



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Implicaciones de los iones de calcio y magnesio en las propiedades reológicas de emulsiones para transporte del hidrocarburo.**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniera Petrolera**

**P R E S E N T A**

Janett Montaña Salazar

**DIRECTORA DE TESIS**

Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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.

# Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Proyecto PAPIIT IA102919 “Estudio de emulsiones como alternativa para el transporte de hidrocarburos” de la DGAPA-UNAM (beca de conclusión de estudios y de Licenciatura).

Los avances de este trabajo fueron presentados en dos congresos con agradecimiento a DGAPA:

6ª Reunión Anual 2020 del Capítulo México de Interpore Ciudad de México, México. “Emulsiones para transporte de hidrocarburos” **27 y 28 de febrero 2020**.

LatinXChem 2020, Conferencia virtual internacional. “Estudio de Propiedades Físicoquímicas de Emulsiones Relevantes para el Transporte de Hidrocarburos”. **7 – 18 de septiembre 2020**. Premiado como uno de los 10 mejores trabajos en la categoría de Físicoquímica. <https://doi.org/10.26226/morressier.5f6c5f439b74b699bf390ad9>

Se agradece también al proyecto SENER-CONACYT 280816.

A los investigadores, profesores y técnicos académicos de la Facultad de Ingeniería, Facultad de Química (USIP) y del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM, UNAM) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo que a continuación se mencionan:

- Dr. Roberto Zenit Camacho y su equipo de trabajo (IIM, UNAM)
- Dr. Simón López Ramírez (USIP, FQ)
- Ing. Erick J. Gordillo Guillén (FI)
- Ing. Erick Cantú Apodaca (FI)

Agradezco a **Dios** por todo lo que me ha mandado en mi vida, por lo bueno que han sido bendiciones y por lo malo que han sido lecciones, porque sé que todo pasa por algún motivo. Por la familia y amigos que me has mandado. Gracias por lo que he recibido en el pasado, por lo que estoy recibiendo día a día y por todo lo que está por llegar.

A mi padre **José Antonio** por tu apoyo incondicional en mis malos y peores momentos, por tu paciencia, por tus consejos que no han sido en vano, por tolerar todos los disgustos que te he hecho pasar, por ser el mejor compañero de equipo durante todo este tiempo, por tu amor infinito e incondicional y por tu guía durante estos 25 años de mi vida, espero que me sigas acompañando por cien años más. Te amo.

A mi madre **María Luisa** por tus reprensiones que no han sido pocas, por tu esfuerzo que ha sido sorprendente, ya que a pesar de llegar cansada del trabajo siempre tuviste tiempo, amor y una sonrisa para darnos, por todo tu apoyo para que yo pueda perseguir y realizar mis sueños. Gracias por ser la "peor" madre del mundo. Te amo y te admiro.

A mis hermanos **Luis Jair** y **Jazmín** por el apoyo incondicional, por sus regaños y por su paciencia cuando estoy en mis malos momentos, porque a pesar de todas las peleas son y serán siempre el motor de mi vida. Son mi más grande orgullo, los amo mucho.

A mi tío **Chepo** por ser un gran hombre trabajador y responsable con un gran corazón que me ha servido de ejemplo, por sus consejos y por todo su apoyo en cualquier momento, eres el mejor tío.

A mi **Ma Lola** y a mi hermano **Heriberto** por cuidarme siempre, por todo el apoyo que me han dado en todas las etapas de mi vida, por sus consejos, por las risas que me han sacado y por todo el amor que he recibido por parte de ustedes, los amo.

A mis primos **Iván** y **Roxana** por sus consejos, por cuidarme siempre y por nunca dejarme caer en los peores momentos, porque más que mis primos son mis hermanos de corazón y mis mejores amigos.

A mis tío(a)s **Lety, Olga, Quina, Juanita, Ángel** y a mis primos **Jonathan, Brenda, Rodrigo** y **Wendy** por su apoyo y por sus palabras de aliento que me han ayudado para nunca rendirme y poder realizar mis sueños.

A mis tío(a)s **Consuelo, Magy, Jesús, Juana, Chucho, Pedro, Vicente y Antonio**, a mis primos **Ana, Reina, y Gabriel** por el apoyo que me han brindado desde el día que llegue a esta vida y por siempre estar para mí en cualquier momento.

A mis abuelos **Lucio, Lucia, Lola, Antonio** y a mis tíos **Sabas y Fermín** que donde quiera que estén, sé que estarán orgullosos.

A la familia que yo pude elegir Barbara, Daniela, Monse, Rodrigo, Erick Gordillo, Erick Cantú, Pilar, Angélica, Adrián, Argui, Abi por sus consejos, por su paciencia, por los ánimos, por estar en mis malos momentos y nunca irse.

A mis **docentes** y sobre todo a mi tutora la **Dra. Ana Paulina**, por su paciencia, por sus consejos, por los conocimientos que me ha compartido y por su guía a lo largo de todo este proyecto.

*Para mis padres José Antonio y María Luisa que son mi pilar y a mis hermanos Luis Jaír y Jazmín por ser el motor de mi vida.*

# Índice

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>1</b>
<b>Lista de símbolos</b> .....	<b>6</b>
<b>Capítulo I. Introducción</b> .....	<b>7</b>
Hipótesis .....	8
Objetivo General .....	8
Objetivos Particulares .....	8
<b>Capítulo II. Antecedentes</b> .....	<b>9</b>
2.1 Emulsiones .....	9
2.1.1 Definición .....	9
2.1.2 Clasificación.....	10
2.1.3 Métodos de clasificación de las emulsiones .....	11
<b>Capítulo III. Transporte de hidrocarburos</b> .....	<b>13</b>
3.1 Métodos .....	14
3.1.1 Dilución .....	14
3.1.2 Aislamiento térmico (Calentamiento) .....	15
3.1.3 Reducción del punto de fluidez.....	16
3.1.4 Emulsiones .....	17
3.1.5 Métodos para el transporte de hidrocarburos .....	19
<b>Capítulo IV. Emulsiones para el transporte de hidrocarburos</b> .....	<b>21</b>
4.1 Formación de emulsiones .....	21
4.2 Emulsiones para el transporte de hidrocarburos.....	21
4.3 Aplicación de las emulsiones .....	22
4.4 Características de las emulsiones.....	23
4.4.1 Estabilidad .....	23
4.4.2 Conductividad .....	26
4.4.3 Dispersión y tamaño de gota .....	26
4.4.4 Viscosidad .....	28
4.4.5 Apariencia y color .....	28
<b>Capítulo V. Surfactantes</b> .....	<b>29</b>
5.1 Surfactante Aniónico .....	31
5.2 Surfactante Catiónico .....	32

5.3 Surfactante No iónico.....	32
5.4 Surfactante Anfótero .....	33
5.5 Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB).....	34
5.6 Concentración Micelar Crítica .....	35
5.7 Parámetros que afectan el desempeño de los surfactantes .....	37
<b>Metodología .....</b>	<b>39</b>
<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>45</b>
<b>Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>58</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>60</b>
<b>Lista de Tablas .....</b>	<b>61</b>
<b>Lista de Gráficos .....</b>	<b>62</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>63</b>

# Lista de símbolos

$\emptyset$ : contenido de fase interna

$\tau$ : esfuerzo de corte

$\Phi$ : factor de adhesión y cohesión para dos fases- energía libre de interacción

$\alpha, \omega$ : grupos hidrofílicos

$K$ : índice de consistencia (viscosidad aparente)

$n$ : índice de fluidez

$\mu\text{m}$ : micrómetro

$\text{nm}$ : nanómetro

$\Delta P$ : diferencia de presión

$P_{\text{máx}}$ : presión máxima

$P_{\text{min}}$ : presión mínima

$\gamma_{AB}$ : tensión interfacial

$\gamma_A$ : tensión superficial de aceite

$\gamma_B$ : tensión superficial salmuera + surfactante

$\dot{\gamma}$ : velocidad de corte

$\mu$ : viscosidad

$\bar{v}_A$ : Volumen molar aceite

$\bar{v}_B$ : Volumen molar salmuera + surfactante

# Capítulo I. Introducción

En la actualidad muchos campos maduros de aceite presentan problemas de producción debido a la presencia de agua; algunas de estas problemáticas incluyen; la formación de emulsiones, corrosión, generación de incrustaciones y precipitación de sólidos orgánicos. Estos problemas pueden presentarse tanto en el sistema de producción como en líneas de descarga en superficie. Para prevenir y controlar éstos, pueden utilizarse métodos de tipo mecánico, térmico y químico. Cabe mencionar que estas problemáticas también pueden presentarse en campos de crudo extra-pesado, donde la movilidad del agua es mayor que la del aceite debido a que la viscosidad de este último puede ser mucho mayor que la del agua, dificultando la producción del aceite. A pesar de que la generación de emulsiones representa una problemática durante la producción, éstas pueden funcionar como una alternativa para el transporte de hidrocarburos en la industria petrolera, mejorando los tiempos de producción, manejo y acondicionamiento de hidrocarburos, lo cual puede generar un mejor aprovechamiento de los hidrocarburos producidos (Khalil et al., 2014; Langevin et al., 2004; Maaref & Ayatollahi, 2018; J. L. Salager & Forgiarini, 2012; Zhou et al., 2017). Por otro lado, las emulsiones tienen una aplicación amplia en la industria petrolera, como son los lodos de perforación, reducción de viscosidad de crudo para transporte y recuperación mejorada (EOR). De acuerdo con su tamaño de gota, las emulsiones se clasifican en; macroemulsiones, nanoemulsiones y microemulsiones (McClements, 2011).

Existen muchas variables que son determinantes en la formación y comportamiento de las emulsiones; el tipo de surfactante es uno de ellos. En la industria del petróleo, es deseable que los surfactantes presenten gran resistencia a temperatura y salinidad elevadas, especialmente a la presencia de iones divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Negin et al., 2017).

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la formación y estabilidad de emulsiones en el laboratorio modificando distintas variables para evaluar el efecto de éstas en la viscosidad del aceite de partida para facilitar la movilidad de los fluidos y por lo tanto su transporte. La metodología consistió en establecer diferentes variables como: proporción de fluidos, agua-aceite, salinidad, composición de salmueras, concentración de surfactante, tipo de surfactante (iónico, no iónico), tiempo y velocidad de agitación.

Posteriormente, se determinaron diversas propiedades para caracterizar las emulsiones obtenidas, por ejemplo: viscosidad, tensión superficial e interfacial, velocidad de corte, esfuerzo cortante y tamaño de gota de las emulsiones.

Se obtuvieron emulsiones cinéticamente estables a partir de la mezcla de surfactantes seleccionada. De manera general, a salinidades bajas se obtienen emulsiones de baja viscosidad, en algunos casos menor que el aceite de partida. Las emulsiones preparadas a partir de salmueras con salinidad  $\geq 55,000$  ppm con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  resultaron bastante estables y de viscosidad elevada. Además, se determinó el comportamiento reológico de las emulsiones. El análisis del tamaño de gota mostró que éste se vuelve más pequeño a salinidades elevadas. Es necesario continuar con el estudio detallado de la estabilidad de

las emulsiones respecto al tiempo, así como la interacción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con las gotas de las emulsiones.

## **Hipótesis**

Se ha comprobado que los iones divalentes presentes en el agua asociada a los yacimientos tienen gran impacto en la viscosidad de las emulsiones formadas en el momento de producir y/o transportar hidrocarburos. Sin embargo, en el laboratorio, es muy común utilizar sales de sodio o calcio para evaluar las propiedades de las emulsiones. Los iones divalentes; calcio y magnesio tienen un efecto distinto en las propiedades de las emulsiones resultantes, por ejemplo, en la viscosidad.

## **Objetivo General**

Estudiar la formación de emulsiones en el laboratorio modificando distintas variables que permiten la reducción de viscosidad del aceite de partida para facilitar la movilidad del aceite y por lo tanto su transporte.

## **Objetivos Particulares**

1. Preparar emulsiones utilizando salmueras con diferentes iones divalentes desde bajas hasta altas salinidades.
2. Preparar emulsiones con concentración de surfactante variable.
3. Determinar las propiedades de las emulsiones obtenidas, esto es; viscosidad, tensión superficial, tensión interfacial, esfuerzo cortante y velocidad de corte.
4. Analizar las propiedades obtenidas con anterioridad y así determinar si las emulsiones realizadas cumplen con el objetivo general.

# Capítulo II. Antecedentes

## 2.1 Emulsiones

### 2.1.1 Definición

Una emulsión es una mezcla homogénea que se compone de dos fases líquidas (normalmente inmiscibles) una continua y otra dispersa (en forma de gotas).

Se denomina como un sistema disperso, el cual es estabilizado por un surfactante o agente emulsificante (Sanz, 2017).

**Fase dispersa:** Líquido que se dispersa en pequeñas gotas, también se le conoce como “interna” o “discontinua”.

**Fase continua:** Medio de dispersión, también llamada “externa” o “dispersante”. La fase continua es la fase predominante, dentro de ésta se dispersa la fase discontinua.

Ejemplos cotidianos de emulsiones son: la leche (agua y grasas), la mayonesa (agua y aceite), la salsa vinagreta (aceite y vinagre), el petróleo (hidrocarburos) (Concepto de emulsión química, 2021; Genaro, 1998).

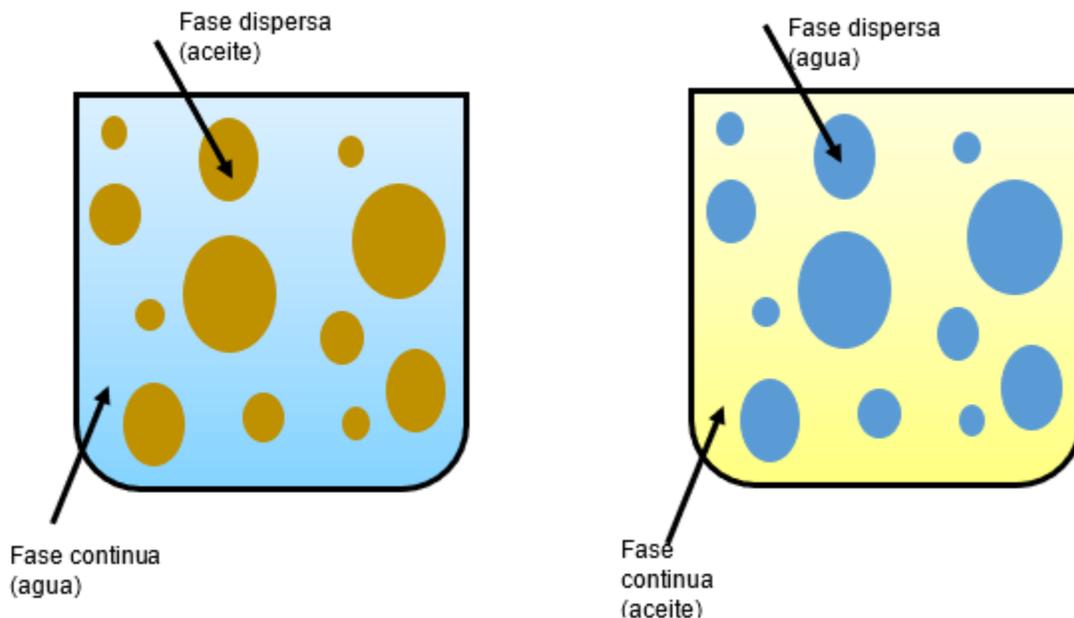


Figura 1. Ejemplos de emulsiones, mostrando la fase continua y la fase dispersa (gotas).  
Elaboración propia.

## 2.1.2 Clasificación

Las emulsiones se pueden clasificar en los siguientes tipos:

- Emulsión aceite en agua (O/W ó O/A): la fase externa es acuosa (agua) y la interna es oleosa (aceite).
- Emulsión agua en aceite (W/O ó A/O): la fase externa es oleosa y la interna es acuosa.
- Emulsiones múltiples: son sistemas polifásicos y termodinámicamente inestables. Estas emulsiones pueden ser de dos tipos: 1) agua en aceite en agua (W/O/W): gotas de aceite disperso en agua contienen gotas de agua en su interior y 2) aceite en agua en aceite (O/W/O): gotas de agua disperso en aceite contienen gotas de aceite en su interior (Sanz, 2017).

Además, las emulsiones mencionadas anteriormente se dividen a su vez por el tamaño de las gotas que constituyen a la fase dispersa de las emulsiones. Existen tres tipos; microemulsiones, nanoemulsiones y emulsiones (o macroemulsiones).

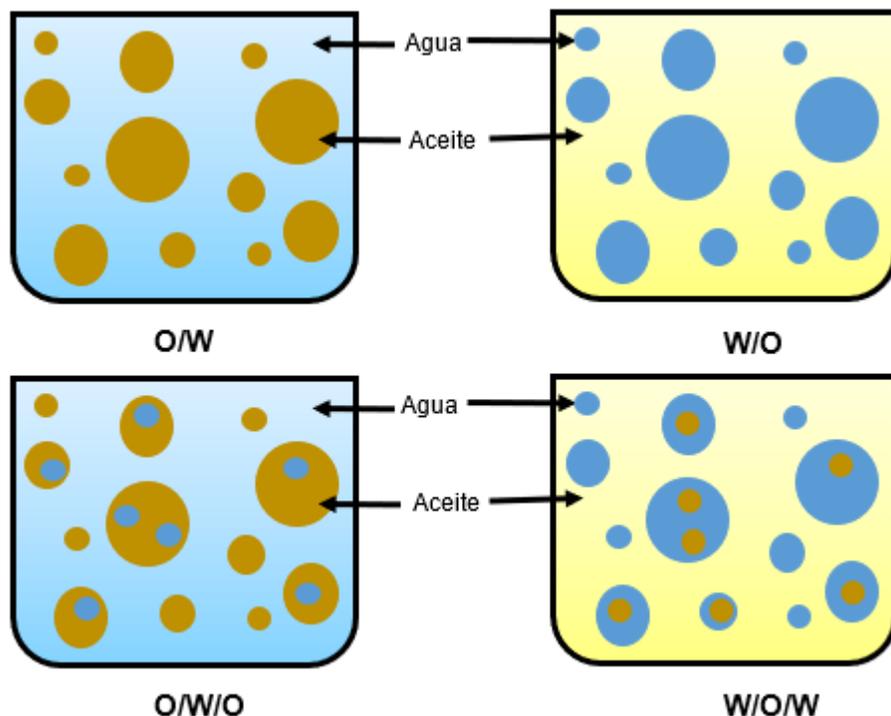


Figura 2. Clasificación de emulsiones por sus fases: sencillas y múltiples. Elaboración propia.

### 2.1.3 Métodos de clasificación de las emulsiones

Las emulsiones se pueden clasificar en emulsiones, nanoemulsiones y microemulsiones y por diferentes propiedades. Una de las propiedades más importantes que se obtiene de las emulsiones es su tamaño de gota. La tabla siguiente muestra algunas características sobresalientes sobre estos tipos de emulsiones de acuerdo con McClements 2011.

Tabla 1. Comparación de propiedades de diferentes tipos de emulsiones (McClements, 2011).

Tipo de emulsión	Radio (nm)	Estabilidad termodinámica	Relación superficie masa (m <sup>2</sup> /g)	Cantidad de surfactante
<b>Emulsión (macroemulsión)</b>	1.1 – 100 μm	Metaestable	0.007 - 70	Moderado de bajo a medio
<b>Nanoemulsión</b>	10 - 100	Metaestable	70 – 330	Bajo a medio (<10%)
<b>Microemulsión</b>	2 - 50	Estable	130 - 1300	Moderadamente alto (>10-20%)

En 1947 Winsor propuso la clasificación de las emulsiones en cuatro tipos de acuerdo con las fases de los sistemas heterogéneos particularmente cuando un compuesto anfifílico contiene un grupo alquilado grande, a menudo se emulsionan, ver **Figura 3**.

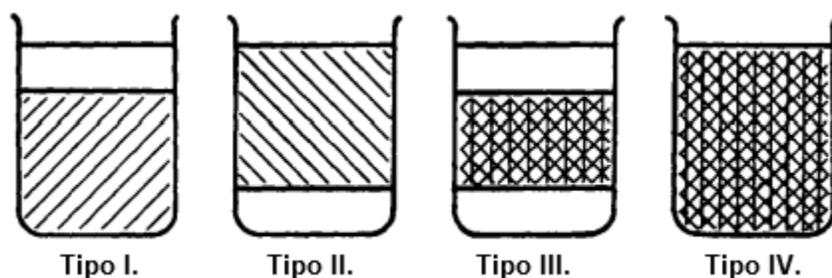


Figura 3. Sistemas en equilibrio de Winsor (Winsor, 1948).

**Sistema tipo I.** Se refiere a una emulsión aceite en agua (O/W) en donde, entre más afinidad tenga la fase oleosa se solubiliza en mayor proporción en el agua. Existen dos fases, la emulsión y el aceite libre.

**Sistema tipo II.** Se refiere a una emulsión de agua en aceite (W/O), en donde la afinidad de la fase acuosa se solubiliza en mayor proporción en el aceite. Existen dos fases, la emulsión y agua libre.

**Sistema tipo III.** Se forma una emulsión múltiple (W/O/W ó O/W/O) en donde las fases se encuentran en equilibrio.

**Sistema tipo IV.** Este sistema no contiene capas O ó W libres, el O y W se encuentran solubilizados mutuamente. (Winsor, 1948)

En la siguiente tabla (**Tabla 2**) se muestran algunos ejemplos de dónde podemos encontrar los diferentes tipos de emulsiones de acuerdo con el tamaño de gota, por McClements 2011 en la **Tabla 1**.

Tabla 2. Aplicaciones de los diferentes tipos de emulsiones en la industria petrolera y otras industrias (Lárez et al., 2015; Schramm, 2006).

<b>Tipo de emulsión</b>	<b>Radio (nm)</b>	<b>Aplicaciones en la industria petrolera</b>	<b>Otras aplicaciones</b>
<b>Emulsión (macroemulsión)</b>	1.2 – 100 $\mu\text{m}$	Se usan a nivel yacimiento para bloquear, desviar o mejorar el control de la movilidad de los fluidos (vapor inyectado)	Pavimentación, alimentos (estabilizar lípidos)
<b>Nanoemulsión</b>	10 - 100	Control de movilidad, alteración en la roca en un medio poroso	Alimentos, cosméticos, industria farmacéutica.
<b>Microemulsión</b>	2 - 50	EOR, limpieza de pozos productores, limpieza de la zona productora	Aceite metalúrgico, detergentes, textiles y papel.

# Capítulo III. Transporte de hidrocarburos

Los recursos de petróleo pesado y bitumen son más del doble de las reservas de petróleo ligero (convencional) en todo el mundo. La producción de petróleo pesado y bitumen es dos veces más intensiva en capital y energía que la producción de petróleo convencional (Hart, 2014). Esto se debe a su movilidad extremadamente baja provocada por la viscosidad elevada de este tipo de hidrocarburos. Además, la presencia de otros componentes como asfaltenos, los metales pesados y compuestos de azufre, complica la producción, transporte y refinación de estos. Es bien sabido que los oleoductos son el medio más conveniente para transportar petróleo desde el campo productor hasta la refinería. Sin embargo, mover petróleo pesado y bitumen es un gran desafío debido a su incapacidad para fluir libremente a las condiciones de superficie o lecho marino, principalmente por la disminución de la temperatura. Por lo que es necesario llevar a cabo la reducción de la viscosidad del petróleo pesado y bitumen, para asegurar la producción y el transporte a través de tubería. Esto se debe a la enorme energía (bombeo) requerida para superar las caídas de presión en la tubería debido a su alta viscosidad en condiciones de yacimiento. Para reducir esta caída de presión y el costo de transporte, se han propuesto varias tecnologías para mejorar las propiedades de flujo del crudo pesado y bitumen a través de las tuberías (Hart, 2014).

En este capítulo, se presentan algunos de los métodos que se utilizan para el transporte del petróleo pesado y bitumen.

## 3.1 Métodos

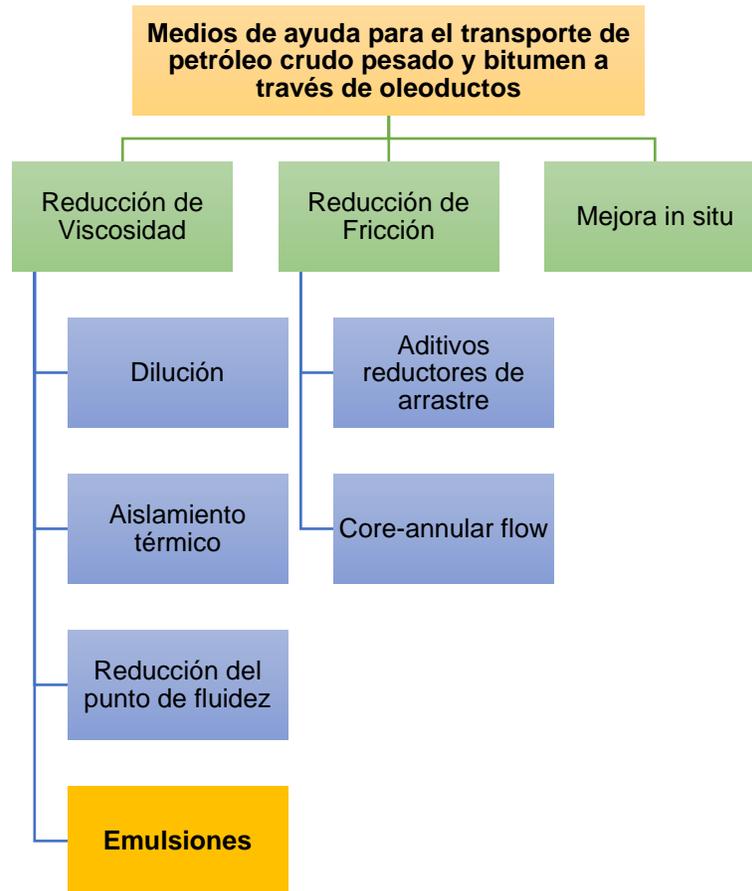


Figura 4. Representación esquemática de métodos para mejorar el flujo de petróleo crudo pesado y bitumen a través de tuberías (Hart, 2014).

### 3.1.1 Dilución

La mezcla o dilución de petróleo pesado y bitumen para reducir la viscosidad es uno de los varios medios para mejorar el transporte a través de oleoductos. Es una técnica muy utilizada en la industria del petróleo desde la década de 1930. El líquido de mezcla o los diluyentes son siempre menos viscosos que el crudo pesado y el bitumen. Generalmente, es bien sabido que, a menor viscosidad de los diluyentes, menor es la viscosidad de la mezcla resultante con el petróleo o bitumen. Los diluyentes utilizados incluyen condensado de la producción de gas natural, nafta, queroseno, crudos más ligeros, etcétera. También, se ha investigado el uso de disolventes orgánicos como alcoholes y éteres, así como mezclas de hidrocarburos y disolventes orgánicos polares, los cuales han mostrado cierta efectividad en la reducción de la viscosidad del petróleo pesado a la velocidad de dilución constante. El uso de diluyentes permite el transporte de gran cantidad o volumen de petróleo pesado y bitumen y las mezclas resultantes tienen una viscosidad más baja que el petróleo de partida, reduciendo los costos de bombeo.

La cantidad de diluyentes requeridos para el petróleo pesado, es decir, la proporción varía de 10 a 20%, mientras que para el bitumen está en el rango de 25 a 50%. Otros factores que influyen en la dilución son las propiedades del crudo, del condensado, y la temperatura. De forma general se requiere que la viscosidad del crudo diluido sea  $<200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  para asegurar su transporte.

La mezcla de condensado, recuperado del gas natural ( $C_5+$ ), está compuesta por hidrocarburos líquidos de densidad y viscosidad bajas. Este condensado se ha utilizado para diluir petróleo pesado y bitumen en campos petroleros de Canadá y Venezuela con el fin de mejorar su transporte por oleoductos. Aunque la viscosidad del petróleo pesado y bitumen se reduce significativamente al mezclarse con el condensado, la agregación y la precipitación de los asfaltenos causada por la mezcla de los crudos son diluyentes durante el transporte y el almacenamiento. Esto se debe a que los asfaltenos se encuentran suspendidos en el petróleo pesado, tales como n-pentano y heptanos, ya que se sabe que los condensados son aceite ligero rico en parafina. La limitación principal para el uso de condensado es la disponibilidad, debido a la creciente producción de petróleo pesado y bitumen, la producción de condensado no es suficiente para sostener la demanda de diluyente. Otra limitación es la inestabilidad coloidal que produce el diluyente a los crudos durante el transporte y el almacenamiento. No obstante, también se ha considerado el uso de crudo ligero, pero es menos eficaz para reducir la viscosidad del crudo pesado o el bitumen en comparación con el condensado. En consecuencia, la compatibilidad del petróleo ligero, así como la disponibilidad ante la disminución de las reservas de crudo ligero convencional, ha limitado su uso como diluyente.

La dilución de petróleo pesado y bitumen para mejorar el transporte por oleoductos requiere dos oleoductos, uno para el petróleo y otro para los diluyentes. El uso de diluyentes para mejorar el transporte del petróleo crudo pesado y bitumen en tuberías sería rentable, si los diluyentes fueran relativamente baratos y fácilmente disponibles.

Por lo tanto, el reciclaje de diluyentes para su reutilización es esencial. Sin embargo, separar los diluyentes del aceite requiere la instalación de tuberías adicionales que posteriormente se suman al costo de operación (Hart, 2014).

### **3.1.2 Aislamiento térmico (Calentamiento)**

Otro método comúnmente utilizado para reducir la viscosidad del petróleo y el bitumen y mejorar la fluidez es la temperatura. El calentamiento de los fluidos causa la rápida reducción en la viscosidad y disminuye la resistencia del aceite al flujo. Por lo tanto, el calentamiento es un medio alternativo para mejorar las propiedades de flujo de petróleo pesado y bitumen, ya que es posible reducir en varios órdenes de magnitud la viscosidad de los fluidos con el aumento de la temperatura. Esto implica precalentar el crudo pesado seguido de un calentamiento posterior del oleoducto para mejorar su flujo. Sin embargo, el calentamiento para aumentar la temperatura del fluido implica una cantidad considerable de energía y costo también. Otros problemas incluyen la generación de corrosión, debido al aumento de la temperatura. Además, el calentamiento del oleoducto posiblemente puede inducir cambios en las propiedades reológicas del crudo que pueden resultar en

inestabilidad en el flujo. Se requiere un gran número de estaciones de calefacción que se suman al costo, además de las pérdidas de calor que ocurren a lo largo del oleoducto como resultado del bajo flujo de aceite. Para mitigar estos efectos, se suele considerar el uso de tubería con aislamiento térmico para mantener la temperatura, reduciendo las pérdidas de calor en los alrededores. En consecuencia, el costo de operar el funcionamiento de los sistemas de calefacción y bombeo a gran distancia desde el campo hasta el punto final de almacenamiento o la refinería es elevado. El método podría no ser viable para el transporte de crudo cuando se trata de oleoductos submarinos. Por último, el efecto de enfriamiento del agua circundante, así como de la tierra, reduce la eficiencia de la técnica (Hart, 2014).

### **3.1.3 Reducción del punto de fluidez**

Los crudos pesados han sido descritos como una suspensión coloidal que consta de asfaltenos solutos y maltenos de paso líquido, es decir, saturados aromáticos y resinas. La precipitación y agregación de las macromoléculas de asfaltenos en el aceite contribuyen en gran medida a su alta viscosidad y densidad, lo que resulta en su alta resistencia al flujo en tuberías. Por lo tanto, suprimir este efecto mediante el uso de reductores de punto de fluidez ayudará a mejorar las propiedades del flujo de aceite. El punto de fluidez del aceite es la temperatura más baja a la que el fluido en cuestión deja de fluir. Por lo que es extremadamente difícil transportar a través de oleoductos crudos cerosos en clima frío. Esto se debe a que la disminución de la temperatura provoca solidificación o cristalización de las parafinas impidiendo que el aceite fluya. Hay varios métodos para minimizar la deposición de ceras y asfaltenos y estabilizar el transporte, como es el caso de los inhibidores poliméricos, poliacrilatos, polimetrilato, polimetacrilato. Machado (2001) observó que estos compuestos reducen significativamente la viscosidad. Para superar tal problema de formación de cristal de cera como una red entrelazada de láminas finas que bloquean tuberías, se utilizan reductores de punto de fluidez (RPF) o surfactantes que se insertan en el cristal de cera reduciendo su tamaño. El RPF en la mayoría de los casos posee grupos funcionales altamente polares (Hart, 2014).

Los aditivos de flujo frío llamados depresores de puntos de fluidez pueden ayudar a evitar que las líneas se “congelen”, pero una vez que en el tanque de almacenamiento o las líneas se han enfriado o encerado se necesitan otras soluciones (Hedden, 2020).

Los depresores de punto de fluidez han tenido éxito en algunos casos, pero no significa que funcionen siempre. Un producto químico que es adecuado para un tipo de aceite puede no funcionar en otro aceite de otro proceso. Además, los depresores del punto de fluidez tienen desventajas, ya que sólo cambian las características físicas del aceite y no las propiedades químicas. Por lo tanto, el costo de los aditivos sólo se puede compensar si se reducen los costos de transporte (Sullivan et al., 1978).

### 3.1.4 Emulsiones

Las emulsiones de petróleo y agua pueden presentarse desde el yacimiento, el pozo, durante la perforación, así como el transporte de hidrocarburos. La formación de emulsión de petróleo en agua (O/W) es una técnica alternativa para mejorar la fluidez del crudo pesado a través de tuberías.

El uso de surfactantes y agua para crear emulsiones O/W para mejorar su transporte por oleoducto ha sido un tema de varias investigaciones. El potencial de esta tecnología para mejorar el transporte de crudo pesado por oleoductos ha sido demostrado en Indonesia en 1963, Estados Unidos y Venezuela 1980. El transporte de crudo pesado mediante la generación de emulsiones implica tres etapas; la producción de la emulsión de O/W, el transporte de emulsión formada y la separación de las fases que constituyen a la emulsión para recuperar el crudo (Hart, 2014).

En esta tecnología, el crudo pesado se emulsiona en el agua y se estabiliza con la ayuda de surfactantes. El aceite se dispersa en agua en forma de gotas produciendo una emulsión estable de aceite en agua con viscosidad reducida. Los métodos utilizados, en el laboratorio, para generar las emulsiones incluyen el uso de dispositivos de dispersión, rotor-estator, molinos coloidales, homogeneizadores de alta presión que aplican altos esfuerzos de corte, emulsificación por membrana y ondas ultrasónicas.

Para lograr la separación se utilizan las técnicas de desemulsificación térmica, eletro-demulsificación, desemulsificación química, método de congelación-deshielo, modificación del pH, adición de disolvente y desemulsificación por membranas (Hart, 2014).

La estabilidad y propiedades de las emulsiones dependen de diversos factores, principalmente del volumen de aceite disperso y la distribución del tamaño de la gota (la distribución del tamaño de la gota depende del tipo de surfactante), la energía de la mezcla, los sólidos disueltos totales, la temperatura y la presión. Por ejemplo, se ha observado que las emulsiones de petróleo (O/W) tienen un comportamiento newtoniano a una alta rapidez de corte y se estima que las propiedades reológicas de las emulsiones se deben a las características del surfactante empleado. Los surfactantes comúnmente utilizados para este propósito son no iónicos como Tritón X-114 (**Figura 5**) por su capacidad para soportar la salinidad, también son baratos, las emulsiones son relativamente fáciles de separar, y no forman residuos orgánicos indeseables que afecten las propiedades del aceite.

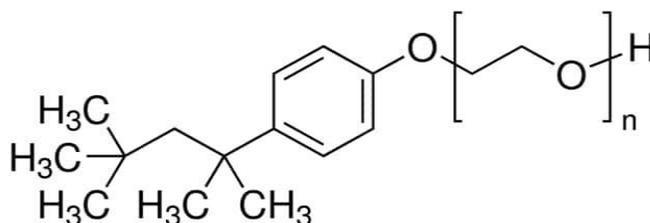


Figura 5. Estructura del surfactante no iónico Tritón X-114 (Sigma Aldrich, 2021).

En la **Figura 6** se muestra la representación de una monocapa de surfactante que se encuentra en la interfaz aceite-agua, de una emulsión. El surfactante se distribuye para estabilizar las gotas formadas y evitar el crecimiento de éstas, produciendo los fenómenos de coalescencia y la separación de fases individuales de aceite y agua.

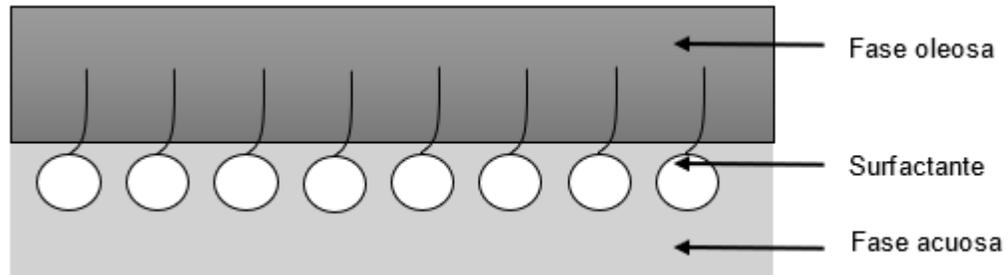


Figura 6. Emulsión estabilizada con surfactante (Hart, 2014).

Esta capa de surfactante en la interfaz estabiliza a las emulsiones y define el comportamiento de la emulsión. Sin embargo, el crudo pesado es una mezcla compleja de cientos de miles de compuestos. Y varios de estos compuestos funcionan como surfactantes naturales, tal es el caso de los asfaltenos. Otros componentes activos de la superficie del petróleo incluyen ácidos nafténicos, resinas y porfirinas. La presencia de estos componentes aumenta la complejidad de la emulsión del petróleo, ya que las moléculas pueden interactuar y reorganizarse en la interfaz aceite-agua, alterando las propiedades de las emulsiones restantes.

Los principales desafíos asociados con la tecnología de transporte de crudo pesado son el costo y la selección del surfactante (cuya función es disminuir las tensiones interfaciales y estabilizar la emulsión) y su capacidad para mantener la estabilidad de la emulsión durante el transporte por tuberías, la facilidad de separar el surfactante del crudo en el destino final ya que la densidad del petróleo pesado es cercana a la del agua, las propiedades de la emulsión tales como características reológicas y estabilidad que dependen de muchos parámetros como la distribución del tamaño de gota, la temperatura, la salinidad y el pH del agua, los componentes del aceite crudo pesado y la relación de volumen de aceite/agua. Además, la presencia de partículas hidrófilas naturales como arcilla y sílice en el petróleo crudo puede causar inestabilidad en la emulsión. Los diferentes mecanismos por los cuales la inestabilidad termodinámica de una emulsión puede surgir incluyen: a) floculación, b) formación de natas o sedimentación, c) coalescencia y, d) maduración de Ostwald (**Figura 7**).

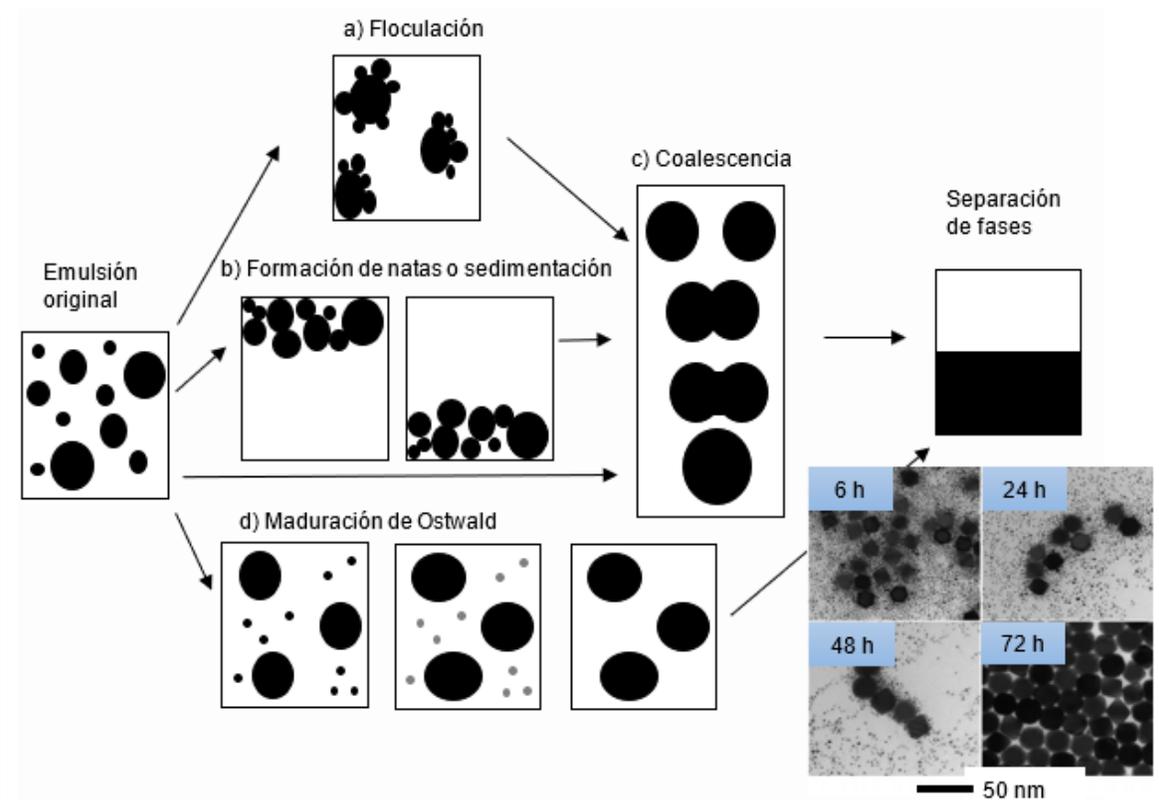


Figura 7. Proceso de ruptura en emulsiones agua en aceite (W/O) (Zhang et al., 2015).

A veces, el sistema O/W puede contener sólidos y gases, lo que aumenta la complejidad del proceso. Generalmente, cuanto menor sea el tamaño de la gota  $<10$  nm, mayor será la estabilidad de la emulsión. En general, el comportamiento de la emulsión de petróleo pesado en el agua es complejo debido a la interacción de varios componentes dentro del sistema y muchos otros factores mencionados anteriormente (Hart, 2014).

Este trabajo de tesis se enfocará en el estudio de la viscosidad a través de las formaciones de emulsiones y su aplicación potencial para el transporte de hidrocarburos.

### 3.1.5 Métodos para el transporte de hidrocarburos

En la **Tabla 3** se muestra un resumen de las ventajas y desventajas de los métodos para el transporte de hidrocarburos.

Tabla 3. Comparación de los métodos para el transporte de hidrocarburos.

<b>Métodos para la reducción de viscosidad para el transporte del hidrocarburo</b>				
	<b>Dilución</b>	<b>Aislamiento térmico</b>	<b>Punto de fluidez</b>	<b>Emulsiones</b>
<b>Ventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reducción de viscosidad</li> <li>• Se pueden reciclar el diluyente</li> <li>• Transporte de grandes cantidades de crudo pesado</li> <li>• Fácil bombeo del crudo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rápida reducción de la viscosidad</li> <li>• No se requiere de diluyentes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estabiliza el transporte del aceite</li> <li>• Minimiza la deposición de ceras y asfaltenos</li> <li>• Reduce la viscosidad del aceite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Soporta la salinidad de agua de formación</li> <li>• No forman residuos orgánicos indeseables</li> </ul>
<b>Desventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo de los diluyentes</li> <li>• Poca disponibilidad de diluyentes</li> <li>• Es necesario una gran cantidad de diluyentes</li> <li>• Producen inestabilidad en el transporte y almacenamiento</li> <li>• La separación del diluyente requiere infraestructura adicional</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costoso por la energía requerida</li> <li>• Problemas de corrosión en las tuberías</li> <li>• Inestabilidad del crudo</li> <li>• Gran número de estaciones de calefacción</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo de los depresores se compensa solamente si se ahorra en el transporte del aceite</li> <li>• No se puede funcionar en un tipo de aceite de un proceso</li> <li>• No cambia las propiedades químicas del aceite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo de surfactante</li> <li>• Selección del surfactante es crítica</li> <li>• Propiedades reológicas de la emulsión</li> <li>• Separación de la emulsión</li> </ul>

# Capítulo IV. Emulsiones para el transporte de hidrocarburos

## 4.1 Formación de emulsiones

Las emulsiones se pueden formar naturalmente durante la recuperación secundaria o terciaria, procesos que se dan en algunos yacimientos maduros. La formación de emulsiones estables de W/O puede imponer importantes desafíos de producción debido al aumento de la viscosidad del fluido resultante (Maaref & Ayatollahi, 2018). Es necesario un buen conocimiento de las emulsiones petroleras para controlarlas y mejorar los procesos en las etapas de perforación, producción, transporte y el procesamiento del crudo.

Las emulsiones de petróleo se forman cuando el aceite y el agua (salmuera) entran en contacto entre sí, cuando hay suficiente en la mezcla y cuando está presente un agente emulsionante o surfactante. Las relaciones agua-aceite (cantidad de mezcla) y la presencia de surfactantes son críticas para la formación de una emulsión. Durante la producción de petróleo crudo, hay varias fuentes de mezcla, a las que a menudo se hace referencia al cizallamiento, incluido el flujo a través de la roca del yacimiento; perforaciones de fondo de pozo / bomba, fluir a través de tuberías, líneas de flujo y cabezales de producción; válvulas, accesorios y estranguladores; equipo de superficie; y burbujas de gas liberadas debido al cambio de fase. La cantidad de mezcla depende de varios factores y es difícil de evitar. En general, cuanto mayor es la mezcla, más pequeñas son las gotas de agua dispersas en el aceite y más compacta es la emulsión. El segundo factor importante en la formación de la emulsión es la presencia de un surfactante. La presencia, cantidad y naturaleza del surfactante determina, en gran medida, el tipo y la estabilidad de una emulsión. Los emulsionantes naturales en un crudo residen en la fracción pesada (Kokal, 2006).

Cuando un surfactante se agrega al agua o al aceite, se absorbe espontáneamente en la superficie y disminuye la tensión interfacial (©). Las emulsiones también pueden ser estabilizadas con partículas, dichas emulsiones se denominan "Pickering". Generalmente se considera que las partículas que contribuyen a la estabilización de la emulsión no deben tener un tamaño superior a 1  $\mu$ m (Langevin et al., 2004).

## 4.2 Emulsiones para el transporte de hidrocarburos

En la actualidad muchos campos maduros de aceite presentan problemas de producción debido a la presencia de agua; algunas de estas problemáticas incluyen; la formación de emulsiones, corrosión, generación de incrustaciones y precipitación de sólidos orgánicos. Estos problemas pueden presentarse desde el fondo de pozo, en el sistema de producción y líneas de descarga en superficie.

Cabe mencionar que estas problemáticas también pueden presentarse en campos de crudo extra-pesado, donde la movilidad del agua es mayor que la del aceite debido a que la viscosidad de este último puede ser mucho mayor que la del agua, dificultando la producción del aceite.

Las emulsiones pueden funcionar como una alternativa para el transporte de hidrocarburos en la industria petrolera, mejorando los tiempos de producción de hidrocarburos (Khalil et al., 2014; Langevin et al., 2004; Maaref & Ayatollahi, 2018; J. L. Salager & Forgiarini, 2012; Zhou et al., 2017).

### 4.3 Aplicación de las emulsiones

Las emulsiones de aceite en agua (O/W) se emplearon originalmente para el transporte de bitumen natural debido a la drástica caída de la viscosidad del sistema emulsionado en comparación con la de la fase dispersa. Poco después, se observó que esas emulsiones podían quemarse directamente para calentarlas sin necesidad de tratamiento adicional.

La mayor aplicación de la emulsión de petróleo pesado es el producto de marca registrada ORIMULSION® (O/W), el cual fue desarrollado por PDV (Petróleos de Venezuela) en los años ochenta. La ORIMULSION® es un combustible emulsionado con bitumen (71%) en agua (29%) con una viscosidad de 10,000 cP temperatura ambiente, se utiliza como sustituto del combustible pesado y, con mayor frecuencia el carbón. La ORIMULSION® tiene niveles relativamente altos de azufre, níquel y vanadio en comparación con muchos combustibles fósiles. Ha sido objeto de un gran debate sobre los impactos ambientales de su uso.

Estas emulsiones son estabilizadas: a) utilizando surfactantes no iónicos (alcohol etoxilado); b) mediante la activación adecuada de surfactantes iónicos inespecíficos autocontenidos en el aceite; o c) mediante una combinación de surfactantes (activados) iónicos y no iónicos. ORIMULSION® se utiliza directamente como materia prima para la generación de energía en centrales termoeléctricas. Las propiedades de la emulsión requeridas para una fracción de volumen de aceite disperso en agua son las siguientes:

- una viscosidad lo más baja posible
- estabilidad suficiente en condiciones dinámicas durante el transporte y bajo condiciones estáticas en caso de paros imprevistos
- estabilidad suficiente que permita una separación eficaz del petróleo y el agua después del transporte.

Una opción para el transporte de petróleo pesado es utilizar  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amonio) como base para saponificar los ácidos grasos y formar la emulsión de aceite en agua y romper la emulsión después del transporte evaporando el amoníaco al calentar la emulsión (Langevin et al., 2004; Miller & Srivastava, 2000).

## 4.4 Características de las emulsiones

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable porque existe una tendencia natural de que un sistema líquido/líquido se separe y reduzca su área interfacial y, por lo tanto, su energía interfacial. Sin embargo, la mayoría de las emulsiones demuestran estabilidad cinética (son estables durante un período de tiempo).

### 4.4.1 Estabilidad

La estabilidad de la emulsión es determinada a través de diferentes técnicas, que pueden ser cualquier tipo de métodos basados en separación de fases o métodos basados en la distribución del tamaño de las gotas. Los métodos basados en la separación de fases miden la fracción o cantidad de fases dispersas que se separan naturalmente de un sistema de emulsión. El ejemplo más común es la prueba de la botella (**Figura 8**), en el que la estabilidad de una emulsión se determina midiendo el volumen liberado de las fases que constituyen a la emulsión en función de tiempo. Por otro lado, los métodos basados en la distribución del tamaño de gota miden la evolución del tamaño de gota con respecto al tiempo. Los métodos para determinar la distribución del tamaño de gota incluyen técnicas visuales (microscopía, vídeo, fotografía), Resonancia Nuclear Magnética (RNM), Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIR), técnicas acústicas y electroacústico, distribución de luz, Dispersión de Neutrones en Ángulo Pequeño (SANS) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (Maaref & Ayatollahi, 2018).



Figura 8. Prueba de la botella con diferentes muestras de petróleo. (Hirasaki, Miller, Raney, et al., 2011)

Las emulsiones producidas en campos petroleros se clasifican en función de su grado de estabilidad cinética. Las **emulsiones débiles** se separan en unos minutos y el agua separada es agua libre. Las **emulsiones medias** se separan en decenas de minutos. Las **emulsiones compactas** se separan (a veces solo parcialmente) en horas o incluso días (Kokal, 2006).

### **Mecanismos involucrados en la estabilidad de una emulsión.**

La estabilidad de una emulsión depende de múltiples factores, entre ellos la formulación fisicoquímica. Su estabilidad cinética es una consecuencia del tamaño pequeño de las gotas y la presencia de una película interfacial alrededor de las gotas de agua y es causada por agentes estabilizantes (o surfactante). Los estabilizadores suprimen la floculación, sedimentación, coalescencia e inversión de fase, entre otros (Jerwin, 2018; Kokal, 2006).

- a) **Agente Surfactante:** La presencia, cantidad y naturaleza del surfactante determina, en gran medida, el tipo y la estabilidad de una emulsión. El crudo con una pequeña cantidad de surfactante forma una emulsión menos estable y se separa con relativa facilidad. Otros crudos contienen el tipo y la cantidad correctos de surfactante, lo que conduce a emulsiones muy estables o compactas.
- b) **Distribución y diámetro promedio de gota:** Se fundamenta en el hecho de que el tiempo de coalescencia aumenta o disminuye con la variación de estos dos parámetros, cuanto menor sea el tamaño de las gotas de agua dispersas, más compacta será la emulsión (más estable) y, por tanto, mayor será el tiempo de residencia requerido en un separador.
- c) **Sólidos finamente suspendidos:** Estas partículas, que deben ser mucho más pequeñas que las gotas de emulsión (generalmente submicrónicas), se acumulan en la interfaz aceite / agua y se mojan tanto con aceite como con agua. La eficacia de estos sólidos en la estabilización de emulsiones depende de factores como el tamaño de las partículas, las interacciones entre las partículas y la mojabilidad de las partículas.
- d) **pH:** tiene una fuerte influencia en la estabilidad de la emulsión. La película de emulsión rígida y estabilizadora contiene ácidos y bases orgánicos, asfaltenos con grupos ionizables y sólidos. La adición de ácidos y bases inorgánicos influye fuertemente en la ionización de las películas interfaciales y cambia las propiedades físicas de las películas interfaciales; afecta la rigidez de éstas.

### **Mecanismos involucrados en la ruptura de una emulsión (Figura 9).**

- a) **Floculación:** es la agrupación de gotas de agua en una emulsión sin un cambio en el área de la superficie. Este fenómeno es reversible, pues los flóculos pueden descomponerse en sus gotitas iniciales (a veces es suficiente una leve agitación manual).
- b) **Formación de natas o sedimentación:** La formación de natas se refiere a la formación de una fase superior constituida por gotas de la emulsión. La densidad de dicha fase es claramente menor que la del medio continuo. Se conoce también por sedimentación inversa. Por diferencia de densidades la fase menos densa sufre

un empuje para colocarse sobre la más densa, aunque esta separación puede no ser inmediata. Además, cuanto más pequeñas sean las gotas, más tarda en romperse la emulsión. Por otra parte, cuanto mayor sea la viscosidad de la fase continua, más estable será la emulsión; y por ello cuesta tanto separar las microgotas de agua del petróleo. La sedimentación se refiere a la separación de fases de una emulsión debido a la diferencia de densidad entre el aceite y el agua y el tamaño de gotas de la fase dispersante. Se forman dos capas, donde la fase dispersa se encuentra en la parte inferior.

- c) **Coalescencia:** es la fusión de gotas pequeñas para formar gotas más grandes con una superficie total reducida. En este proceso se observa una separación completa de fases.
  
- d) **Maduración de Ostwald:** Se trata de un fenómeno debido a transferencia de materia de tipo molecular y se considera que está relacionado con la disminución del potencial químico al aumentar el tamaño de las gotas, disminuye el potencial químico, este fenómeno causará que la emulsión gradualmente se irá deshaciendo hasta alcanzar la completa desestabilización del sistema, y finalmente quedando una gran gota de fase oleosa en el seno de la fase acuosa.
  
- e) **Temperatura:** El cambio de temperatura puede causar alteraciones en la tensión interfacial entre las dos fases, en la naturaleza y viscosidad de la película interfacial, en la solubilidad del surfactante, en la presión de vapor, la viscosidad de la fase continua y en la agitación térmica de las partículas dispersas que promueven cambios considerables en la estabilidad, causando la ruptura o intervención de la emulsión.
  
- f) **Inversión de fases:** La viscosidad de las emulsiones de W/O aumenta a medida que se incrementa el corte de agua antes del llamado punto de inversión de la emulsión, más allá del cual la fase continua cambia a agua (es decir, las emulsiones de W/O cambian a emulsión de O/W). Se ha demostrado que la viscosidad de la emulsión de agua en aceite puede aumentar varios órdenes de magnitud con respecto a la viscosidad del aceite. En las emulsiones de O/W, la viscosidad disminuye al aumentar el contenido de agua. por lo tanto, la máxima viscosidad aparente de las emulsiones se produce en el punto de inversión de la emulsión (Alboudwarej et al., 2007; Jerwin, 2018; Kokal, 2006).

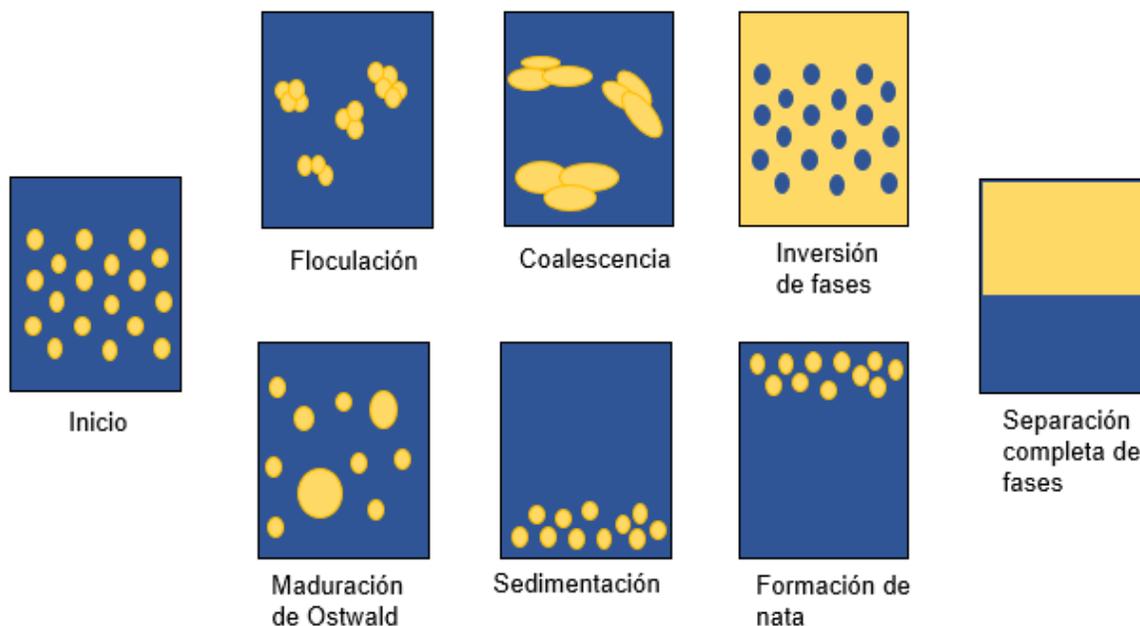


Figura 9. Mecanismos involucrados en la ruptura de una emulsión. Modificada de (Jerwin, 2018).

Entre las principales propiedades de las emulsiones se encuentran: la conductividad, la distribución y tamaño de gota, apariencia y color; a continuación, se describen cada una de ellas (Kokal, 2006; J.-L. Salager, 2000).

#### 4.4.2 Conductividad

La conductividad de las dos fases que conforman una emulsión son en general muy diferentes. La conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que esta fase es la que transporta las cargas, mientras que la fase dispersa no tiene continuidad. La conductividad de una emulsión suele variar en función de la proporción volumétrica de la fase externa. La variación de la conductividad es proporcional para emulsiones O/W y se considera nula para una emulsión W/O, puesto que la fase acuosa usualmente contiene electrolitos disueltos y la conductividad electrolítica típica de la fase oleosa es 100 o 1000 veces menor que la conductividad de la salmuera (J.-L. Salager, 2000).

#### 4.4.3 Dispersión y tamaño de gota

La mejor descripción de una emulsión es a través de su distribución de tamaño de gota, que da un inventario estadístico de la fragmentación de la fase dispersa. La estabilidad y la viscosidad dependen de la distribución del tamaño de las gotas.

El tamaño de las gotas puede medirse mediante varias técnicas. El analizador de dispersión de luz láser ha desplazado a otros equipos. Este método se basa en la interacción materia-luz según la ley de Mie. En el rango de tamaño habitual de las gotas de la macroemulsión, el ángulo de difracción aumenta a medida que la emulsión disminuye el tamaño de la gota.

Se envían pulsos de luz láser a un ritmo rápido a través de una celda en la que una emulsión diluida fluye rápidamente. El rayo láser ampliado se intercepta varias gotas simultáneamente, sin límite de tamaño.

Las emulsiones de yacimientos petroleros generalmente tienen diámetros de gotas que superan los  $0,1 \mu\text{m}$  y pueden ser mayores a  $100 \mu\text{m}$ . La distribución del tamaño de las gotas en la formación de una emulsión depende de varios factores, incluidos la tensión interfacial (TIF), la naturaleza y la cantidad de surfactantes, la presencia de sólidos y las propiedades de volumen del aceite y el agua. La **Figura 10** indica los diferentes tipos de distribución que se encuentran en las emulsiones: unimodal del tipo log normal producida por una agitación turbulenta homogénea; emulsiones angostas o muy polidispersas; emulsiones bimodales resultantes de una mezcla de dos emulsiones, que pueden hacerse intencionadamente para alcanzar una baja viscosidad. Una distribución asimétrica con una cola larga (**Figura 10.B**) en el tamaño de gota más alto, especialmente en la escala logarítmica, es indicativa de una mezcla incompleta. El aumento de la frecuencia en la misma región a medida que transcurre el tiempo es una señal precursora de futuros problemas de estabilidad. La desaparición de la parte izquierda del pico principal (gota más pequeña) es indicativa de un proceso de maduración lento.

La viscosidad de una emulsión es también función de la forma y distribución de tamaño de gota, ya que, a medida que aumenta la polidispersidad la viscosidad disminuye (**Figura 10.E**). Esto se debe a la forma en que se arreglan las partículas en el seno del fluido, las gotas más pequeñas pueden acomodarse entre los intersticios de las más grandes, reduciendo así las interacciones y, por consiguiente, la viscosidad. Cuando se mezclan dos emulsiones de un mismo contenido de fase interna, pero de tamaños muy diferentes, la distribución resultante presenta una distribución bimodal, si las modas están lo suficientemente separadas se puede obtener una reducción considerable de la viscosidad (**Figura 10.F**) (Jerwin, 2018; Kokal, 2006).

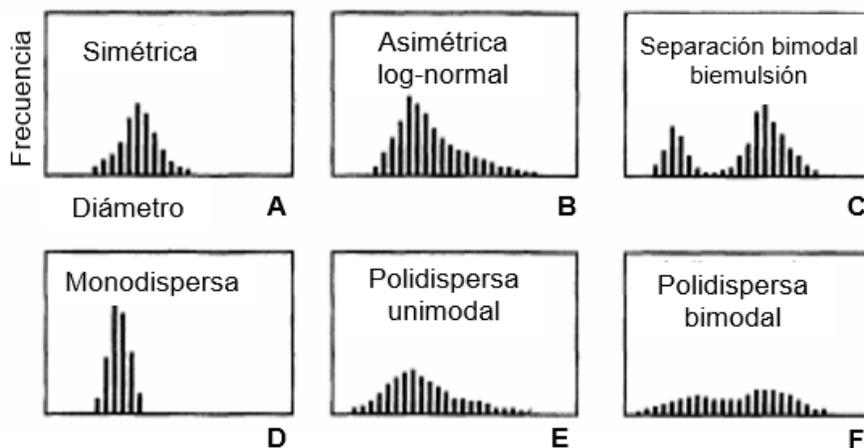


Figura 10. Distribución de diferentes formas del tamaño de gota. Modificada de (Jerwin, 2018).

#### 4.4.4 Viscosidad

La viscosidad de la emulsión puede ser sustancialmente mayor que la viscosidad del aceite o del agua de partida si las emulsiones muestran un comportamiento no-newtoniano. Este comportamiento es el resultado de la agrupación de gotas. Un fluido se considera no-newtoniano cuando su viscosidad es función de la velocidad de corte. A una cierta fracción de volumen de la fase acuosa (corte de agua), las emulsiones de yacimientos petroleros se comportan como fluidos pseudoplásticos o diluyentes por cizallamiento (es decir, a medida que aumenta la velocidad de corte, la viscosidad disminuye). La temperatura también tiene un efecto significativo sobre la viscosidad de la emulsión, al igual que otros fluidos, ya que disminuye al aumentar la temperatura. La viscosidad de una emulsión depende de las interacciones a nivel molecular y de las propiedades fisicoquímicas de la interfase agua-aceite. Es así como los factores que afectan la viscosidad de emulsiones se pueden clasificar en aquellos relacionados con las propiedades físicas (viscosidad de la fase externa y contenido de fase interna) y los relacionados con las propiedades de la interfase (formulación y efectos electroviscosos).

- a) Viscosidad de la fase externa: Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa. El contenido de fase interna ( $\phi$ ) se define como la relación entre el volumen de fase dispersa y el volumen total de la emulsión. Tal relación es obvia a baja proporción de fase interna ( $\phi < 2\%$ ), donde las gotas no interactúan entre sí. Sin embargo, a alto contenido de fase interna ( $\phi > 70\%$ ) se presentan comportamientos no-newtonianos, debido a la resistencia al flujo originada por las interacciones entre las gotas.
- b) Contenido de fase interna: En ausencia de interacciones fisicoquímicas, se puede aplicar la regla siguiente: cuanto más concentrado el sistema, más complejo es el comportamiento reológico y mayor es su viscosidad (Jerwin, 2018; Kokal, 2006).

#### 4.4.5 Apariencia y color

El color y la apariencia es una forma de caracterizar una emulsión. El color de la emulsión puede variar ampliamente según el contenido de aceite / agua. De hecho, puede aparecer cualquier color dependiendo del tipo de aceite y agua en una instalación en particular. Una emulsión generalmente se ve turbia y opaca debido a la dispersión de la luz en la interfaz aceite / agua. Cuando una emulsión tiene gotas de diámetro pequeño (área de superficial grande), tiene un color claro. Cuando una emulsión tiene gotas de gran diámetro (área superficial baja), generalmente se ve oscura y menos brillante (Kokal, 2006).

# Capítulo V. Surfactantes

Los surfactantes son compuestos orgánicos que ayudan a estabilizar las emulsiones o bien a desestabilizarlas. Los surfactantes pueden ser de diferentes tipos: catiónico, aniónico, no iónico y anfótero. Una molécula de surfactante consta de dos estructuras: grupos de cabeza polares (hidrofílicos, lipofóbicos u oleofóbicos) y grupos de cola no polares (hidrofóbicos, lipofílicos u oleofílicos) ver **Figura 11**. El grupo hidrofílico hace que el surfactante sea soluble en disolventes polares como el agua. El grupo hidrofóbico hace que el surfactante sea soluble en disolventes no polares y en aceite. Los tamaños y las formas relativas de las partes hidrofóbicas e hidrófilas de la molécula de surfactante determinan muchas de sus propiedades.

Las moléculas de surfactante pueden tener:

- una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica
- una cabeza hidrofílica y dos colas hidrofóbicas
- surfactantes bolaformes ( $\alpha$ ,  $\omega$ ), es decir, una cola hidrofóbica terminada en ambos extremos por grupos hidrofílicos
- cabezas hidrofílicas de dos surfactantes combinadas con un espaciador rígido, que es una estructura orgánica lineal o anular (surfactantes gemínicos), y
- varios grupos hidrofílicos (más de dos), con ambos grupos unidos en la misma molécula por enlaces covalentes (surfactantes poliméricos).

En la **Tabla 4** se muestran algunos ejemplos de estas estructuras.

La sección (cabeza) hidrofílica de los surfactantes están compuestas por iones (como sulfonato, sulfato, carboxilato, fosfato y amonio), grupos polares (aminas primarias, amidas, sulfóxidos, óxido de fosfina, éteres, aldehídos, ésteres y cetonas) (Farn, 2007).

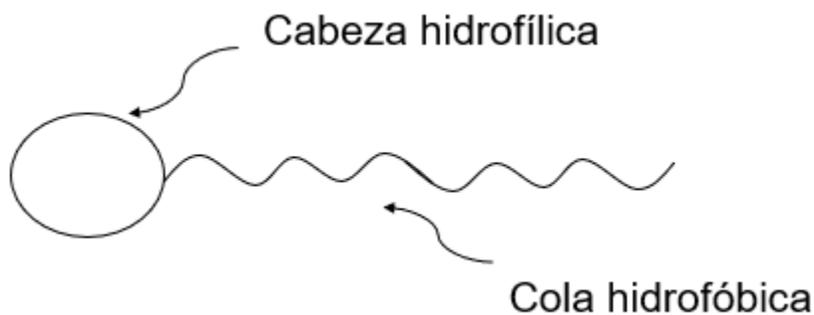
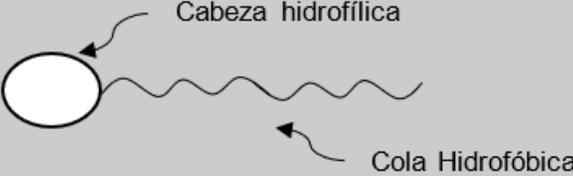
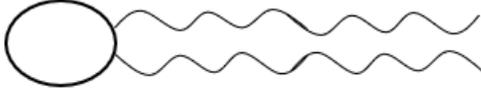
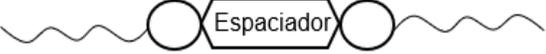
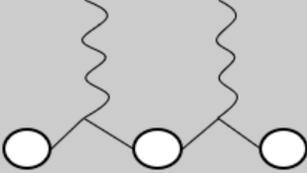


Figura 11. Estructura simplificada de un surfactante. Modificado de (Farn, 2007).

Tabla 4. Esquemas de las estructuras moleculares de los surfactantes y ejemplos de surfactantes (Farn, 2007; Zaragoza Martínez, 2012).

Estructuras del surfactante	Ejemplos de surfactantes	Estructura molecular
	Jabón (sal sódica de ácidos grasos) Sales de alquiltrimetilamonio Éter alquílico de polioxietileno Óxido de alquildimetilamina	Cabeza hidrofílica y cola hidrofóbica
	Sulfonato de alquilbenceno Fosfatidilcolina (fosfolípidos) Aminas secundarias de alquilo	Una cabeza hidrofílica y dos colas hidrofóbicas
	Bolaforme cuaternario	Una cola hidrofóbica que termina en ambos extremos con grupos hidrofílicos: $\langle, \rceil$ surfactantes
	Ésteres de fosfato de Gemini	Las cabezas hidrofílicas de dos surfactantes se combinan con un espaciador rígido, el cual es lineal o un anillo orgánico.
	Etoxilatos del alquilfenol poliméricos Surfactantes poliméricos de silicona Surfactantes de poliéster	Más de dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos: surfactantes poliméricos

El grupo hidrófobo de la estructura del surfactante está formado por cadenas de hidrocarburos, cadenas de fluorocarburos, combinación de cadenas de fluorocarburos e hidrocarburos o cadenas de silicona. La mayoría (99%) de los surfactantes disponibles en el mercado tienen cadenas de hidrocarburos y se sintetizan a partir de grasas animales, aceites vegetales o productos petroquímicos. Los hidrocarburos sintetizados a partir de fuentes naturales contienen exclusivamente un número par de cadenas de carbonos (hidrocarburos) ya que su estructura está constituida de etileno. Por otro lado, los hidrocarburos derivados de la petroquímica contienen mezclas de cadenas con número par e impar de carbonos ya que estos se obtienen del crackeo de hidrocarburos más pesados y de cadenas más largas. Las cadenas de hidrocarburos pueden ser lineales o ramificadas e incluyen estructuras policíclicas, saturadas, insaturadas o de polioxipropileno. La estructura lineal es deseable debido a su biodegradabilidad. Los surfactantes de cadena de fluorocarbono y silicona en sistemas acuosos y no acuosos reducen la tensión superficial menos que los surfactantes de cadena de hidrocarburo. Tanto los surfactantes de cadena de fluorocarbono como los de cadena de silicona tienen una mejor estabilidad térmica y química que los hidrocarburos y proporcionan una excelente mojabilidad de las superficies de baja energía (Farn, 2007).

En la **Tabla 5** se muestran algunos de los grupos hidrofóbicos más comunes.

Tabla 5. Grupos típicos hidrofóbicos (Farn, 2007).

Grupo	Ejemplo	Estructura
<b>Alquilbenceno</b>	Dodecil benceno lineal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
<b>Alquil lineal (saturado)</b>	n-dodecil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-$
<b>Alquil ramificado (saturado)</b>	2-etil hexil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_3)$
<b>Alquil lineal (insaturado)</b>	Oleil	$(\text{cis-})\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$
<b>Alquilfenol (ramificado)</b>	Nonilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{19}(\text{isómeros ramificados})\text{C}_6\text{H}_4-$
<b>Polioxipropileno</b>		$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$
<b>Polisiloxano</b>		$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

## 5.1 Surfactante Aniónico

Los surfactantes aniónicos son sales que se disocian en el agua, el surfactante queda como un ion con carga negativa (en la cabeza hidrofílica) y un ion con carga positiva que neutraliza la carga negativa. La parte hidrofílica posee átomos con alta electronegatividad, haciendo que sean moléculas muy polares, el contraión es generalmente un catión pequeño como el sodio, aunque en ocasiones es mayor como en el caso del amonio o las aminas. Los surfactantes aniónicos son los más comunes y económicos. Se venden como sales de metales alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) o sales de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y se utilizan principalmente en formulaciones de detergentes y productos de cuidado personal (Farn, 2007; Zaragoza Martínez, 2012).

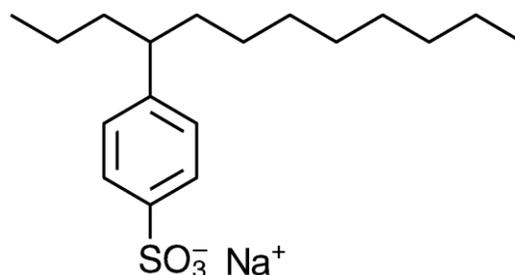


Figura 12. Estructura molecular de un sulfonato alquil benceno (Negin et al., 2017).

## 5.2 Surfactante Catiónico

Los surfactantes catiónicos también son sales que se disocian en el agua el surfactante queda como un ion con carga positiva (en la cabeza hidrofílica) y un ion con carga negativa que neutraliza la carga positiva. La parte lipofílica suele ser una cadena hidrocarbonada larga con una amina cuaternaria como hidrófilo, el contraión suele ser un haluro. Los surfactantes catiónicos se adsorben fuertemente en superficies con carga negativa, como los tejidos, el pelo y la membrana celular de las bacterias. Por ello, se utilizan como suavizantes de tejidos, acondicionadores del cabello y agentes antibacterianos (Farn, 2007; Zaragoza Martínez, 2012).

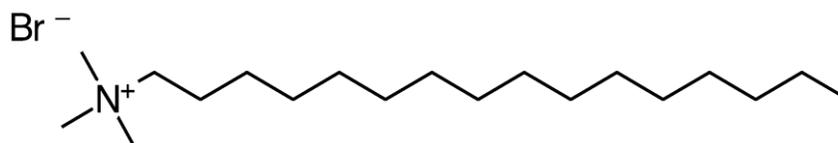


Figura 13. Estructura molecular de bromuro de acetil trimetil amonio (Negin et al., 2017).

## 5.3 Surfactante No iónico

Los surfactantes no iónicos, no se disocian en el agua y la cabeza es polar e hidrofílica y no tiene carga. Los surfactantes no iónicos se utilizan habitualmente en la formulación de dispersantes y detergentes de baja temperatura (Farn, 2007).

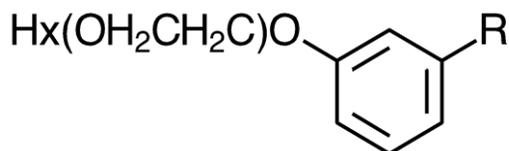


Figura 14. Estructura molecular de un polietilfenol etoxilado (Negin et al., 2017).

## 5.4 Surfactante Anfótero

Dependiendo del pH, la cabeza hidrofílica de los surfactantes anfóteros en el agua tiene una carga positiva, negativa o ambas. Son cationes en soluciones ácidas, aniones en soluciones alcalinas y zwitteriones (ambos grupos iónicos muestran igual ionización y se comportan sin carga) en un rango de pH intermedio. La parte lipofílica suele ser una cadena hidrocarbonada larga y la parte hidrofílica contiene cargas negativas y positivas, por lo tanto, se comportan como catión o anión dependiendo del pH. Pueden poseer las propiedades solubilizantes de los aniónicos y las desinfectantes de los catiónicos. Se utilizan habitualmente en productos de aseo, champús para bebés, limpiadores diarios y detergentes (Farn, 2007; Zaragoza Martínez, 2012).

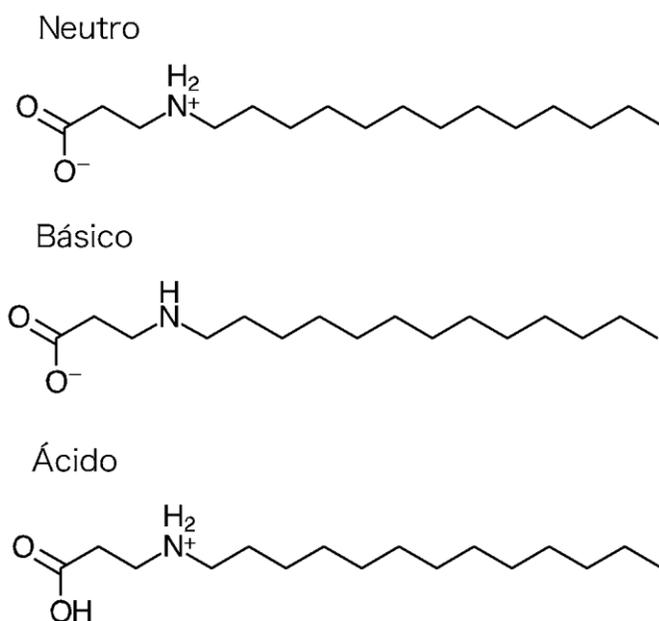
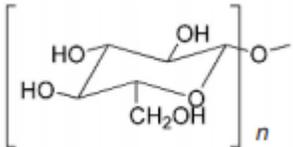


Figura 15. Estructura de N-dodecil  $\beta$ -alanina, en diferentes ambientes (Farn, 2007).

Algunos tipos de surfactantes se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Tipos de surfactantes (grupos hidrofílicos) (Farn, 2007).

Tipo de ión	Ejemplo	Estructura
<b>Aniónico</b>	Sulfato Sulfonato Sulfato de éter Éter fosfato Éter carboxilato Carboxilato	$-\text{OSO}_2\text{O}^-$ $-\text{SO}_2\text{O}^-$ $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_2\text{O}^-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}_2^-$ $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
<b>Catiónico</b>	Amonio Primario Amonio Secundario Amonio Terciario Amonio Cuaternario	$-\text{N}^+\text{H}_3$ $-\text{N}^+(\text{R})\text{H}_2$ $-\text{N}^+(\text{R})_2\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{R})_3$
<b>Anfótero</b>	Óxido de Amina Betaína Aminocarboxilatos	$-\text{N}^+(\text{R})_3\text{O}^-$ $-\text{N}^+(\text{R})_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ $-\text{N}^+\text{H}(\text{R})_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
<b>No-iónico</b>	Polioxietileno (an'etoxilato') Acetilénico Monoetanolamina Dietanolamina Poliglucósido	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}^-$ $-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}(\text{OH})^-$ $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 

## 5.5 Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

La solubilidad de los distintos tipos de surfactantes puede describirse mediante el concepto de HLB. El término "HLB" proviene de las palabras equilibrio hidrófilo-lipófilo (por sus siglas en inglés). Los surfactantes combinan grupos hidrofílicos y lipofílicos (o grupos polares y no polares) y es el equilibrio del tamaño y la fuerza de estos dos grupos opuestos lo que resulta en el HLB. Por razones de conveniencia se le asigna un valor numérico al HLB. La clasificación por HLB permite predecir en cierta medida el comportamiento y reduce la cantidad de trabajo que supone la selección de un emulsionante, un agente humectante u otro tipo de agente. (William C., 1949)

Un surfactante tiene dos acciones:

1. **Promover la formación de una emulsión;** hacer que la emulsión sea más fácil de preparar; producir un tamaño de partícula más fino; y ayudar a la estabilidad.
2. **Controlar el tipo de emulsión** que se va a formar, O/W o W/O.

A un surfactante de carácter lipofílico se le asigna un número HLB bajo y a un surfactante de tipo hidrofílico se le asigna un número alto. El punto medio es aproximadamente 10 y los valores asignados han oscilado entre uno y cuarenta. Cuando se combinan o mezclan dos o más emulsionantes, los valores HLB tienen un comportamiento aditivo. Así, si mezclamos tres partes del emulsionante "A" que tiene un HLB de 8 y una parte de un emulsionante "B" con un HLB de 16, el HLB resultante de la mezcla será la suma de las tres cuartas partes de 8 y un cuarto de 16, es decir,  $HLB = (6 + 4) = 10$  (William C., 1949).

A continuación, se muestran los valores obtenidos de HLB para diversos surfactantes en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Valores de HLB (William C., 1949).

HLB	Uso
4-6	Surfactante W/O
7-9	Agentes humectantes
8-18	Surfactante O/W
13-15	Detergentes
15-18	Solubilizantes

En la **Tabla 8**, se presentan valores de HLB, así como una breve descripción de la dispersión en agua y su aspecto físico.

Tabla 8. HLB y aspectos físicos de la fase acuosa (Abraham, 2009).

HLB	Dispersión en agua	Ejemplo
1-4	No se dispersa en agua	Colesterol (HLB= 2,7)
3-6	Poco dispersable	Span 80 (HLB= 4,3)
6-8	Dispersión lechosa después de una agitación vigorosa	Span 40 (HLB= 6,7)
8-10	Dispersión lechosa estable	Span 20 (HLB=8)
10-13	Dispersión traslúcida a transparente	Monoestereato de PEG 400 (HLB= 11)
>13	Dispersión transparente	Lauril sulfato de sodio (HLB= 40)

## 5.6 Concentración Micelar Crítica

La concentración micelar crítica (CMC) se define como la concentración de surfactante por encima de la cual se forman micelas y el surfactante adicional añadido al sistema formará micelas. Antes de alcanzar la CMC, la tensión superficial cambia fuertemente con la concentración del surfactante. Después de alcanzar la CMC, la tensión superficial permanece relativamente constante o cambia con una pendiente menor. El valor de la CMC para un dispersante dado en un medio determinado depende de la temperatura, la presión y (a veces fuertemente) de la presencia y concentración de otras sustancias superficiales activas y electrolitos. Las micelas sólo se forman por encima de la temperatura crítica de la

micela. El procedimiento habitual para determinar la CMC a partir de datos experimentales consiste en buscar la intersección de dos líneas rectas trazadas a través de gráficos de la propiedad medida frente a la concentración de surfactantes. Este método de análisis visual de los datos es muy subjetivo y puede conducir a valores de CMC muy diferentes según el tipo de representación, la calidad de los datos y el intervalo elegido en torno a la CMC. Un método preferido es el ajuste de los datos experimentales con un modelo de la propiedad medida. En la industria petrolera, la CMC se considera antes de inyectar el surfactante en el yacimiento para recuperación mejorada de petróleo (EOR). Por debajo de la CMC, la tensión interfacial entre el petróleo y la fase acuosa no se reduce eficazmente. Si la concentración del surfactante se mantiene un poco por encima de la CMC, la cantidad adicional cubre la disolución con la salmuera existente en el yacimiento. Se desea que el surfactante actúe con la menor tensión interfacial (TIF). Por ejemplo, en medios acuosos, las moléculas de surfactante migrarán a la interfaz (aire/agua y sólido/agua) y se orientarán para minimizar en la medida de lo posible, el contacto entre sus grupos hidrofóbicos y el agua. Este proceso se denomina "adsorción" y da lugar a un cambio en las propiedades de la interfaz. Asimismo, una forma alternativa de limitar el contacto entre los grupos hidrofóbicos es que las moléculas de surfactante se agreguen en la solución con los "grupos de cabeza" hidrofílicos orientados hacia la fase acuosa. Estos agregados de moléculas de surfactantes varían en función de la concentración y tienen formas que van desde esférica, cilíndrica o laminar (láminas/capas) ver **Figura 16**. El proceso de agregación se denomina "micelización" y los agregados se conocen como "micelas". Las micelas comienzan a formarse a una concentración distinta y a menudo muy baja o muy alta, conocida como "concentración micelar crítica" o "CMC". Se ha comprobado que la CMC disminuye drásticamente con la presencia de pequeñas cantidades de iones divalentes en el sistema, ya que éstos se encuentran fuertemente unidos a diferencia de los iones monovalentes, afectando esto al rendimiento del surfactante (Al-Soufi et al., 2012; Carlsson et al., 1996; Farn, 2007; Hakiki, 2018).

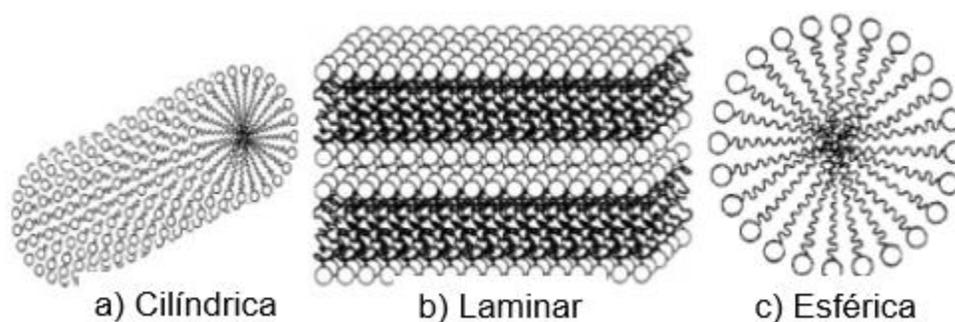


Figura 16. Configuraciones de las micelas (Farn, 2007).

## 5.7 Parámetros que afectan el desempeño de los surfactantes

A continuación, se describen algunos de los parámetros principales que influyen en el desempeño de los surfactantes.

**Temperatura:** los surfactantes tienen una temperatura de punto de nube (niebla) más allá de la cual la solución se enturbia y la medición de la tensión superficial y otros parámetros se hace casi imposible. Los surfactantes aniónicos precipitan por debajo de cierta temperatura, la cual se conoce como punto de Krafft. En este punto, el surfactante se vuelve ineficaz y sale de la solución acuosa. Dependiendo de la estructura del surfactante, la temperatura del punto de enturbiamiento puede estar entre 30 °C y 160 °C. La temperatura puede afectar la tensión interfacial y a la concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes, y este efecto es mayor para los surfactantes aniónicos. A altas temperaturas pueden afectar el desempeño de los surfactantes, disminuyendo deficientemente la tensión interfacial. Además, el aumento de la temperatura puede acortar el tiempo que tarda la tensión interfacial en alcanzar el equilibrio para las soluciones de surfactante Gemini (Negin et al., 2017).

**Salinidad:** En general, la salinidad tiene un efecto significativo en el rendimiento de los surfactantes. En la mayoría de los casos, la alta salinidad tiene un impacto adverso en la eficacia del surfactante, por lo que en una situación de alta salinidad se recomienda el uso de surfactantes específicamente desarrollados específicamente para salinidad elevada. En una situación ideal, el objetivo debería tener un nivel de salinidad óptimo para cualquier surfactante concreto. La salinidad óptima se define como una salinidad en la que cantidades iguales de aceite y agua pueden solubilizarse mutuamente en una microemulsión que da lugar a tensiones interfaciales iguales entre la fase de microemulsión y la fase de exceso de aceite o de agua (Negin et al., 2017).

**Concentración de surfactante:** Debe ser siempre considerablemente superior a la concentración micelar crítica para que pueda iniciarse la micelización. Hirasaki 2011 describe la razón como: a mayor concentración, una mayor parte del exceso de aceite y agua se solubiliza y forma la fase intermedia o solución Winsor de tipo III, que conduce a una mayor recuperación. Por lo tanto, no es deseable una baja concentración de surfactantes. Incluso si la concentración es superior a las concentraciones críticas de las micelas, pero se acerca a ellas, la fase intermedia era instantánea o no se detectaba (Hirasaki, Miller, & Puerto, 2011).

**Potencial Z y pH:** El potencial zeta es la propiedad fundamental para determinar la estabilidad de las dispersiones y emulsiones coloidales. Este potencial es una medida de la magnitud de la repulsión/atracción electrostática entre las partículas en suspensión. A mayor potencial, la estabilidad de la emulsión incrementa. Se ha observado que en algunos casos la adición de ácido a la emulsión provoca la reducción de la magnitud del potencial zeta hasta que finalmente se neutraliza o incluso es positivo. El efecto es opuesto en el

caso de la adición de álcali, que hace que la magnitud del potencial zeta negativo aumente. El pH es el factor más importante que afecta al potencial zeta en una emulsión. Dependiendo el tipo de formación de los yacimientos, estos pueden tener características ácidas o básicas, lo cual puede dar lugar a una adsorción interfacial de fluidos (surfactantes, aceite, agua) y partículas sólidas (nanopartículas) (Negin et al., 2017).

**Iones divalentes:** La existencia de cationes divalentes, principalmente  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , no es deseable y debe mantenerse en niveles bajos. Estos cationes pueden provocar la precipitación de los surfactantes. Los sistemas surfactantes aniónicos son más sensibles a los iones divalentes que a los monovalentes, especialmente a bajas concentraciones de surfactantes. Los iones divalentes y multivalentes suelen aumentar el punto de Krafft para que el surfactante precipite. La asociación de iones divalentes es mayor a las interacciones de iones monovalentes, lo que favorece la formación de micelas. (Carlsson et al., 1996; Negin et al., 2017)

**Presión:** Sólo se dispone de información limitada sobre los efectos de la presión en los sistemas de emulsión con surfactantes. Se ha mostrado que la presión puede afectar a la concentración micelar crítica (CMC), sin embargo, se encontró que la relación no era lineal. Sus mediciones indicaron que el aumento de la presión primero aumentaba y luego disminuía la CMC. Esta área requiere más investigación. Los estudios realizados hasta la fecha no han podido descubrir ningún impacto significativo en el sistema surfactante debido a los cambios de presión (Negin et al., 2017).

# Metodología

Para alcanzar el objetivo planeado en este trabajo se modificaron variables para obtener emulsiones y se evaluaron sus propiedades reológicas.

A partir de las condiciones establecidas en la **Tabla 9** se elaboraron alrededor de 150 emulsiones, las cuales fueron estudiadas para seleccionar las emulsiones con propiedades más adecuadas para ser analizadas con mayor detalle. A las 150 emulsiones preparadas se determinó; viscosidad, tensión interfacial, esfuerzo y velocidad de corte, también se obtuvieron los tamaños de gota.

Tabla 9. Variables y condiciones para la elaboración de las emulsiones.

Variable	Descripción	Condición inicial	Descripción
<b>Relación de corte aceite-salmuera (70/30)</b>	<b>50 mL</b> (volumen total) <b>35 mL</b> de aceite + <b>15 mL</b> de salmuera	<b>Tiempo de agitación</b>	10 y 15 minutos
<b>Iones (sales)</b>	NaCl, CaCl <sub>2</sub> y MgCl <sub>2</sub>	<b>Velocidad de agitación</b>	650 – 750 rpm
<b>Concentración de sal (ppm)</b>	0            40,000 1,000       55,000 8,000       65,000 15,000      80,000 25, 000     100,000	<b>Temperatura</b>	25 °C (ambiente)
<b>Surfactante y Tipo de surfactante</b>	H            Aniónico N            No iónico J            Aniónico C            Aniónico	<b>pH</b>	~7 (neutro)
<b>Concentración de surfactante</b>	5, 10 y 15%		

Posterior al análisis de los resultados, se seleccionaron variables que dieron lugar a las emulsiones más estables. Las variables seleccionadas se muestran en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Variables y condiciones seleccionadas tras primer escaneo.

Variable	Descripción	Condición inicial	Descripción
<b>Relación de corte aceite-salmuera (70/30)</b>	<b>50 mL</b> (volumen total) <b>35 mL</b> de aceite + <b>15 mL</b> de salmuera	<b>Tiempo de agitación</b>	15 minutos
<b>Iones (sales)</b>	CaCl <sub>2</sub> y MgCl <sub>2</sub>	<b>Velocidad de agitación</b>	650 – 750 rpm
<b>Concentración de sal (ppm)</b>	0            40,000 1,000       55,000 8,000       65,000 15,000      80,000 25, 000     100,000	<b>Temperatura</b>	25 °C (ambiente)
<b>Surfactante y Tipo de surfactante</b>	H: Aniónico	<b>pH</b>	~7 (neutro)
<b>Concentración de surfactante</b>	5, y 15%		

Para la formación de emulsiones fue necesario preparar las salmueras con las que se iba a trabajar (iones y concentraciones) en este caso se prepararon salmueras; agua + CaCl<sub>2</sub> o agua + MgCl<sub>2</sub>, cuidando que las sales se diluyeran completamente en el agua.

La **Figura 17** muestra el procedimiento para la preparación de las emulsiones.

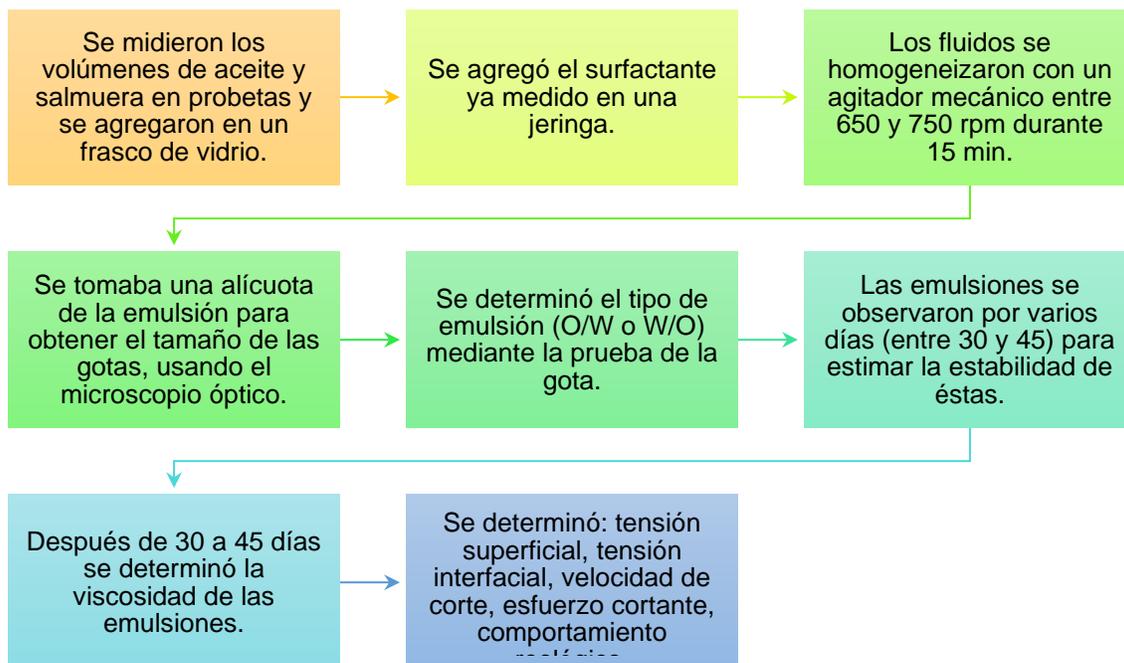


Figura 17. Procedimiento para preparar y caracterizar las emulsiones

A continuación, se describen los procedimientos para obtener el resto de las propiedades de las emulsiones (véase **Figura 19**).

- a) Tamaño de gota: Se utilizó el microscopio OMAX para capturar imágenes de las gotas de las emulsiones elaboradas, con una jeringa se tomó una gota de la emulsión colocándola en un portaobjetos y colocando un cubreobjetos. Se tomaron fotografías con los diferentes lentes de aumento (40x, 100X y 400x). Después, con la aplicación ImageJ se obtuvo el tamaño de las gotas pasando de pixeles a nm.
- b) Tipo de emulsión (O/W– W/O): Para conocer el tipo de emulsión, se utilizó la prueba de la gota. En un frasco se colocó agua destilada y se agregó una gota de emulsión, si ésta se disolvía en el agua, se deducía que se trataba de una emulsión O/W y en el caso contrario, la gota permanecía suspendida en el agua, teníamos una emulsión de W/O. Para confirmar esto, con la ayuda de las imágenes y las mediciones del tamaño de gota, se podía corroborar qué tipo de emulsión se tenía.
- c) Viscosidad: Se midió con un reómetro DVNext Brookfield. Para medir la viscosidad de las emulsiones, 1) se colocó la emulsión a medir en el reómetro cuidando que se cubriera todo el husillo y que éste no pegara en la parte inferior del frasco, 2) se tomaron 3 mediciones cada 10 segundos aproximadamente con 30, 60, 120, 240 y 250 revoluciones por minuto (rpm), 3) se repitió el paso con el resto de las emulsiones, teniendo cuidado a que estuviera en el rango adecuado del torque (10-90%).

d) Tensión superficial: Esta propiedad se midió con un tensiómetro de SITA: DynoTester+. El dispositivo se basa en el método de presión de burbujas mediante el cual se bombea aire a través de un capilar al líquido que se va a analizar. Según la ecuación de Young-Laplace, la diferencia de presión  $\Delta P = P_{\text{máx}} - P_{\text{mín}}$ , observaba que la vida útil de las burbujas es proporcional a la tensión superficial.

Para medir la tensión superficial: 1) se calibró el tensiómetro con 50 mL de agua desionizada, 2) se utilizaron 50 mL de nuestra solución (salmuera) más los 5% ó 15% de surfactante en un vaso de precipitados, 3) la medición se repitió tres veces, primero con una vida útil de burbuja de 30 ms y posteriormente a 50 ms.

e) Tensión interfacial: Se obtuvo mediante la ecuación de Girifalco-Good (Good & Girifalco, 1960).

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi\sqrt{\gamma_A\gamma_B}$$

$$\Phi = \frac{4(\bar{v}_A\bar{v}_B)^{1/3}}{[(\bar{v}_A)^{1/3} + (\bar{v}_B)^{1/3}]^2}$$

Donde:

$\gamma_{AB}$ : tensión interfacial

$\gamma_A$ : tensión superficial de aceite

$\gamma_B$ : tensión superficial salmuera + surfactante

$\bar{v}_A$ : Volumen molar aceite

$\bar{v}_B$ : Volumen molar salmuera + surfactante

$\Phi$ : factor de adhesión y cohesión para dos fases- energía libre de interacción

f) Velocidad de corte (rapidez de corte): La velocidad de corte o rapidez de corte se obtuvo de las revoluciones por minuto (rpm) utilizadas durante la medición de la viscosidad, esto es; 30, 60, 120, 240 y 250 rpm.

g) Esfuerzo cortante: Se obtuvo después de obtener la velocidad de corte y la viscosidad con la siguiente ecuación.

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot \mu$$

Donde:

$\tau$ : esfuerzo de corte [mPa]

$\dot{\gamma}$ : velocidad de corte [1/s]

$\mu$ : viscosidad [cP]

h) Comportamiento reológico: Después de obtener la viscosidad, el esfuerzo cortante y la velocidad de corte, 1) se graficaron los datos, se obtuvo el tipo de comportamiento reológico aplicando la ley de Ostwald (Ley de potencias):

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n$$

Donde:

$\tau$ : esfuerzo de corte [Pa]

$K$ : índice de consistencia (viscosidad aparente) [Pa•s]

$\dot{\gamma}$ : velocidad de corte [1/s]

$n$ : índice de fluidez

donde tenemos que:

Sí  $n= 1$  el fluido es **newtoniano**

Sí  $n< 1$  es **pseudoplástico**

Sí  $n> 1$  es **dilatante**

y 2) se clasificaron las emulsiones de acuerdo con los resultados obtenidos y observados, según la **Figura 18**.

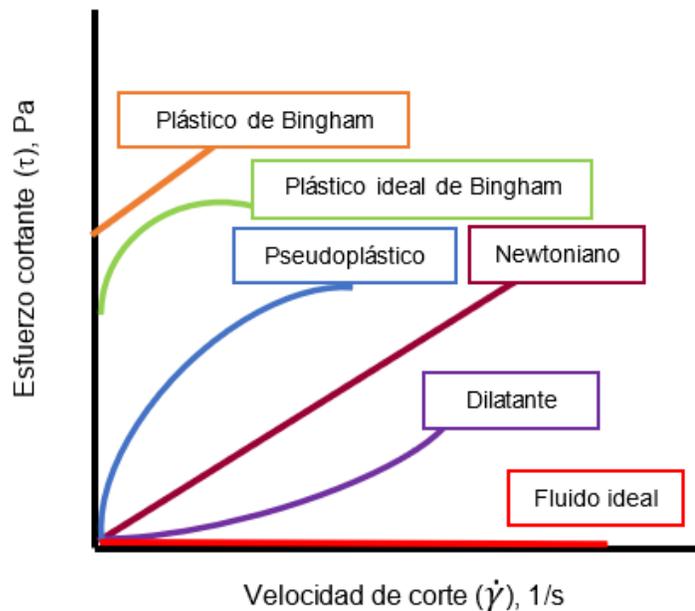


Figura 18. Clasificación de fluidos imagen modificada de (Méndez et al., 2008).

La **Figura 19** muestra los equipos que se utilizaron para obtener y/o medir alguna de las propiedades de las emulsiones a) tamaño de gota, b) tipo de emulsión, c) viscosidad y d) tensión superficial de las cuales su procedimiento se explicó anteriormente.



Figura 19. Equipos utilizados para obtener a) Tamaño de gota, b) Tipo de emulsión, c) Viscosidad y d) Tensión Superficial.

# Resultados y Discusión

Como ya se mencionó, se utilizaron los surfactantes J, N, y H (**Figura 20**). Para el resto de este trabajo, los resultados que se presentan y discuten a continuación corresponden únicamente al surfactante H que es un surfactante aniónico (sulfonato) de bajo costo y biodegradable.

De las variables estudiadas se encontró que la relación agua-aceite que dio lugar a las emulsiones más estables es 30% agua 70% aceite (Windsor II y Windsor III). Las emulsiones fueron más estables cuando se empleó mayor concentración de surfactante y también presentaron menor viscosidad.

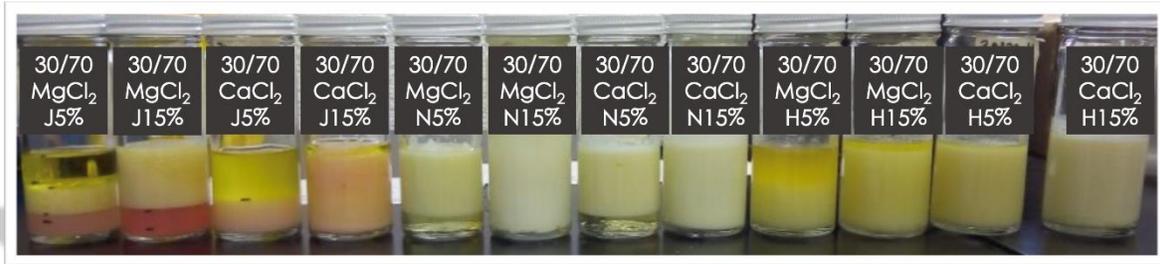


Figura 20. Ejemplo de emulsiones con los surfactantes J, N, H con salmueras de CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub>.

De manera general, se observó que a salinidades bajas (1,000 – 8,000 ppm) las emulsiones preferentes son de aceite en agua (O/W), mientras que a salinidades elevadas (>8,000 ppm) las emulsiones obtenidas fueron de agua en aceite (W/O), sin importar la concentración del surfactante o el tipo de salmuera empleada. Para la emulsión preparada con salmuera a 8,000 ppm de cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>) se observó una emulsión múltiple lo que sugiere que a esta salinidad se lleva a cabo la inversión del tipo de emulsión para las condiciones estudiadas en este trabajo, ver **Tabla 11**.

Tabla 11. Tipos de emulsión

Salinidad, ppm	CaCl <sub>2</sub> 5%	MgCl <sub>2</sub> 5%	CaCl <sub>2</sub> 15%	MgCl <sub>2</sub> 15%
0	O/W	O/W	O/W	O/W
1,000	O/W	O/W	O/W	O/W
8,000	W/O	O/W/O	W/O	O/W
15,000	W/O	W/O	W/O	O/W
25,000	W/O	W/O	W/O	W/O
40,000	W/O	W/O	W/O	W/O
55,000	W/O	W/O	W/O	W/O
65,000	W/O	W/O	W/O	W/O
70,000	W/O	W/O	W/O	W/O
80,000	W/O	W/O	W/O	W/O
100,000	W/O	W/O	W/O	W/O

El tamaño de gota observado para las emulsiones obtenidas fue de 1 y hasta 100  $\mu$ m. Estos tamaños de gota corresponden a macroemulsiones, también definidas como emulsiones, de acuerdo con McClements, 2011 (ver **Figura 21**).

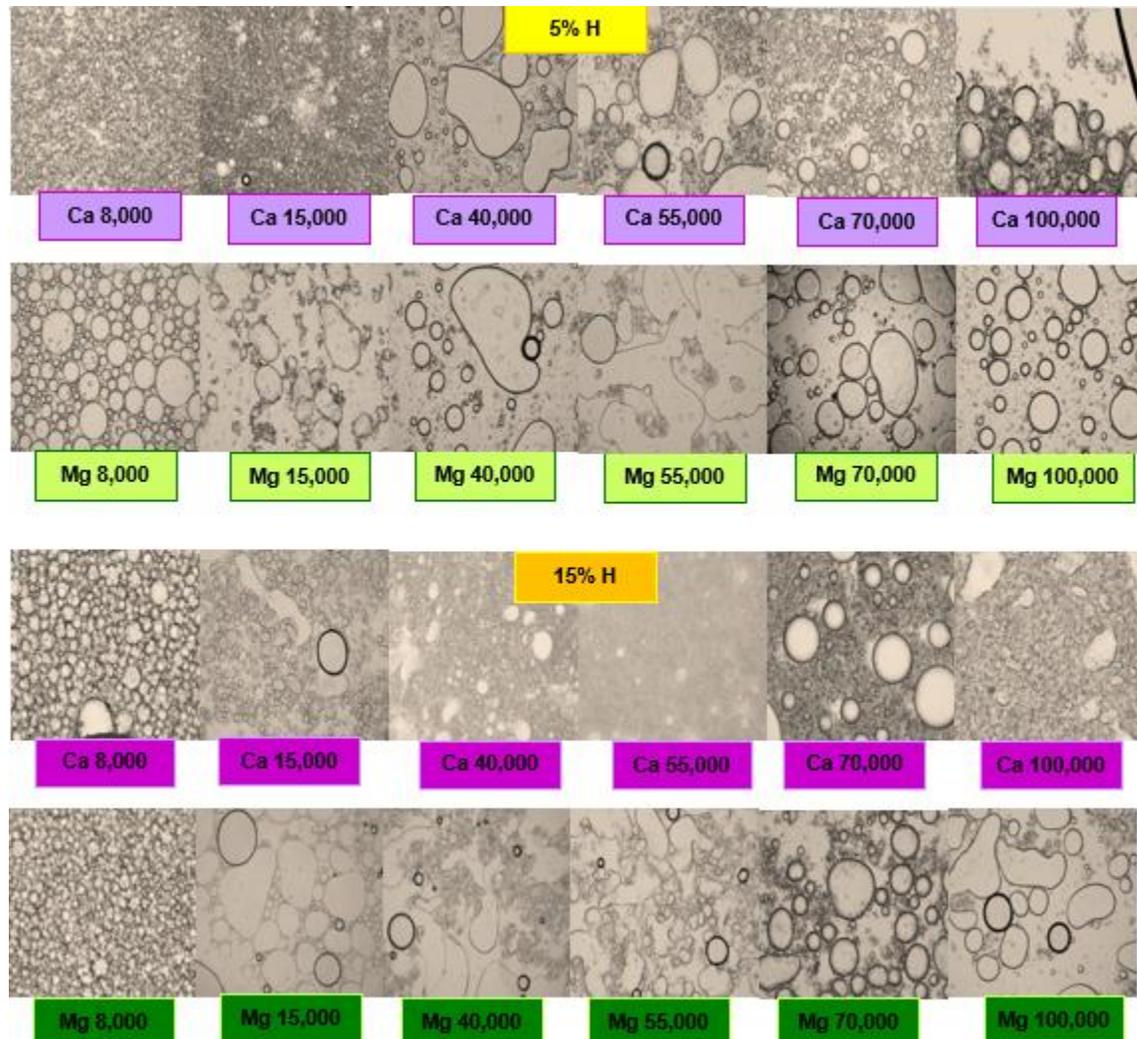


Figura 21. Imágenes de las gotas de las emulsiones a diferentes salinidades.

## Viscosidad

En el **Gráfico 1** se muestran las emulsiones obtenidas con 5% de surfactante. Se observó que la viscosidad de las emulsiones preparadas con salmuera de  $\text{CaCl}_2$  aumenta considerablemente respecto al aceite de partida al incrementar la salinidad. Por el contrario, las emulsiones preparadas con salmuera de  $\text{MgCl}_2$  presentaron menor viscosidad que las emulsiones preparadas con  $\text{CaCl}_2$ . La viscosidad de todas las emulsiones formadas es mayor que la viscosidad del aceite de partida, sin embargo, las emulsiones con salmuera de magnesio son sólo ligeramente más viscosas que el aceite. Cabe resaltar que a 0 y 1,000 ppm de salinidad, las emulsiones obtenidas presentaron una viscosidad menor a la del aceite.

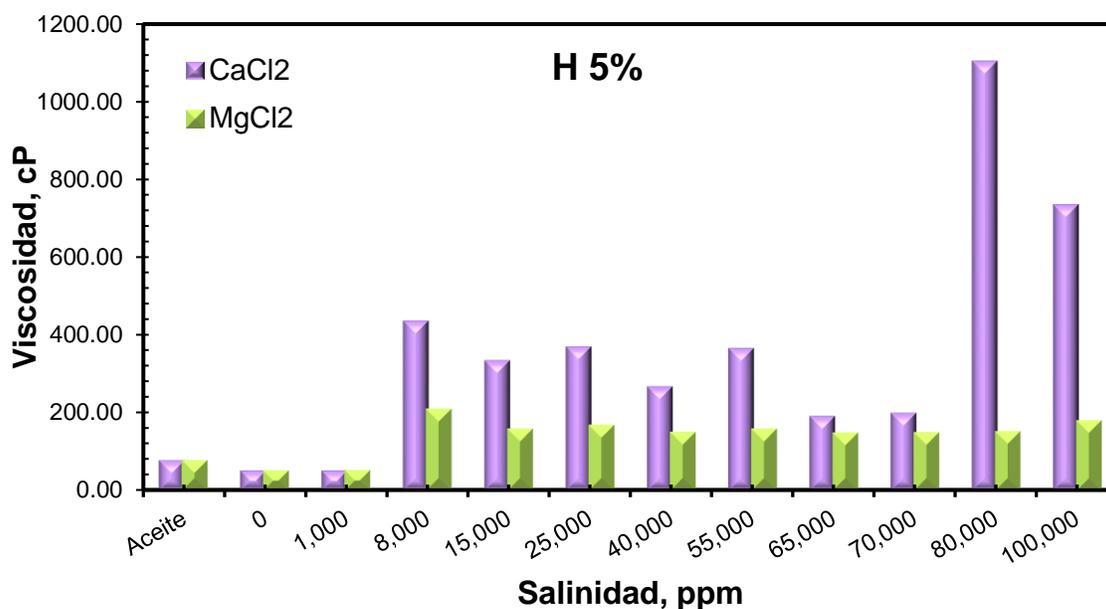


Gráfico 1. Viscosidad de las emulsiones contra salinidad con concentración del 5% de surfactante H.

En el **Gráfico 2**, se muestran las emulsiones obtenidas con 15% de surfactante. Es posible observar que la viscosidad de las emulsiones preparadas con  $\text{CaCl}_2$ , aumenta respecto al aceite al incrementar la salinidad. Lo mismo sucede para las emulsiones preparadas con la salmuera  $\text{MgCl}_2$ . Sin embargo, el incremento de la viscosidad menos significativo para este ion. Nuevamente, a 0, 1,000 y hasta 8,000 ppm de salinidad, la emulsión obtenida presentó una viscosidad menor a la del aceite. También se presentó una inversión de fases en 8,000 ppm con la salmuera de  $\text{MgCl}_2$ .

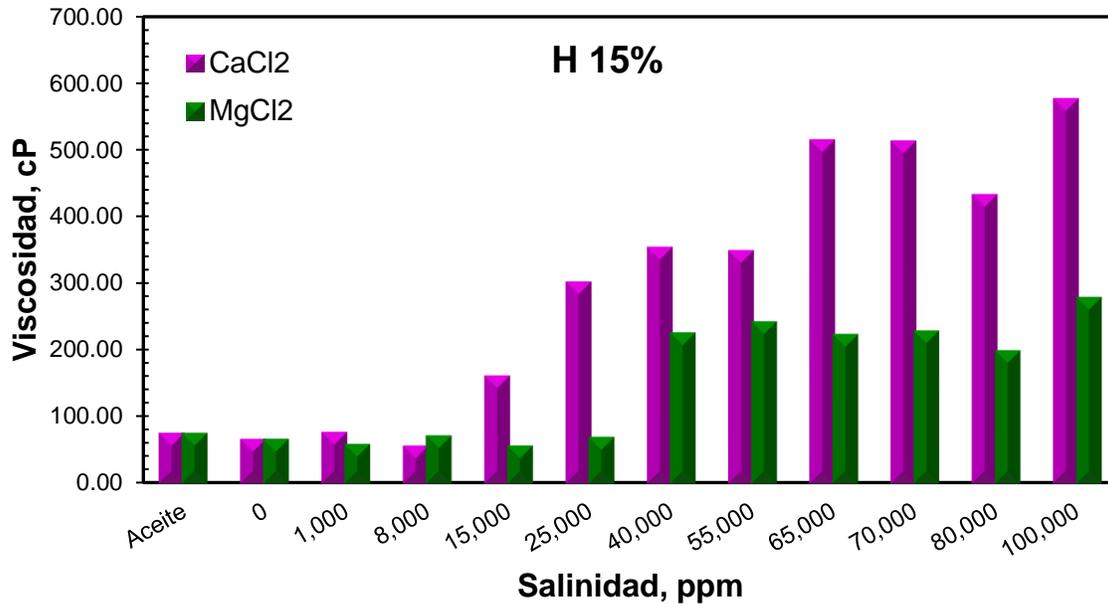


Gráfico 2. Viscosidad de las emulsiones contra salinidad con concentración del 15% de surfactante H.

En los **Gráficos 1 y 2** se observan las viscosidades de las emulsiones elaboradas con salmuera de CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub> a diferentes salinidades y concentraciones del 5% y 15% de surfactante H. En estas gráficas se puede observar de manera general un incremento de la viscosidad con ambas salmueras, pero con la salmuera CaCl<sub>2</sub> se observa un incremento muy por arriba del aceite de partida. Con una concentración del 5% y a una salinidad de 80,000 ppm se obtuvo una viscosidad máxima de 1,100 cP y con una concentración del 15% a una salinidad de 100,000 ppm se obtuvo una viscosidad máxima de 574.90 cP. Lo anterior quiere decir que el surfactante reduce la viscosidad de las emulsiones cuando se tiene una mayor concentración de éste. Para la salmuera de MgCl<sub>2</sub>, la viscosidad es ligeramente mayor a la viscosidad del aceite de partida y con una concentración del 5% se obtiene una viscosidad máxima de 203.65 cP. Incluso se obtuvieron viscosidades por debajo del aceite. Con una concentración del 15% se obtuvo una viscosidad máxima de 276.15 cP. En el caso del MgCl<sub>2</sub> una concentración mayor de surfactante no reflejó menor viscosidad para las emulsiones obtenidas. Para el surfactante H, se puede utilizar una concentración del 5% en peso para reducir la viscosidad del aceite de partida.

Es importante resaltar que las mediciones de la viscosidad se realizaron entre los 30 y 45 días de haber preparado las emulsiones. El motivo de llevar a cabo la medición en este tiempo es medir la viscosidad sólo de las emulsiones más estables. Además, en nuestro grupo de trabajo se ha observado que la viscosidad de las emulsiones estables (con distintos iones) cambia los primeros 20 días, posteriormente se mantiene constante (Luna, 2021). Además, se sabe que la viscosidad de las emulsiones incrementa respecto al tiempo, por lo que las viscosidades de las emulsiones en el día 0 pueden ser más bajas que las mostradas en este trabajo.

## Tensión superficial y Tensión interfacial

### Tensión superficial

En el **Gráfico 3**, se muestran las tensiones superficiales de la salmuera de  $\text{CaCl}_2$  con surfactante, a concentraciones de 5% y 15% de H (en el gráfico Ca + %H) y se comparan con las tensiones superficiales de las salmueras (sin surfactante, en el gráfico Ca + %A) desde 0 ppm hasta 100,000 ppm. Se observa que el surfactante reduce la tensión superficial con Ca + 5%H a bajas salinidades (entre 0 ppm a 25,000 ppm) comparado con Ca + 5%A. Sin embargo, a salinidades mayores, entre 55,000 ppm y 100,000 ppm, las tensiones superficiales incrementan. La tensión superficial de Ca + 5%H es ligeramente más elevada que Ca + 5%A al final del barrido de salinidad.

Ahora bien, al incrementar la concentración de surfactante (15%), las tensiones superficiales con Ca + 15%H presentan un comportamiento similar que con Ca + 5%H, a bajas salinidades (0 ppm a 25,000 ppm), esto es, se tienen bajas tensiones superficiales y a partir de las 40,000 ppm y hasta las 100,000 ppm la tensión superficial se incrementa a comparación de Ca + 15%A y Ca + 5%H.

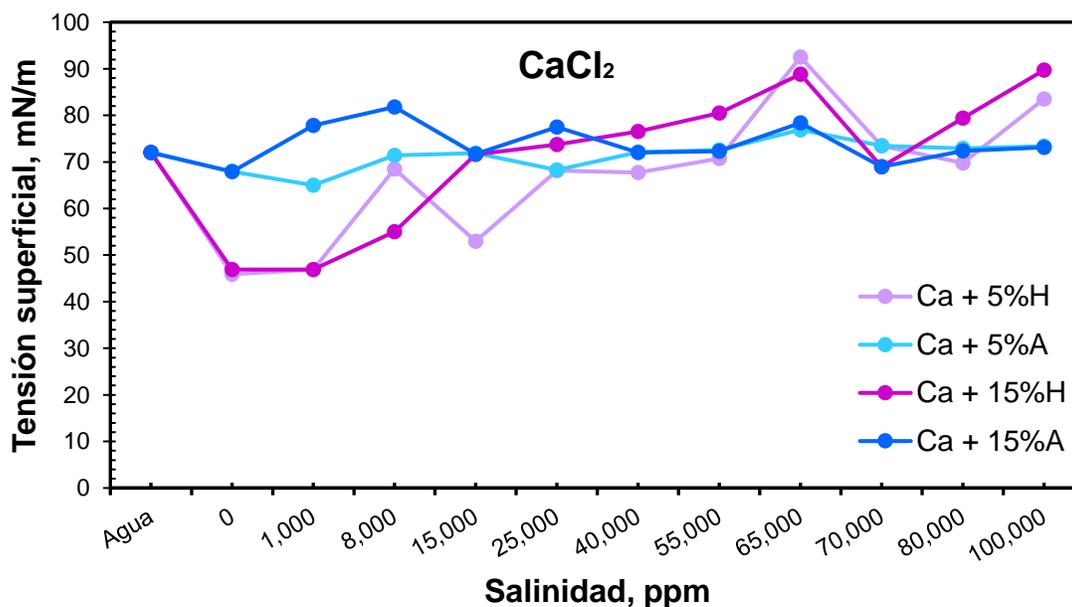


Gráfico 3. Tensión superficial con la salmuera de  $\text{CaCl}_2$  a concentraciones del 5% y 15% de surfactante H.

En el **Gráfico 4**, se presentan las tensiones superficiales de la salmuera de  $\text{MgCl}_2$  con el surfactante a concentraciones de 5% y 15% de H, (en el gráfico Mg + %H) y se comparan con las tensiones superficiales de las salmueras (sin surfactante, en el gráfico Mg + %A) desde 0 ppm hasta 100,000 ppm. Se observa que el surfactante reduce la tensión superficial para Mg + 5%H y Mg + 15%H. Ambas se mantienen por debajo de las tensiones

superficiales medidas para Mg + 5%A y Mg + 15%A. A salinidades bajas de 0 ppm a 25,000 ppm las tensiones superficiales de Mg + 5%A y Mg + 15%A son mayores que las tensiones a salinidades de 40,000 ppm a 100,000 ppm y se comportan de manera similar con ambas concentraciones de surfactante Mg + 5%H y Mg + 15%H.

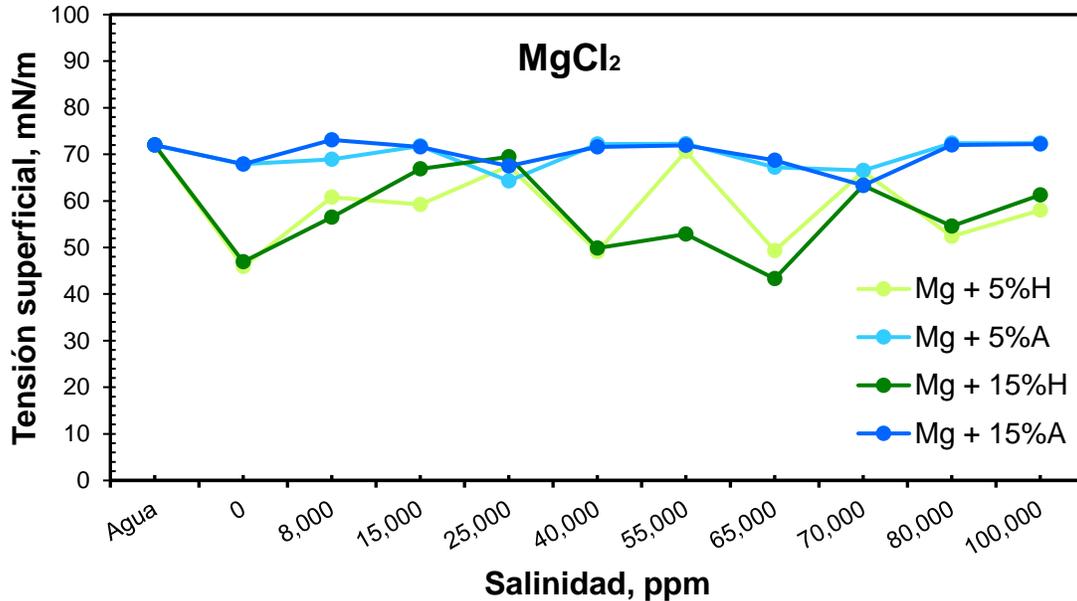


Gráfico 4. Tensión superficial con la salmuera de MgCl<sub>2</sub> a concentraciones del 5% y 15% de surfactante H.

## Tensión interfacial

En las **Gráficas 5 y 6** se exhiben las tensiones interfaciales de las emulsiones elaboradas y las tensiones superficiales de aceite y agua de la llave, para las concentraciones del 5% y 15% de surfactante H. Tanto para las salmueras de calcio como para las de magnesio, la tensión interfacial aumenta conforme incrementa la salinidad, pero la tensión interfacial a cualquier salinidad es menor que la tensión superficial del aceite de partida (44.86 mN/m), incluso a muy bajas salinidades (1,000 – 15,000 ppm) la tensión interfacial es de 3 a 4 veces menor a la tensión del aceite. A mayor concentración de surfactante, se espera que la tensión interfacial sea aún menor, sin embargo, tanto con CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub> se obtuvieron valores muy parecidos para 5% y 15% en peso de concentración de surfactante. A mayor salinidad la tensión interfacial incrementa, lo cual es de esperarse, debido a la presencia de mayor cantidad de iones divalentes en el medio, los cuales provocan la formación de micelas y volviendo al surfactante “hidrofóbico” por la gran concentración de iones disueltos en el agua.

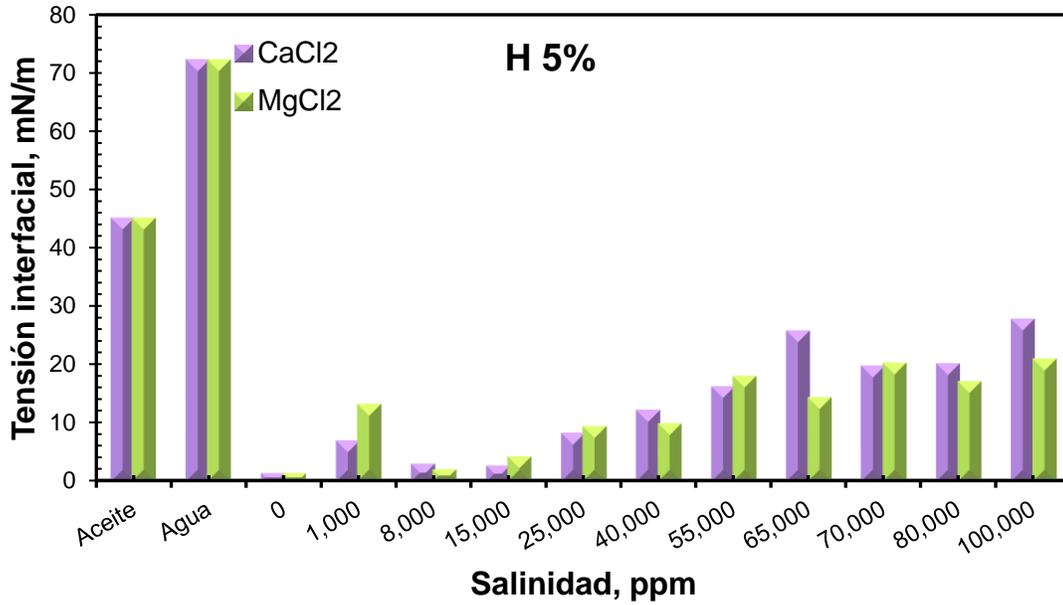


Gráfico 5. Tensión interfacial de las emulsiones contra salinidad con concentración del 5% de surfactante H.

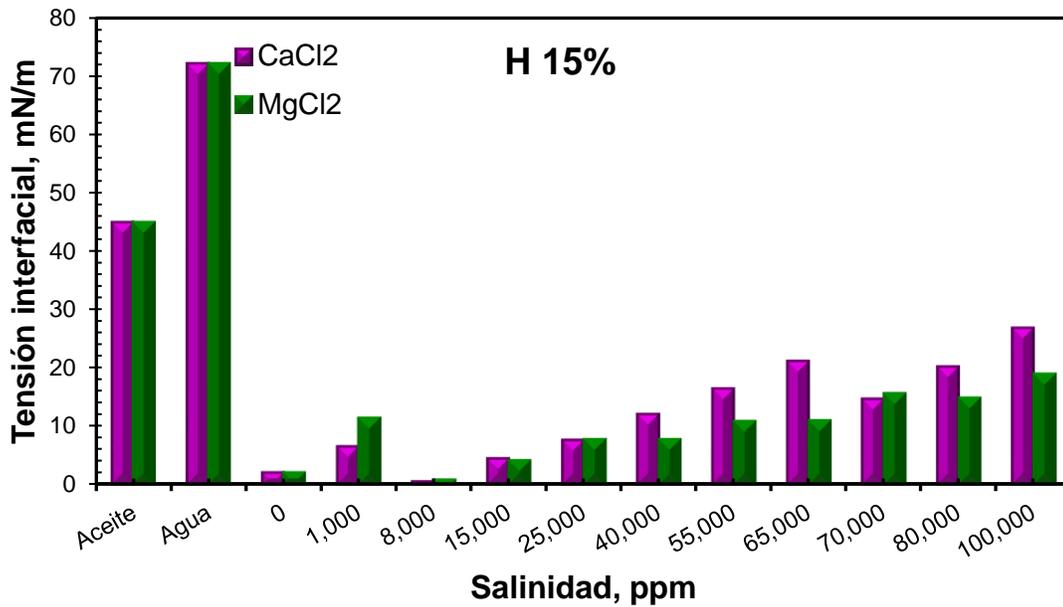


Gráfico 6. Tensión interfacial de las emulsiones contra salinidad con concentración del 15% de surfactante H.

## Comportamiento Reológico

Para determinar el comportamiento reológico de las emulsiones, se utilizó la “Ley de Potencias”, los resultados se presentan en las Tablas **12-15**. En los **Gráficos 7-10**, se muestra la respuesta de la viscosidad respecto a la velocidad de corte (1/s) para las emulsiones preparadas con los iones  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  al 5% y 15% de concentración del surfactante H.

En el **Gráfico 7** y **Tabla 12**, se observa que, a 0 y 1,000 ppm con  $\text{CaCl}_2$  y 5% de H, las emulsiones presentan un comportamiento newtoniano, y a partir de las 8,000 ppm hasta las 100,000 ppm las emulsiones se comportan como fluidos pseudoplásticos.

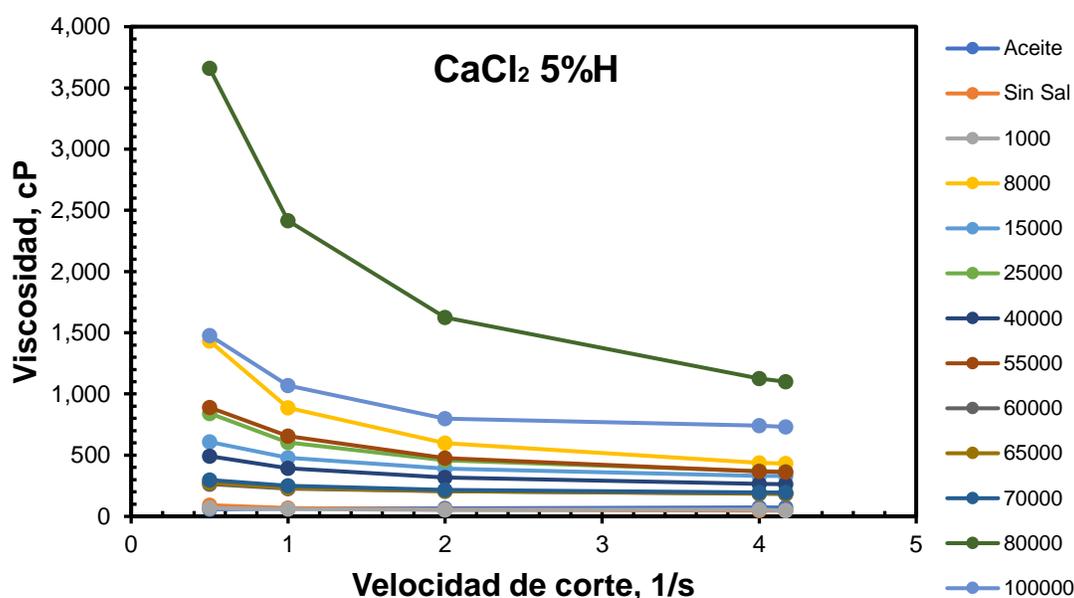


Gráfico 7. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con  $\text{CaCl}_2$  al 5% de concentración de surfactante H.

Tabla 12. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con CaCl<sub>2</sub> al 5% de concentración de surfactante H.

CaCl <sub>2</sub> 5%H		
PPM	Tipo de Fluido	Ley de potencias "n"
Aceite	newtoniano	1.004
0	newtoniano	0.990
1,000	newtoniano	0.996
8,000	Pseudoplástico	0.782
15,000	Pseudoplástico	0.936
25,000	Pseudoplástico	0.894
40,000	Pseudoplástico	0.947
55,000	Pseudoplástico	0.878
65,000	Pseudoplástico	0.980
70,000	Pseudoplástico	0.977
80,000	Pseudoplástico	0.423
100,000	Pseudoplástico	0.840

En el **Gráfico 8** y **Tabla 13**, se presentan los resultados con MgCl<sub>2</sub>, y 5% de H de igual manera que con CaCl<sub>2</sub>, se observa que a una concentración de 0 y 1,000 ppm la emulsión se comporta como un fluido newtoniano y a partir de las 8,000 ppm hasta las 100,000 ppm se observa un comportamiento reológico pseudoplástico. Inclusive, la emulsión múltiple identificada previamente a 8,000 ppm tiene un comportamiento pseudoplástico.

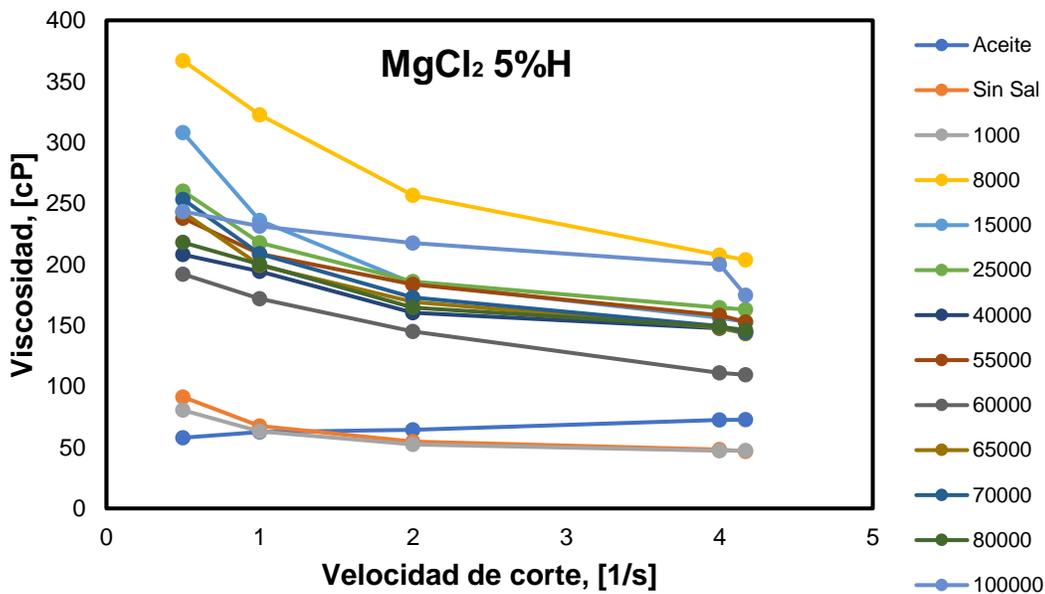


Gráfico 8. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con MgCl<sub>2</sub> al 5% de concentración de surfactante H.

Tabla 13. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con MgCl<sub>2</sub> al 5% de concentración de surfactante H.

MgCl <sub>2</sub> 5%H		
PPM	Tipo de Fluido	Ley de potencias "n"
Aceite	newtoniano	1.004
0	newtoniano	0.990
1,000	newtoniano	0.993
8,000	Pseudoplástico	0.959
15,000	Pseudoplástico	0.965
25,000	Pseudoplástico	0.978
40,000	Pseudoplástico	0.984
55,000	Pseudoplástico	0.980
65,000	Pseudoplástico	0.977
70,000	Pseudoplástico	0.975
80,000	Pseudoplástico	0.982
100,000	Pseudoplástico	0.985

En el **Gráfico 9** y **Tabla 14**, se puede observar que, a bajas concentraciones de 1,000 ppm y 8,000 ppm con CaCl<sub>2</sub> y una concentración del 15% de H, las emulsiones presentan un comportamiento newtoniano y a partir de las 15,000 ppm hasta las 100,000 ppm las emulsiones presentan un comportamiento reológico pseudoplástico.

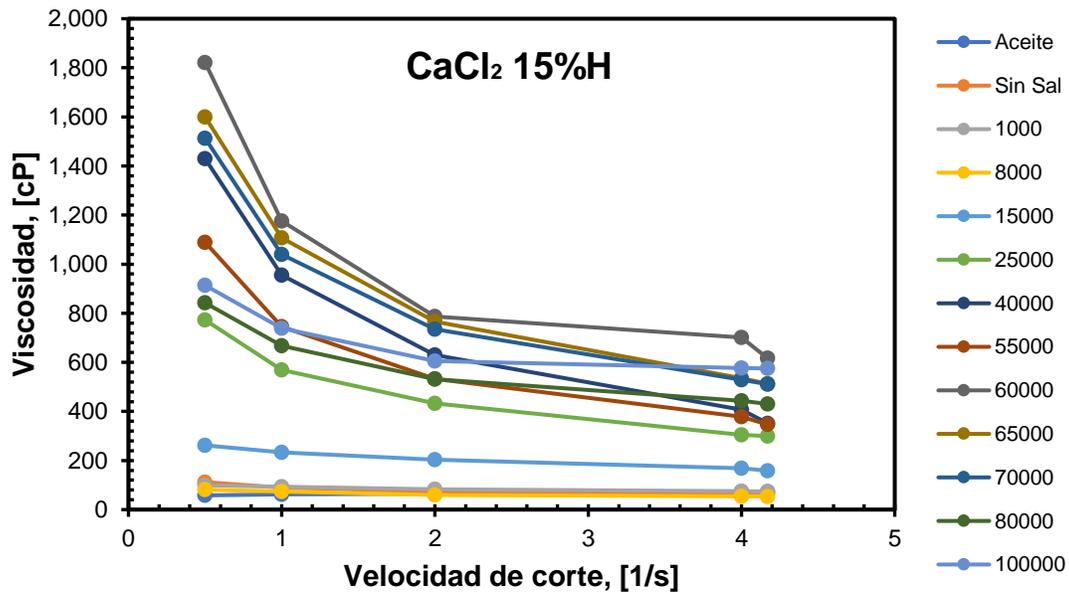


Gráfico 9. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con CaCl<sub>2</sub> al 15% de concentración de surfactante H.

Tabla 14. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con CaCl<sub>2</sub> al 15% de concentración de surfactante H.

CaCl <sub>2</sub> 15%H		
PPM	Tipo de Fluido	Ley de potencias "n"
Aceite	newtoniano	1.004
0	newtoniano	0.996
1,000	newtoniano	0.994
8,000	newtoniano	0.993
15,000	Pseudoplástico	0.975
25,000	Pseudoplástico	0.889
40,000	Pseudoplástico	0.756
55,000	Pseudoplástico	0.833
65,000	Pseudoplástico	0.751
70,000	Pseudoplástico	0.773
80,000	Pseudoplástico	0.905
100,000	Pseudoplástico	0.926

En el caso de las emulsiones con MgCl<sub>2</sub> y 15%H, ver **Gráfico 10** y **Tabla 15**, se observa a 1,000 ppm de salinidad que el comportamiento es newtoniano, a 8,000 ppm un comportamiento pseudoplástico y a 15,000 ppm se tiene nuevamente un cambio de comportamiento newtoniano y a partir de las 25,000 ppm hasta las 100,000 ppm las emulsiones presentan un comportamiento pseudoplástico. Lo anterior confirma que a salinidades bajas con magnesio se lleva a cabo la inversión de las emulsiones. En este caso el uso de una mayor concentración de surfactante (15%) permite observar la inversión de las emulsiones a salinidades mayores. Sin embargo, la tendencia se mantiene, es decir, a salinidades elevadas el comportamiento de las emulsiones se vuelve más complejo.

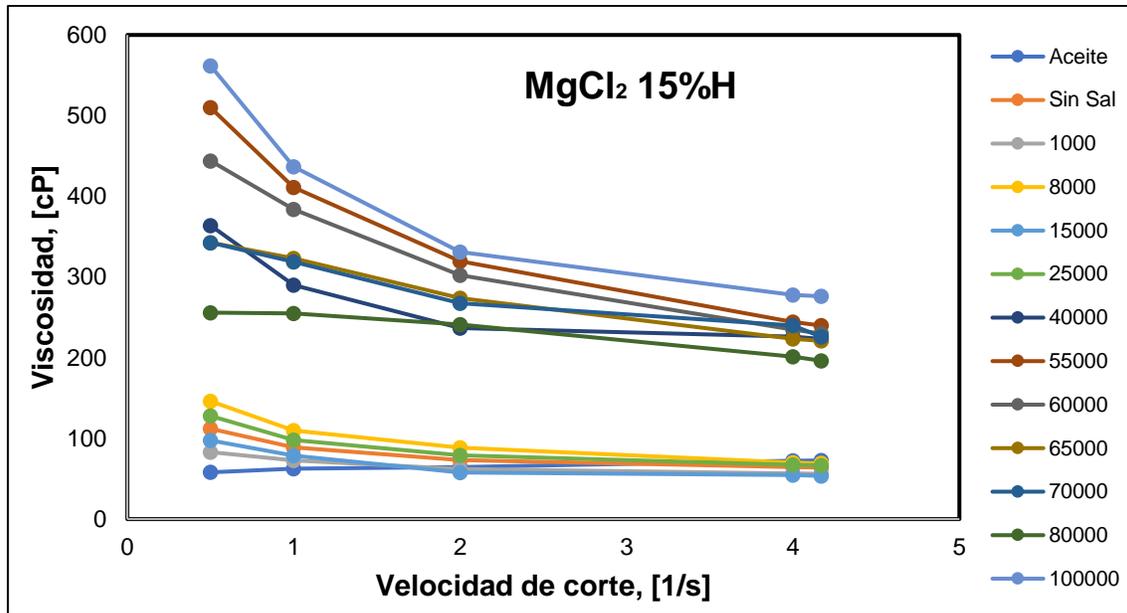


Gráfico 10. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con  $MgCl_2$  al 15% de concentración de surfactante H.

Tabla 15. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con  $MgCl_2$  al 15% de concentración de surfactante H.

MgCl <sub>2</sub> 15%H		
PPM	Tipo de Fluido	Ley de potencias "n"
Aceite	newtoniano	1.004
0	newtoniano	0.996
1,000	newtoniano	0.994
8,000	Pseudoplástico	0.982
15,000	newtoniano	0.990
25,000	Pseudoplástico	0.986
40,000	Pseudoplástico	0.970
55,000	Pseudoplástico	0.935
65,000	Pseudoplástico	0.967
70,000	Pseudoplástico	0.971
80,000	Pseudoplástico	0.983
100,000	Pseudoplástico	0.934

## Estabilidad

La estabilidad de las emulsiones (**Figura 22**) preparadas se determinó por medio de la prueba de la botella. La cual consiste en verter una gota de emulsión en un vial con agua destilada, cerrar el vial y agitarlo. Si la gota después de ser agitada regresaba a su forma, la emulsión es de agua en aceite (W/O) y si la gota se disolvía durante la agitación, la emulsión es de aceite en agua (O/W).

De manera general se encontró que las emulsiones obtenidas con  $MgCl_2$  son menos estables que las emulsiones con  $CaCl_2$ , sin importar la concentración de surfactante utilizado. Las emulsiones con  $CaCl_2$  son hasta dos órdenes de magnitud más viscosas que las de magnesio. El tamaño de gota mostró que entre más pequeña es ésta, las emulsiones se vuelven más estables. La estabilidad también se ve afectada por los iones al ser divalentes. Generalmente, se espera que el  $Ca^{2+}$  y el  $Mg^{2+}$  se comporten de la misma forma (altas viscosidades, misma estabilidad), sin embargo, como se mostró en este trabajo el  $Mg^{2+}$  se comporta de diferente forma al  $Ca^{2+}$ , ya que las propiedades de las emulsiones son distintas y las emulsiones con  $MgCl_2$  son menos estables que con  $CaCl_2$  sin importar la concentración de surfactante utilizado (5% ó 15%).

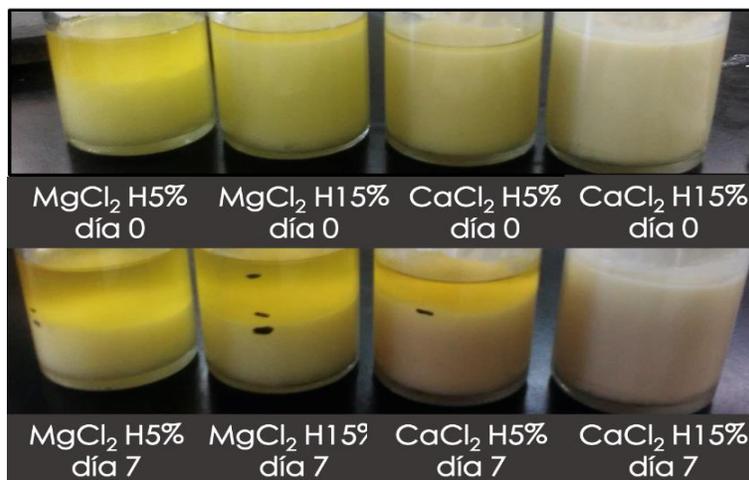


Figura 22. Prueba de estabilidad respecto al tiempo.

La producción de agua junto con hidrocarburos es bastante común. El agua da lugar a diferentes problemáticas de aseguramiento de flujo. Las emulsiones, es una de ellas, principalmente por el incremento de la viscosidad de los fluidos producidos. Sin embargo, las emulsiones también tienen aplicaciones de interés para la industria petrolera como en; perforación, recuperación mejorada y transporte de hidrocarburos (ORIMULSIÓN)

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la presencia de grandes cantidades de  $CaCl_2$  influye en el transporte de hidrocarburos, ya que las emulsiones obtenidas con salmuera de calcio presentaron una viscosidad elevada hasta varios órdenes de magnitud respecto al aceite de partida. Por el contrario, para las emulsiones con salmuera de  $MgCl_2$ ,

la viscosidad de éstas es ligeramente mayor a la viscosidad del aceite de partida. Incluso a salinidades bajas (concentración pequeña de  $MgCl_2$ ) se obtuvieron viscosidades más bajas que la del aceite. Para las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, se observó que a bajas concentraciones del surfactante aniónico (5% H) y  $MgCl_2$  se reduce la viscosidad del aceite y a estas condiciones se favorece el transporte del hidrocarburo.

## Conclusiones y Recomendaciones

### Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que la hipótesis de este trabajo se ha comprobado ya que al utilizar los iones divalentes; calcio y magnesio se observaron diferencias en las propiedades de las emulsiones, específicamente en la viscosidad.

Diversos autores, hacen mención de que no es favorable la presencia de iones divalentes ( $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ), ya que éstos promueven a la formación de emulsiones con alta viscosidad dificultando el transporte de hidrocarburos, sin embargo, la mayoría de los trabajos experimentales sólo utilizan salmueras con iones calcio y no incluyen el estudio con iones magnesio. En este trabajo se confirmó que el  $CaCl_2$  favorece la formación de emulsiones estables y viscosas, sin embargo, el  $MgCl_2$ , favorece la formación de emulsiones estables, pero, con viscosidades menores a la del aceite de referencia cuando se trabaja con concentración baja de surfactante y a altas concentraciones de salinidad.

Por medio de la prueba de la botella y por microscopio se obtuvo que las emulsiones a bajas salinidades (0 ppm a 8,000 ppm) resultaron ser de aceite en agua (O/W) sin importar el ion y la concentración de surfactante. Para salinidades elevadas (15,000 ppm a 100,000 ppm) las emulsiones resultaron ser de agua en aceite (W/O), sin importar el ion y la concentración de surfactante. Con excepción del  $MgCl_2$ , a 8,000 ppm y con una concentración del 5% de H, se obtuvo una emulsión múltiple de aceite en agua en aceite (O/W/O), lo cual indica que el punto de inversión de los sistemas estudiados se encuentra cercano a esta salinidad. En general se obtuvieron emulsiones de tipo Windsor II y Windsor III y por su tamaño de gota se clasificaron como macroemulsiones.

Lo anterior se relaciona con la tensión superficial e interfacial de las salmueras y las emulsiones, respectivamente. Como es de esperarse, el surfactante provoca una disminución en la tensión superficial de las salmueras. Esta tendencia se observa de manera general para el cloruro de magnesio con 5% y 15% de H. Sin embargo, para el calcio no sucede esto ya que, a salinidades por arriba de los 25,000 ppm, la tensión superficial de las salmueras incrementa, lo cual puede deberse a la formación de micelas por lo que el surfactante se vuelve “hidrofóbico” y deja de actuar sobre la tensión

superficial/interfacial de los fluidos, debido a la gran concentración de iones disueltos en el agua.

Se determinó el comportamiento reológico de las emulsiones, de manera general, se observó que las emulsiones se comportan como fluidos newtonianos a bajas salinidades (0 ppm a 8,000 ppm) y como pseudoplásticos a salinidades elevadas (15,000 ppm a 100,000 ppm).

El análisis del tamaño de gota mostró que éste se vuelve más pequeño a salinidades elevadas, lo cual explica la estabilidad de las emulsiones formadas. La estabilidad también se ve afectada por los iones al ser divalentes, se espera que el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  se comporten de la misma forma (altas viscosidades, misma estabilidad), sin embargo, los sistemas con magnesio son menos estables que los sistemas de calcio, sin importar la concentración de surfactante que se utilice.

## Recomendaciones

1. Utilizar  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  a diferentes salinidades con otros aniones como cloratos o nitratos.
2. Realizar determinación del potencial Z, para continuar con el estudio de las diferencias entre las emulsiones con iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .
3. Trabajar con menor concentración del surfactante.
4. Probar temperaturas elevadas (60 °C) y alterar el pH.
5. Continuar con el estudio detallado de la estabilidad de las emulsiones respecto al tiempo, así como la interacción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con las gotas de las emulsiones. Determinar la viscosidad de las emulsiones en el día 0.
6. Trabajar con diferentes velocidades de corte para obtener propiedades (viscosidad, esfuerzo de corte).

# Lista de Figuras

Figura 1. Ejemplos de emulsiones, mostrando la fase continua y la fase dispersa (gotas). Elaboración propia.....	9
Figura 2. Clasificación de emulsiones por sus fases: sencillas y múltiples. Elaboración propia. ....	10
Figura 3. Sistemas en equilibrio de Winsor (Winsor, 1948).....	11
Figura 4. Representación esquemática de métodos para mejorar el flujo de petróleo crudo pesado y bitumen a través de tuberías (Hart, 2014).....	14
Figura 5. Estructura del surfactante no iónico Tritón X-114 (Sigma Aldrich, 2021).....	17
Figura 6. Emulsión estabilizada con surfactante (Hart, 2014). ....	18
Figura 7. Proceso de ruptura en emulsiones agua en aceite (W/O) (Zhang et al., 2015). 19	
Figura 8. Prueba de la botella con diferentes muestras de petróleo. (Hirasaki, Miller, Raney, et al., 2011) .....	23
Figura 9. Mecanismos involucrados en la ruptura de una emulsión. Modificada de (Jerwin, 2018). ....	26
Figura 10. Distribución de diferentes formas del tamaño de gota. Modificada de (Jerwin, 2018). ....	27
Figura 11. Estructura simplificada de un surfactante. Modificado de (Farn, 2007). ....	29
Figura 12. Estructura molecular de un sulfonato alquil benceno (Negin et al., 2017). ....	32
Figura 13. Estructura molecular de bromuro de acetil trimetil amonio (Negin et al., 2017). .....	32
Figura 14. Estructura molecular de un polietilfenol etoxilado (Negin et al., 2017).....	32
Figura 15. Estructura de N-dodecil $\beta$ -alanina, en diferentes ambientes (Farn, 2007). ....	33
Figura 16. Configuraciones de las micelas (Farn, 2007). ....	36
Figura 17. Procedimiento para preparar y caracterizar las emulsiones .....	41
Figura 18. Clasificación de fluidos imagen modificada de (Méndez et al., 2008).....	43
Figura 19. Equipos utilizados para obtener a) Tamaño de gota, b) Tipo de emulsión, c) Viscosidad y d) Tensión Superficial. ....	44
Figura 20. Ejemplo de emulsiones con los surfactantes J, N, H con salmueras de $\text{CaCl}_2$ y $\text{MgCl}_2$ .....	45
Figura 21. Imágenes de las gotas de las emulsiones a diferentes salinidades.....	46
Figura 22. Prueba de estabilidad respecto al tiempo.....	57

# Lista de Tablas

Tabla 1. Comparación de propiedades de diferentes tipos de emulsiones (McClements, 2011). .....	11
Tabla 2. Aplicaciones de los diferentes tipos de emulsiones en la industria petrolera y otras industrias (Lárez et al., 2015; Schramm, 2006). .....	12
Tabla 3. Comparación de los métodos para el transporte de hidrocarburos. ....	20
Tabla 4. Esquemas de las estructuras moleculares de los surfactantes y ejemplos de surfactantes (Farn, 2007; Zaragoza Martínez, 2012). .....	30
Tabla 5. Grupos típicos hidrofóbicos (Farn, 2007). .....	31
Tabla 6. Tipos de surfactantes (grupos hidrofílicos) (Farn, 2007). ....	34
Tabla 7. Valores de HLB (William C., 1949). .....	35
Tabla 8. HLB y aspectos físicos de la fase acuosa (Abraham, 2009). ....	35
Tabla 9. Variables y condiciones para la elaboración de las emulsiones. ....	39
Tabla 10. Variables y condiciones seleccionadas tras primer escaneo. ....	40
Tabla 11. Tipos de emulsión .....	45
Tabla 12. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con CaCl <sub>2</sub> al 5% de concentración de surfactante H. ....	53
Tabla 13. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con MgCl <sub>2</sub> al 5% de concentración de surfactante H. ....	54
Tabla 14. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con CaCl <sub>2</sub> al 15% de concentración de surfactante H. ....	55
Tabla 15. Comportamiento reológico de las emulsiones preparadas con MgCl <sub>2</sub> al 15% de concentración de surfactante H. ....	56

# Lista de Gráficos

Gráfico 1. Viscosidad de las emulsiones contra salinidad con concentración del 5% de surfactante H. ....	47
Gráfico 2. Viscosidad de las emulsiones contra salinidad con concentración del 15% de surfactante H. ....	48
Gráfico 3. Tensión superficial con la salmuera de $\text{CaCl}_2$ a concentraciones del 5% y 15% de surfactante H. ....	49
Gráfico 4. Tensión superficial con la salmuera de $\text{MgCl}_2$ a concentraciones del 5% y 15% de surfactante H. ....	50
Gráfico 5. Tensión interfacial de las emulsiones contra salinidad con concentración del 5% de surfactante H. ....	51
Gráfico 6. Tensión interfacial de las emulsiones contra salinidad con concentración del 15% de surfactante H. ....	51
Gráfico 7. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con $\text{CaCl}_2$ al 5% de concentración de surfactante H. ....	52
Gráfico 8. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con $\text{MgCl}_2$ al 5% de concentración de surfactante H. ....	53
Gráfico 9. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con $\text{CaCl}_2$ al 15% de concentración de surfactante H. ....	54
Gráfico 10. Comportamiento reológico de emulsiones preparadas con $\text{MgCl}_2$ al 15% de concentración de surfactante H. ....	56

# Referencias

- Abraham, F. (2009). *Emulsiones farmacéuticas*.  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Emulsiones\\_5452.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Emulsiones_5452.pdf)
- Alboudwarej, H., Muhammad, M., Shahraki, A., Dubey, S., Vreenegoor, L., & Saleh, J. (2007). Rheology of heavy-oil emulsions. *SPE Production and Operations*, 22(3), 285–293.  
<https://doi.org/10.2118/97886-pa>
- Al-Soufi, W., Piñeiro, L., & Novo, M. (2012). A model for monomer and micellar concentrations in surfactant solutions: Application to conductivity, NMR, diffusion, and surface tension data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 370(1), 102–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.037>
- Carlsson, I., Edlund, H., Persson, G., & Lindström, B. (1996). Competition between monovalent and divalent counterions in surfactant systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 180(2), 598–604. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0341>
- Concepto de emulsión química consultado <https://concepto.de/emulsion-quimica/> en abril de 2021.
- Farn, R. J. (2007). Chemistry and Technology of Surfactants. In *Chemistry and Technology of Surfactants*. <https://doi.org/10.1002/9780470988596>
- Genaro, A. (1998). *Farmacia Práctica de Remington*. 2470–253.
- Good, R. J., & Girifalco, L. a. (1960). A theory for estimation of surface and interfacial energies. *J. Phys. Chem.*, 24(13), 561–565.
- Hakiki, F. (2018). *a Critical Review of Microbial Enhanced Oil Recovery Using Artificial Sandstone Core: a Mathematical Model*. May. <https://doi.org/10.29118/ipa.46.14.se.119>
- Hart, A. (2014). A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 4(3), 327–336.  
<https://doi.org/10.1007/s13202-013-0086-6>
- Hedden, R. G. (2020). Bioheat. In *Bioenergy* (Second Edi). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815497-7.00012-9>
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2011). Recent advances in surfactant EOR. *SPE Journal*, 16(4), 889–907. <https://doi.org/10.2118/115386-PA>
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., Raney, O. G., Poindexter, M. K., Nguyen, D. T., & Hera, J. (2011). Separation of produced emulsions from surfactant enhanced oil recovery processes. *Energy and Fuels*, 25(2), 555–561. <https://doi.org/10.1021/ef101087u>
- Jerwin, O. (2018). *Formulación de emulsiones de crudo con potencial aplicación como método de control de agua en pozos con problemas de conificación*. Universidad Central de Venezuela.
- Khalil, M. C., Oliveira, D., Brasileiro, P., Teixeira, A., & Fonseca, R. (2014). *FLOW ASSURANCE CHALLENGES FOR LONG SUBSEA PIPELINES Asphaltene Agregation View project Liquid Crystals in Brazilian Crude Oil Emulsions View project*. January 2015.  
<https://doi.org/10.13140/2.1.4090.1445>
- Kokal, S. L. (2006). Chapter 12 Crude Oil Emulsions. *Petroleum Engineering Handbook*, 533–569.
- Langevin, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil and Gas Science and Technology*, 59(5), 511–521.  
<https://doi.org/10.2516/ogst:2004036>
- Lárez, C., López, F., & Koteich, S. (2015). *Nanopartículas: fundamentos y aplicaciones* (C. Lárez, F. López, & S. Koteich (eds.); Issue Octubre 2015).  
[https://www.researchgate.net/profile/Cristobal-Larez-Velasquez/publication/285356585\\_Nanopartículas\\_fundamentos\\_y\\_aplicaciones/links/5fd22371299bf188d4085adc/Nanopartículas-fundamentos-y-aplicaciones.pdf#page=167](https://www.researchgate.net/profile/Cristobal-Larez-Velasquez/publication/285356585_Nanopartículas_fundamentos_y_aplicaciones/links/5fd22371299bf188d4085adc/Nanopartículas-fundamentos-y-aplicaciones.pdf#page=167)
- Luna F. O. (2021). *Estudio reológico de emulsiones con nanofluidos y sus implicaciones en el factor de recuperación de aceite*. Tesis en proceso. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Maaref, S., & Ayatollahi, S. (2018). The effect of brine salinity on water-in-oil emulsion stability through droplet size distribution analysis: A case study. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(5), 721–733. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1386569>
- McClements, D. J. (2011). Edible nanoemulsions: Fabrication, properties, and functional

- performance. *Soft Matter*, 7(6), 2297–2316. <https://doi.org/10.1039/c0sm00549e>
- Méndez, A. R., Antonio, O., & Ramos, N. (2008). Comportamiento reológico de un fluido. *Ciencia y Mar*, 36, 35–42. [http://www.umar.mx/revistas/36/comportamiento\\_reologico.pdf](http://www.umar.mx/revistas/36/comportamiento_reologico.pdf)
- Miller, C. A., & Srivastava, R. K. (2000). Combustion of Orimulsion and its generation of air pollutants. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(2), 131–160. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(99\)00014-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(99)00014-3)
- Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 3(2), 197–211. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>
- Salager, J.-L. (2000). *Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them*. 73–125. <https://doi.org/10.1201/b14005-4>
- Salager, J. L., & Forgiarini, A. M. (2012). Emulsion stabilization, breaking, and inversion depends upon formulation: Advantage or inconvenience in flow assurance. *Energy and Fuels*, 26(7), 4027–4033. <https://doi.org/10.1021/ef3001604>
- Sanz, S. (2017). *Determinación Del Signo De La Emulsión. I*, 1–9. <https://botplusweb.portalfarma.com/documentos/2017/4/11/114468.pdf>
- Schramm, L. L. (2006). Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. In *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1002/3527606750>
- Sigma Aldrich, producto TritonX-114 consultado <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tritonx114> en abril de 2021.
- Sullivan, R. F., Stangeland, B. E., Frumkin, H. A., & Samuel, C. W. (1978). Refining Shale Oil. In *Proceedings - American Petroleum Institute, Refining Department*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813315-6.00016-6>
- William C., G. (1949). Classification of Surface-Active Agents by “HLB.” *Journal of the Society of Cosmetics Chemists*, 311–326. <https://doi.org/10.1155/2012/187421>
- Winsor, P. A. (1948). Hydrotrophy, solubilisation and related Emulsification processes. Part I. *Transactions of the Faraday Society*, 44(1942), 376–398. <https://doi.org/10.1039/TF9484400376>
- Zaragoza Martínez, A. (2012). *Propiedades bioquímicas de tensioactivos biológicos de origen bacteriano*.
- Zhang, Z., Wang, Z., He, S., Wang, C., Jin, M., & Yin, Y. (2015). Redox reaction induced Ostwald ripening for size- and shape-focusing of palladium nanocrystals. *Chemical Science*, 6(9), 5197–5203. <https://doi.org/10.1039/c5sc01787d>
- Zhou, H., Luo, Q., Gong, Q. T., Liu, Z. Y., Liu, M., Zhang, L., Zhang, L., & Zhao, S. (2017). Interfacial dilational properties of di-substituted alkyl benzene sulfonates at kerosene/water and crude oil/water interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 561–569. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.011>