtiene

$$dU = TdS - PdV \quad (4.8)$$

Esta es la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas cerrados homogéneos.

## 4.3. Tercera ley de la termodinámica

La tercera ley de la termodinámica relaciona el cambio de la entropía con la temperatura, indicando que el valor límite es cero cuando la temperatura se aproxima a cero. La tercera ley permite calcular el valor absoluto de la entropía al integrar la ecuación (??).

$$S = \int_{T_0}^T \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (4.9)$$

A partir de la entropía se definen dos nuevas propiedades termodinámicas, la energía libre de Helmholtz ( $F$ ) que es la cantidad máxima de trabajo que un sistema puede realizar a temperatura constante, su expresión es la siguiente

$$F = U - TS \quad (4.10)$$

Diferenciando la ecuación anterior

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (4.11)$$

Por otro lado, para transformaciones a presión constante se define la energía libre de Gibbs  $G$ , mediante la ecuación

$$G = H - TS \quad (4.12)$$

Al diferenciar se obtiene:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (4.13)$$

Al sustituir la ecuación (4.8) en la ecuación (4.5), (4.11) y (4.13) se obtienen los siguientes potenciales para un sistema cerrado homogéneo de un componente:

$$dU = TdS - PdV \quad (4.14)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (4.15)$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (4.16)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (4.17)$$

## 4.4. Potencial químico para sistemas abiertos.

Se le denomina Potencial químico a la derivada de la energía libre de Gibbs ( $G$ ) con respecto al número de moles

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_j} \quad (4.18)$$

La ecuación general para la energía libre de Gibbs en términos de  $\mu_i$  es:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.19)$$

La ecuación anterior es la ecuación fundamental de un sistema homogéneo abierto, y la ecuación (4.17) es la ecuación para un sistema cerrado.

La ecuación (4.19) expresada en términos molares es:

$$d\mu = \tilde{V}dP - \tilde{S}dT \quad (4.20)$$

Donde  $\tilde{V}$  es volumen molar y  $\tilde{S}$  es entropía molar. En condiciones isotérmicas y aplicando la ecuación del gas ideal ( $\tilde{V} = RT/P$ ), la ecuación anterior toma la forma:

$$d\mu = RT \frac{dP}{P} \quad (4.21)$$

Integrando la ecuación (4.21) se obtiene la siguiente expresión:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.22)$$

Donde  $\mu^0$  representa el potencial químico de referencia correspondiente a una presión de referencia  $P^0$ . La expresión (4.22) describe el potencial químico ideal para el vapor.

## 4.5. Potencial químico como criterio de equilibrio de fases.

En un sistema cerrado de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  el potencial químico, define al equilibrio entre fases, las expresiones de la energía libre de Gibbs en cada fase del sistema son:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \quad (4.23)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (4.24)$$

El cambio total de la energía libre de Gibbs está dado por la suma del cambio en ambas fases

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (4.25)$$

Al encontrarse en equilibrio el sistema, se cumple con la igualdad de presiones y temperaturas entre las fases, por lo tanto la ecuación anterior se convierte en:

$$\sum_i \mu_i dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\beta = 0 \quad (4.26)$$

Debido a que no hay cambio de materia con los alrededores, el cambio en el número de moles es igual en ambas fases con signo contrario

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (4.27)$$

Por lo tanto para que se cumpla la ecuación (4.26) los potenciales químicos deben ser:

$$\Sigma \mu_i^\alpha = -\Sigma \mu_i^\beta \quad (4.28)$$

La ecuación (4.28) es la ecuación fundamental del equilibrio de fases, el subíndice indica el componente y el superíndice indica la fase, esto se cumple para todas las fase presentes en el sistema generalizando:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^n \quad (4.29)$$

La ecuación (4.22) solo se aplica para gases ideales, debido a esto Lewis incorporo el concepto de fugacidad, para que pueda aplicarse a fluidos no ideales.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (4.30)$$

Lewis definió actividad ( $a$ ) de un componente como la medida de cuan activa es una sustancia en relación con su estado estándar, con la relación

$$a = \frac{f}{f^0} \quad (4.31)$$

Para el cálculo del potencial químico y fugacidades entre las fases condensadas de un sistema, se tiene que comparar el estado ideal y sus desviaciones con una función de exceso. Para expresar la fugacidad no ideal de una sustancia pura en fase líquida se utiliza el concepto de coeficiente de actividad, que representa la desviación del estado ideal de la disolución y las interacciones entre el soluto y el disolvente.

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (4.32)$$

Donde  $\gamma$  es el coeficiente de actividad,  $x_i$  la fracción mol de ( $i$ ) en la fase líquida y la fugacidad de la sustancia en su estado estándar es  $f^0$ . La actividad de una disolución puede expresarse en función de la concentración de la sustancia y del coeficiente de actividad.

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (4.33)$$

sustituyendo (4.33) en (4.30) se obtiene el potencial químico de un componente  $i$  en disolución en función de la concentración y el coeficiente de actividad:

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln a_i \quad (4.34)$$

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (4.35)$$

El coeficiente de actividad es la variable que describe la desviación del potencial químico con respecto a la idealidad, depende de la temperatura, presión y concentración. coeficientes de actividad. La definición del potencial químico real en el seno del líquido utiliza la convención simétrica, la cual establece que: cuando la concentración en fracción mol  $x \rightarrow 1$ , el coeficiente  $\gamma \rightarrow 1$  y cuando la concentración en fracción mol  $x \rightarrow 0$ ,  $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$ .

## 4.6. Potenciales termodinámicos para sistemas abiertos

Un sistema abierto puede intercambiar materia con los alrededores, debido a esto las moles de cada componente cambian y tienen que ser incluidas como variables, para un sistema abierto la energía interna ( $U$ ) será función de la entropía, volumen, y cantidad de moles :

$$U = f(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad (4.36)$$

Donde  $N_i$  representa las moles del componente ( $i$ ) en el sistema. Utilizando las reglas del cálculo se puede escribir la diferencial total de  $U$  de la siguiente manera:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} dni \quad (4.37)$$

Donde  $n_i$  es el número de componentes presentes en el sistema y la notación en la última derivada indica que permanecen constantes las moles de todos los componentes excepto los del componente  $i$ .

El potencial químico  $\mu_i$  está definido por la ecuación 4.18:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V,S,N_j} \quad (4.38)$$

sustituyendo la ecuación (4.38) en la ecuación (4.37) se obtiene:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dni \quad (4.39)$$

La ecuación anterior representa el cambio total de la energía interna para un sistema abierto, del mismo modo se pueden derivar las ecuaciones para un sistema abierto, mediante el uso de las ecuaciones (4.15), (4.16) y (4.17):

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dNi \quad (4.40)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dNi \quad (4.41)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dNi \quad (4.42)$$

# Capítulo 5

## Termodinámica de Interfases

Se define a la interfase como la región límite entre dos fases volumétricas homogéneas inmiscibles; esta discontinuidad entre fases se presenta siempre que existan dos o más fases homogéneas en un sistema. Cuando una de las fases es gaseosa a la interfase se le conoce como superficie. Las interfases pueden ser: Sólido - Sólido, Sólido - Líquido, Sólido - Vapor, Líquido - Líquido, Líquido-Vapor.

### 5.1. Tensión Superficial

La tensión superficial es una propiedad de los líquidos, se define como la energía necesaria para aumentar el tamaño de su superficie, la figura (5.1) representa la frontera entre una fase líquida y una fase vapor. Las moléculas que se encuentran en el interior de la fase líquida son atraídas en todas direcciones, por fuerzas generadas por las moléculas que están a su alrededor, en el estado de equilibrio estas fuerzas tienen una resultante nula. En cambio las moléculas que se localizan en la superficie, no tienen el mismo número de moléculas alrededor en la fase líquida y en la fase vapor, lo que resulta en un campo isotrópico de fuerzas que atrae a estas moléculas hacia el interior del líquido, y esto hace que la superficie tienda a contraerse espontáneamente para adquirir un área mínima posible.

La ecuación de trabajo asociado al aumento de área es

$$dW = \sigma dA \quad (5.1)$$

Donde  $dW$  es el trabajo invertido en crear el área  $dA$  y  $\sigma$  es la tensión superficial.

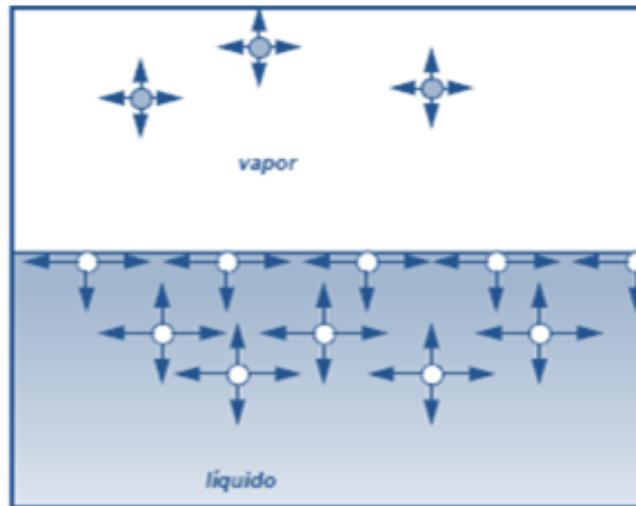


Figura 5.1: Representación de las interacciones de las moléculas dentro del seno líquido y en la superficie [8].

Consideremos un sistema formado por dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  y un solo componente, al analizar la región interfacial entre las dos fases, con base en el modelo propuesto por Gibbs en el cual las fases  $\alpha$  y  $\beta$  están separadas por una interfase que Gibbs llamo superficie divisoria, la cual tiene volumen nulo como se muestra en la figura (5.2).

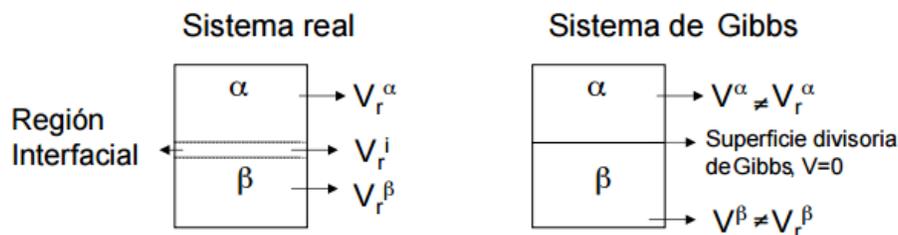


Figura 5.2: Modelo propuesto por Gibbs [9].

Al considerar a la interfase como una fase adicional con características propias, se tienen que tomar sus propiedades termodinámicas, la energía interna de la superficie que es función de la entropía, el área y la cantidad de sustancia en la superficie. Para denotar las propiedades en la interfase se utilizara  $[*]$ , en la interfase por la primer convención de Gibbs, se considera  $V = 0$ .

La energía interna de la interfase considera el trabajo de la superficie, que está definido por la ecuación (5.1) la expresión para la energía interna para una sustancia  $i$  es

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma dA + \sum \mu_i dni^* \quad (5.2)$$

## 5.2. Ecuación de adsorción de Gibbs.

La expresión de energía interna para la superficie es

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma A + \sum \mu_i ni^* \quad (5.3)$$

Diferenciando la ecuación anterior

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma dA + Ad\sigma + \sum \mu_i dni^* + \sum ni^* d\mu_i \quad (5.4)$$

Igualando las ecuaciones (5.4) y (5.2) se obtiene la Ecuación de Gibbs Duhem para la superficie.

$$S^*dT - V^*dP + Ad\sigma + \sum ni^* d\mu_i \quad (5.5)$$

Tomando la ecuación Gibbs Duhem (5.5) para la superficie bajo condiciones isotérmicas y considerando el primer postulado de Gibbs la ecuación se reduce a

$$Ad\sigma + \sum ni^* d\mu_i = 0 \quad (5.6)$$

Se define a la concentración de superficie  $\Gamma_i$ , como el número de moles de la especie  $i$  por unidad de área

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{A} \quad (5.7)$$

Sustituyendo la ecuación (5.7) en (5.6) se obtiene la ecuación de adsorción de gibbs:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (5.8)$$

Esta ecuación relaciona las variaciones en la tensión superficial con el potencial químico  $\mu_i$  de los componentes mediante la concentración superficial. Para un sistema de dos componentes disolvente (1) y soluto (2) la ecuación anterior se convierte en:

$$-d\sigma = \Gamma_1 \mu_1 + \Gamma_2 \mu_2 \quad (5.9)$$

Aplicando la segunda convención de Gibbs que establece que la concentración superficial del disolvente es  $\Gamma_1 = 0$ , y se omite el subíndice la ecuación se reduce a:

$$-d\sigma = \Gamma \mu \quad (5.10)$$

Ahora definimos a la presión superficial  $\pi$  como:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (5.11)$$

Donde  $\sigma_0$  es la tensión superficial del disolvente puro y  $\sigma$  es la tensión superficial de la disolución, diferenciando la ecuación anterior se obtiene:

$$d\pi = -d\sigma \quad (5.12)$$

Sustituyendo la ecuación (5.12) en (5.10):

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (5.13)$$

La ecuación de potencial químico ideal en el seno del líquido bajo la convención simétrica y a dilución infinita es:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma^\infty \quad (5.14)$$

La diferencial de la ecuación (5.14) es

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (5.15)$$

Sustituyendo la diferencial del potencial químico en la ecuación (5.13):

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (5.16)$$

Despejando  $\Gamma$  se obtiene:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (5.17)$$

La ecuación anterior se conoce como la isoterma de adsorción de Gibbs.

### 5.3. Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir en 1916 desarrollo la isoterma de adsorción de Langmuir a partir de consideraciones cinéticas para describir la adosrción y desorción de moleculas en la superficie. La isoterma de Langmuir establece que existe un equilibrio entre la rapidez con que se adsorben y desorben las moléculas de un material, en una superficie líquida o gaseosa en función de los sitios vacios en la superficie a temperatura constante. Este modelo tiene las siguientes postulados:

1. La adsorción se produce en sitios específicos y todos los sitios son iguales.
2. No existen interacciones entre las moleculas adsorbidas.

3. Las moléculas ocupan cada sitio una vez, formando una monocapa.

El modelo de Langmuir considera que en el equilibrio la rapidez de adsorción es igual a la rapidez de desorción.

La rapidez de desorción es solo proporcional a los sitios ocupados representado por  $\theta$ .

$$\nu_{ads} = k_{des}\theta \quad (5.18)$$

la rapidez de adsorción es proporcional a la fracción de sitios disponibles  $(1 - \theta)$  y la concentración de la disolución ( $x$ ).

$$\nu_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)x \quad (5.19)$$

En el equilibrio se tiene:

$$k_{ads}(1 - \theta)x = k_{des}\theta \quad (5.20)$$

Reacomodando la ecuación anterior

$$\left( \frac{k_{ads}}{k_{des}}x = \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (5.21)$$

si definimos el cociente de constantes de rapidez como  $\beta = \left( \frac{k_{ads}}{k_{des}} \right)$  la ecuación anterior se convierte en:

$$\beta x = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (5.22)$$

La ecuación (5.22) en función de  $\theta$

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (5.23)$$

La ecuación anterior se conoce como la Isoterma de Langmuir.

## 5.4. Métodos para medir Tensión Superficial e interfacial

Existen diversos métodos para medir tensión superficial e interfacial se pueden clasificar de acuerdo al principio que usan:

1. Métodos basados en la medición de fuerza: Método del anillo de Du-Nouy y placa de wilhelmy.
2. Métodos basados en la presión: Método de máxima presión de burbuja y Método de ascenso capilar.
3. Métodos basados en la geometría y la deformación de la superficie: Método de gota pendiente, Método de pesado de gota y Método de gota giratoria.

### 5.4.1. Método del anillo de Du-Nouy

El método del anillo fue utilizado por primera vez en 1878 y más tarde en 1919 el francés Du Nouy mejoro el método mediante la adición de una balanza de torsión. El anillo tiene un radio  $R$ , y está hecho con un alambre, resultando en un perímetro total de  $L = 4\pi R$ , el anillo está suspendido del brazo de una balanza como se muestra en la figura (5.3), que sirve para poder medir la fuerza necesaria que se requiere para separar el anillo de la superficie. El anillo está hecho de una aleación de platino-iridio. El método consiste en sumergir el anillo en el líquido hasta mojarlo completamente, después el anillo se eleva lentamente de la superficie sin romper la película que se adhiere a este, conforme se eleva de la superficie el valor de la masa registrado por la balanza aumenta progresivamente hasta alcanzar un valor máximo, este valor es el que se utiliza para el cálculo de tensión superficial.



Figura 5.3: Equipo para medir tensión superficial mediante el método anillo de Du Nouy[9].

La ecuación utilizada para el cálculo de tensión superficial es la siguiente:

$$\sigma = \left( \frac{mg}{4\pi R} \right) f \quad (5.24)$$

Donde  $m$  es la masa máxima registrada,  $R$  es el radio del anillo,  $f$  es el factor de corrección que puede ser calculado mediante la siguiente ecuación reportada en la literatura [9]:

$$f = 0.725 + \left( \frac{9.075 \times 10^{-4} F}{\pi^3 \Delta \rho R^3} - \frac{1.679}{R} + 0.04534 \right)^{0.5} \quad (5.25)$$

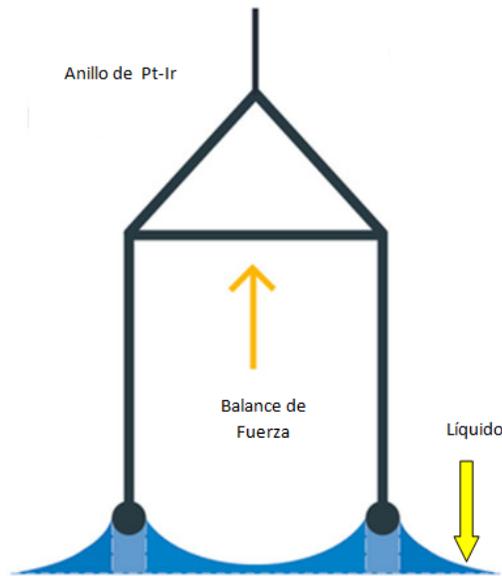


Figura 5.4: Metodo del anillo de Du Nouy [9]

Donde  $F$  es el peso,  $R$  el radio de anillo [ $cm$ ],  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidad [ $g/cm^3$ ]. El factor de corrección es función del espesor del anillo y también del volumen del menisco, y varía numéricamente entre  $0.75 \geq \Delta\rho g R^3 \geq 1.05$ , dependiendo del tamaño y la forma del anillo, así como de la diferencia de densidades entre los fluidos. La principal fuente de error en esta técnica es causada por deformación del anillo durante la manipulación y limpieza.

#### 5.4.2. Método de la placa de Wilhelmy

El método de la placa de Wilhelmy fue propuesto en 1863, en este método se utiliza una placa de forma rectangular que generalmente está hecha de platino o de una aleación platino/iridio. El método consiste en introducir una placa verticalmente a la superficie del líquido, como se muestra en la figura(5.5), por lo tanto la tensión superficial del líquido ejerce una fuerza que actúa en dirección opuesta al peso del menisco formado en el perímetro de la placa.

Para el cálculo de tensión superficial se utiliza la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F}{P \cos\theta} \quad (5.26)$$

Donde  $P$  es el perímetro que es igual a  $L = 2(L + t)$  y  $\theta$  es el ángulo de contacto formado entre el líquido y la superficie de la placa.

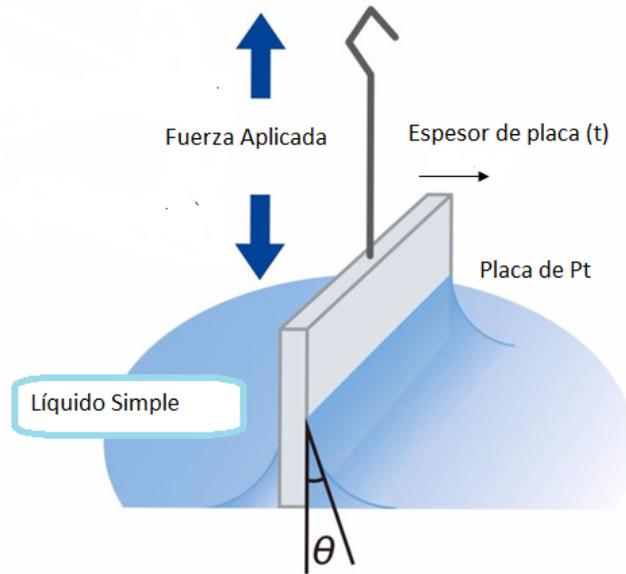


Figura 5.5: Método de la placa de Wilhemy [9]

### 5.4.3. Método de máxima presión de burbuja

El método de máxima presión de burbuja consiste en hacer pasar un gas a través de un tubo capilar cuyo extremo está sumergido en un líquido, el gas escapa en forma de burbujas ver figura (5.6). El crecimiento de las burbujas depende de la diferencia de presión entre la burbuja y el fluido así como de la tensión superficial del líquido. Cuando la burbuja alcanza un determinado tamaño, se separa del extremo del tubo capilar y comienza a formarse una nueva burbuja. Cuando el radio de la burbuja es igual al radio del capilar la presión es máxima y se relaciona con la tensión superficial.

Para el cálculo de tensión superficial se utiliza la siguiente ecuación

$$P_{max} = (\Delta\rho g)(h + r) + 2(\sigma + r) \quad (5.27)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión superficial,  $r$  radio del tubo capilar,  $A$  es el vertice de la burbuja,  $\Delta P$  es la presión medida y  $h$  es la altura ( $Z + L$ ) medida desde la superficie del líquido.

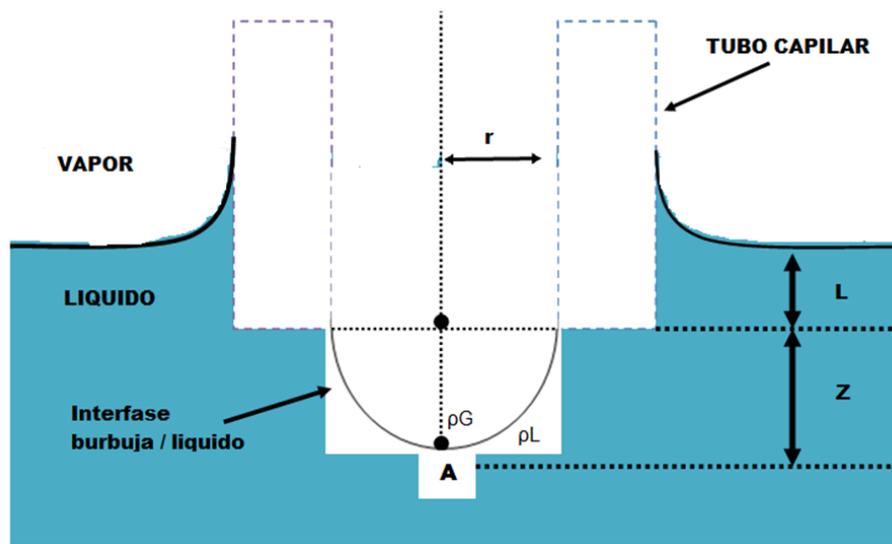


Figura 5.6: Método de máxima presión de burbuja [26].

#### 5.4.4. Método de ascenso capilar

En el método de ascenso capilar se coloca un líquido dentro de un tubo capilar, se observa que el líquido asciende por el tubo como se muestra en la Figura (5.7), el método de ascenso capilar consiste en medir la altura  $h$  del menisco en un tubo de capilar de radio conocido, si se usa un capilar de radio muy pequeño, se puede considerar que el menisco es hemisférico y se aplica la siguiente ecuación para calcular la tensión superficial.

$$\sigma = \frac{\Delta\rho ghr}{2 \cos \theta} \quad (5.28)$$

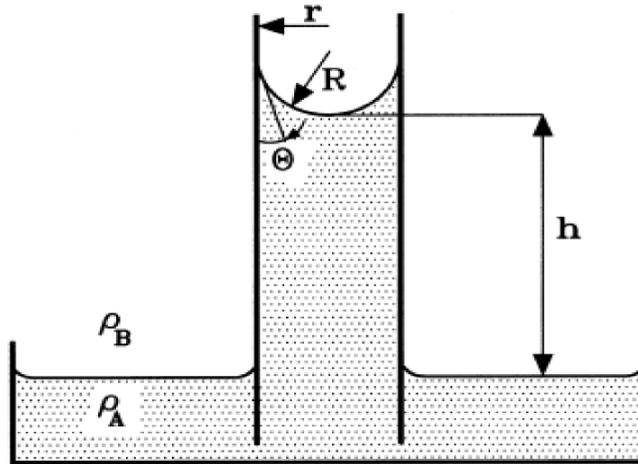


Figura 5.7: Metodo de ascenso capilar[9].

#### 5.4.5. Método de volumen de gota.

En esto método, una corriente de gotas de un líquido cae lentamente desde la punta de un tubo capilar que tiene un radio  $r$ , las gotas tienen un tamaño crítico dado por la tensión superficial. En teoría, una sola gota se agranda a un tamaño donde la gravedad y la tensión superficial están en equilibrio, y luego de alcanzar un tamaño crítico se desprende, como se muestra en la Figura 5.8. Por lo tanto, se debe encontrar el volumen de una gota rodeada de aire (o vapor) para calcular la tensión superficial. La expresión de equilibrio de fuerza es la siguiente.

$$W = V\Delta\rho g = 2\pi r\sigma f \quad (5.29)$$

Donde  $V$  es el volumen de la gota,  $r$  es el radio interior del tubo,  $\sigma$  es la tensión superficial y  $f$  es el factor de corrección que está relacionado con relaciones adimensionales  $(r/a)$  o  $(r/v^{\frac{1}{3}})$ .

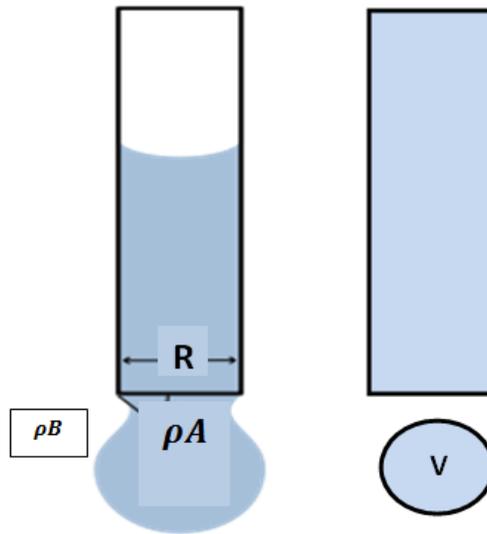


Figura 5.8: Método de volumen de gota[9].

# Capítulo 6

## Tensoactivos

Los tensoactivos son sustancias con una estructura dual ver figura(6.1), una parte con afinidad polar que se denomina hidrofílica y una parte con afinidad apolar que se denomina hidrofóbica, y tienen efecto sobre la tensión superficial de los líquidos, esto se manifiesta como una disminución de la tensión superficial. Los tensoactivos son compuestos importantes debido a que tienen diversas aplicaciones en distintas industrias como la farmacéutica, alimenticia, pinturas y la petrolera.



Figura 6.1: Estructura de los tensoactivos[11].

### 6.1. Clasificación de Tensoactivos

Los tensoactivos se clasifican de acuerdo a su solubilidad, a su estructura, sus propiedades fisicoquímicas y su uso en la industria.

### 6.1.1. Iónicos

Los tensoactivos iónicos tienen una fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua, se disocian como iones en medio acuoso y dependiendo de la porción con actividad superficial que tienen al disociarse se clasifican en: aniónicos, catiónicos y anfóteros.

### 6.1.2. Aniónicos

Los tensoactivos aniónicos son aquellos que en solución se disocian y presentan en la parte hidrofílica una carga negativa, como un carboxilato, sulfonato, o un grupo sulfato. Un tensoactivo aniónico importante y muy utilizado es el dodecilsulfato de sodio (SDS) ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) que pertenece al grupo de los sodio alquil sulfatos, otro ejemplo es el dodecanoato de sodio ( $C_{11}H_{25}CO_2Na$ ). Estos tensoactivos son importantes para la producción de detergentes, los jabones, y agentes espumantes.

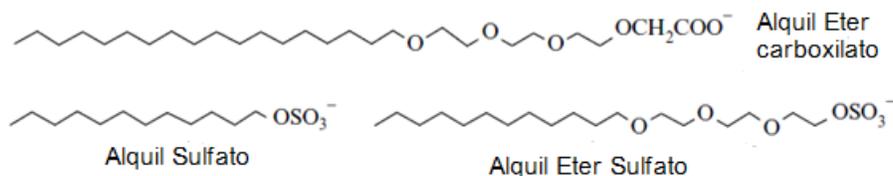


Figura 6.2: Ejemplos de estructuras de tensoactivos aniónicos[11].

### 6.1.3. Catiónicos

Los tensoactivos catiónicos en disolución tienen una carga positiva, la gran mayoría de estos tensoactivos se basan en el nitrógeno y los más comunes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o amonio cuaternario ver figura 6.3. Algunos ejemplos son bromuro de dodecil trimetilamonio ( $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ ) y bromuro de trimetilamonio hexadecilo. Estos tensoactivos tienen la propiedad de ser adsorbidos fácilmente en la superficie debido a que muchas superficies presentan una carga negativa que atrae al catión del tensoactivo, algunos usos principales de los tensoactivos catiónicos se muestran en el cuadro (6.1).



Figura 6.3: Ejemplos de estructura de tensoactivos catiónicos[11]

Superficie	Aplicación
Acero	Agente anticorrosión
Pigmentos Inorganicos	Dispersante
Plasticos	Agente antiestático
Fibras	Agente antiestático
Cabello	Acondicionador
Fertilizantes	Agente antiaglomerante
Pared Celular	Bactericida

Cuadro 6.1: Ejemplos de Aplicaciones de los Tensoactivos Catiónicos[11]

### 6.1.4. Anfóteros

Los tensoactivos anfóteros presentan una carga positiva y una negativa, es decir presentan en sus compuestos grupos aniónicos y catiónicos. La carga del tensoactivo es función del pH del medio. Los tensoactivos anfóteros más comunes son derivados de N-alquilo de aminoácidos simples figura 6.4, tales como glicina ( $NH_2CH_2COOH$ ), betaína ( $(CH_2)_2NCH_2COOH$ ) y ácido amino propanoico ( $NH_2CH_2CH_2COOH$ ).

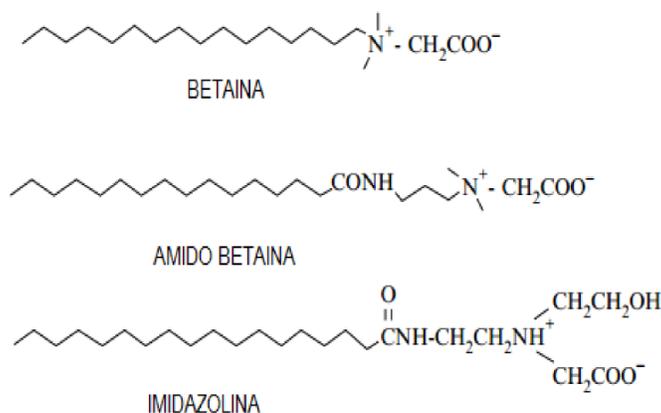


Figura 6.4: Ejemplos de estructuras de tensoactivos anfóteros [11].

### 6.1.5. Tensoactivos No Iónicos

Los tensoactivos no iónicos no se disocian en el agua en iones, su solubilidad en agua deriva de grupos altamente polares como polióxido de etileno. Algunos ejemplos son  $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_8OH$  y el  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$  que se escriben normalmente como  $C_{nc}E_{ne}$ , donde el índice (nc) indica el número de carbonos en la cadena alquímica y (ne) es el número de unidades de óxido de etileno la parte hidrófila por lo tanto los compuestos anteriores se escriben de la siguiente manera  $C_{10}E_8$  y  $C_{12}E_6$ . Otra clase de tensoactivos no iónicos son los glicósidos de alquilo, también conocidos como poliglicósidos de alquilo.

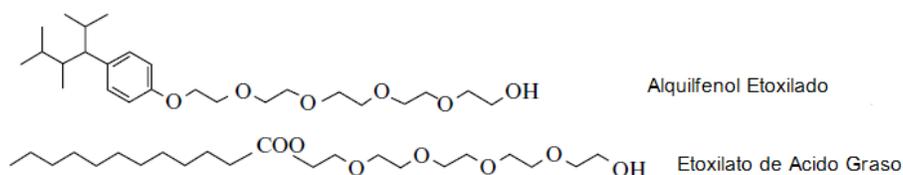


Figura 6.5: Ejemplos de Estructura de Tensoactivos No Iónicos[11].

## 6.2. Concentración Micelar Crítica.

Debido a su estructura anfifílica los tensoactivos tienen la tendencia de adsorberse en la superficie en forma de monocapa, en el siguiente esquema se muestra el proceso de adsorción.

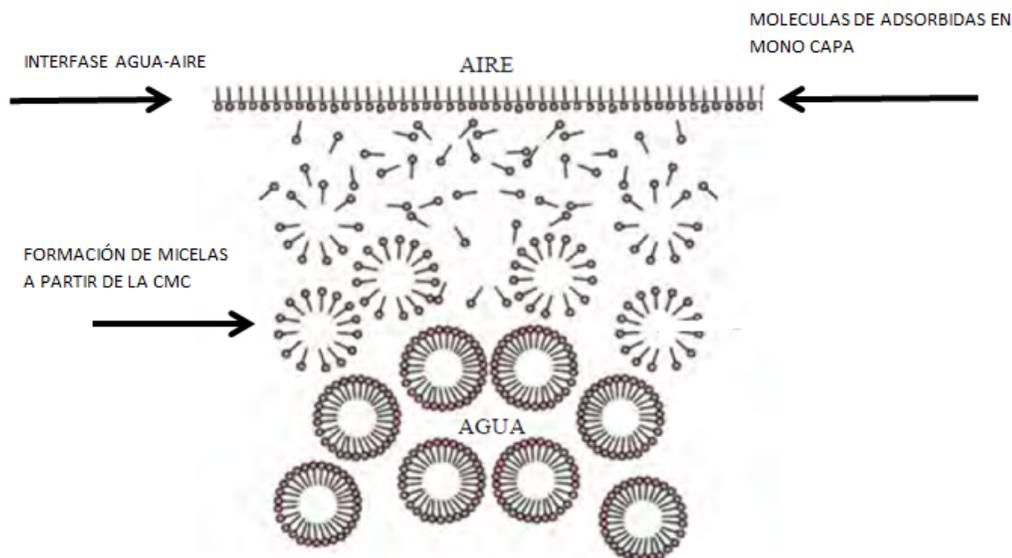


Figura 6.6: Representación de los procesos de adsorción y micelización[10]

En la figura (6.6) se observa que conforme aumenta la concentración de tensoactivo, las moléculas se adsorben en la superficie agua-aire y la concentración en la superficie aumenta hasta una concentración en la cual la superficie se satura completamente por una monocapa de tensoactivo. Después de esta concentración se inicia la formación de estructuras moleculares llamadas micelas, este valor de concentración de tensoactivo se conoce como concentración micelar crítica (CMC).

La figura (6.7) representa la variación de la tensión superficial en función de la concentración del tensoactivo. El proceso de adsorción superficial empieza desde concentraciones muy bajas de tensoactivo ( $x$ ) y es esta zona (A) en donde se presenta el mayor cambio en la tensión superficial, y se conoce como zona diluida. Conforme la concentración de tensoactivo ( $x$ ) aumenta, la tensión superficial sigue disminuyendo pero el cambio es menos drástico que en la zona diluida, es la zona (B). Este comportamiento se conserva hasta que la concentración de tensoactivo alcanza la (CMC) y las propiedades superficiales tensión superficial, presión superficial y concentración llegan a sus valores límite y permanecen constantes a partir de este punto.

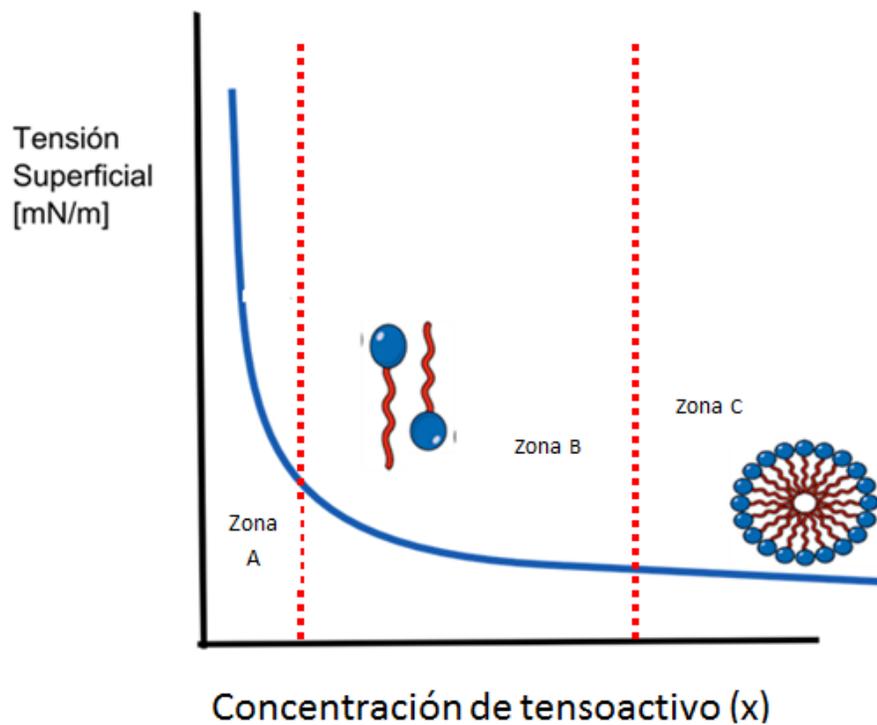


Figura 6.7: Comportamiento de un tensoactivo en disolución[12].

Otra representación es la gráfica de  $\pi$  vs  $\ln x$  figura(6.8), en esta gráfica se muestra comportamiento lineal de  $\pi$  en la zona diluida, hasta alcanzar la CMC donde existe la formación de micelas.

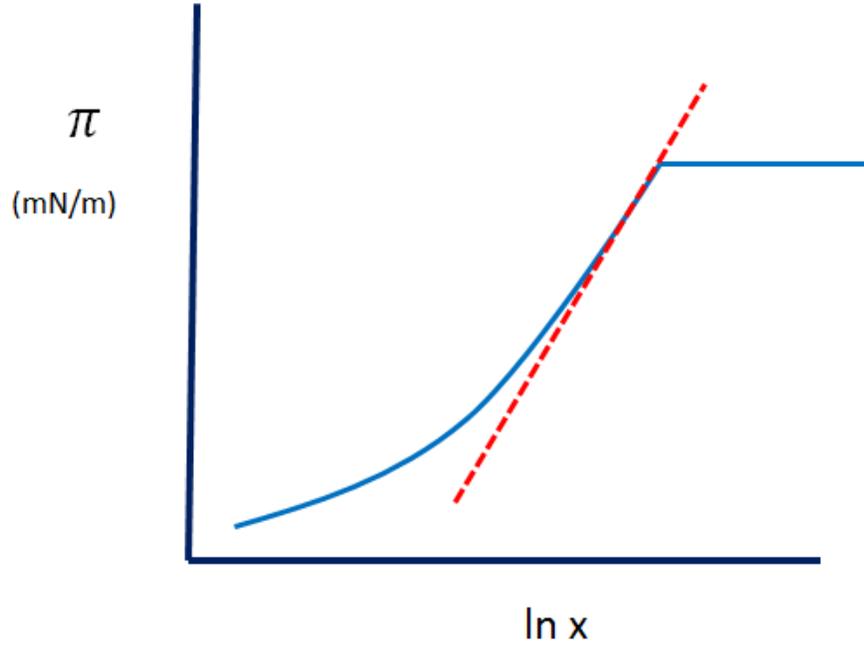


Figura 6.8: Presión Superficial ( $\pi$ ) vs  $\ln x$  [13].

Cuando la presión superficial adquiere el valor máximo  $\left(\frac{d\pi}{d\ln x}\right)_{max}$ , la ecuación de adsorción de Gibbs (5.17) toma la forma

$$\Gamma_s RT = \left(\frac{d\pi}{d\ln x}\right)_{max} \quad (6.1)$$

Esta expresión (6.1) es válida para el intervalo de concentración donde se tiene un comportamiento lineal, que corresponde a los puntos en color rojo en la gráfica donde la pendiente  $\frac{d\pi}{d\ln x}$  es máxima, al integrar la ecuación, con los límites  $(x, \pi) \rightarrow (x_{cmc}, \pi_{max})$  se obtiene:

$$\pi_{max} - \pi = \Gamma_s RT (\ln x_{cmc} - \ln x) \quad (6.2)$$

$$\pi = (\pi_{cmc} - \Gamma_s RT \ln x) + \Gamma_s RT \ln x \quad (6.3)$$

La ecuación (6.2) representa a una recta donde la pendiente es  $\Gamma_s RT$  y la ordenada al origen es  $(\pi_{cmc} - \Gamma_s RT \ln x)$ .

## 6.3. HLB

Una aplicación importante de los tensoactivos es la formación de emulsiones de uso común en la industria, química, cosmética y farmacéutica. Las emulsiones son dispersiones de gotas de un líquido ( fase interna o discontinua) en un segundo líquido inmiscible (fase externa o continua) con el primero, que presentan una cierta estabilidad respecto a la coalescencia. Las emulsiones simples se conocen como O/W (aceite en agua) cuando se trata de gotas de aceite dispersadas en agua, y W/O (agua en aceite) cuando son gotas de agua dispersadas en aceite.

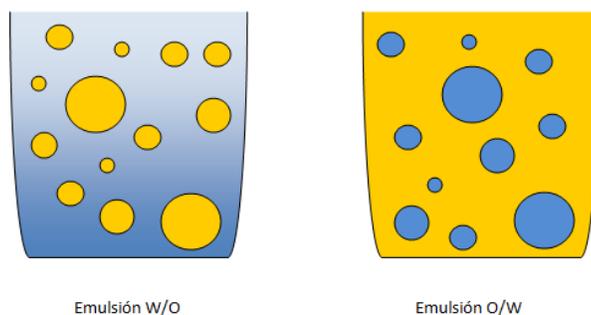


Figura 6.9: Emulsiones Simples.

Las emulsiones múltiples son sistemas líquido-líquido dispersos en los cuales la fase interna es una emulsión, se caracterizan porque las gotas de la fase dispersa, contienen a su vez gotas que son inmiscibles con la gota que las contiene y que son miscibles con la fase continua. Se usa W/O/W para una emulsión múltiple del tipo agua-en-aceite en agua, y O/W/O para la emulsión aceite-en-agua-en-aceite.

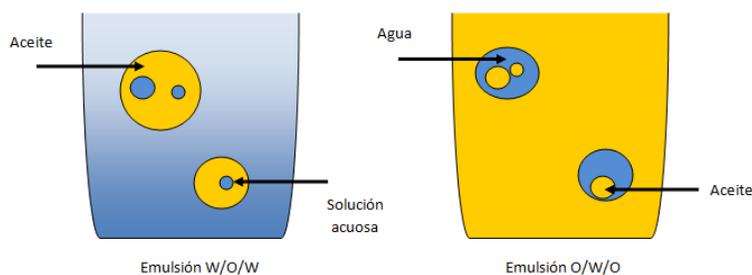


Figura 6.10: Emulsiones múltiples[14].

Las emulsiones permiten aumentar considerablemente el área de contacto entre dos líquidos y por tanto favorecen la transferencia de masa, que es de gran utilidad en procesos de extracción líquido-líquido. La industria química debe enfrentarse a diferentes problemas en la formación de

emulsiones, debido a que es difícil obtener una combinación de propiedades para lograr estabilidad, es por eso que en el proceso de selección de un tensoactivo deben tomarse en cuenta las relaciones entre la estructura química de los tensoactivos, su comportamiento en disolución, además de el equilibrio de grupos hidrofílicos y lipofílicos. Griffin introdujo en 1949 el método de HLB (balance hidrofílico-lipofílico) que es un método experimental que consiste en asignar un número que va de 0 a 20 HLB a partir de la porción soluble en agua de los agentes emulsificantes.

El HLB de un surfactante no iónico se determina de la siguiente manera:

Para alcoholes etoxilados y alquil fenoles etoxilados

$$HLB = \frac{100}{5} \left( \frac{\text{peso molecular de la cadena poli-oxido de etileno}}{\text{peso molecular total}} \right) \quad (6.4)$$

Para ésteres de ácidos grasos

$$HLB = 20 \left( 1 - \frac{\text{número de saponificación}}{\text{número de ácido}} \right) \quad (6.5)$$

El método de HLB ha demostrado ser útil en la primera selección de un agente tensoactivo para una aplicación determinada como se muestra en la tabla 6.2, para una emulsión (W/O) se necesita un emulsificante que tenga un HLB de 3-6, mientras que para una emulsión (O/W) el emulsificante debe estar en el intervalo de HLB 8-14.

Rango de HLB	Aplicación
3-6	Emulsificante W/O
7-9	Agente humectante
8-14	Emulsificante O/W
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
12-17	Dispersante

Cuadro 6.2: Ejemplos de Aplicaciones de los Tensoactivos de acuerdo con el HLB[10].

# Capítulo 7

## Viscosidad

La viscosidad es una propiedad de los fluidos, que mide de la resistencia del fluido a las deformaciones tangenciales cuando se encuentran en movimiento, debido a las fuerzas de cohesión moleculares y a su estructura, la viscosidad es también interpretada como un indicador de la resistencia de un fluido a desplazarse.

### 7.1. Esfuerzo de corte

Consideremos un fluido que se encuentra entre dos láminas paralelas a una distancia  $h$  como se muestra en la figura (7.1). Una de las láminas se mantiene fija, mientras que la otra lámina se pone en movimiento y alcanza una velocidad  $V$ , para poder desplazar la lámina se tiene que aplicar una fuerza  $F$  la cual se relaciona con el área en contacto con el líquido y para llegar a una medida es necesario dividir la fuerza total necesaria entre el área  $A$  en contacto con el líquido. Esta relación se denomina esfuerzo de corte  $\tau$ .

$$\frac{F}{A} = h \frac{V}{Y} \quad (7.1)$$

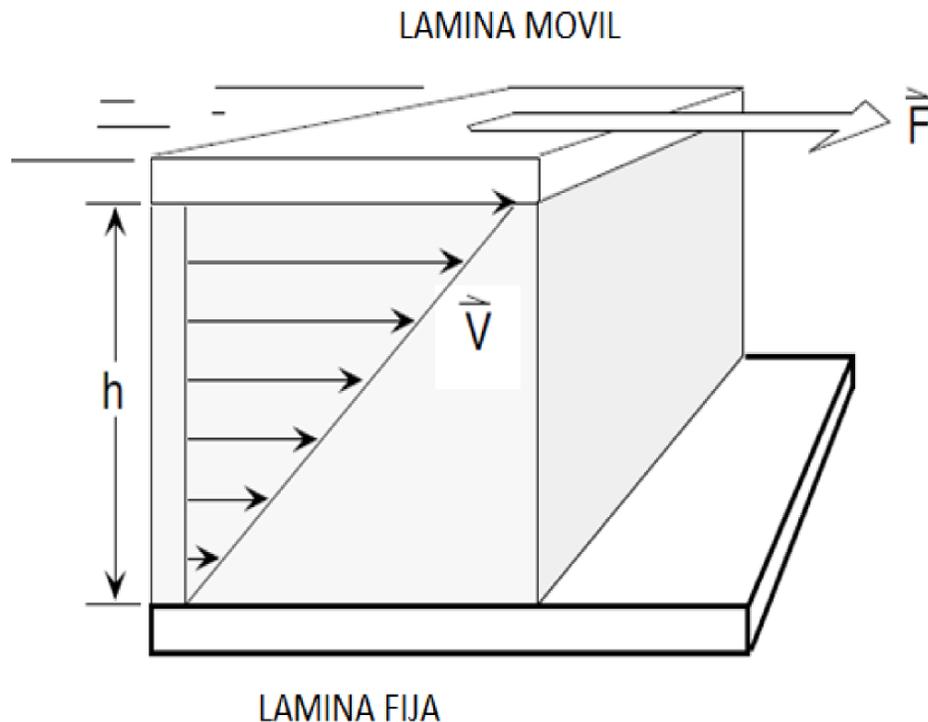


Figura 7.1: Esfuerzo de corte entre dos láminas[15].

## 7.2. Velocidad de Deformación

La velocidad de corte, es la velocidad relativa dividida por la distancia entre las laminas ( $h$ ), se observa que se requiere de un mayor esfuerzo en una unidad de material cuando las láminas están más cercanas.

$$\varphi = \frac{V}{h} \quad (7.2)$$

## 7.3. Ley De La Viscosidad De Newton

En la figura (7.2) se muestran dos laminas que están sobrepuestas con una distancia ( $dz$ ), se les aplica una fuerza en dirección ( $x$ ), sobre la lámina que está en la parte inferior como resultado se obtendrá un movimiento con una velocidad ( $V$ ) en dirección a esa fuerza, este movimiento también afecta a la lámina superior pero con menor magnitud ( $V-dV$ ) y en dirección a la fuerza aplicada.

Esto permite ver que existe una disipación de momentum, y este es perpendicular a la fuerza

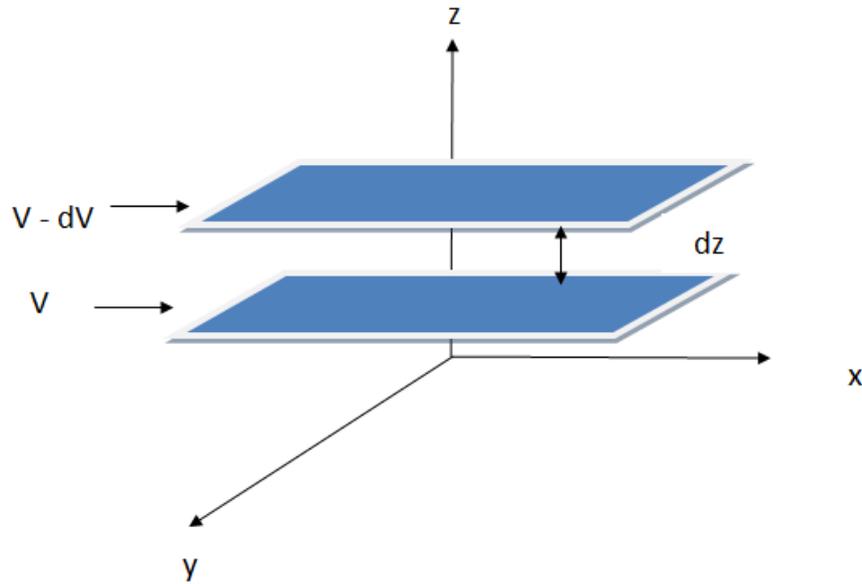


Figura 7.2: Disipación de momentum [16].

aplicada y esto origina alteraciones en el material, se manifiestan en forma de esfuerzos cortantes que son propios del material y son los responsables de provocar la deformación en su estructura original, estos esfuerzos cortantes son proporcionales al gradiente de velocidad, esto se puede expresar en la siguiente ecuación:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dV_x}{dy} \quad (7.3)$$

Donde:

$\tau_{yx}$  = Esfuerzo cortante,  $\eta$  = Viscosidad,  $\frac{dV_x}{dy}$  = Gradiente de velocidad.

La ecuación anterior, establece que el esfuerzo cortante por unidad de área, es proporcional al negativo del gradiente de velocidad se conoce como la ley de viscosidad de Newton.

### 7.3.1. Fluidos Newtonianos y No Newtonianos

Los fluidos se pueden clasificar en función de su viscosidad como: Fluidos newtonianos y no newtonianos, los fluidos newtonianos son los que cumplen con la ley de viscosidad de Newton ecuación (7.3), es decir que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal, en la siguiente figura (5.3) se muestran las diferencias de los fluidos en función de su comportamiento reológico.

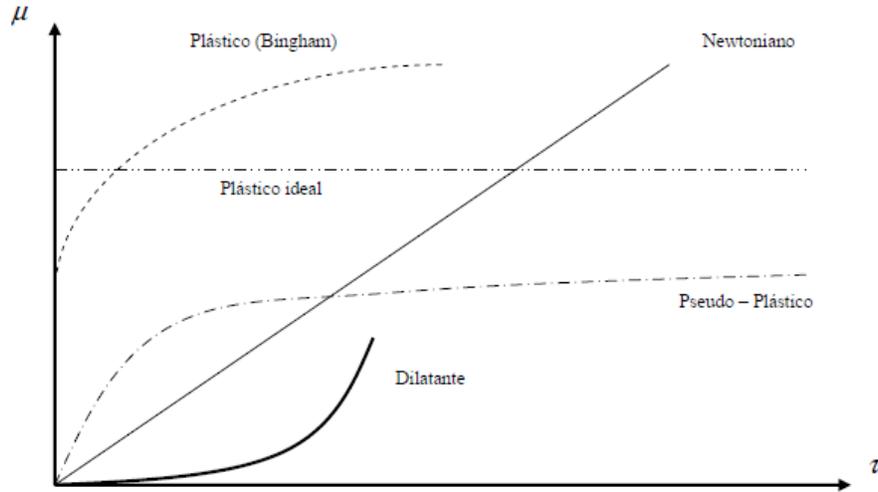


Figura 7.3: Tipos de fluidos en función de su viscosidad[16].

## 7.4. Viscosidad dinámica

La viscosidad dinámica, es el cociente del cambio del esfuerzo de corte con respecto al cambio de la velocidad de corte en un punto.

$$\mu = \frac{d\tau}{d\dot{\varphi}} \quad (7.4)$$

Donde  $d\tau$  = esfuerzo cortante y  $d\dot{\varphi}$  = velocidad de corte.

## 7.5. Viscosidad Aparente

La viscosidad aparente se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación sus unidades son [Pa s].

## 7.6. Viscosidad cinematica

La viscosidad cinematica ( $\eta$ ) relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado, sus unidades son [Cst; centistokes].

$$\eta = \frac{\mu}{\rho} \quad (7.5)$$

Donde  $\mu$  es la viscosidad dinámica y  $\rho$  es la densidad del fluido.

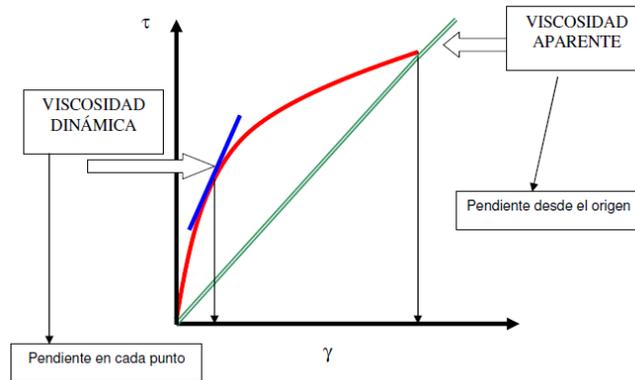


Figura 7.4: La gráfica muestra la relación proporcional entre la velocidad de corte y el esfuerzo cortante de donde se obtiene la viscosidad aparente, mientras que la viscosidad dinámica se obtiene de la pendiente de la curva que caracteriza el fluido [17].

## 7.7. Viscosímetros

Para medir la viscosidad de los fluidos existen diferentes equipos que se conocen como viscosímetros, existen cuatro técnicas para determinar la viscosidad de un fluido:

1. Midiendo el flujo del líquido a través de tubos capilares (viscosímetros capilares).
2. Viscosímetros electromagnéticos (EMV).
3. Viscosímetros Rotacionales.
4. Viscosímetros de caída de cuerpo sólido (caída de bola).

### 7.7.1. Viscosímetros Capilares

Estos viscosímetros están basados en la ley de Poiseuille, la cual define la caída de presión de un fluido en función de la caída de presión del fluido que pasa a través de un tubo capilar. Este tipo de viscosímetro es muy utilizado para la medida de viscosidades de fluidos newtonianos, tienen la forma de un tubo en U algunos ejemplos se muestran la figura 7.5.

Unos de los diseños más simples de este tipo es el viscosímetro de Ostwald. El método consiste en llenar el viscosímetro con la solución del líquido que se desea evaluar, hasta el nivel superior (marca A), posteriormente el fluido se succiona rebasando la marca del bulbo a través del tubo capilar hasta la marca B, después el fluido pasa a través del tubo capilar debido a la presión hidrostática. La medición consiste en medir el tiempo que tarda en pasar el fluido de la marca B a la marca C a través del tubo capilar. El tiempo se multiplica por la constante del viscosímetro para determinar la viscosidad cinemática.

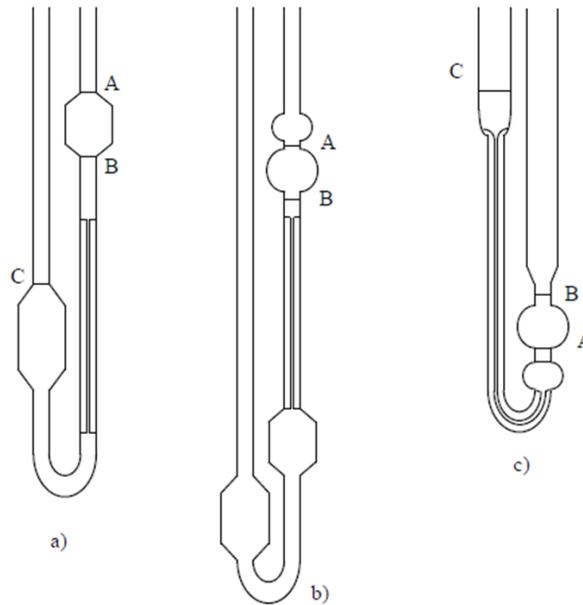


Figura 7.5: Figura. Viscosímetro Ostwald a), viscosímetro de Cannon- Fenske b), y viscosímetro de Ubbelohde c) [17].

La ecuación que se aplica a este tipo de viscosímetros es la ecuación de Hagen-Poiseuille

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 V L} \quad (7.6)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del fluido,  $\Delta P$  es la caída de presión a lo largo del capilar,  $r$  es el radio del capilar,  $L$  la longitud del capilar y  $V$  el volumen de fluido que ha circulado en un tiempo  $t$ .

### 7.7.2. Viscosímetros rotacionales

Este tipo de viscosímetros utilizan el principio de rotación de un disco (denominados husillos) que están sumergidos en el fluido cuya viscosidad se quiere determinar, el fluido está contenido en un cilindro. El husillo se acopla con un muelle al eje de un rotor que gira a una velocidad conocida y se mide la fuerza de torsión generada, es decir mide la resistencia del líquido al avance del movimiento del husillo y esta resistencia crece proporcionalmente a la velocidad de rotación del husillo y al tamaño del mismo. Un ejemplo de este tipo de viscosímetro se muestra en la figura 7.6, la ecuación que se utiliza para calcular la fuerza de torque es la siguiente:

$$T = 2\pi r^2 h F \quad (7.7)$$

Donde  $T$  es el torque,  $h$  la altura del cilindro donde se agrega la muestra del fluido,  $F$  es el tensor de esfuerzo al radio  $r$  a partir de la medición de torque, podemos calcular el tensor de esfuerzos aplicado al fluido. Actualmente este tipo de viscosímetros son electrónicos y determinan automáticamente la viscosidad en base al husillo utilizado y la velocidad. Cuentan con un display que muestra la lectura de viscosidad, la temperatura del fluido, la velocidad y también el husillo que se está utilizando.



Figura 7.6: Ejemplo de viscosímetro rotacional[17].

### 7.7.3. Viscosímetros caída de bola

El viscosímetro caída de bola es un dispositivo que mide la viscosidad dinámica, el equipo consiste en un tubo donde se introduce el líquido del cual se requiere medir su viscosidad y un balín como se muestra en la figura (7.7). La medición consiste en introducir un líquido en el tubo, posteriormente se introduce el balín y este se retiene por un momento con ayuda de una rosca que esta en la tapa del viscosímetro. Después se tapa, y se introduce el viscosímetro en una celda conectada a un controlador de temperatura. Posteriormente se deja caer el balín girando la rosca, el tubo tiene dos marcas, el tiempo que le toma al balín recorrer la distancia de una marca a otra, es el que se utiliza para determinar la viscosidad del líquido.



Figura 7.7: Ejemplo de viscosímetro caída de bola[17].

la viscosidad se calcula con la siguiente ecuación:

$$\eta = k(\rho_1 - \rho_2)t \quad (7.8)$$

donde  $\rho_1$  es la densidad del balín y  $\rho_2$  es la densidad del líquido, y  $t$  el tiempo.

# Capítulo 8

## Diagramas Ternarios

Los sistemas multicomponente tensoactivo-agua-aceite (TWO) tienen diversas aplicaciones en la industria farmacéutica, alimenticia y petrolera entre otras. El comportamiento de fase de los sistemas (TWO) al equilibrio fue presentando teóricamente por Winsor en 1954 mediante el uso de diagramas ternarios. Los diagramas ternarios son la representación gráfica del comportamiento de una propiedad característica con relación a la composición de un sistema de tres componentes o multicomponente[19] a presión y temperatura constante, mediante un triángulo equilátero como se muestra en la figura (8.1), donde cada vértice A, B o C es un componente puro y las aristas representan sistemas binarios CA, AB, y BC.

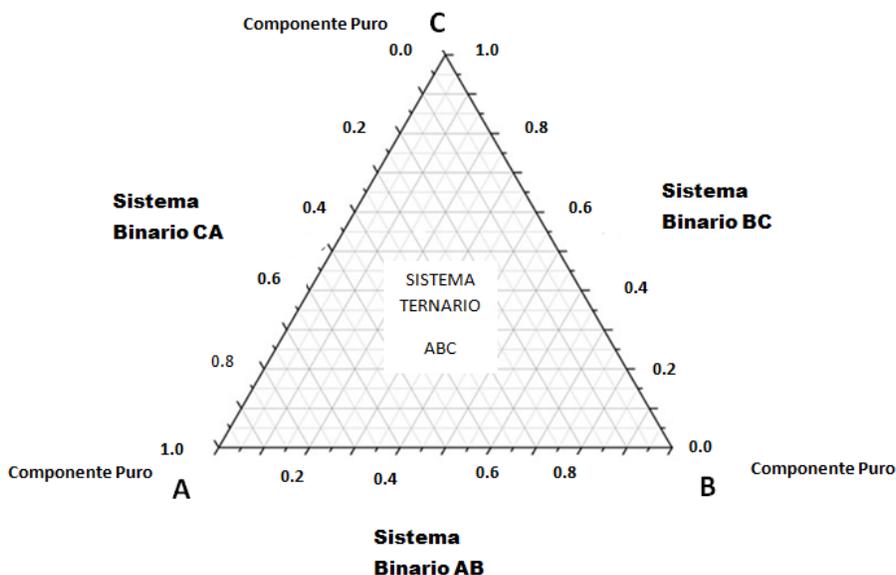


Figura 8.1: Representación de un diagrama ternario[18].

En el interior del diagrama ternario cualquier punto representa la composición global del sistema ternario, donde la suma de las fracciones de los componentes está acotada por la siguiente ecuación:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (8.1)$$

Existen 3 tipos de diagramas de Winsor que se muestran en la figura (8.2).

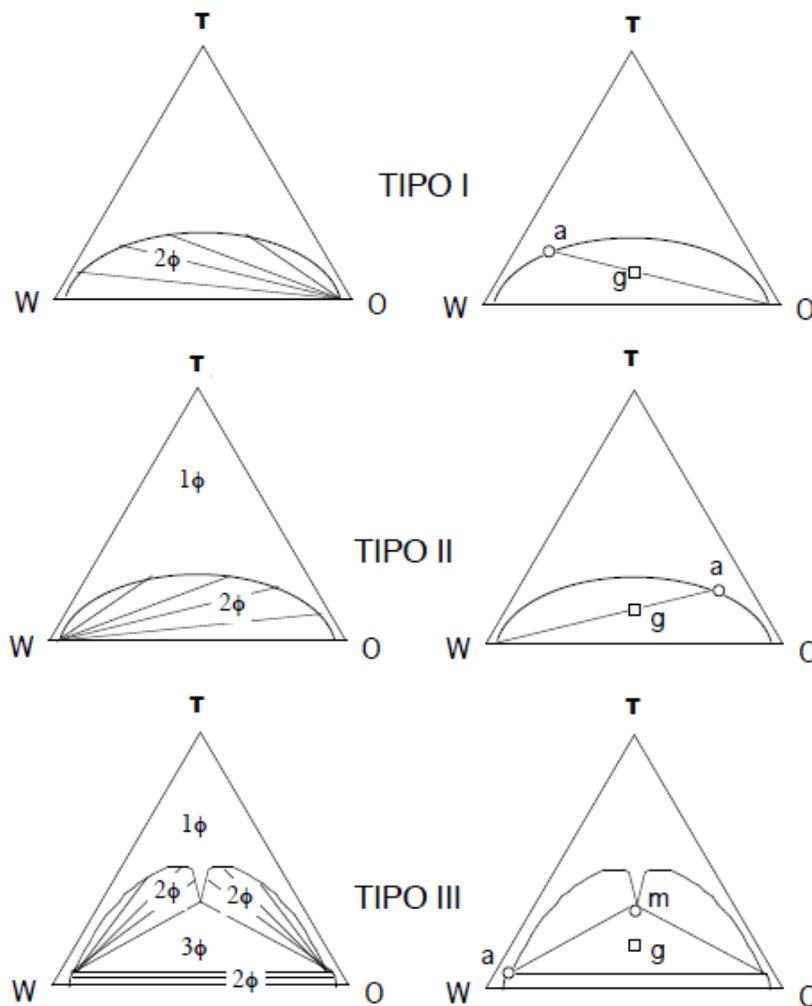


Figura 8.2: Tipos de Diagrama de Winsor[18].

El diagrama de Winsor tipo I corresponde al caso en el que la afinidad del tensoactivo (T) es mayor en la fase acuosa (W). Este diagrama presenta una zona de dos fases ( $2\phi$ ) por debajo de la línea binodal, las líneas dibujadas en la zona de dos fases se conocen como líneas de reparto, en el caso de este diagrama la pendiente de las líneas de reparto indican que la mayoría de las particiones de tensoactivo se encuentran en la fase acuosa. Por otro lado cualquier sistema que se encuentre por debajo de la línea binodal por ejemplo el representado por el punto (g), al equilibrio el sistema se separará en dos fases una microemulsión acuosa rica en tensoactivo y una fase oleica

en exceso, se observa también que por arriba de la línea binodal se encuentra la región en donde se tienen sistemas monofásicos ( $1\phi$ ) en donde el tensoactivo asegura la miscibilidad entre el agua y el aceite formando una sola fase.

Por el contrario en el diagrama de Winsor tipo II corresponde al caso en el que la afinidad del tensoactivo es mayor para la fase oleosa, en este caso la pendiente de las líneas de reparto están inclinadas en sentido contrario que en diagrama de Winsor tipo I. Este diagrama como el caso anterior presenta una zona de dos fases ( $2\phi$ ) por debajo de la línea binodal, un sistema representado por el punto ( $g$ ) en el interior de la zona de dos fases al equilibrio se separará en dos fases, una microemulsión oleica rica en tensoactivo y una fase acuosa en exceso. De igual forma como en el diagrama anterior por encima de la línea de binodal se tienen sistemas monofásicos.

El diagrama de Winsor Tipo III, existe una región de comportamiento trifásico que está rodeada de tres regiones binarias. Cualquier sistema dentro de la región trifásica (zona  $3\phi$ ), representado por el punto ( $g$ ) al equilibrio se separará en tres fases: una microemulsión que contiene la mayor cantidad de tensoactivo, y dos fases (acuosa y oleica) en exceso con baja concentración de tensoactivo.

## 8.1. Trayectorias de diagramas ternarios

En la construcción de diagramas ternarios se pueden seguir diferentes trayectorias lineales que pueden ser paralelas, perpendiculares o diagonales. Las trayectorias o cualquier otra ruta determinada por las condiciones experimentales, permiten observar las zonas de agregación del sistema, conforme la composición de cada componente cambia de esta manera se tiene un mejor control de la construcción del diagrama ternario, permitiendo así poder diseñar mejor el experimento.

### 8.1.1. Trayectoria Paralela

Las trayectorias paralelas dentro de un diagrama ternario indican una composición constante del componente opuesto a la base. En la Trayectoria paralela uno de los componentes se mantiene constante. Un ejemplo se muestra en la figura (8.3) donde se tiene una trayectoria paralela a la base, entre los sistemas binarios AC y BC.

Se observa que en la trayectoria paralela del diagrama de la figura (8.3)  $x_C = 0.55$  y es constante por lo tanto la ecuación queda de la siguiente manera.

$$x_A + x_B + k = 1 \quad (8.2)$$

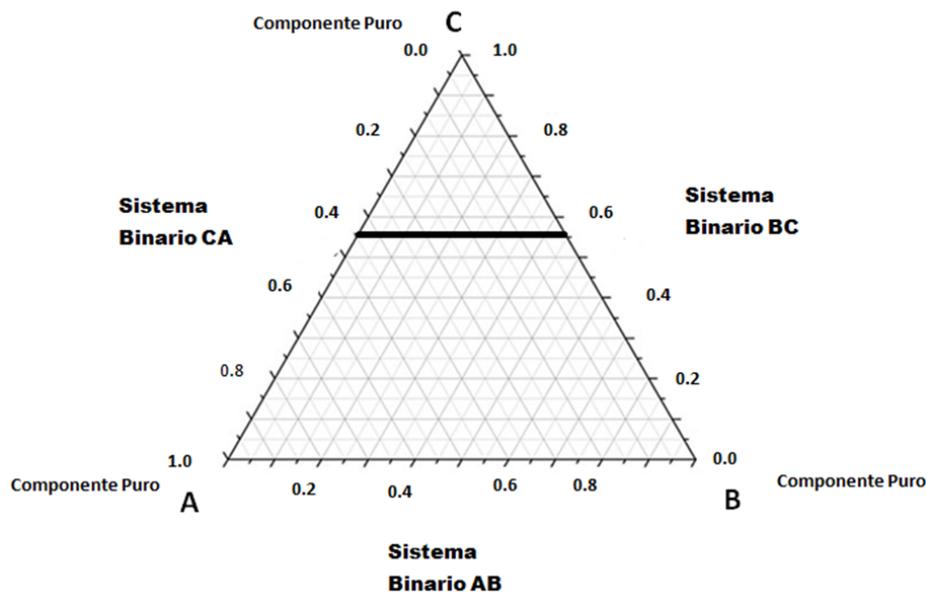


Figura 8.3: Trayectoria paralela la cual indica que la cantidad  $x_C$  (fracción mol de C) es una constante ( $k$ ) en cada punto[19].

### 8.1.2. Trayectoria Diagonal

En el caso de una trayectoria diagonal una línea parte de un punto en la arista con dirección hacia el vértice opuesto, en este tipo de trayectorias ninguna composición se mantiene constante. En la figura 8.4 se muestra un ejemplo de una trayectoria diagonal la cual parte del binario AB y termina en el vértice C.

### 8.1.3. Trayectoria Perpendicular

La trayectoria perpendicular parte de un sistema binario, agregando un componente C, siguiendo una trayectoria perpendicular al binario AB, como se muestra en la figura 8.5 la cual se observa como ejemplo una trayectoria perpendicular la cual inicia en el sistema binario AB para esta trayectoria se tienen tres casos que son cuando  $A < B$ ,  $A = B$  y cuando  $A > B$ .

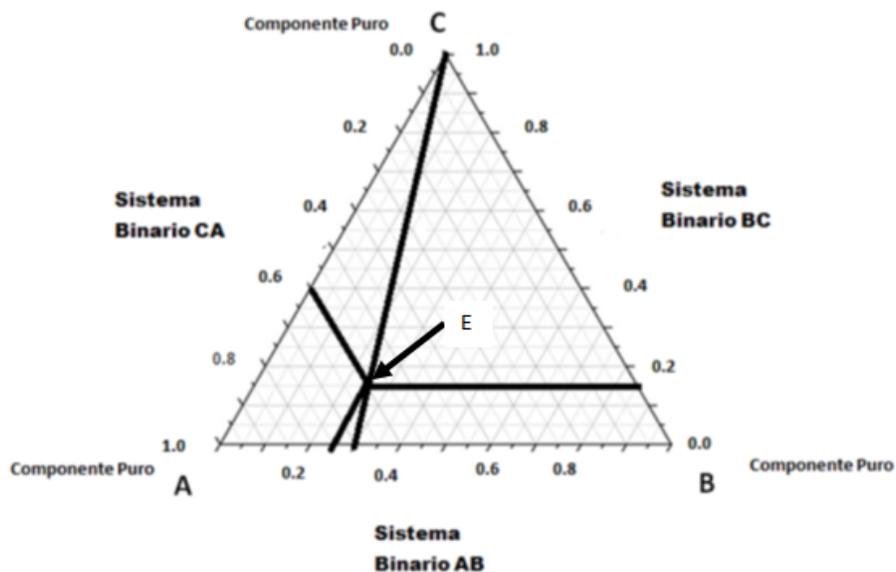


Figura 8.4: Ejemplo de trayectoria diagonal donde en el punto (E) la fracción de cada componente es la siguiente  $x_A = 0.6$ ,  $x_B = 0.25$  y  $x_C = 0.15$  [19]

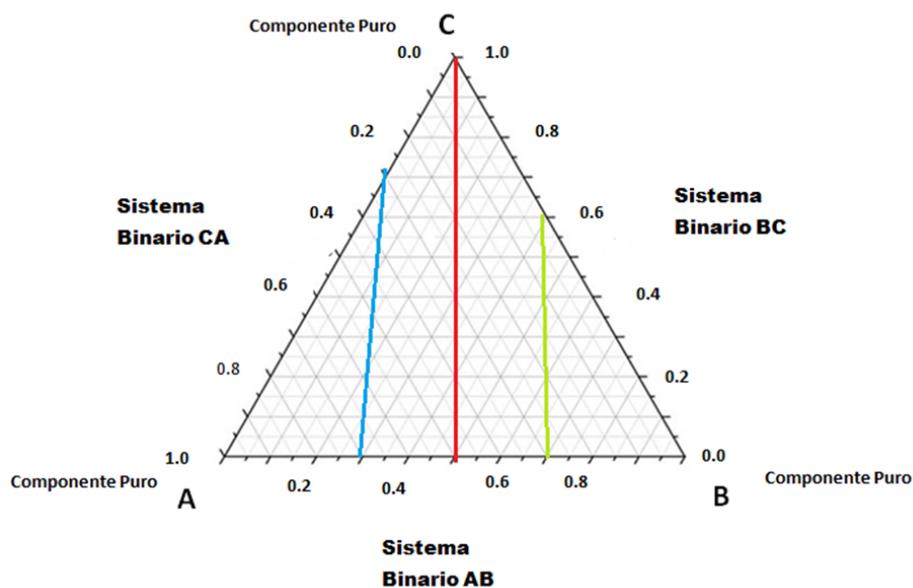


Figura 8.5: Ejemplo de trayectorias perpendiculares donde la línea azul es el caso cuando  $A < B$ , la línea de color rojo es el caso  $A = B$  y la línea color verde es el caso cuando  $A > B$ [19].

## 8.2. Aplicaciones de los Diagramas Ternarios

Los diagramas ternarios son una herramienta importante en el estudio de los sistemas (*TWO*) por que permiten identificar las regiones donde se forman las emulsiones, microemulsiones y se-

gregación de fases como se observa en la figura (8.6). El estudio de emulsiones en la industria del petróleo es importante debido a los problemas que generan durante la extracción del petróleo. Los tipos de emulsiones más comunes y relevantes para la industria del petróleo son: aceite en agua ( $O/W$ ) y agua en aceite ( $W/O$ ), también son a veces encontradas las emulsiones múltiples agua en aceite en agua ( $W/O/W$ ) y ( $O/W/O$ ). Como se mencionó en el capítulo 3 es necesario desestabilizar las emulsiones de agua en aceite crudo formadas, para obtener un petróleo crudo con bajo contenido de agua, adecuado para facilitar el procesamiento del crudo.

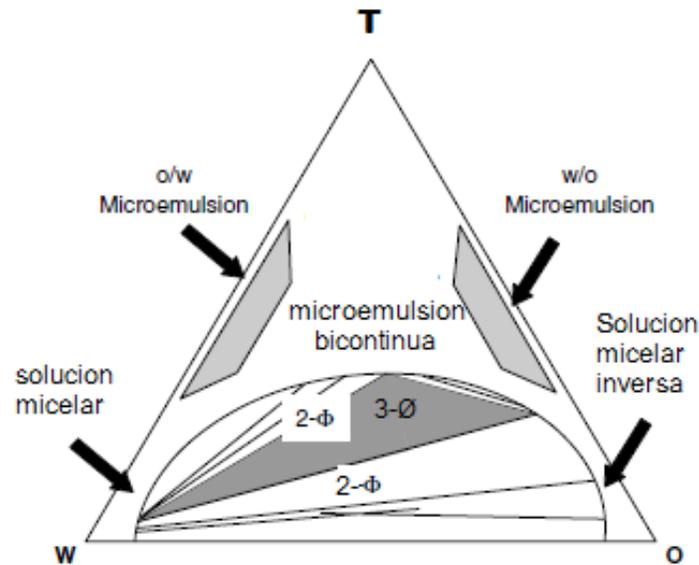


Figura 8.6: Diagrama ternario típico para el aceite ( $O$ ) / agua ( $W$ ) / Tensoactivo ( $T$ ). Sistemas de emulsiones formadas de tensoactivo, aceite y agua, encontradas en las regiones bifásicas ( $2\phi$ ) y trifásicas ( $3\phi$ ) del diagrama[20].

Estudios[12] han demostrado que los asfaltenos desempeñan un papel importante en la estabilidad de estas emulsiones, debido a que tienden a adsorberse en la interfase aceite-agua y estabilizando las emulsiones formando películas que exhiben un comportamiento sólido. Una mejor comprensión de la estructura y naturaleza química de estos compuestos es importante para la extracción mejorada de petróleo ( $EOR$ ). El nivel de estabilidad de la emulsión que se requiere en un proceso depende de factores como tamaño de gota, tipo de emulsión, estabilidad, estructura química de los tensoactivos y reología.

Por todo lo anterior en el presente trabajo se investigará la solubilización de hidrocarburos, con tensoactivos de diferentes estructuras con el objetivo de localizar por medio de la construcción de un diagrama ternario la zona donde agua-hidrocarburo-tensoactivo se encuentren en una sola fase, para que pueda ayudar en el proceso de extracción mejorada de petróleo( $EOR$ ).

# Capítulo 9

## Conductividad

La conductividad eléctrica es la capacidad de un material de conducir la corriente eléctrica. En una disolución electrolítica la corriente es transportada por los iones de la disolución. La conductividad depende de la presencia de iones, su concentración, movilidad, y de la temperatura. La medición de conductividad tiene diversas aplicaciones en la industria, por ejemplo en la industria alimenticia se utiliza para medir la concentración de salinidad en los alimentos, en el agua de mar para medir su dureza, y en la industria del petróleo para medir la concentración de sales en el crudo.

### 9.1. Conductancia

La ley de Ohm establece que la corriente ( $I$ ) que fluye a través de un medio específico es directamente proporcional al voltaje, o la diferencia del potencial eléctrico ( $V$ ), a través del medio e inversamente proporcional a la resistencia ( $R$ ) del medio.

$$I = \frac{V}{R} \quad (9.1)$$

La resistencia a través de un medio específico depende de la geometría del mismo y es directamente proporcional a su longitud ( $L$ ) e inversamente proporcional al área ( $A$ ) de su sección transversal.

$$R \propto \frac{L}{A} \quad (9.2)$$

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (9.3)$$

Donde la constante de proporcionalidad  $\rho$  es la resistencia específica o resistividad, sus unidades son  $\Omega \text{ cm}$ , y es una característica propia del material.

La conductancia  $C$  es el inverso de la resistencia sus unidades son siemens ( $\Omega^{-1}$ ).

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho L} = \kappa \frac{A}{\rho} \quad (9.4)$$

Donde  $\kappa$  es la conductancia específica o conductividad, que es igual al inverso de la resistividad  $1/\rho$ , sus unidades son  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Para medir la conductancia de una disolución, se requiere de una celda de medición en la figura (9.1) se muestra una celda típica de conductancia. La conductancia de una solución es directamente proporcional al área superficial del electrodo  $A$ , e inversamente proporcional a distancia entre los electrodos  $L$ .

$$C = \kappa \frac{A}{L} \quad (9.5)$$

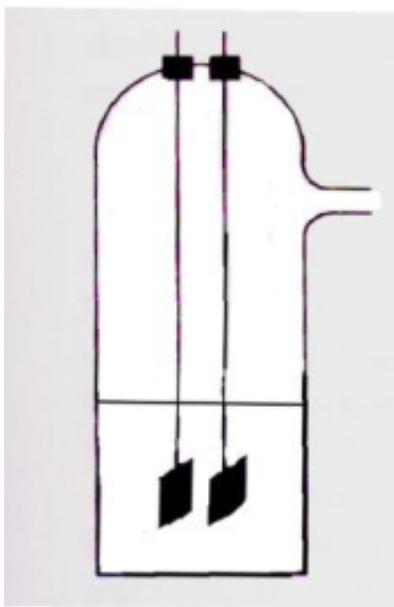


Figura 9.1: Celda típica para medir la conductancia [28].

## 9.2. Conductividad molar.

La conductividad de una disolución depende de la temperatura y concentración del soluto. El valor de  $\kappa$  no permite una comparación clara de la conductividad de diferentes solutos en disolución, por ejemplo la conductividad de una disolución a diferentes concentraciones difiere simplemente

por que la disolución contiene distintas cantidades de iones. Debido a esto se prefiere expresar la conductividad como una cantidad molar que se conoce como conductividad molar.

$$\lambda_m = \frac{(1000\text{cm}^3\text{L}^{-1})\kappa}{M} \quad (9.6)$$

Donde  $M$  es la concentración de la disolución en [mol/L]. El factor de conversión ( $1000\text{cm}^3\text{L}^{-1}$ ) es necesario para expresar  $\lambda_m$  en  $\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ .

### 9.3. Conductímetros

Los conductímetros son equipos diseñados para medir la conductividad de los iones en una disolución. La medición consiste en aplicar un campo eléctrico entre dos electrodos para medir la resistencia eléctrica de la disolución. La corriente aplicada debe ser alterna(CA), debido a que cuando se aplica una corriente continua (CC) hay acumulación de iones sobre los electrodos como se muestra en la figura 9.2.

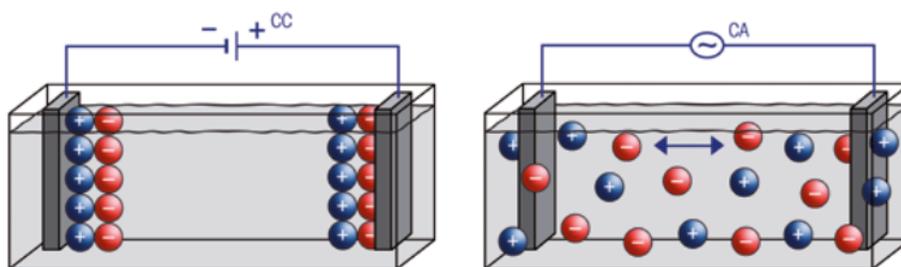


Figura 9.2: Comparación de la migración de iones cuando se aplica CC o CA a la celda de medición [29].

Existen diferentes equipos para medir conductividad en una disolución, que pueden ser conductímetros o salinómetros, estos últimos miden la cantidad de sal a partir de la medición de conductividad se muestran algunos ejemplos en las figuras 9.3 y 9.4.



Figura 9.3: Ejemplo de conductímetro.



Figura 9.4: Salinometro para medir el contenido de sal en petróleo.

# Capítulo 10

## Desarrollo Experimental.

### 10.1. Obtención de asfaltenos del petróleo.

El petróleo que se utilizó en esta investigación fue de la Refinería Francisco I. Madero. La obtención de asfaltenos se realizó conforme a la norma ASTM-D-3279[7] que se comenta a continuación.

El contenedor de petróleo se agita por 20 (min), para homogeneizar el sistema, después se toma una muestra de 1g y se coloca en un matraz erlenmeyer de 250 [mL] y se adicionan 100 [mL] de heptano, posteriormente se introduce un agitador magnético. El matraz con petróleo y heptano, se acopla a un condensador como se muestra en la figura (10.1), después se coloca sobre una parrilla de agitación magnética y la muestra se calienta por dos horas a partir de que el heptano llega a su punto de ebullición y se mantiene la temperatura constante. Posteriormente se apaga el calentamiento y se mantiene la muestra en agitación por dos horas mas, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente la muestra se filtra utilizando un matraz kitasato, y el sólido recuperado se introduce por 24 horas en una estufa de calentamiento para secar completamente la muestra. Este procedimiento se repite utilizando Hexano como agente precipitante.

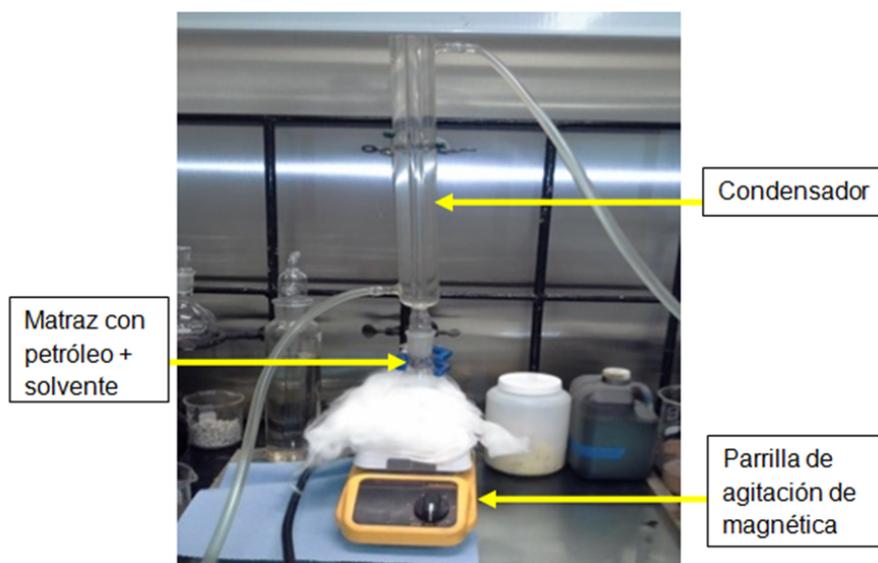


Figura 10.1: Equipo para la obtención de asfaltenos.

## 10.2. Pruebas de solubilidad de asfaltenos.

Se determinó la solubilidad de los asfaltenos en las mezclas asfaltenos-hidrocarburo, con el fin de caracterizarlos. Se prepararon 7 disoluciones de 10g cada una, que contenían 2%(w/w) de asfaltenos, en una mezcla de disolventes tolueno-heptano, con concentraciones de tolueno del 20 %-80 % (w/w), después cada disolución se colocó en un baño de ultrasonido figura(10.2) y se sonicó por 5 min. Después las muestras se dejan en reposo por 24 horas, posteriormente cada disolución se centrifuga por 30 (min) a 700 (rpm). Finalmente se filtra al vacío en un matraz kitasato de 250 ml para poder obtener los asfaltenos.

Para el cálculo de solubilidad se usó la siguiente ecuación:

$$\text{fracción insoluble} = \frac{\text{masa de asfaltenos insolubles}}{\text{masa total de asfaltenos}} \quad (10.1)$$

## 10.3. Medición de densidad sistema heptano - tolueno con asfaltenos.

Se determinó la densidad de los sistemas heptano-tolueno – asfaltenos para observar el efecto que tienen los asfaltenos en la mezcla del heptano-tolueno sobre esta propiedad. Con base en los resultados de la pruebas de solubilidad se pudo determinar la concentración de asfaltenos soluble



Figura 10.2: Equipo utilizado para sonicación.

en la mezcla heptano-tolueno, datos que se utilizaron para preparar las disoluciones en las pruebas de densidad como se indica a continuación. Se prepararon 3 disoluciones, con 0.26%(w/w) de asfaltenos obtenidos con hexano, en una mezcla de disolventes tolueno-heptano que contenían tolueno al 30 %, 40 % y 50 % (w/w). Después con ayuda de una jeringa se toma 1[mL] de la disolución con 30 % (w/w) de tolueno, y se inyecta en el densímetro Anton Paar modelo DMA 4500M figura (9.3) el cual tiene una resolución de  $0.00001[g/cm^3]$ . El procedimiento anterior se repite con las disoluciones de 40 % y 50 %, las mediciones de densidad se realizarón a  $20\text{ }^{\circ}C$



Figura 10.3: Densímetro marca Anton Paar modelo DMA 4500M.

## 10.4. Medición de tensión superficial e interfacial

Las mediciones de tensión superficial e interfacial se realizaron mediante el método del anillo de Du-Nouy descrito en el capítulo 5. Primero se adiciona el líquido a la celda figura (10.4), la cual está conectada a un baño controlador de temperatura que operó a  $20^{\circ}C$ . La medición consiste en alejar lentamente el anillo del líquido, conforme se aleja el anillo de la superficie, el valor de masa registrado por la balanza aumenta progresivamente, hasta alcanzar un valor máximo, que se emplea para el cálculo de tensión superficial de acuerdo con la ecuación (5.24). Se realiza una medición cada 10 min durante 90 min.

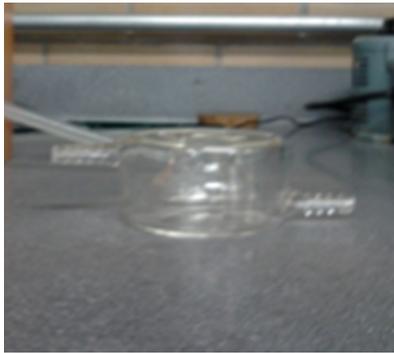


Figura 10.4: Celda Utilizada para medir tensión superficial.



Figura 10.5: Equipo para medir tensión superficial e interfacial.

### 10.4.1. Medición de tensión superficial de disoluciones heptano-tolueno con asfaltenos.

Se determinó la tensión superficial en las disoluciones heptano-tolueno, analizando el efecto que tiene la adición de los asfaltenos sobre esta propiedad, también se realizaron pruebas incorporando

los asfaltenos obtenidos con los agentes precipitantes heptano y hexano, para observar el efecto que tiene el agente precipitante sobre las propiedades de los asfaltenos obtenidos. Se prepararon 3 disoluciones de la mezcla heptano-tolueno, que contenían tolueno al 30 %, 40 % y 50 % (w/w), con una concentración de asfaltenos de 0.12 % (w/w) obtenidos con hexano, después las muestras se colocaron dentro del baño de ultrasonido por 5 (min). Posteriormente se tomo la muestra de 30 % (w/w) de tolueno, y se colocó en la celda para medir la tensión superficial figura (10.4). Se realiza una medición de tensión superficial cada 10 min hasta llegar a los 90 min. El procedimiento anterior se repite con las disoluciones de 40 % y 50 % (w/w) de tolueno en la mezcla heptano-tolueno. Se realizó el procedimiento anterior con las disoluciones de asfaltenos obtenidos con heptano y las disoluciones sin asfaltenos.

#### **10.4.2. Medición de tensión interfacial agua-heptano-tolueno con asfaltenos.**

Se determinó la tensión interfacial del sistema agua-heptano-tolueno, analizando el efecto de la adición de asfaltenos al sistema, así como la influencia que tiene el agente precipitante con el que se obtienen los asfaltenos. Se prepararon 3 disoluciones de la mezcla heptano-tolueno, que contenían tolueno al 30 %, 40 % y 50 % (w/w), con una concentración de asfaltenos de 0.12 % (w/w) obtenidos con hexano, después las muestras se colocaron dentro del baño de ultrasonido por 5 (min). Después en la celda se adicionó primero el líquido más denso, para este sistema es el agua, posteriormente se colocó el anillo de Du-Nouy dentro del líquido denso. Entonces se adiciona la disolución de 30 % (w/w) de tolueno con ayuda de un embudo, finalmente se realiza una medición de tensión interfacial cada 10 min durante 90 min. El procedimiento anterior se repite con las disoluciones de 40 % y 50 % (w/w) de tolueno en la mezcla heptano-tolueno. Se realizó el procedimiento anterior con las disoluciones de asfaltenos obtenidos con heptano y las disoluciones sin asfaltenos.

### 10.4.3. Medición de Tensión Superficial de Tensoactivos en Solución Acuosa.

Se trabajó con 5 tensoactivos: isopropil sulfonato de sodio, metoxietanol, etoxietanol, butoxietanol y T-Fen cada uno con propiedades y estructura diferente, primero se determinó la tensión superficial en solución acuosa a concentraciones diferentes, para poder caracterizarlos y con base en los resultados obtenidos y la medición de otras propiedades como viscosidad, determinar el mejor tensoactivo para la construcción de diagramas ternarios de sistemas hidrocarburo-agua-tensoactivo. Las mediciones se realizaron con el método del anillo de Du-Nouy a 20 °C.

## 10.5. Construcción de diagramas ternarios tensoactivo-agua-aceite.

El objetivo del proyecto es la construcción de diagramas ternarios de sistemas agua + petróleo + tensoactivo que permitan identificar regiones de miscibilidad y de inmiscibilidad, que conduzcan a la obtención de sistemas de alta estabilidad y localizar las regiones donde la precipitación de los asfaltenos contenidos en el petróleo sea mínima, los diagramas ternarios son la herramienta que se empleó para esta fin. Para la construcción de diagramas ternarios se etiquetaron 9 tubos de ensayo que contenían la disolución agua-aceite con la composición en masa 90 % y 10 % respectivamente, posteriormente los tubos se introducen en una celda con agua como se muestra en la figura (10.6), que estaba conectada a un baño con control de temperatura a 20°C. Después se toma un tubo y se adiciona tensoactivo y posteriormente se agita hasta observar que los tres componentes se encuentren en una sola fase. Se repite el procedimiento con los 8 tubos restantes. Finalmente el tubo se pesa en una balanza para calcular la concentración de cada componente en el sistema y construir el límite de separación entre la región de una y dos fases en el diagrama ternario. Este procedimiento se llevo a cabo para cada uno de los sistemas investigados agua-aceite-tensoactivo que se investigó en este trabajo.

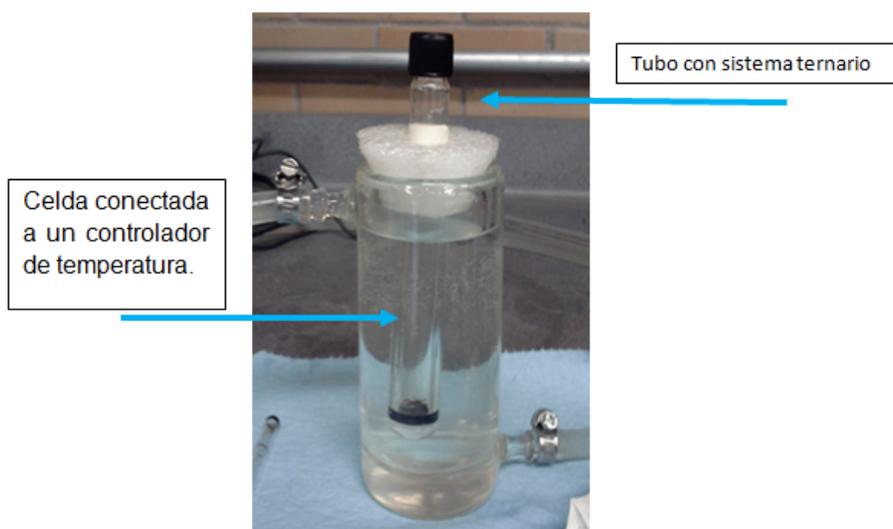


Figura 10.6: Celda donde se colocaron los sistemas agua - aceite - tensoactivo empleados en la construcción de los diagramas ternarios.

## 10.6. Medición de contenido de electrolitos en el petróleo.

La medición de sal en el petróleo se realizó conforme a la norma ASTM-3230. Se preparó una solución de alcoholes agregando a un matraz aforado de 100 ml, 63 [mL] de butanol y 37 [mL] de metanol, posteriormente se adicionó con una pipeta 10 [mL] de petróleo a una probeta de 100 [mL], después se adicionó xileno hasta llevar a 50 [mL], y se diluye con la solución de alcoholes hasta los 100 [mL]. La probeta con la solución de alcoholes, xileno y petróleo se tapó y se agito vigorosamente por 1 (min) e inmediatamente se adicionó la solución a un vaso de precipitado de 100 [mL] seco y se colocó los electrodos del salinómetro como se muestra en la figura (10.7). Finalmente se tomó una medición de conductividad cada minuto y mediante de la curva patrón figura(10.8) se determinó el contenido de petróleo.



Figura 10.7: Salinómetro marca Koehler conectado a celda que contiene petróleo-solución alcoholes-xileno.

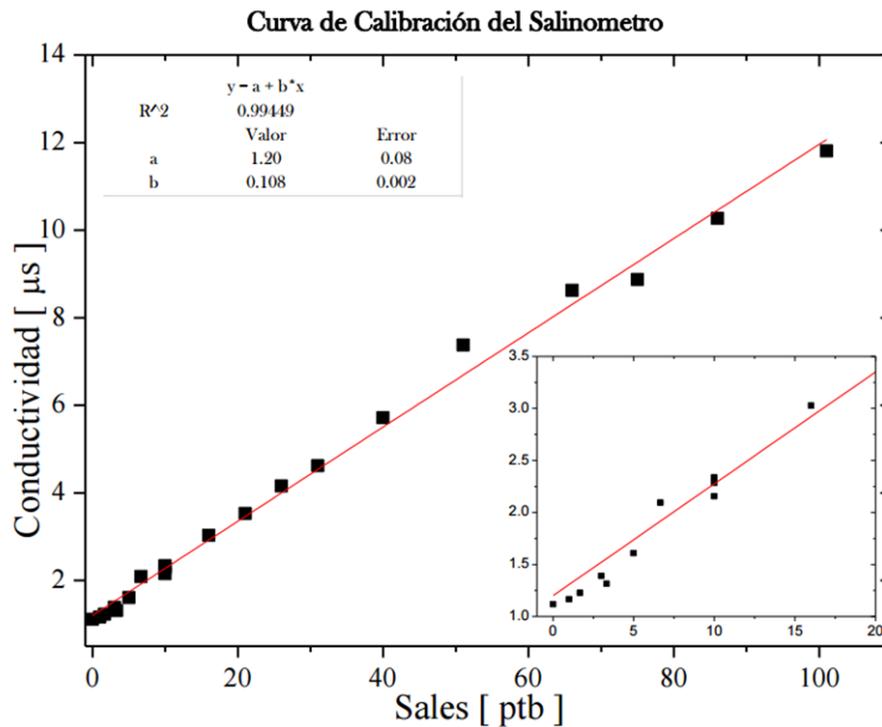


Figura 10.8: Curva patrón elaborada conforme a la norma ASTM-3230[27].

## 10.7. Medición de viscosidad.

La viscosidad fue otra propiedad que se determinó para poder caracterizar a los tensoactivos investigados, esta propiedad se midió mediante el método de caída de bola descrito en el capítulo 7, el viscosímetro que se utilizó se muestra en la figura (10.9).

Primero se determinó la constante del viscosímetro utilizando dos líquidos de los cuales ya se conocía su viscosidad reportados en la literatura[26] a  $20^{\circ}C$ , y la ecuación que se utilizó para el cálculo de viscosidad es la siguiente:

$$k = \frac{\mu}{(\rho_1 - \rho_2) t} \quad (10.2)$$

Donde  $k$  es la constante del viscosímetro,  $\rho_1$  es la densidad del balón,  $\rho_2$  es la densidad del líquido. Después se determinó la viscosidad de los tensoactivos investigados en los sistemas ternarios, los resultados se muestran a continuación:



Figura 10.9: Viscosímetro de caída de bola marca Cole Parmer, utilizado para la medición de viscosidad.

Cuadro 10.1: Resultados de las mediciones de viscosidad con el viscosímetro de caída de bola, en donde se observa que el valor de la constante del viscosímetro que es de 3.6115.

Líquido	Densidad[g/ml]	Tiempo [min]	Viscosidad [cp]	k
Propilenglicol	1.0362	2.216	56	3.6184
Etilenglicol	1.1057	2.681	13.75	3.6046

# Capítulo 11

## Análisis de resultados.

### 11.1. Obtención de asfaltenos del petróleo

En la figura (11.1) se presentan los resultados de el porcentaje en masa de insolubles en Heptano Normal (NHI), para los asfaltenos obtenidos con Heptano el  $NHI = 11.39\% \pm 0.28$  y en los obtenidos con Hexano el  $NHI = 10.83\% \pm 0.3$  y en apariencia física como se muestra en las imágenes son similares, sin embargo se ha encontrado en la literatura[4], que el solvente utilizado para la precipitación, tiene efecto sobre los asfaltenos obtenidos en su peso molecular.

Asfaltenos obtenidos con Hexano		
# Medición	Peso de muestra en (g)	% Asfaltenos
1	1.0428	10.48
2	1.0835	11.04
3	1.1073	10.96
Promedio		10.83
Desviación		0.3



Asfaltenos obtenidos con Heptano		
# Medición	Peso de muestra en (g)	% Asfaltenos
1	1.0312	11.12
2	1.0623	11.38
3	1.0346	11.67
Promedio		11.39
Desviación		0.28



Figura 11.1: Resultados de contenido de asfaltenos en el Petróleo.

## 11.2. Pruebas de solubilidad de asfaltenos

En la figura (11.2) se muestra la solubilidad de los asfaltenos en 1 gramo de la mezcla tolueno - heptano, se observa que al aumentar el contenido de tolueno, el contenido de asfaltenos de solubles en la mezcla aumenta. Con base en los resultados obtenidos de estas pruebas de solubilidad se determinó la concentración de asfaltenos en cada sistema ternario, trabajando en la zona por debajo de la curva de solubilidad para evitar la precipitación de asfaltenos en los sistemas.

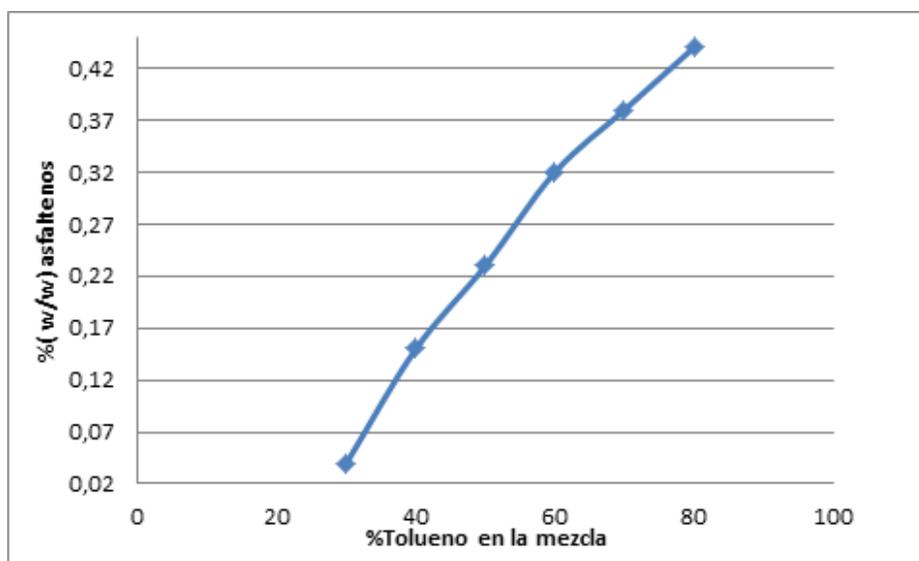


Figura 11.2: Contenido de Tolueno en (w/w) en la mezcla heptano- tolueno vs contenido en (w/w) de asfaltenos solubles.

## 11.3. Medición de densidad de la disolución heptano-tolueno - asfaltenos.

La figura (11.3) presenta los resultados de las mediciones de densidad de las disoluciones heptano-tolueno - asfaltenos, puntos en color rojo, comparando con valores reportados en la literatura para sistemas heptano-tolueno sin contenido de asfaltenos, marcas en color azul. Se observa que no existe una diferencia significativa, por lo que puede afirmar que la concentración de asfaltenos presente en el sistema no modifica la densidad significativamente, por lo que se decidió no continuar la medición de densidad para todos los sistemas investigados.

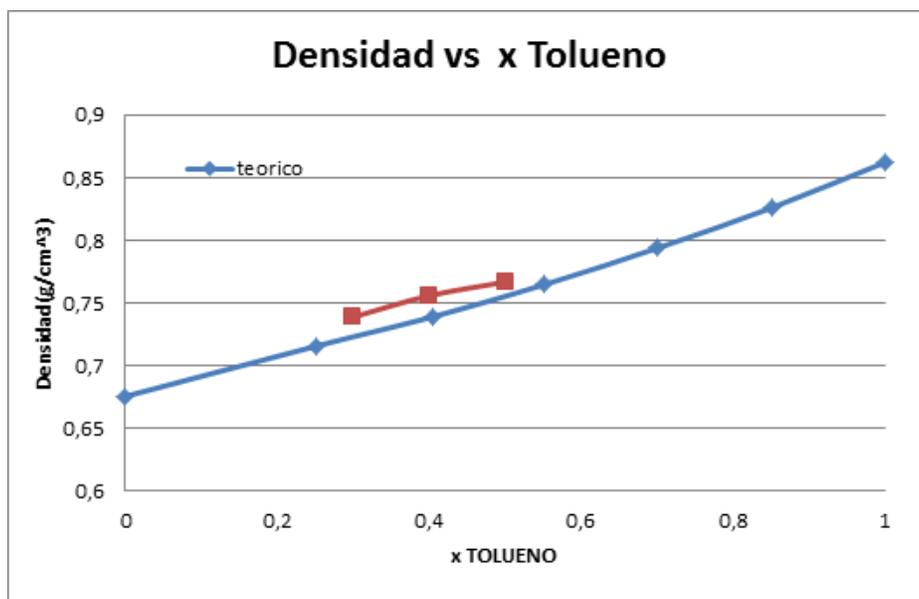


Figura 11.3: Gráfica fracción de Tolueno en la mezcla Heptano-tolueno vs Densidad

## 11.4. Tensión superficial del sistema heptano-tolueno-asfaltenos

Se muestran los resultados de las mediciones de tensión superficial en donde asfaltenos hexano se refiere a las mezclas heptano-tolueno con los asfaltenos obtenidos con hexano, y asfaltenos heptano a los sistemas con los asfaltenos obtenidos con heptano.

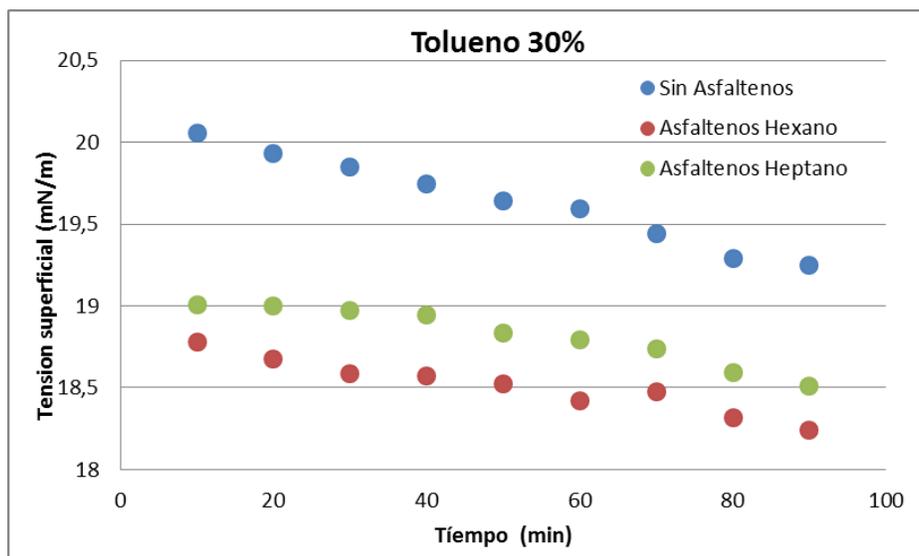


Figura 11.4: Tensión superficial vs tiempo en [min].

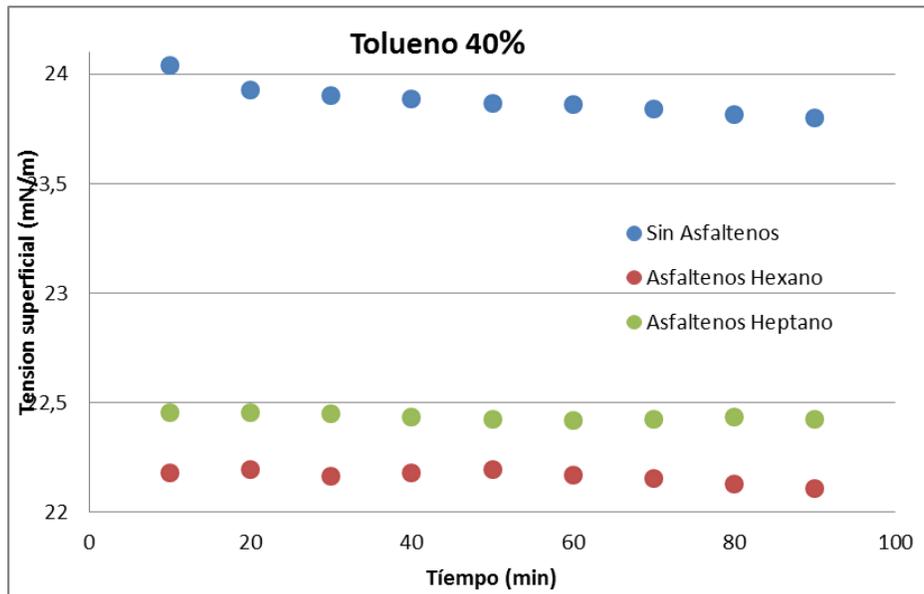


Figura 11.5: Tensión superficial vs tiempo en [min].

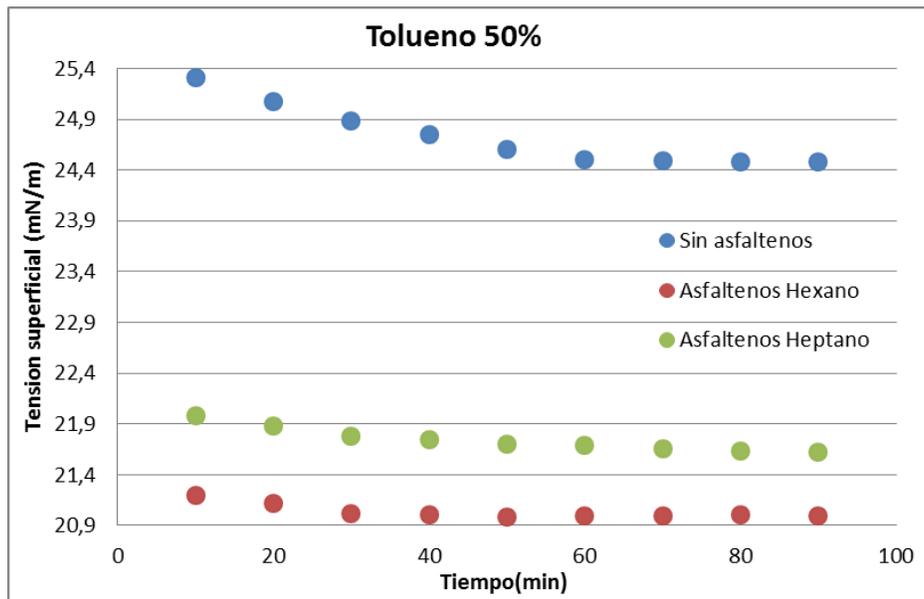


Figura 11.6: Tensión superficial vs tiempo en [min].

Las gráficas anteriores figuras (11.4), (11.5) y (11.6) indican que la adición de asfaltenos a la mezcla heptano-tolueno provoca una disminución del valor de tensión superficial. Por otro lado se observa que el valor de tensión superficial es menor en los sistemas con los asfaltenos obtenidos con hexano.

## 11.5. Tensión interfacial agua-(heptano-tolueno)-asfaltenos

Se muestran los resultados de las mediciones de tensión interfacial en donde asfaltenos hexano se refiere a las mezclas heptano-tolueno con los asfaltenos obtenidos con hexano, y asfaltenos heptano a los sistemas con los asfaltenos obtenidos con heptano.

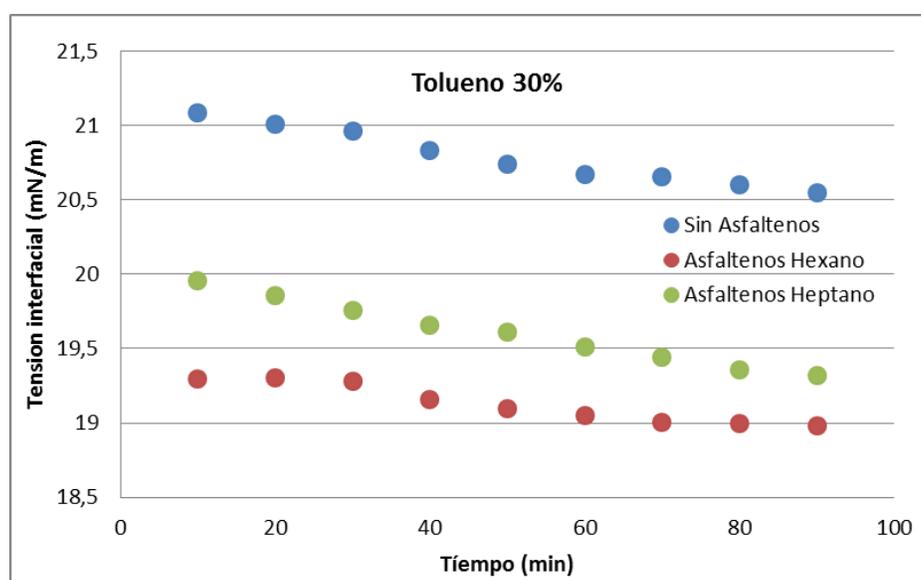


Figura 11.7: Tensión interfacial vs tiempo en [min].

Las gráficas anteriores indican que la adición de asfaltenos a la mezcla Heptano-Tolueno disminuye la tensión interfacial. Por otra parte se muestra que la tensión interfacial tiene un menor valor en el sistema que contiene a los asfaltenos obtenidos con hexano, esto también se observó en las mediciones de tensión superficial, lo que indica que el agente precipitante con el cual se obtienen los asfaltenos, si tiene efecto en las propiedades de los asfaltenos obtenidos.

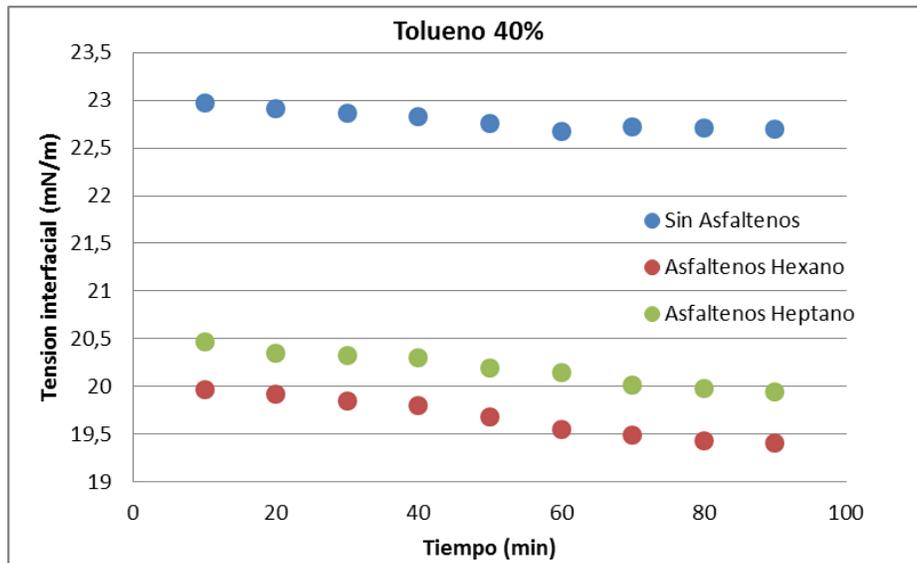


Figura 11.8: Tensión interfacial vs tiempo en [min].

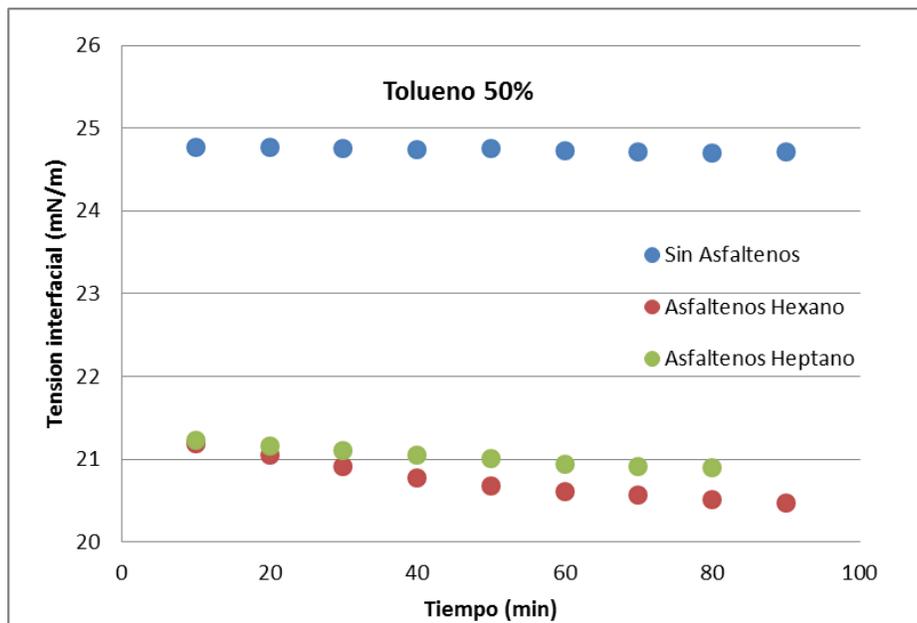


Figura 11.9: Tensión interfacial vs tiempo en [min].

## 11.6. Tensión superficial en disolución acuosa.

La tensión superficial de los tensoactivos en solución acuosa empleados para la construcción de diagramas ternarios, de sistemas hidrocarburo-agua-tensoactivo se muestran en las figuras 11.10-11.14.

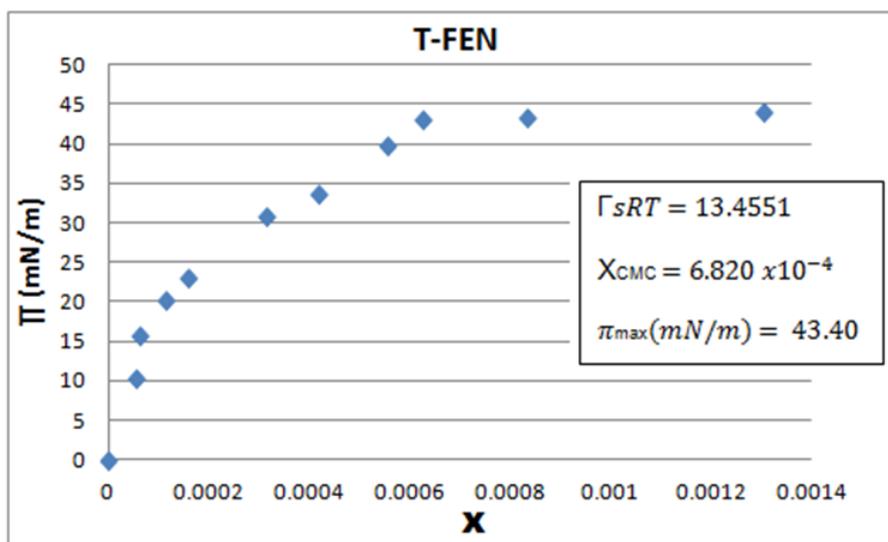


Figura 11.10: Presión superficial vs Fracción mol.

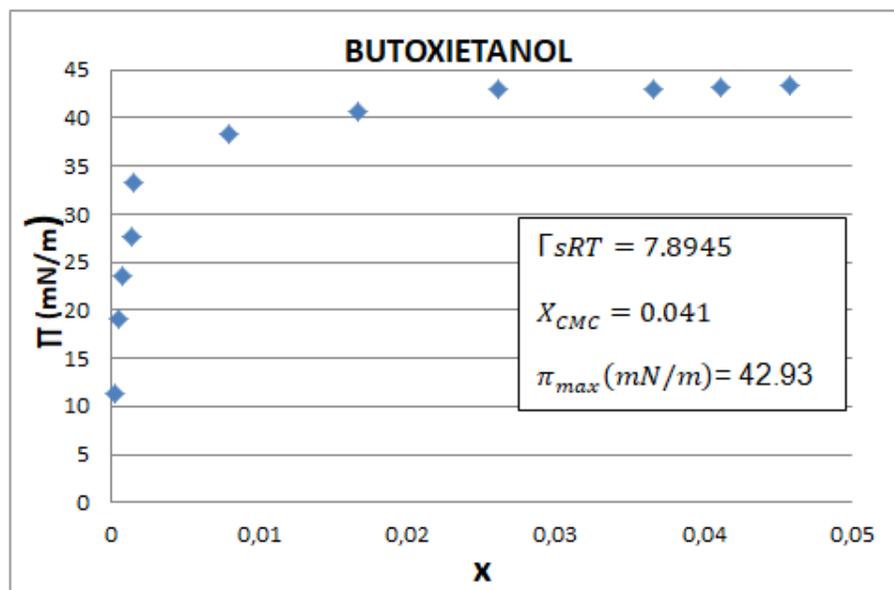


Figura 11.11: Presión Superficial vs Fracción mol.

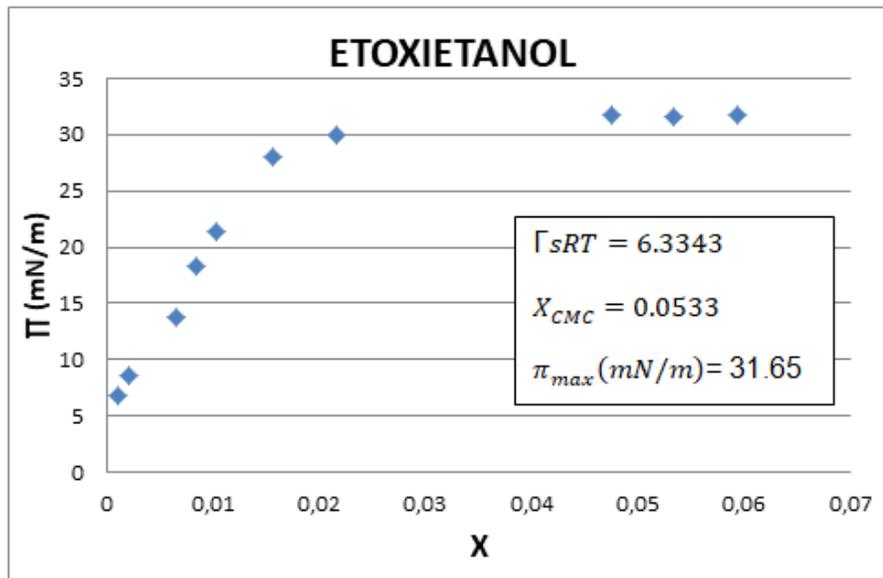


Figura 11.12: Presión Superficial vs Fracción mol.

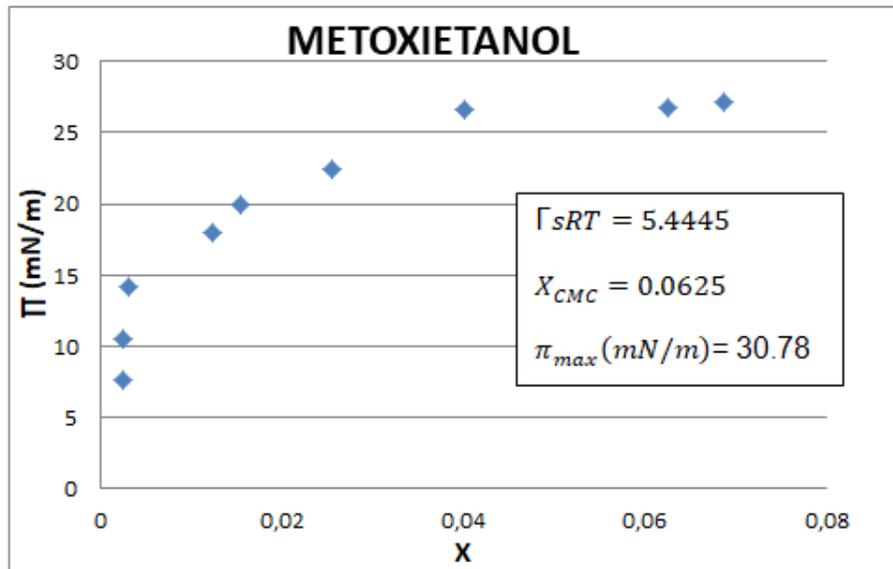


Figura 11.13: Presión Superficial vs Fracción mol.

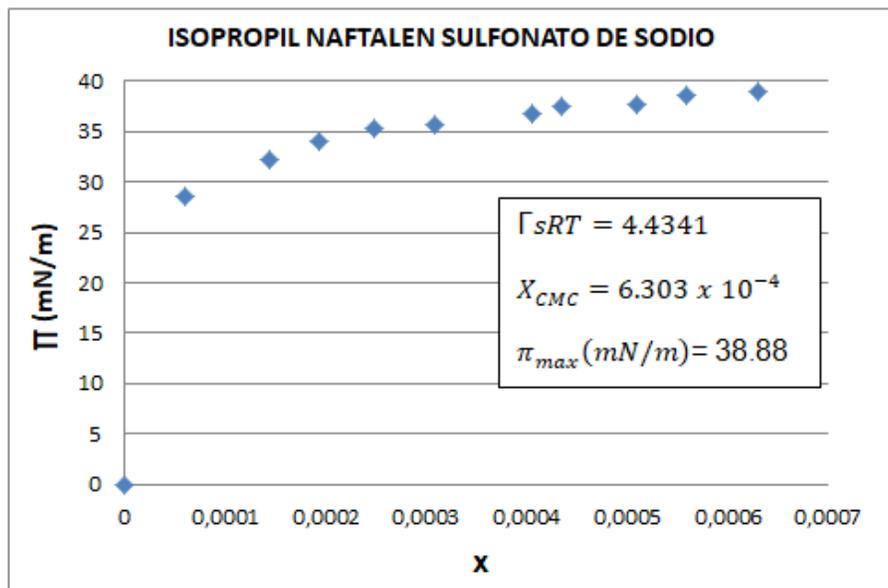


Figura 11.14: Presión Superficial vs Fracción mol.

En las gráficas anteriores se observa que el tensoactivo con mayor valor de  $\Gamma_{sRT}$  es el T-Fen. Por otro lado los tensoactivos metoxietanol, etoxietanol y butoxietanol pertenecen a la misma serie homóloga de éter de glicol y se muestra que conforme el peso molecular de estos compuestos aumenta, el valor de tensión superficial disminuye. El T- Fen es el tensoactivo que en solución tiene el valor de tensión superficial más bajo ya que tiene el valor mas alto de  $\pi_{max}$ , también es el compuesto menos soluble en agua.

## 11.7. Construcción de diagramas ternarios.

Se muestran los resultados de los diagramas ternarios:

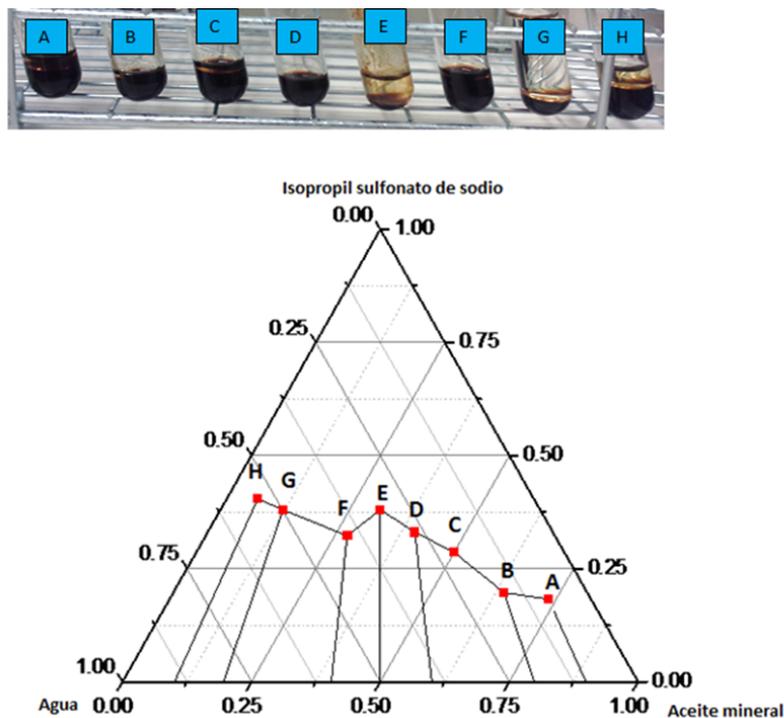


Figura 11.15: Diagrama ternario agua - aceite mineral- isopropil naftalen sulfonato de sodio, donde la región por debajo de los puntos rojos es la región de dos fases y por encima es la región de tres fases. Se observa en los tubos que en ningún sistema se obtuvo una miscibilidad de los tres componentes se muestra también la formación de sólidos.

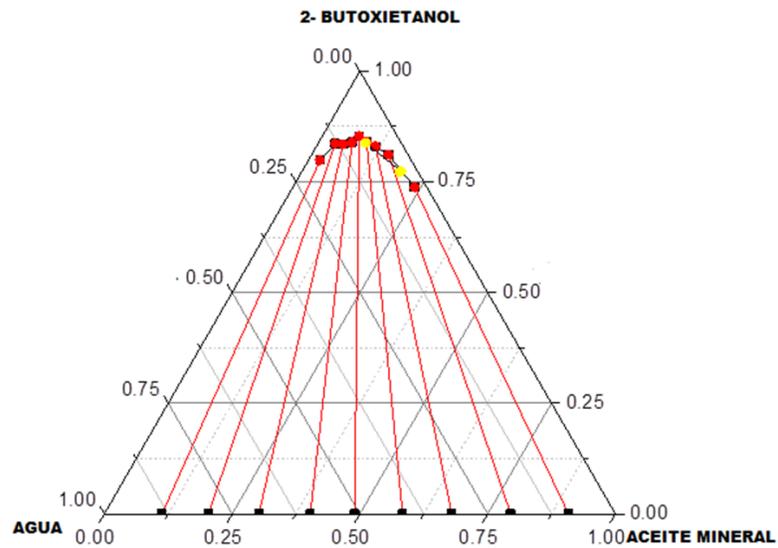


Figura 11.16: Diagrama ternario agua-aceite mineral-2 butoxietanol donde la región de una sola fase es arriba de los puntos rojos y la región de dos fases es debajo de los puntos rojos se observa que se necesita una gran cantidad de tensoactivo para lograr la miscibilidad de los tres componentes.

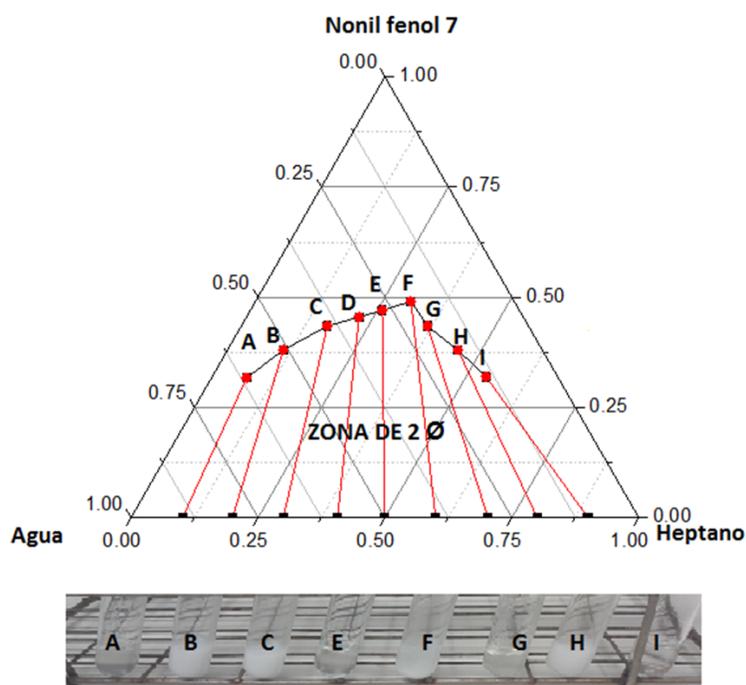


Figura 11.17: Diagrama ternario agua-heptano-nonil fenol 7 donde la región de una sola fase es debajo de los puntos rojos y por arriba es la región de dos fases. En la figura se observa que en los tubos con agua-heptano-nonil fenol 7, se tienen sistemas de 2 fases y que en algunos sistemas hubo formación de geles.

### 11.7.1. Diagrama pseudo ternario petróleo modelo -agua-2 butoxietanol.

Las pruebas de tensión superficial de tensoactivos en medio acuoso sección (10.4.3) y la construcción de diagramas ternarios simples sección (10.5) permitieron identificar al 2 - butoxietanol como el mejor candidato para la solubilización de petróleo en agua, por lo que se formularon sistemas pseudo ternarios que contienen la mezcla tolueno-asfaltenos como una fase representativa del petróleo, mezcla que fue nombrada petróleo modelo. El petróleo modelo era una disolución de tolueno con asfaltenos con una concentración de 0.5 % en masa de asfaltenos. Como se mencionó anteriormente el petróleo tiene muchos compuestos pero en investigaciones realizadas se ha demostrado que los asfaltenos juegan un papel importante en la estabilidad de las emulsiones agua-aceite (w/o) que se forman en la producción-extracción de petróleo, ya que al adsorberse en la interfase agua-aceite forman una película estable que impide la coalescencia de las gotas de agua. Por lo tanto la investigación se centro en los asfaltenos para encontrar un tensoactivo que permita la miscibilidad de sistemas (hidrocarburo-asfaltenos)-agua-tensoactivo, para después reemplazar a la fase oleosa por petróleo.

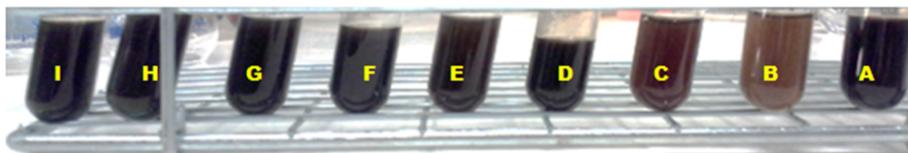


Figura 11.18: Tubos con (tolueno-asfaltenos)-agua-2 butoxietanol en donde se observa la miscibilidad de los tres componentes.

Como se muestra en la figura(11.18) se observa que el sistema no presenta precipitación, sin embargo se dejaron los tubos por 24 horas para observar si después de este tiempo, habia precipitación y como se muestra en la figura (11.19) se observa que si hay formación de precipitado por lo tanto no se llegó a la miscibilidad de los tres componentes.



Figura 11.19: Tubos con (tolueno-asfaltenos)-agua-2 butoxietanol en donde se observa la formación de precipitado después de 24 horas.

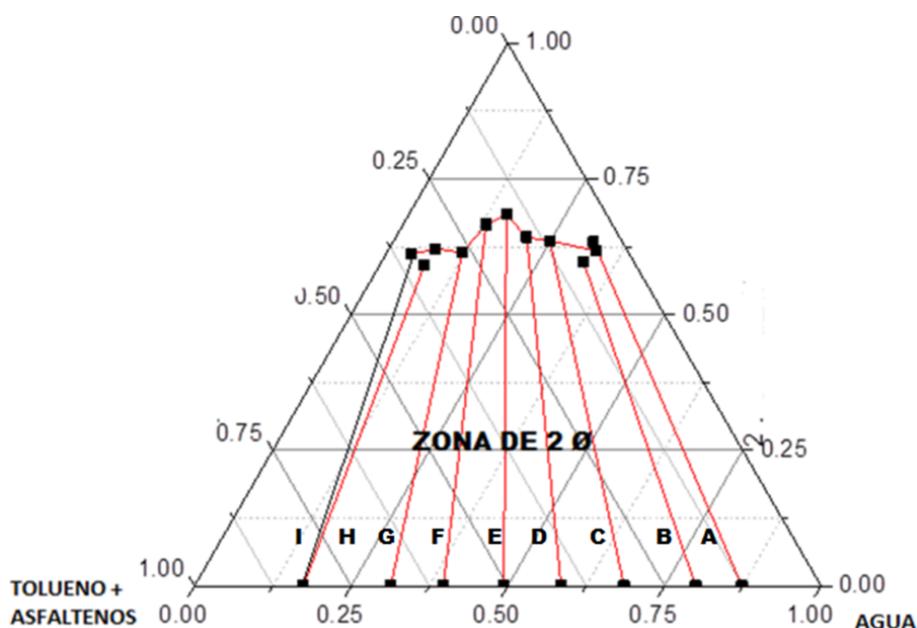


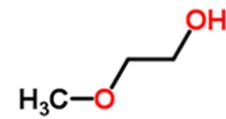
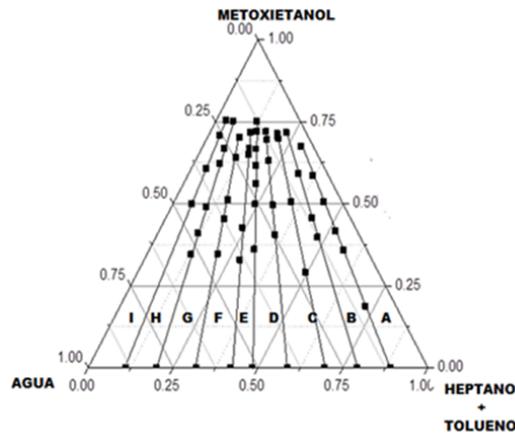
Figura 11.20: Diagrama pseudoternario (tolueno-asfaltenos)-agua-2 butoxietanol

### 11.7.2. Diagramas pseudo ternarios (heptano-tolueno) - agua - tensoactivo.

La siguiente etapa del proyecto, consistió en la construcción de diagramas pseudoternarios agregando un componente mas que fue el heptano, por lo tanto el sistema que se tenía era heptano-tolueno-agua-tensoactivo para tener un sistema más parecido al petróleo, con base en los resultados que se obtuvieron anteriormente en el cual mejor tensoactivo fue el 2- butoxietanol se determino trabajar con los siguientes tensoactivos: metoxietanol, etoxietanol, butoxietanol.

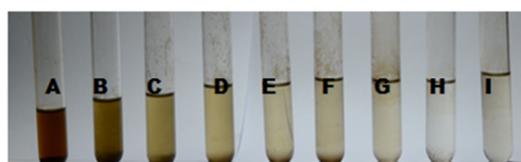


Tubos con Asfaltenos-heptano+Tolueno(50-50)-agua-metoxietanol. Donde el contenido de agua aumenta de izquierda a derecha.

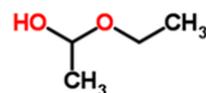
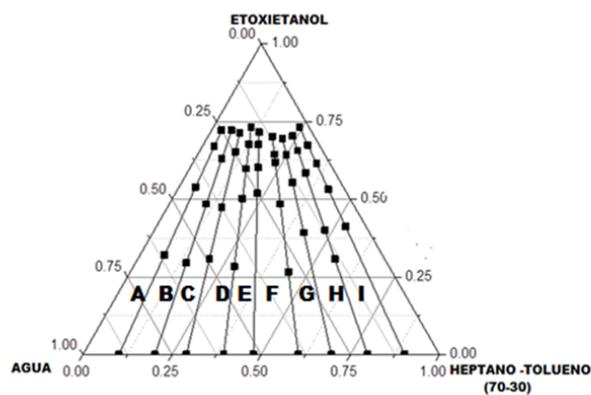


Estructura Metoxietanol

Figura 11.21: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos) - agua - metoxietanol en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es el 50 %, también se muestran los tubos con el sistema, y se observa precipitación de asfaltenos.



Tubos con Heptano +Tolueno (70-30)+Asfaltenos-agua-Etoxietanol. Donde el contenido de agua aumenta de izquierda a derecha.



Estructura del Etoxietanol

Figura 11.22: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos) - agua - etoxietanol en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es el 70%, también se muestran los tubos con el sistema, y se observa precipitación de asfaltenos.

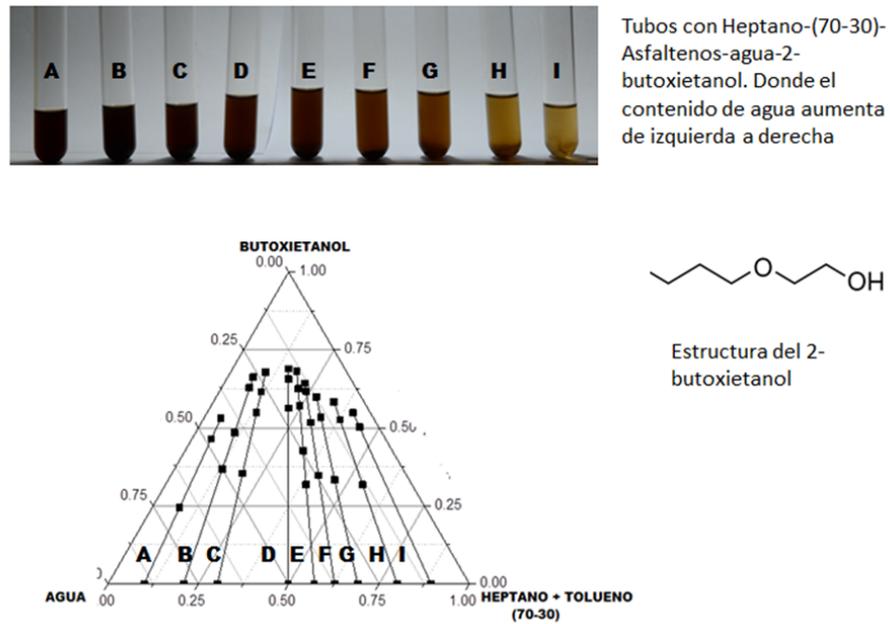


Figura 11.23: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos) - agua - butoxietanol el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es el 70 %, también se muestran los tubos con el sistema, y se observa precipitación de asfaltenos.

Con base en los resultados anteriores se observa que conforme aumenta el número de carbonos en la cadena del tensoactivo, se tienen sistemas mas estables, los asfaltenos no se adhieren a la pared de vidrio de los tubos, por lo tanto el mejor comportamiento se observo con el 2 -butoxietanol que es el tensoactivo con mayor peso molecular. Por todo lo anterior en la siguiente etapa del proyecto se trabajo con un tensoactivo de mayor peso molecular que es el T-Fen los resultados se muestran a continuación.

### 11.7.3. Diagramas ternarios petróleo modelo-agua-tfen.

Analizando los resultados anteriores, se determino trabajar con un tensoactivo de mayor peso molecular, por lo cual se construyeron diagramas ternarios con el tensoactivo t-Fen, primero se trabajó en sistemas pseudoternarios sin asfaltenos que son los resultados se muestran primero, después con sistemas pseudoternarios con asfaltenos para observar el efecto que tienen sobre el sistema los resultados se muestran a continuación.

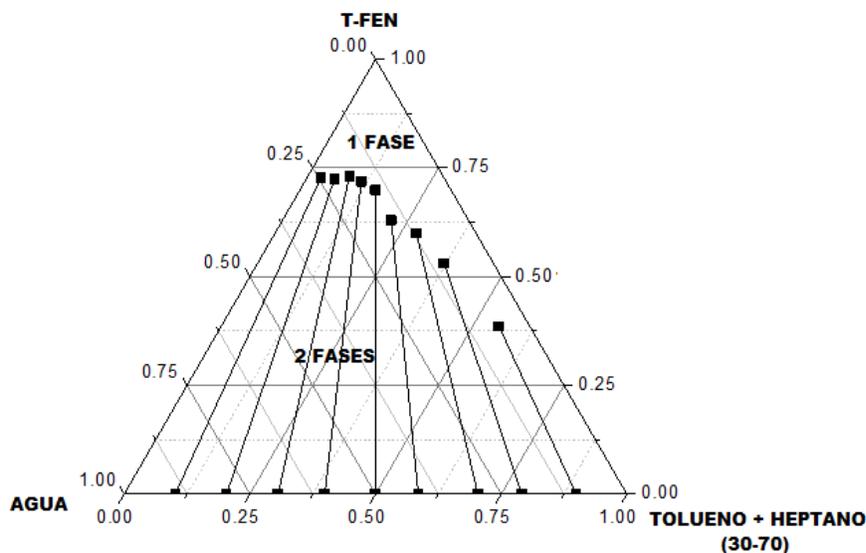


Figura 11.24: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tfen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 30%. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema.

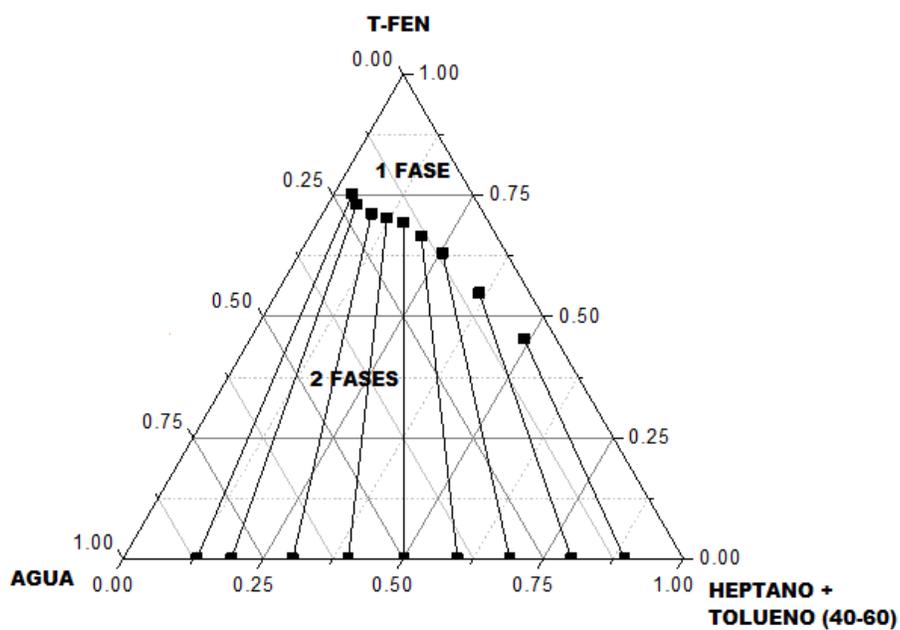


Figura 11.25: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tfen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 40%. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema.

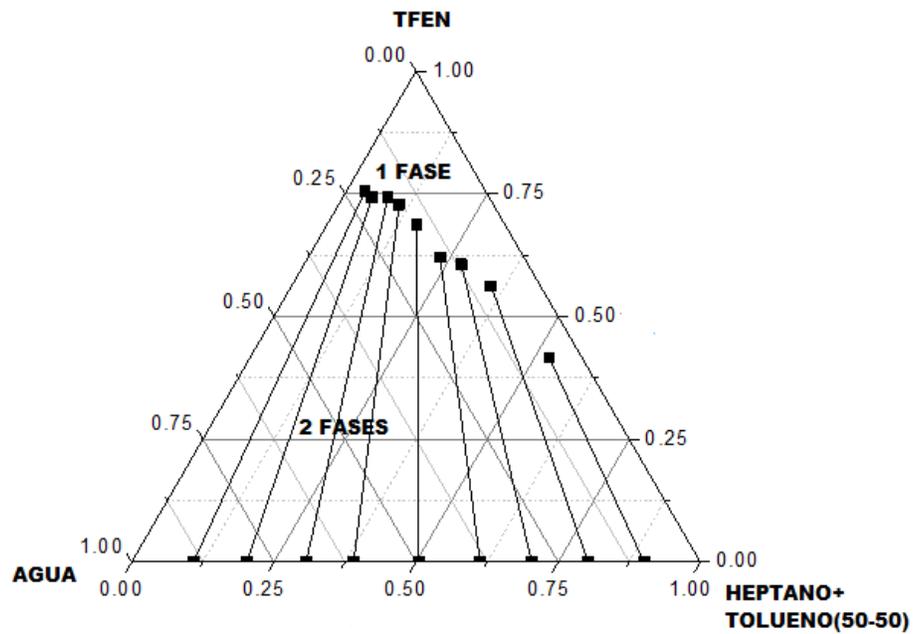


Figura 11.26: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tfen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 50%. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema.

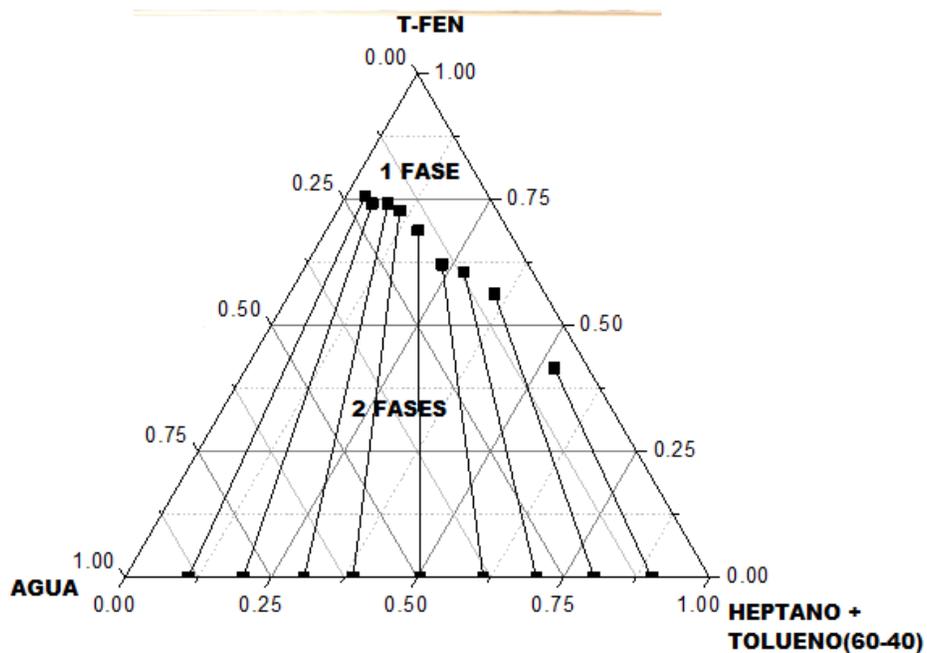


Figura 11.27: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tfen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 60%. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema.

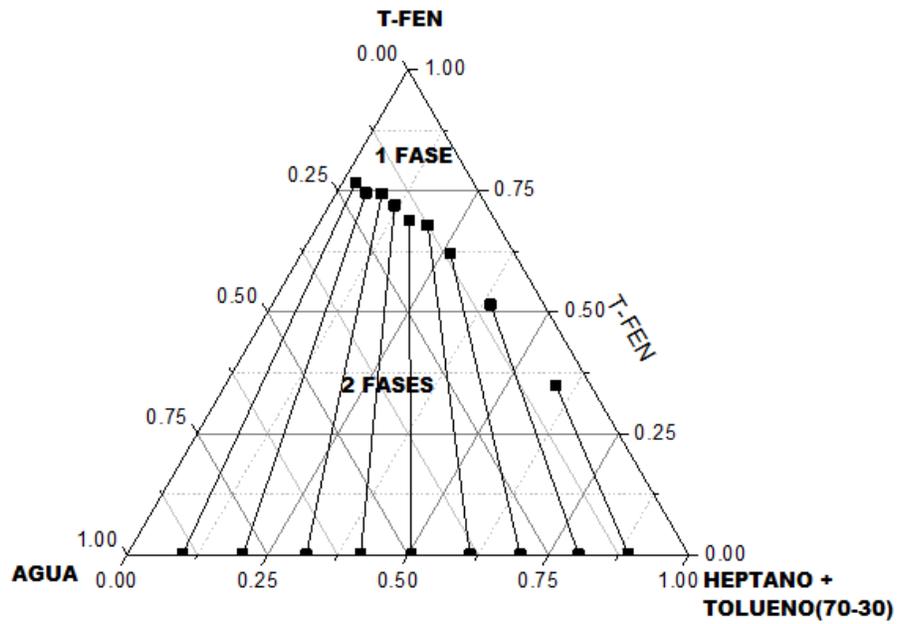


Figura 11.28: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tfen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 70%. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema.

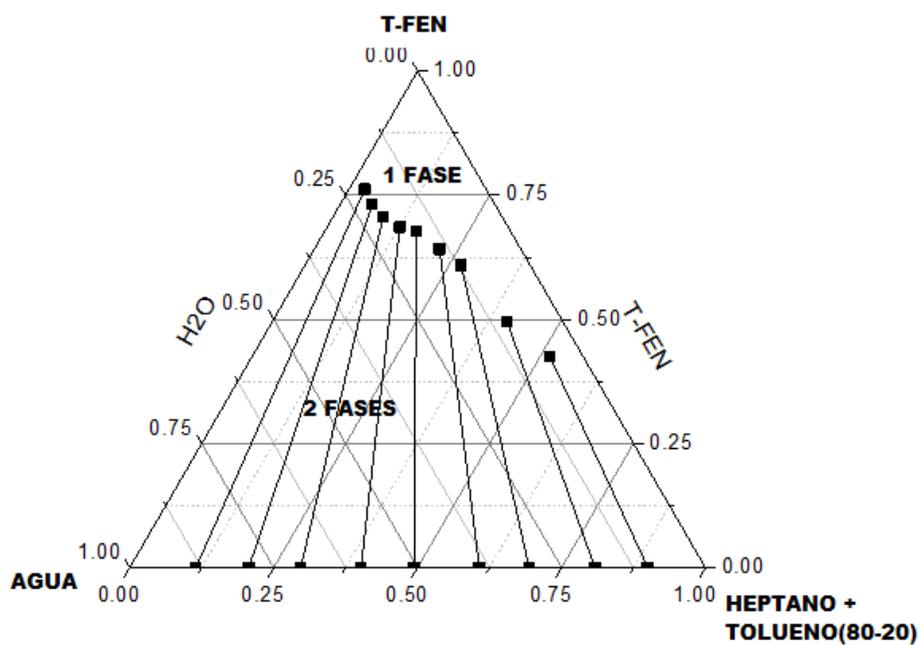


Figura 11.29: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno)-agua- tfen, en donde el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 80%. Se observa que por arriba de los puntos negros se tiene la zona de una fase en donde se logra la miscibilidad del sistema.

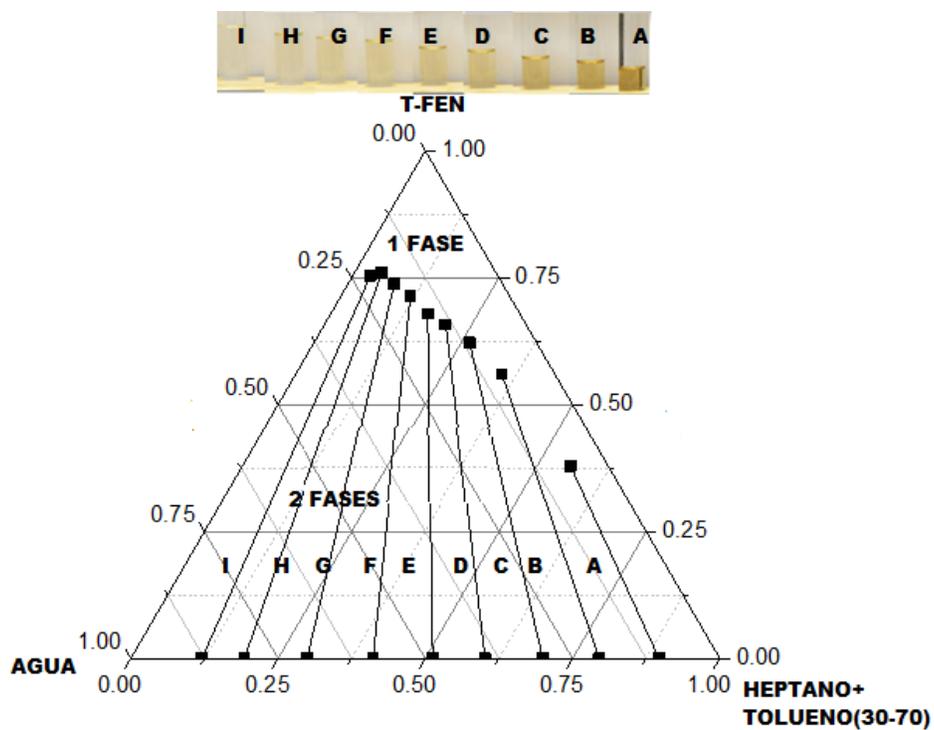


Figura 11.30: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 30%. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas pseudoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de este tiempo se observó que no hubo precipitación de asfaltenos.

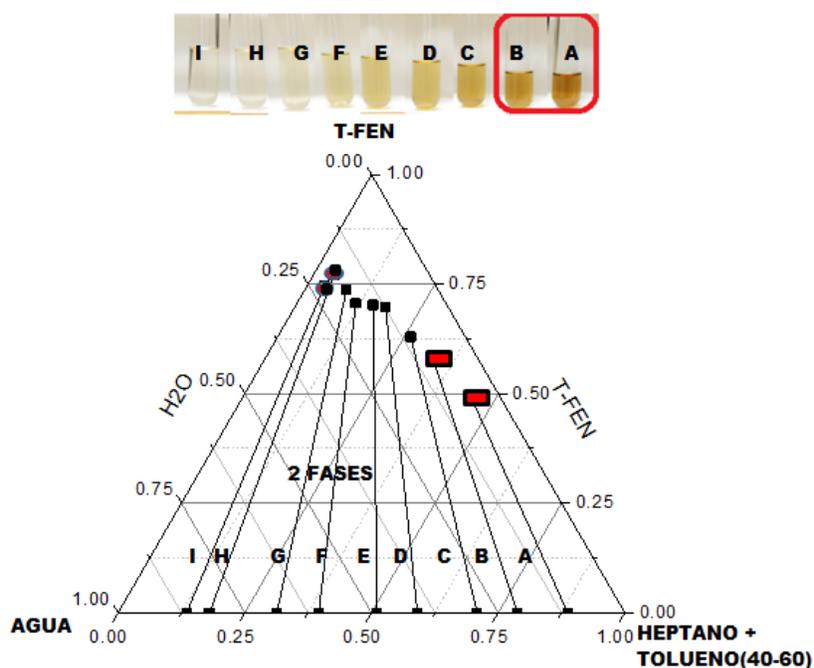


Figura 11.31: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 40 %. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas psuedoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de este tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama.

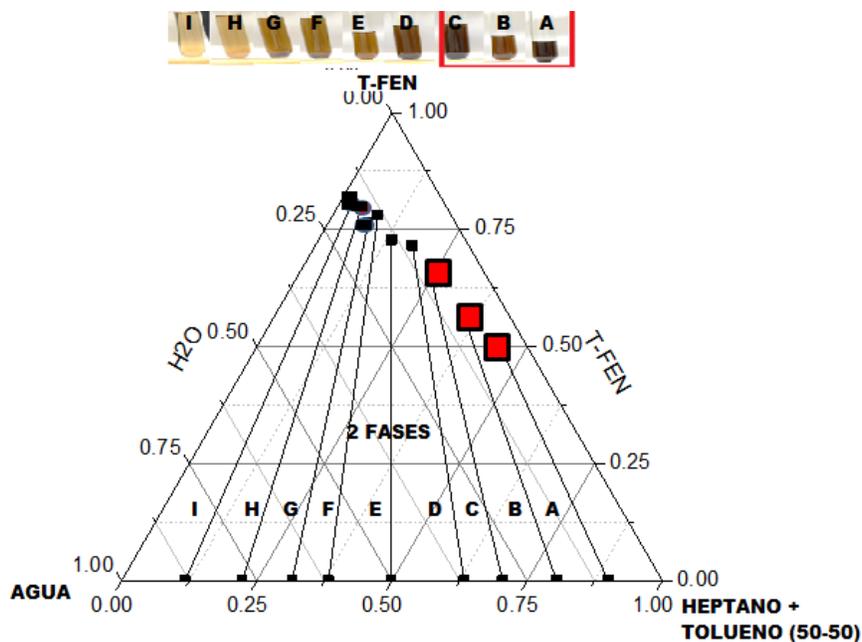


Figura 11.32: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 50%. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas pseudoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de este tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama.

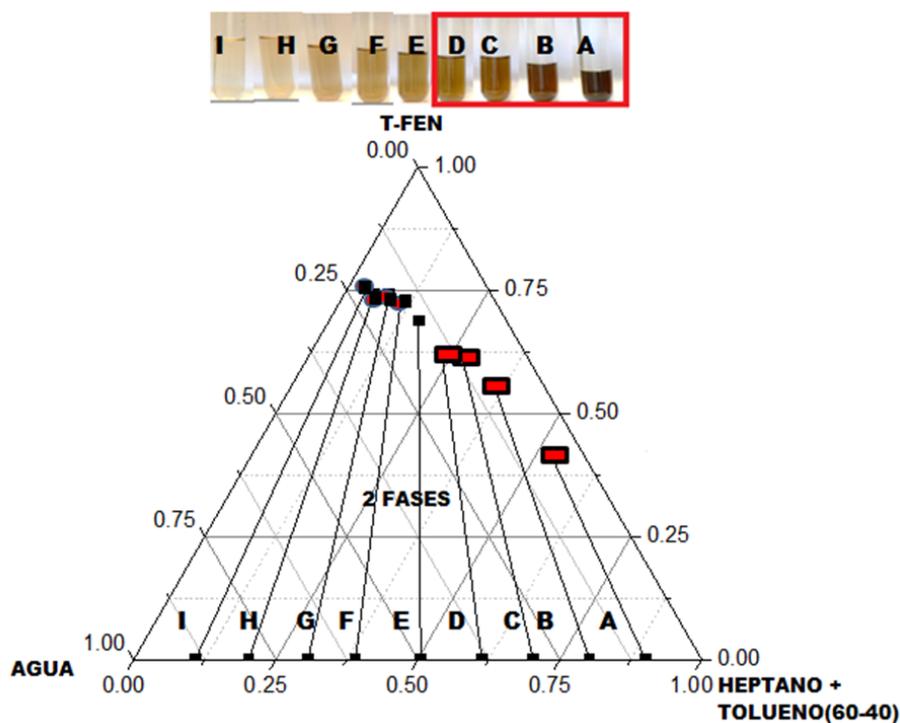


Figura 11.33: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-Tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 60%. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas pseudoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de ese tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama.

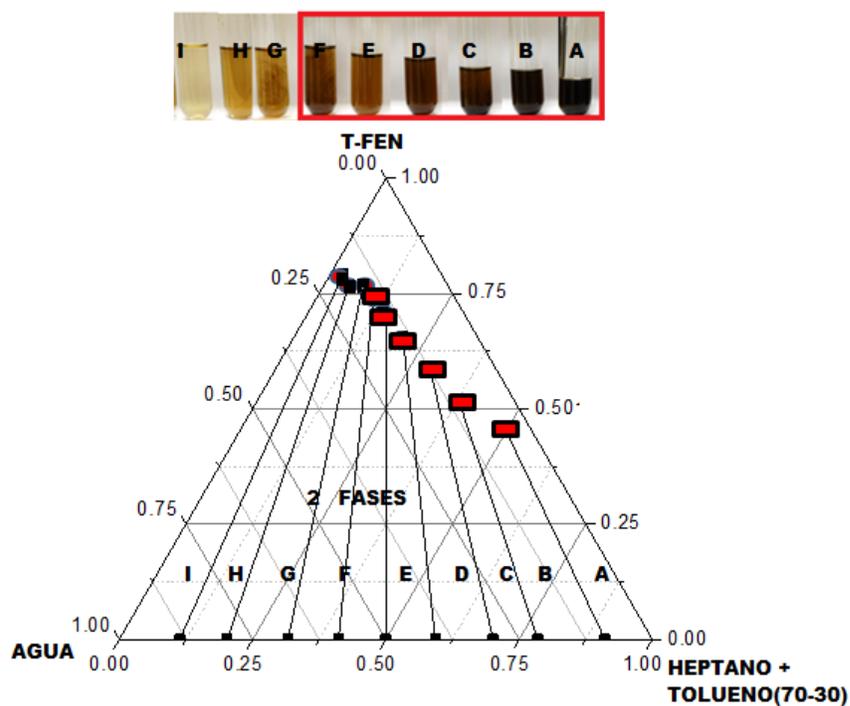


Figura 11.34: Diagrama pseudoternario del sistema (heptano-tolueno-asfaltenos)-agua-tfen, el contenido de tolueno en la mezcla heptano - tolueno es del 70%. Se muestran los tubos que contenían a los sistemas psuedoternarios, los cuales se dejaron durante 24 horas, después de ese tiempo se observó que hubo precipitación de asfaltenos en algunos sistemas, que corresponden a los puntos marcados en rojo dentro del diagrama.

## 11.8. Contenido de electrolitos en petróleo.

Se llevo a cabo la medición del contenido de sal en petróleo conforme a la norma ASTM-3230, con el objetivo de analizar los resultados obtenidos, para después campararlos con las mediciones de contenido de sal en un sistema petroleo-asfaltenos-agua-tfen, realizando la misma metodologia como una prueba que permita ver la estabilidad del sistema ya que si se puede determinar el contenido de sal en el petróleo, significa que el sistema se encuentra solubilizado. Los resultados se presentan en el cuadro 11.1.

Cuadro 11.1: Resultados de la primera medición de concentración de sal en [ptb].

Corrida 1		Corrida 2	
Conductividad [ $\mu$ S]	sales [ptb]	Conductividad [ $\mu$ S]	sales [ptb]
3.379	20.176	3.456	20.889
3.461	20.935	3.475	21.065
3.535	21.620	3.489	21.194
3.601	22.231	3.513	21.417
3.649	22.676	3.535	21.620
Corrida 3		Corrida 4	
Conductividad [ $\mu$ S]	sales [ptb]	Conductividad [ $\mu$ S]	sales [ptb]
3.506	21.361	3.502	21.315
3.561	21.861	3.528	21.556
3.634	22.537	3.561	21.861
3.697	23.120	3.579	22.028
3.724	23.370	3.608	22.296

La figura (10.35) muestra que el contenido de electrolitos en cada una de las mediciones es distinto, aunque se presentan zonas de traslape, esto es resultado de la baja estabilidad de la dispersión de petróleo en la mezcla alcohólica empleada en la determinación.

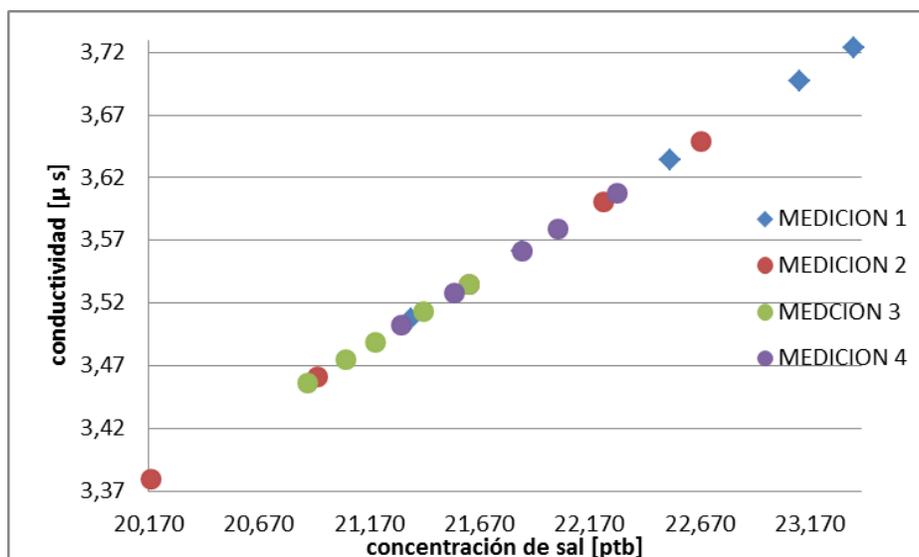


Figura 11.35: Gráfica de conductividad vs concentración de sal en [ptb] en petróleo.

### 11.8.1. Contenido de electrolitos en el sistema petróleo - tolueno - agua - Tfen.

Se realizaron pruebas de solubilización en el sistema petróleo-agua-TFEN como se observa en la figura (11.36) donde se muestra que no logró la miscibilidad de los 3 componentes, esto se debe a que el petróleo es en una mezcla de compuestos y la investigación se enfocó en un sistema modelo simplificado, que considera unicamente una porción de los compuestos presentes en el petróleo.

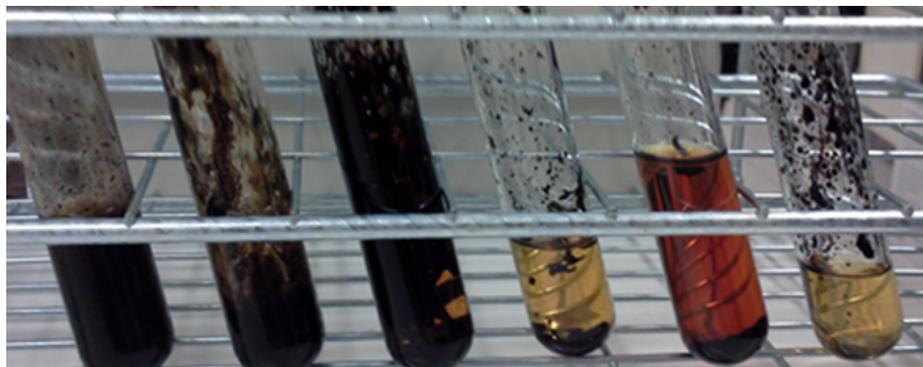


Figura 11.36: Tubos con el sistema ternario petróleo-agua-TFEN

Debido a esto se realizaron otras pruebas en donde se agregó al sistema tolueno, se prepararon diferentes disoluciones cuya concentración en masa de petróleo varía en el intervalo de 10 %-50 % en la mezcla petróleo tolueno, después se realizaron las pruebas de solubilización en el sistema (petróleo-tolueno)-agua-tfen, los resultados se muestran en la figura (10.37).

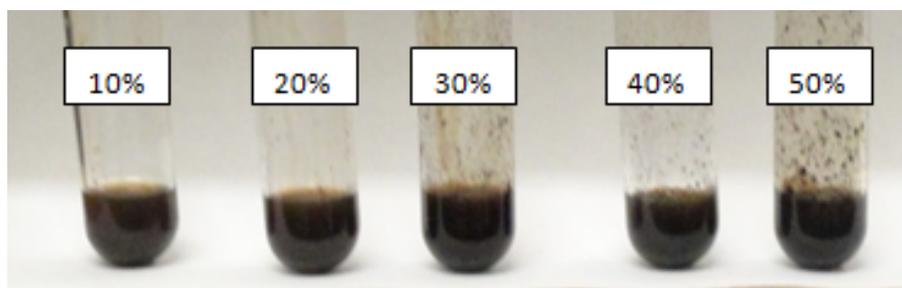


Figura 11.37: Tubos con 10 %, 20 %, 30 %, 40 % y 50 % de petróleo en el sistema pseudoternario petróleo - tolueno-agua-T fen.

En la figura (11.38) se observa que conforme aumenta la cantidad de petróleo en el sistema petróleo-tolueno-agua-tfen, el sistema se hace más inestable y comienza haber precipitaciones, por lo que se determinó realizar la medición de sal en el sistema con 10 % de petróleo.

## 11.9. Pruebas de microscopio.

Se observarán los sistemas con ayuda de un microscopio ICM 405 figura(11.38), para poder analizar la dispersión de los sistemas.

Las imágenes (11.39) y (11.40) presentan agregados de asfaltenos de diferentes tamaños en cada sistema, esto indica que la dispersión de estos no es óptima ni uniforme. Con base en las pruebas de solubilidad del sistema petróleo-tolueno-agua-tfen, se determinó la composición del sistema para la medición de contenido de sal que fue la siguiente:

1. Tolueno 30.6 % en masa
2. Petróleo 3.4 % en masa
3. Agua 8.8 % en masa
4. T-fen 57.6 % en masa

El procedimiento que se utilizó fue el siguiente:

se preparó una solución de petróleo-tolueno con 10 % en masa de petróleo en la mezcla en un matraz, con después agito por 30 segundos. Posteriormente en una probeta de 100 [ml] se adiciono 57.84 g de tfen con ayuda de una pipeta de 5 [mL], después se adiciono 8.9 g de agua y finalmente se agrego la solución de petróleo -tolueno. La probeta con la disolución se agito durante un minuto. Posteriormente se agrego la solución en un vaso de precipitado de 100 [mL], y



Figura 11.38: Microscopio ICM 405

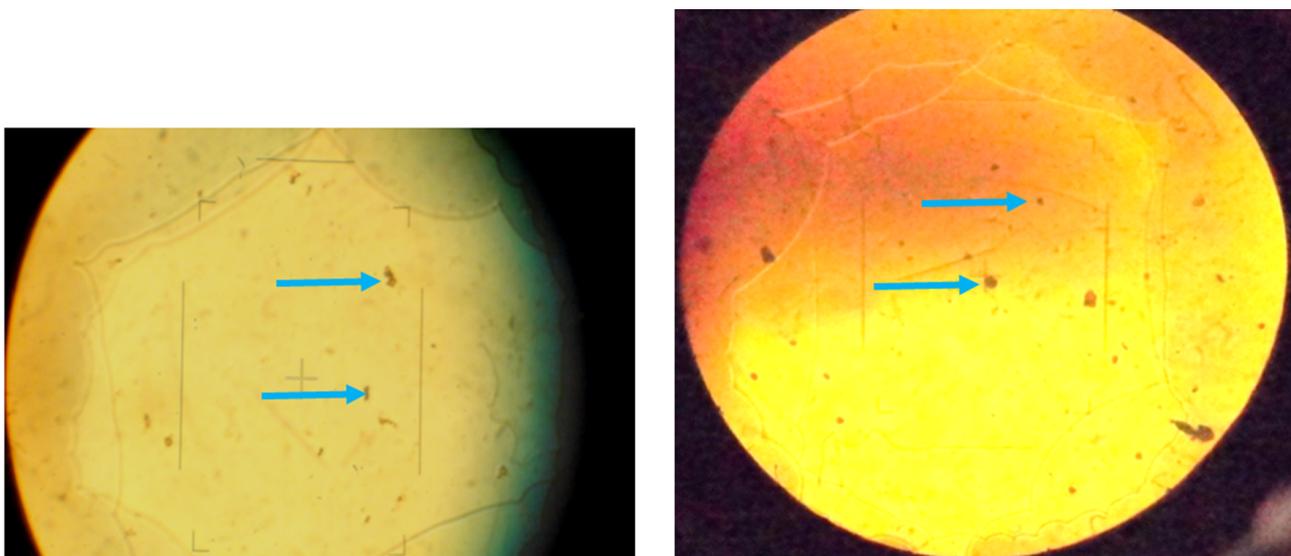


Figura 11.39: Imagen de microscopio de los sistemas 20 % y 30 % petróleo -agua- tfen, se señala en cada caso ejemplos de agregados de asfaltenos.

se colocó los electrodos como se muestra en la figura (10.7), finalmente se tomó una medición de conductividad cada minuto.

El cuadro (11.2) muestra los resultados de la medición de contenido de sal, indican que el valor

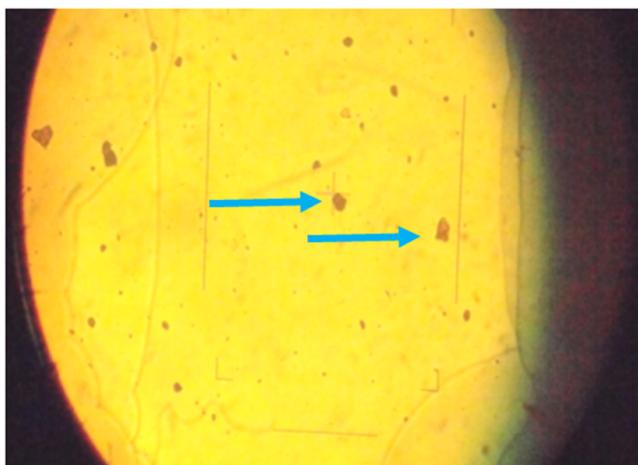


Figura 11.40: Imagen de microscopio del Sistema 50 % petróleo- agua -tfen, se observa a los asfal-  
tenos dispersos.

Cuadro 11.2: Resultados de medición de contenido de sal en el sistema petróleo-tolueno-agua-tfen.

Tiempo[ $\mu$ min]	conductividad [ $\mu$ S]	Tiempo[ $\mu$ min]	conductividad [ $\mu$ S]
1	0.391	8	0.393
2	0.391	9	0.393
3	0.391	10	0.393
4	0.391	40	0.401
5	0.392	50	0.402
6	0.392	60	0.408
7	0.392	100	0.411

de conductividad es cercano a cero, esto en comparación con los resultados obtenidos con el método de la norma ASTM 3230. Se puede afirmar que no se puede medir el contenido de sal por este método esto se debe a que algunos componentes del sistemas tienen carácter no polar, también el contenido de petróleo en el sistema es bajo y el sistema tiene en mayor cantidad Tfen.

## 11.10. Medición de viscosidad.

El cuadro (10.3) presenta los resultados de las mediciones de viscosidad de los tensoactivos investigados.

Cuadro 11.3: Resultados de las mediciones de viscosidad.

Tensoactivo	Densidad[g/ml]	Tiempo [min]	Viscosidad [cp]
Metoxietanol	0.9152	0.29	1.7125
Etoxietanol	0.9242	0.35	2.0298
Butoxietanol	0.9353	0.54	3.1231
Tfen	1.1	2.41	12.4571

En la cuadro(11.3) se observa que conforme aumenta el peso molecular del tensoactivo también aumenta el valor de viscosidad, el tensoactivo con mayor valor de viscosidad es el tfen. Por otro lado con el tensoactivo tfen se obtuvieron sistemas más estables y esto se debe a que en solución es el tensoactivo que baja más el valor de tensión superficial y tiene un valor de viscosidad alto.

# Capítulo 12

## Conclusiones

1. La adición de asfaltenos al sistema agua - (heptano - tolueno) disminuye la tensión superficial e interfacial, la magnitud de este cambio depende del agente precipitante con el que se obtienen estos materiales. Los resultados muestran que los asfaltenos obtenidos con hexano provocan una mayor disminución en comparación con los obtenidos con heptano
2. El uso de diagramas pseudo ternarios para los sistemas agua - (heptano - tolueno) - tensoactivo, probó ser una herramienta fundamental para determinar las regiones de miscibilidad total, que se alcanza cuando la concentración de tensoactivo es superior al 40 % -80 % según las propiedades de este.
3. Los sistemas agua - petróleo - tensoactivo investigados, no exhibieron una región de miscibilidad total, sin embargo la incorporación de tolueno al sistema permitió identificar regiones de composición de alta estabilidad, donde el mejor candidato es el sistema petróleo-tolueno-agua - tfen que puede contener hasta 10 % de petróleo en la mezcla de hidrocarburo.
4. El tensoactivo tfen permite la obtención de sistemas pseudoternarios hidrocarburo-agua -tensoactivo con tiempo de estabilidad mayor a 24 horas, periodo dentro del cual no se presenta la precipitación de asfaltenos, este desempeño se asocia a dos factores principales, la baja tensión superficial y alta viscosidad registradas.
5. En las pruebas de contenido de sal realizadas con la metodología de la norma ASTM 3230, los resultados obtenidos fueron distintos en todas las mediciones, esto se debe a la baja estabilidad de la dispersion de petróleo en la mezcla de alcoholes. En el sistema pseudo ternario petróleo-tolueno-agua-tfen, no permiten la determinación del contenido de electrolitos, ya que el sistema predominantemente no es conductor.

### 12.0.1. Bibliografía

1. J. T Monroy Cano (2013). Reservas probadas de petróleo crudo en México entorno mundial, situación actual y perspectivas. Tesis de licenciatura UNAM.
2. J. Jestin, S. Simon, T. Palermo, L. Barre. A Sans Study of the Adsorbed Asphaltene Layer in Water-In-Hydrocarbon Emulsions, Scientific Report 98- 99,2005.
3. Sharli Zarkar, Vincent Paucharz, Umer Farooq, Alexander Couzis, and Sanjoy Banerjee. Interfacial Properties of Asphaltenes at Toluene-Water Interfaces, Langmuir 2015.
4. J. Gregorio Delgado. Cuaderno firp s369-a, Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación. Mérida-Venezuela, 2006. 5. Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces, 2006 Editorial Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK.
5. Johannes Karl Fink, Petroleum Engineers Guide to Oil Field Chemicals and Fluids, Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, First edition 2012.
6. Jean-Louis Salager FIRP-357c, recuperación mejorada de petróleo, Mérida-Venezuela (2005).
7. Miguel Katz, capítulo fisicoquímica de superficies.
8. Erbil, Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces, 2006, Editorial Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford UK.
9. Hans-Jurgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl, Physics and Chemistry of Interfaces, 2003 Wiley-VCH Verlag y Co. KGaA
10. Krister Holmberg, Bo Jonsson, Bengt Kronberg and Bjorn Lindman, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2002 John Wiley y Sons, Ltd.
11. Jean-Louis Salager FIRP-201, tensoactivos en solución acuosa, Mérida-Venezuela (1993).
12. Alma Miriam Novelo-Torres and J. Gracia-Fadrique. Idealidad en superficies fluidas. Educación Química, 2003.
13. Antonio Cárdenas FIRP 277-9, Emulsiones múltiples, Mérida-Venezuela (2003).
14. Jean-Louis Salager FIRP-747-B, Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener la Propiedades deseadas, Mérida-Venezuela(1999).
15. Adolfo Castro Cardenas, Evaluación de viscosidad de fluidos en un viscosímetro storrer, TESIS UNAM (1998).
17. Blanca Estela Sánchez Hernández, viscosímetro de bola, TESIS IPN, Mexico (2008).
18. Jean Louis Salager, Comportamiento de Fase de los Sistemas Surfactante-Agua-aceite, FIRP 220-A. Mérida-Venezuela (1991).
19. Alma Miriam Novelo-Torres, y Jesús Gracia-Fadrique, Trayectorias en diagramas ternarios, Educación. química 21(4), 300-305, 2010.
21. K. D. Mannistu, H. W. Yarranton, and J. H. Masliyah. Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents. Energy y Fuels 1997, 11, 615-622.

22. J. Livingston .Morgan and Andrew J .Scarlett,Jr. The Properties of Mixed Liquids. This Journal, 38, 844 (1916).
23. NORMA ASTM-D-3279-97 Método de prueba estándar para n- heptano insolubles.
24. NORMA ASTM-D -3230-08 Método de prueba estándar para sal en crudo.
25. P. A. Feenstra , R. L. Judd and D. S. Weaver,A Practical Device for Surface Tension Measurement in Volatile Fluids,HVAC and R Research,volumen 7, junaury 2001.
26. John Allen Riddick, Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification,Wiley-Interscience, 1970.
27. Gracia-Fadrique, López-Cervantes y Sandoval-Ibarra F. D, reporte tecnico: Alternativas tecnológicas para mejorar el sistema de desalado de crudo pesado en las refinerías SENER 2010-01-144156, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
28. Raymond Chang, Fisicoquímica para las ciencias Químicas y Biológicas. Tercera Edición,Edit. Mcgraw-Hill.
29. Guía para la medición de la conductividad,01/2014 Mettler-Toledo.

# Capítulo 13

## Apendice

### 13.1. Cálculo de tension superficial

El cálculo de tensión superficial se determino utilizando la ecuación(5.24) a continuación se muestra en ejemplo con los datos de tensión superficial en solución acuosa del 2-butoxietanol.

Radio del anillo[cm]	Densidad[g/ml]	Gravedad [cm/s <sup>2</sup> ]
0.9536	0.9075	977.94

Datos experimentales:

fracción mol x	Masa[g]	Peso[ g cm/s <sup>2</sup> ]	factor de corrección	Tensión superficial[mN/m]
0.001002	0.8641	845.0391	0.9313	65.67
0.002013	0.7782	761.0342	0.9244	58.70
0.005524	0.7772	760.0562	0.9243	58.61
0.007865	0.6833	668.275	0.9163	51.09
0.010402	0.5731	560.4583	0.9066	42.39
0.015645	0.5517	539.5304	0.9046	40.72
0.021710	0.5522	540.0194	0.9046	40.76
0.047558	0.5513	538.8458	0.9045	40.67

El factor de corrección se determino con la ecuación (5.25) a continuación se muestra un ejemplo:

$$f = 0.725 + \left( \frac{(9.075 \times 10^{-4})(845.0391)}{(3.1416^3)(0.9075)(0.9536^3)} - \frac{1.679}{0.9536} + 0.04534 \right)^{0.5} = 0.9313 \quad (13.1)$$

Utilizando la ecuación (5.24) se determina el valor de tensión superficial:

$$\sigma = \left( \frac{(0.8641g)(977.94cm/s^2)}{4(3.1416)(0.9536cm)} \right) 0.9313 = 65.67[mN/m] \quad (13.2)$$