



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**FORMULACIÓN DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA (O/W) PARA
REDUCIR LA VISCOSIDAD DE CRUDOS PESADOS EMPLEANDO
BIOTENSOACTIVOS COMO AGENTES EMULSIFICANTES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

VILLANUEVA NEGRETE DIANA NELLY

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Benjamín Chávez Gómez

ASESOR

Dr. Ricardo Cerón Camacho



México, D.F.

2013



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 208/13

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): Villanueva Negrete Diana Nelly

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	DR. ESTEBAN MINOR PÉREZ
VOCAL	DR. BENJAMÍN CHÁVEZ GÓMEZ*
SECRETARIO	I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
SUPLENTE	I.Q. ALEJANDRO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ
SUPLENTE	I.Q. BLAS MALDONADO SÁNCHEZ

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
México D.F. a 7 de mayo de 2013

JEFE DE CARRERA

DR. ROBERTO MENDOZA SERNA

Con todo mi cariño para mis padres y hermana.



**... A quienes están,
A quienes estuvieron,
A los que se suman
Y los que aún espero...**



AGRADECIMIENTOS

Agradezco muy en especial al Dr. Ricardo Cerón Camacho, por su dedicación, tiempo y apoyo incondicional. Gracias por ser un ejemplo a seguir.

Al equipo de trabajo del laboratorio de Biocatálisis del Instituto Mexicano del Petróleo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser el recinto que me ha dado la oportunidad de aprender a aprender.

A mi familia y amigos por todos los momentos y enseñanzas que me han forjado como ser humano.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 EL PETRÓLEO Y CLASIFICACIÓN DE CRUDOS	3
1.1.1 El crudo pesado y sus propiedades.	4
1.2 EL PETRÓLEO EN MÉXICO	5
1.3 EL CRUDO PESADO Y LAS OPCIONES TECNOLÓGICAS PARA SU TRANSPORTE	7
1.3.1 Dilución	8
1.3.2 Calentamiento de crudo y tuberías.	9
1.3.4 Flujo anular	9
1.3.5 Upgrading o mejoramiento parcial	10
1.3.6 Aditivos reductores de fricción o mejoradores de flujo	10
1.3.7 Formación de emulsiones O/W	11
1.4 TENSOACTIVOS	13
1.4.1 Alquil poliglucósidos	16
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	20
2.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS	20
	20
2.3 HIPÓTESIS	

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1	MATERIALES Y EQUIPOS	22
3.2	PROPIEDADES DE LOS BIOTENSOACTIVOS	24
	3.2.1 Pruebas de solubilidad	24
	3.2.2 Determinación de la concentración micelar crítica	24
	3.2.3 Tratamiento de datos	26
3.3	PREPARACIÓN DE EMULSIONES	27
3.4	CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES	29
	3.4.1 Prueba de la botella modificada	29
	3.4.2 Análisis térmico	30
	3.4.3 Valoración del contenido de agua por Karl Fischer	30
	3.4.5 Distribución de tamaño de partícula	32
	3.4.6 Viscosidad dinámica	32

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOTENSOACTIVOS ALQUIL POLIGLUCÓSIDOS	33
	4.1.1 Pruebas de solubilidad	33
	4.1.2 Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC)	38
	4.1.3 Evaluación de propiedades de emulsificación	40
	4.1.4 Estudio del comportamiento de los APG en presencia de sales	44
4.2	SINERGISMO EN MEZCLAS DE DOS TENSOACTIVOS	45
4.3	FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES	49

4.3.1	Estudio de estabilidad de las emulsiones O/W con crudo pesado y biotensoactivos APG en agua destilada.	49
4.3.2	Estudio de estabilidad de las emulsiones O/W con crudo pesado y biotensoactivos APG en agua de mar.	54
4.4	ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES O/W POR CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)	62
4.4.1	Emulsiones preparadas con tensoactivos disueltos en agua destilada	62
4.4.2	Emulsiones preparadas con tensoactivos disueltos en agua de mar	66
4.5	CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES O/W POR VISCOSIDAD DINÁMICA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.	70
	CONCLUSIONES	81
	ANEXOS	83
	ANEXO I. AJUSTE DE CURVAS EXPERIMENTALES DE TENSIÓN SUPERFICIAL PARA LOS BIOTENSOACTIVOS ALQUIL POLIGLUCÓSIDOS	83
	ANEXO II. PERFILES DE VISCOSIDAD DINÁMICA Y DE ESFUERZOS PARA LAS EMULSIONES O/W	88
	NOMENCLATURA	92
	REFERENCIAS	93

INTRODUCCIÓN

Actualmente, debido a las volátiles condiciones geopolíticas de algunos países productores de petróleo; además de variables y altos precios de los energéticos, los refinadores de crudo han orientado sus objetivos hacia el crudo pesado, el cual representa un importante recurso ya que las reservas mundiales pueden alcanzar hasta cinco veces más a las del petróleo convencional. La baja demanda del crudo pesado y extra-pesado se deben a su alta viscosidad y compleja composición lo que dificulta y eleva el costo de su producción, transporte y refinación.

El transporte de crudos pesados por ducto implica que la viscosidad sea lo suficientemente baja teniendo en cuenta la dimensión de las líneas de transporte y la capacidad de las instalaciones de bombeo. Una forma eficaz de reducir notablemente la viscosidad de los crudos pesados son las emulsiones aceite-agua (O/W), en donde es necesario añadir tensoactivos para provocar su estabilidad; en esta técnica el crudo es transportado en forma de finas gotas en una fase continua que consiste principalmente de agua.

Este proyecto consistió en encontrar las mejores condiciones para formar la emulsión O/W empleando biotensoactivos alquil poliglucósidos de cadena alquílica de 8 a 18 átomos de carbono. Antes de la realización de las emulsiones los biotensoactivos fueron caracterizados mediante la evaluación de su solubilidad y la medición de su concentración micelar crítica por medio de tensiometría, la cual nos permitió estimar la eficiencia y efectividad de cada uno de ellos. Una vez conocidas las propiedades de superficie de los biotensoactivos se procedió a la formulación de las emulsiones O/W empleando un crudo pesado de 16 °API, en donde se establecieron condiciones que se manejan normalmente durante el transporte del crudo (temperatura y agua de mar) quedando por controlar variables como la concentración del biotensoactivo, la velocidad de agitación y el tiempo de mezclado. Se encontró que las cadenas alquílicas intermedias (C12-C16) son las que muestran mejores propiedades como emulsificantes.

La estabilidad de las emulsiones fue evaluada por medio de la medición del volumen de agua segregada, el maduramiento acelerado de cada una de las emulsiones frescas por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC), así como la distribución y tamaño de partícula. Finalmente se midió la viscosidad dinámica de cada una de ellas. Se demostró que los biotensoactivos alquil poliglucósidos por sí solos no son capaces de formar

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

emulsiones estables y que sólo la mezcla sinérgica entre estos y el tensoactivo de referencia (nonil fenol etoxilado EO 15) puede lograr las emulsiones requeridas.

En un futuro no muy lejano, los avances tecnológicos estarán en función a los requerimientos para incrementar la producción de crudo pesado y extra pesado, donde las emulsiones O/W formarán parte de una de las opciones tecnológicas para su transporte.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Ante la disminución del crudo ligero el aprovechamiento de crudos pesados y extrapesados ha ocasionado una serie de retos tecnológicos para su producción, transporte y refinación. A lo largo de este capítulo se reúnen las características esenciales que hacen de un crudo, un crudo pesado; así como, cada una de las opciones tecnológicas para poder transportarlo.

1.1 EL PETRÓLEO Y CLASIFICACIÓN DE CRUDOS

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos hidrocarbonados y de heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno y azufre. La mayoría de los petróleos contienen compuestos organometálicos de níquel y vanadio, estos se encuentran en cantidades variables de hasta varios cientos de partes por millón. En general, el contenido de carbono es del 83-87%, y el contenido de hidrógeno varía del 10 al 14%, el resto lo conforman el azufre, oxígeno y nitrógeno [1].

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes [2].

Debido a la compleja composición de los crudos, no es posible caracterizarlos por tipos de moléculas individuales, y los análisis elementales no son los mejores porque proporcionan información limitada de la composición del petróleo. En vez de ello, es común emplear un análisis por tipo de grupo de hidrocarburos, ya que son necesarios y de mayor importancia para la industria. El análisis SARA separa al crudo en cuatro clases químicas principales basándose en diferencias de solubilidad y polaridad. Las cuatro fracciones SARA son: hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [1].

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), que diferencia las calidades del crudo. Está relacionada con la gravedad específica, mientras más denso es el petróleo, más baja es la densidad API y mayor su viscosidad [2].

Tabla 1. Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad API.

Aceite crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso [2].

1.1.1 El crudo pesado y sus propiedades.

El crudo pesado es un sistema coloidal compuesto en gran parte por partículas de asfaltenos, disueltas en un disolvente constituido por maltenos[1]. Los crudos pesados son el resultado del proceso químico de oxidación de los crudos convencionales que llevan a cabo bacterias dentro del yacimiento [3]. Generalmente estos crudos presentan:

- Alta viscosidad.

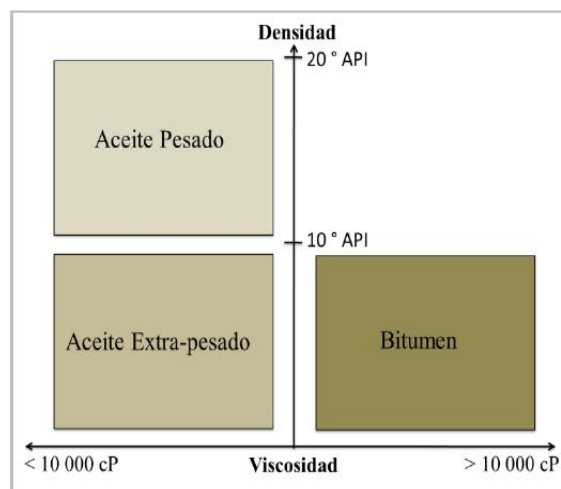
La viscosidad tan alta de los crudos pesados se ha asociado a la presencia de asfaltenos. Estas moléculas son polares y con un alto peso molecular, generalmente de 500-1500 g/mol, cuya estructura consiste en grupos aromáticos policíclicos substituidos con diversas cadenas alquílicas laterales. A medida que las moléculas que forman el crudo son más complejas y grandes, más pesado es el crudo y viceversa [4].

- Alto punto de fluidez (Pourpoint): 27 °C – 38 °C
- Alto contenido de metales pesados como Níquel y Vanadio
- Alto contenido de azufre y nitrógeno
- Alta relación gas aceite (GOR)
- Salinidad del crudo alta

Se han definido diferentes categorías de crudo pesado de acuerdo a su densidad y viscosidad (Fig. 1 y Tabla 1)

- Crudo pesado: $10^{\circ} < \text{API} < 20^{\circ}$
- Crudo extrapesado y bitumen: $\text{API} < 10^{\circ}$. La viscosidad en el yacimiento hace la diferencia entre estos.

Fig. 1 Categorías de los crudos pesados de acuerdo a su densidad y viscosidad.



Si bien factores tales como porosidad, permeabilidad y la presión determinan cómo se comportará un yacimiento, la densidad y la viscosidad del petróleo son las propiedades que dicta el enfoque de producción que tomará una compañía petrolera. Por lo tanto, México posee pesados y extrapesados difíciles de producir, transportar y manejar; por lo que requiere procesos y tratamientos adicionales en superficie para su aprovechamiento y comercialización.

1.2 EL PETRÓLEO EN MÉXICO

En la actualidad, el mundo consume alrededor de 83,575.7 miles de barriles diarios (Mbd) de petróleo en sus diferentes modalidades, fundamentalmente gasolinas. México es uno de los principales productores, produciendo poco más de 4% del total mundial de este hidrocarburo [5].

El petróleo es un producto estratégico para México. Es base fundamental de nuestra economía, factor importante de nuestras relaciones con el mundo globalizado. Requerimos energía para crecer y para aumentar nuestra calidad de vida. El 90% de la energía primaria que consumimos en México proviene de los hidrocarburos [6].

Resulta tan significativo para nuestro país, que el sector de la energía no puede tratarse de manera aislada del resto de la economía. De hecho, el desarrollo del sector explica en buena medida el comportamiento de nuestras variables económicas fundamentales.

De acuerdo con datos de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP), de enero de 2010 a enero de 2011 la producción petrolera cayó 4.2%. Esta caída evidentemente afecta a nuestros mercados de exportación. Cada barril de petróleo que los clientes de PEMEX en el extranjero dejan de recibir es sustituido inmediatamente por petróleo de otro proveedor internacional, como Venezuela y los países de Medio Oriente. Recuperar ese espacio se vuelve prácticamente imposible [6].

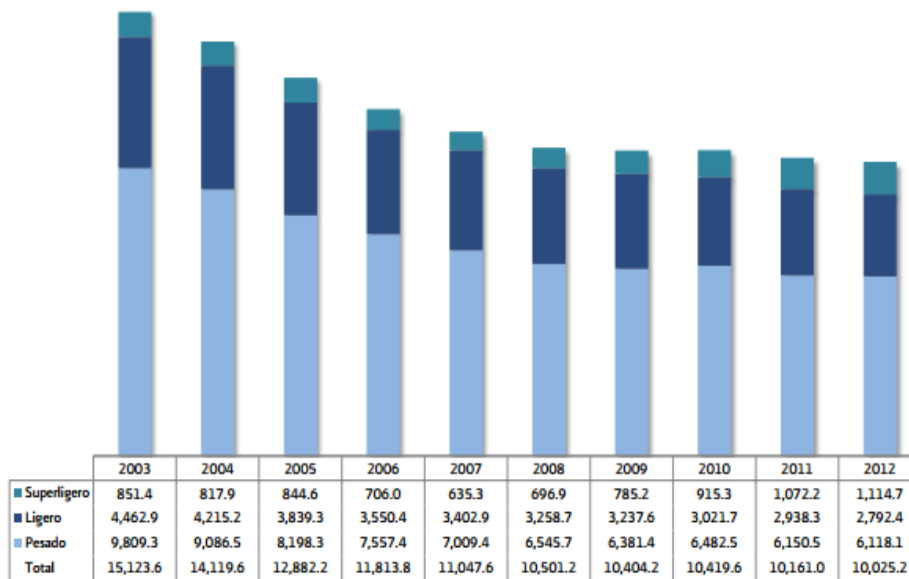
El tema más preocupante no es que la producción disminuya, ya que eso estaba considerado en los escenarios del mercado de hidrocarburos. El problema fundamental es que la producción está cayendo más rápido de lo esperado y no hay indicios de que esta tendencia se revierta.

Esta disminución se explica en buena medida por el agotamiento del mayor yacimiento con que se cuenta actualmente: Cantarell. En marzo de 2007, Cantarell contribuyó con 50% de la producción total del crudo en México. Y aunque sigue siendo la fuente más importante, su rendimiento ha caído en más de 30% [5].

Los yacimientos de petróleo ligero disminuyen su participación en la plataforma total, mientras que prácticamente hemos agotado las fuentes de crudo superligero.

La importancia creciente del crudo pesado para nuestro futuro energético ha dado lugar a que las organizaciones comerciales a lo largo de su cadena de suministro, así como los gobiernos de la región, se vean obligados a repensar sus estrategias de petróleo y actividades de exploración y producción fuera de costa y en tierra firme.

Gráfica 1. Composición de las reservas probadas de aceite crudo por tipo, 2003-2012¹
(Millones de barriles).



¹ Cifras al primero de enero de cada año.

Fuente: PEP y *Las reservas de hidrocarburos de México*, varios años.

En el mundo existen muchos más depósitos de crudos no convencionales que convencionales, solamente entre Canadá y Venezuela tienen depósitos de 3.6 billones de barriles, dos veces más que los depósitos convencionales en todo el mundo. Debido a esto desde finales del siglo pasado ha aumentado el desarrollo de los crudos pesados y extrapesados [6].

Entre los retos tecnológicos con los que se enfrenta México tienen que ver con la recuperación secundaria y mejorada, crudos pesados y arenas bituminosas, exploración y explotación en aguas profundas y tecnologías mejoradas para exploración. Este proyecto se centra en el aprovechamiento de los crudos pesados, dando una alternativa para su transporte por ductos, una problemática que requiere de nuestra atención si se desea enfrentar este reto tecnológico.

1.3 EL CRUDO PESADO Y LAS OPCIONES TECNOLÓGICAS PARA SU TRANSPORTE

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

Existen diferentes métodos para solucionar los problemas de transporte, por un lado reducir la viscosidad o por el otro disminuir la fricción en el ducto. Así se tienen seis diferentes métodos de transporte [7]:

- Dilución con crudos ligeros
- Calentamiento y aislamiento de tubería
- Flujo anular
- Upgrading o mejoramiento parcial
- Reductores de Fricción o mejoradores de flujo
- Emulsión O/W

1.3.1 Dilución

Esta tecnología consiste en mezclar crudo pesado con hidrocarburos medianos, livianos o cortes de petróleo como querosén o nafta, en una proporción tal que permita su movimiento a través de tuberías en condiciones económicamente aceptables, esto es: diluirlo hasta conseguir una mezcla operacionalmente manejable desde el punto de vista de su fluidez. Para que esto suceda habrá que determinar la calidad y cantidad de diluyente necesario para conseguir la mezcla buscada. La dilución es una opción que facilita el transporte de crudo pesado a temperatura ambiente; esencialmente la mezcla presenta un comportamiento de fluido newtoniano [3].

Las desventajas de la dilución con crudos livianos son: compatibilidad con los asfaltenos, disponibilidad del crudo liviano, disminución en la capacidad de flujo de crudo a través del oleoducto, altos costos, algunas veces la fracción de volumen del diluyente requerido para alcanzar la viscosidad aceptable es mayor a 30% [7].

1.3.2 Calentamiento de crudo y tuberías.

Este es el segundo método más utilizado para el transporte de crudo pesado, el principio es el de conservar la temperatura elevada (mayor a 333.5 K pero menor a 373.15 K). No obstante, el calentamiento externo es necesario debido a las pérdidas de calor que se producen por el bajo flujo. El método solo funciona cuando el petróleo se vuelve a calentar en las estaciones de bombeo a través de calentadores de fuego directo [8].

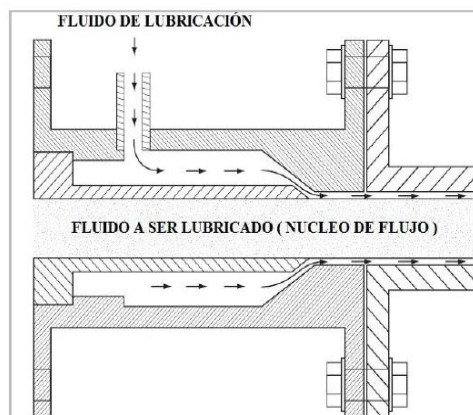
Algunas opciones de aislamiento incluyen enterrar la tubería para conservar el calor. Sin embargo, las tuberías tradicionales operan con una restricción baja de presión de vapor y cerca de la presión atmosférica a fin de maximizar su capacidad [8].

El diseño de un calentamiento de tubería no es fácil, ya que implica muchas consideraciones: la expansión de la tubería, número de estaciones de bombeo, calentamiento y pérdidas de calor, entre otras, además del coste económico.

1.3.4 Flujo anular

Esta metodología está basada en una película delgada de agua o disolución acuosa que está situada adyacente a la pared interior de la tubería, el fluido localizado en el núcleo interno es el crudo pesado, lo que conlleva a un gradiente de presión longitudinal reducido y una caída de presión total similar al del agua en movimiento [9].

Fig.2 Esquema de Diseño de un flujo anular-corazón.



El establecimiento de flujo anular para el transporte de crudo pesado implica importantes problemas para su aplicación comercial, como la dedicación exclusiva del ducto con régimen de flujo anular, el mantenimiento de la estabilidad a grandes distancias, las incrustaciones, corrosión de las paredes de la tubería, y en particular, las dificultades de reiniciar el flujo en caso de presentarse un tiempo de inactividad no programado. El intento de restablecer el flujo anular mediante el bombeo simultáneo de un sistema multifásico con diferentes viscosidades crea picos en la presión de descarga de las bombas y a lo largo de la tubería. Estos pueden causar fallas importantes en la tubería ya que pueden sobrepasar la presión máxima permitida [5].

1.3.5 Upgrading o mejoramiento parcial

El upgrading o mejoramiento *in situ* se define como el proceso que incrementa la calidad de los crudos producidos aumentando la gravedad API, reduciendo la viscosidad, el contenido de azufre, metales (hierro, níquel y vanadio) y asfaltenos [7].

Para este método se deben caracterizar los rendimientos y contaminantes de un módulo de mejoramiento. La ruta de mejoramiento de crudos pesados y residuos se realiza por dos vías: una es a través de procesos de conversión mediante reacciones catalíticas y la otra es por conversiones mediante craqueo térmico [5].

1.3.6 Aditivos reductores de fricción o mejoradores de flujo

La función de los aditivos es suprimir el crecimiento de los remolinos turbulentos, generados por la absorción de la energía liberada en la descomposición de las capas laminares. Por lo cual, resulta un mayor caudal a una presión constante de bombeo. El crudo se puede diluir o calentar para asegurar, al menos, el flujo de transición, donde el uso de reductores de fricción o arrastre puede ser importante para retrasar la aparición de remolinos turbulentos [10].

Los agentes reductores de arrastre se dividen en tres grupos principales: tensoactivos, fibras y polímeros. Los tensoactivos pueden reducir la tensión superficial de un líquido, mientras que las fibras y polímeros se orientan en la dirección principal del flujo, lo que

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

limita la aparición de remolinos, que se traduce en reducción de fricción, mejorando el flujo del crudo [8].

Una consideración importante en la utilización de aditivos, es que son susceptibles a la degradación por la velocidad de corte cuando se disuelven en el hidrocarburo. Así, al paso a través de una bomba o restricciones de línea, el polímero se desgasta reduciendo su eficacia y en algunos casos de manera dramática [5].

1.3.7 Formación de emulsiones O/W

Una emulsión es un sistema heterogéneo formado por un líquido disperso en forma de gotas con diámetro mayor a $0.1 \mu m$ en otro líquido en el cual es inmiscible. Esta tecnología de transporte resulta ser una forma efectiva de reducir la viscosidad de crudos pesados y extrapesados, con la ayuda de agentes emulsificantes [11]. Para poder lograr la estabilidad de la emulsión durante el transporte, es necesario agregar tensoactivos (bajo peso molecular) para reducir la tensión superficial del crudo y en algunos casos adicionar sustancias como agentes estabilizantes (alto peso molecular) para evitar la separación de fase.

De esta forma el crudo es transportado en forma de pequeñas gotas en una fase continua principalmente de agua u otros tipos de disoluciones acuosas.

Se han realizado varias aplicaciones de emulsiones para transportar el crudo pesado. Como muestra está la Orimulsión® desarrollada por la estatal petrolera de Venezuela PDVSA en los años ochenta y comercializada por la filial Bitúmenes del Orinoco SA (Bitor). Esta consiste en una emulsión de bitumen en agua, la tecnología se desarrolló con el objeto de facilitar el transporte de este, debido a que la dilución con gasoil convencional estaba dejando de ser atractivo económicamente. La Orimulsión era más fácil de transportar al tiempo que podía ser utilizada directamente como materia prima para la generación de calor en centrales termoeléctricas [8].

Para la formación de las emulsiones crudo en agua (O/W), se debe de buscar que la cantidad de agua sea la menor posible. Se ha observado que si una emulsión contiene más del 70% de crudo es más viscosa y tiene más probabilidades de invertirse (emulsión W/O) [11].

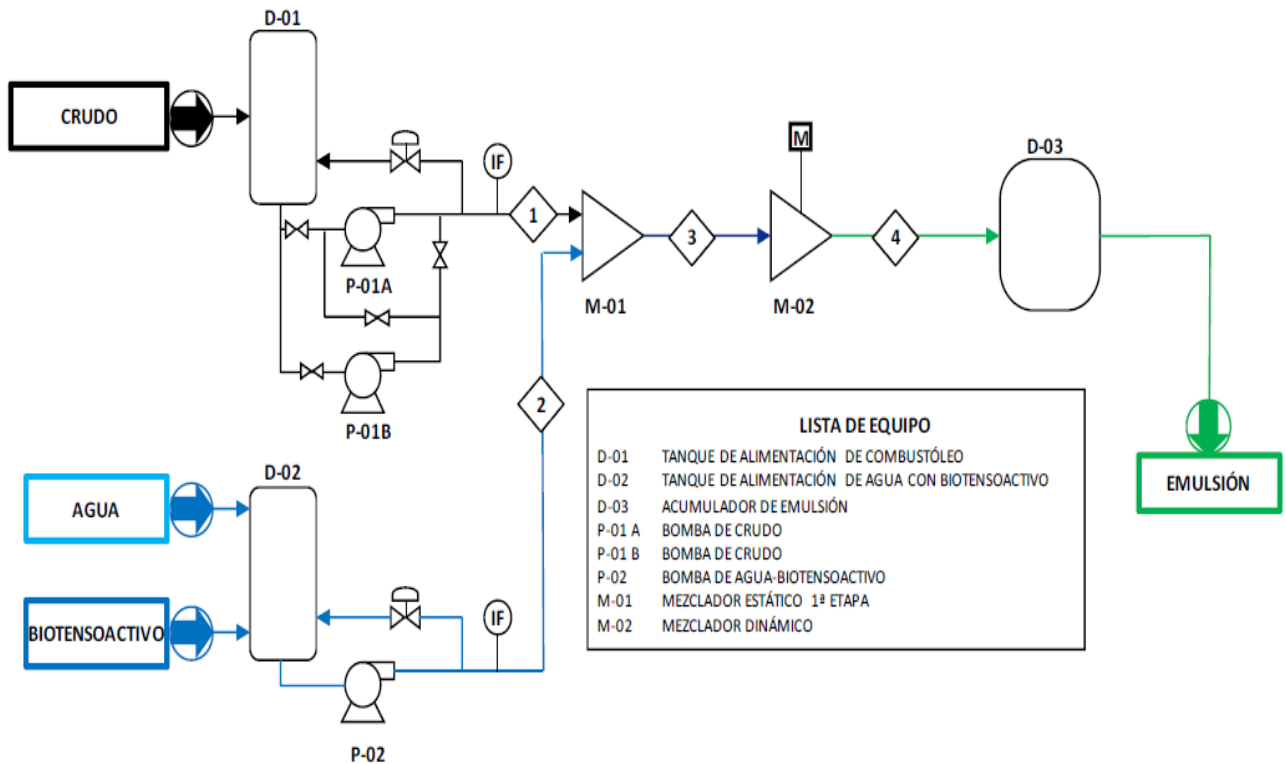
La estabilidad de las emulsiones depende de varios factores. Uno de ellos es la presencia de compuestos con actividad de superficie en el petróleo, como son los agregados formados por asfaltenos y ácidos nafténicos [4]. Otro es la salinidad y pH del agua; así como el tipo de tensoactivo, su concentración y la presencia de anómeros [12]. Estos tensoactivos deben permitir al mismo tiempo, de una manera sencilla el rompimiento de la emulsión al llegar a la refinería y la recuperación del crudo anhidro, además del tratamiento del agua. En general los tensoactivos no iónicos representan una buena opción porque no se ven afectados por la salinidad del agua, son relativamente baratos y no producen residuos orgánicos indeseables que afecten las propiedades del crudo [13].

Con respecto a las condiciones de formación de la emulsión que afectan la estabilidad se distinguen la energía aplicada, el tiempo de mezclado y la temperatura de formación de la emulsión. Las emulsiones O/W no se forman espontáneamente, necesitan de energía para poder ser formadas, actualmente existen varios tipos de equipos que proporcionan la energía, como los mezcladores estáticos, molinos coloidales, equipos de ultrasonido, homogeneizadores de alta presión, etc [8].

El acondicionamiento de un oleoducto para el transporte por emulsificación se compondría de las siguientes etapas 1) Planta de tratamiento: Acondiciona el crudo y el agua de forma que se encuentren en el estado más favorable para formar la emulsión, 2) Planta de bombeo, 3) Planta de mezcla en la cual se prepara la emulsión, 4) Planta de reacondicionamiento, la cual asegura que la emulsión llegue al oleoducto en las condiciones más favorables, 5) Planta de rompimiento de la emulsión, encargada de separar el crudo del agua [5].

Con el fin de seleccionar los métodos de transporte más efectivos, es importante tener en consideración: instalaciones del campo de producción, la distancia, tasa producción, propiedades del fluido, simulación hidráulica, proceso de integración, cuestiones ambientales y costos. Así, la selección del método depende de un árbol de decisiones donde la variable de innovación será básica para obtener un equilibrio entre modelos de operación y fiabilidad operativa [7].

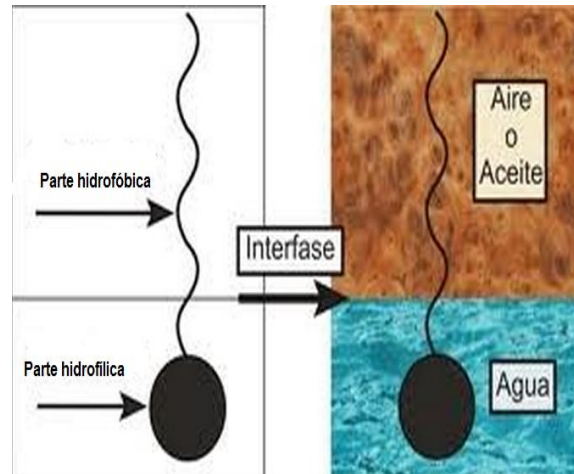
Fig. 3 Diagrama de flujo de proceso para el acondicionamiento de crudo pesado a través de Emulsiones O/W.



1.4 TENSOACTIVOS

Los tensoactivos son sustancias compuestas por moléculas anfifílicas, es decir, que poseen un grupo hidrofílico (atracción al agua), enlazado a un grupo hidrofóbico (repulsión al agua), tal como se observa en la fig. 4. La doble afinidad de la molécula le obliga a migrar a la superficie del líquido dejando sumergido el grupo hidrófilo o el hidrófobo, en función de la polaridad del disolvente [14]. La característica básica de los tensoactivos es su capacidad para modificar la tensión superficial de los líquidos a los que se añaden. Su función es concentrarse en la interfase del sistema disminuyendo la energía libre interfacial o superficial [15]. La interfase es el límite entre dos fases inmiscibles y se le llama superficie cuando una de las fases es gaseosa, comúnmente es el aire. Los tensoactivos facilitan la formación de la interfase para formar emulsiones [15].

Fig. 4 Estructura básica de los tensoactivos.



El trabajo positivo requerido para formar una unidad de área en la interfase se define como energía de superficie, y la fuerza aplicada por unidad de longitud a la interfase es por definición la tensión superficial, [16]

$$\gamma = \left(\frac{\Delta G_{sup}}{\Delta A_{sup}} \right)_{P,T}$$

Donde G representa a la energía libre de Gibbs y A el área de superficie a presión y temperatura constante.

Una de las propiedades de un tensoactivo es que puede encontrarse a mayor concentración en la interfase que en el seno de la disolución, este fenómeno es conocido como adsorción [12]. Las propiedades interfaciales intrínsecas de un tensoactivo están determinadas por su estructura, el tamaño de cada uno de sus grupos, y su balance hidrófilo/hidrófobo (**HLB**). Las moléculas de tensoactivo poseen una longitud de cadena hidrófoba, normalmente superior a ocho átomos de carbono enlazados, y su carácter hidrófilo no debe ser excesivo, lo que les permite formar agregados con moléculas de su misma especie. Sin embargo, para que una molécula tenga buenas propiedades de superficie no basta con estar formada por una parte liofóbica y otra liofílica. Es importante que la sección hidrofílica contenga una gran cantidad de átomos electronegativos, como lo es el oxígeno de los residuos de azúcares, los cuales son capaces de formar puentes de hidrógeno e interacciones dipolares con el agua. Si el efecto liofílico es suficiente la molécula se solubiliza en el disolvente, si es débil la molécula es insoluble [17].

Una característica importante de estos compuestos es que tienen la capacidad de modificar el modo de fluencia de las disoluciones y mezclas en las que participan, confiriéndoles diferentes tipos de comportamiento viscoso. Por ello, las industrias de los productos de limpieza y detergencia, cosmética, farmacéutica, fabricación de productos textiles, lubricantes, recubrimientos de superficie, tales como pinturas y barnices y la industria alimentaria han utilizado y mostrado tradicionalmente un fuerte interés tecnológico por las propiedades y aplicaciones de los tensoactivos [18]. De manera más reciente los tensoactivos se han contemplado como una opción tecnológica para el transporte de crudos pesados [7]. Las aplicaciones más novedosas se encuentran en los campos de catálisis, los superconductores, plásticos, la bioquímica de las membranas celulares y otras estructuras orgánicas [19].

Desde el punto de vista de la carga eléctrica que pueda presentar el grupo hidrofílico en disolución acuosa, los agentes tensoactivos se clasifican en:

- *Tensoactivos aniónicos*: compuestos que poseen uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa, generando iones orgánicos con carga negativa que son los responsables de su actividad superficial.
- *Tensoactivos catiónicos*: compuestos que poseen uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa, generando iones orgánicos con carga positiva responsables de su actividad superficial. Suelen ser compuestos orgánicos con amonio cuaternario.
- *Tensoactivos no iónicos*: compuestos que no se disocian en disolución acuosa. Su solubilidad en medio acuoso se debe a la presencia de grupos funcionales, como el grupo hidroxilo, -OH, capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. En esta familia se agrupan los alcoholes grasos etoxilados y los alquil poliglucósidos objeto de esta tesis.
- *Tensoactivos anfotéricos o zwitteriónicos*: poseen una estructura molecular con uno o más grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa confiriendo al compuesto el carácter de tensoactivo aniónico o catiónico, según las condiciones del medio.

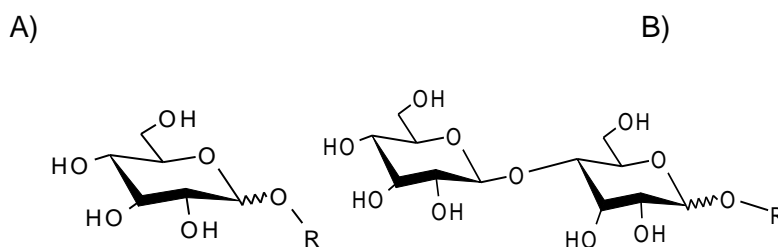
Los tensoactivos proceden en su mayoría de fuentes petroquímicas, sin embargo, razones de carácter biotecnológico y medioambiental han aumentado recientemente el interés por los tensoactivos de origen natural (biotensoactivos) procedentes de fuentes

renovables como aceites de origen animal o vegetal [14]. Esto puede implicar a las dos partes de la molécula, tanto la hidrofílica como la hidrofóbica, o bien sólo una de ellas [20].

Las investigaciones se centran principalmente en los azúcares tensoactivos de tres tipos: los alquilglucósidos, las alquilglucamidas y los ésteres de azúcares. El interés por estos es debido a que sus aplicaciones están dentro de una multitud de campos, adicionalmente resisten los cambios de temperatura porque los puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilo del azúcar y del agua son tan fuertes que impiden la deshidratación de la parte polar [21].

En los últimos años se ha avanzado significativamente en la comprensión de las propiedades químicas de los alquilglucósidos, particularmente sobre su comportamiento de fase, la interfase O/W y las microemulsiones. Se han mostrado interesantes diferencias entre los alquilglucósidos y otros tensoactivos no iónicos. La creciente importancia de las mezclas de los alquilglucósidos con otros tensoactivos permite observar la influencia de electrolitos y tensoactivos en las propiedades de los mismos. [11].

Fig. 5 Estructuras químicas de los biotensoactivos derivados de los alquilglucósidos.



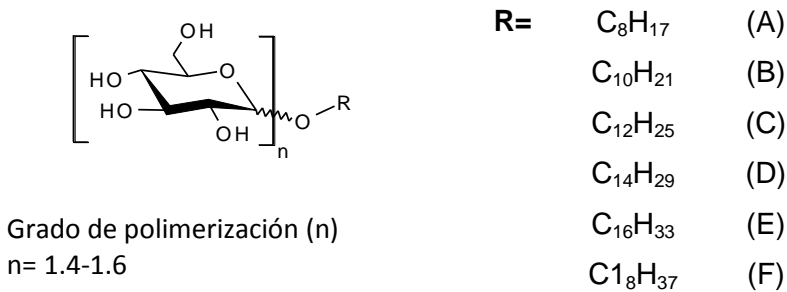
A) Derivados de la alquil-O-glucosa, B) Derivados de la alquil-O-celobiosa donde R= C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ y C₁₈.

1.4.1 Alquil poliglucósidos

Los alquil poliglucósidos (APG), son tensoactivos no iónicos derivados de carbohidratos y de aceites vegetales, es decir productos de origen natural renovable. Poseen propiedades interfaciales interesantes [20], adicionalmente son amigables con el ambiente por su biodegradabilidad y baja toxicidad [22]. Estos tensoactivos se caracterizan por el tamaño de su cadena alquílica y el número promedio de las unidades de glucosa unidas a este, es decir, el grado de polimerización.

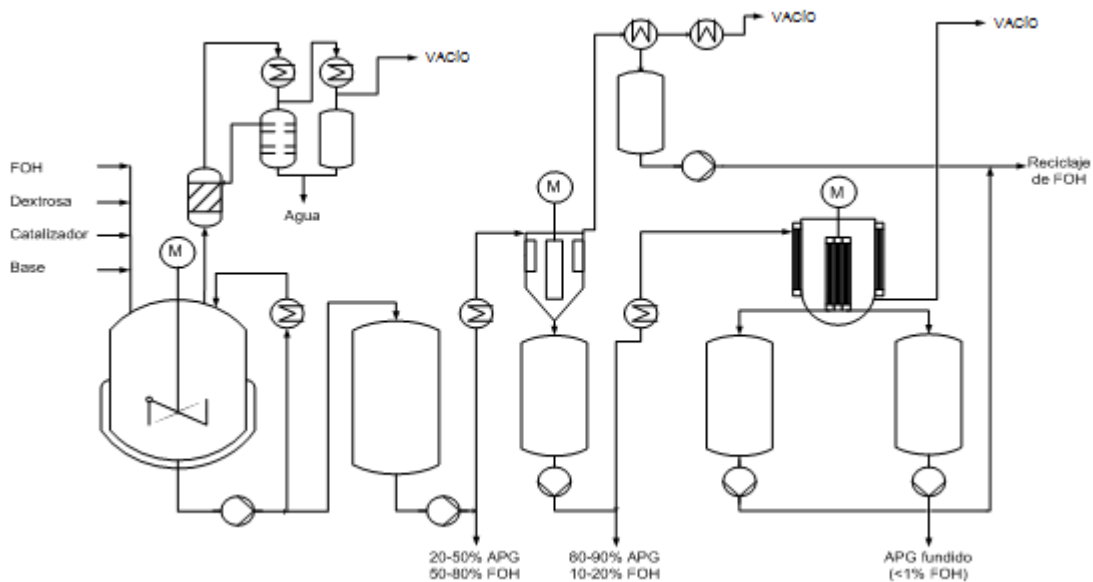
Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Fig. 6 Fórmula general de los alquil poliglucósidos (APG). Donde n es el grado de polimerización que puede ser entre 1-2.



Las materias primas para la fabricación de los APG son los alcoholes grasos y distintas fuentes de carbohidratos. Los alcoholes grasos se pueden obtener a partir de fuentes petroquímicas o fuentes naturales renovables, tales como grasas y aceites; estos alcoholes grasos proporcionan al APG la parte hidrofóbica de la molécula. La parte hidrofílica la proporciona el correspondiente carbohidrato. En el proceso de producción se pueden utilizar como materias primas carbohidratos poliméricos o monoméricos, tales como glucosa, almidón, jarabes de glucosa, entre otras.

Fig. 7 Síntesis industrial típica del proceso de glicosilación para $C_{12/14}$ APG [20]



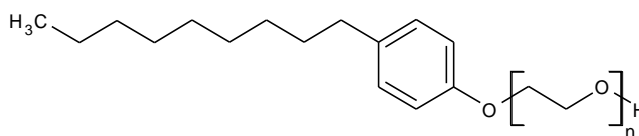
Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Las ventajas de los APG desde el punto de vista industrial, comercial, para la salud y el medio ambiente se enlistan a continuación:

- Pueden obtenerse a partir de materias primas renovables.
- Son los tensoactivos con mayor biodegradabilidad de todos los conocidos. Los APG presentan un 100% de biodegradación en los sistemas tradicionales, sin embargo en condiciones de degradación metanogénica (anaerobia o anóxica) los APG lineales se degradan en un 70% y los ramificados presentan mayor resistencia a la biodegradación [14].
- Presentan excelentes propiedades interfaciales y de comportamiento de fase [20], tienen una concentración micelar crítica muy baja y genera sinergismos con algunos tensoactivos aniónicos.
- Su poder espumante es mejor que el de otros tensoactivos no iónicos, son químicamente compatibles con todo tipo de sustancias y para todo el rango de pH.
- Poseen una excelente compatibilidad con la piel y las mucosas.
- Son aplicables en detergencia textil, de superficies y cosmética.

Uno de los enfoques de este proyecto fue la evaluación de las propiedades de superficie de una serie de biotensoactivos alquil poliglucósidos, comparándose con un tensoactivo comercial de referencia, el nonil fenol etoxilado al 15% o TQA (fig.8) el cual es un tensoactivo no iónico utilizado principalmente para la formación de emulsiones [23]. Investigaciones previas han demostrado que se obtienen emulsiones muy estables bajo ciertas condiciones utilizando este tensoactivo, sin embargo son extremadamente tóxicos [11], y actualmente se han estado sustituyendo por biotensoactivos.

Fig. 8 Estructura del nonil fenol etoxilado (TQA), n=15.



Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Cada una de las propiedades enlistadas hace que la utilización de los APG como agentes emulsificantes sea una buena opción para el transporte de crudo pesado. Si sus propiedades de superficie ocasionan una buena estabilidad de las emulsiones, esta opción tecnológica tendrá una mejor aceptación, debido a la biodegradabilidad y baja toxicidad del tensoactivo, lo cual hará que el tratamiento del agua sea mucho más sencillo cuando la emulsión tenga que romperse para la refinación del crudo.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Formular y caracterizar emulsiones del tipo O/W, preparadas con crudo pesado y biotensoactivos alquil poliglucósidos en agua destilada y agua de mar sintética, con el fin de obtener un producto estable y de menor viscosidad.

2.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS

Determinar las propiedades de superficie de biotensoactivos a base de alquil poliglucósidos (APGs) con cadena alquílica de 8 a 18 átomos de carbono a partir de su concentración micelar crítica (CMC), el balance hidrofílico lipofílico (HLB), la eficiencia de adsorción(pC_{20}), y la relación CMC/C_{20} .

Encontrar las condiciones de formación de emulsiones O/W con un crudo pesado de 16° API, empleando los biotensoactivos a base de alquil poliglucósidos disueltos en agua destilada y agua de mar sintética.

Caracterizar las emulsiones O/W, por medio del porcentaje del volumen de agua segregada, calorimetría de barrido diferencial (DSC), estudio de viscosidad dinámica y la distribución y tamaño de partícula de la fase dispersa.

Generar una serie de patrones que otorguen la información suficiente para establecer las mejores condiciones a las cuales se debe de llevar a cabo la formulación de las emulsiones.

Determinar si el uso de biotensoactivos en emulsiones O/W cumple con la estabilidad y viscosidad requerida para el transporte de crudo pesado por ducto.

2.3 HIPÓTESIS

Una alternativa para el transporte de crudo pesado y extra-pesado es el desarrollo de emulsiones (O/W). A partir de la evaluación de las propiedades de superficie de cada uno de los biotensoactivos se podrá pronosticar la formación de este tipo de emulsiones,

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

aquellos que cumplan con el equilibrio entre la adsorción y la agregación serán los que muestren una mayor efectividad para su formación.

Se espera que el uso de biotensoactivos puros o en mezclas derivados de alquil poliglucósidos sintetizados en el laboratorio, empleados en la dosificación adecuada y seleccionando los parámetros de proceso favorecerán la formación y estabilidad de emulsiones del tipo aceite en agua, ocasionando la reducción de la viscosidad de crudos pesados permitiendo su transporte por ducto.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La experimentación realizada durante este proyecto se dividió en tres partes; la caracterización de los biotensoactivos APG por medio de pruebas de solubilidad y determinación de propiedades de superficie, la formulación de las emulsiones O/W con agua destilada y agua de mar, y por último la caracterización de las emulsiones por medio de la prueba de la botella modificada, un análisis térmico por calorimetría de barrido diferencial, valoración del contenido de agua en la emulsión, viscosidad dinámica y tamaño de partícula. A continuación se describe a detalle cada una de los métodos, materiales y reactivos utilizados durante la experimentación.

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Para la realización de las pruebas de solubilidad se utilizaron etanol, metanol, acetato de etilo, acetona, hexano y tolueno; todos ellos de grado reactivo.

Los biotensoactivos utilizados fueron los alquil poliglucósidos (APG) con cadena alquílica de 8-18 átomos de carbono; preparados de acuerdo al método desarrollado en el IMP (Instituto Mexicano del Petróleo), su fórmula general se puede observar en la fig 6. El tensoactivo comercial de referencia (fig. 8) fue el nonil fenol etoxilado EO 15 (TQA).

Tabla 2. Identificación de los biotensoactivos alquil poliglucósidos (APG)

<i>Compuesto</i>	<i>Nombre</i>
<i>A</i>	octil-APG
<i>B</i>	decil-APG
<i>C</i>	dodecil-APG
<i>D</i>	tetradecil-APG
<i>E</i>	hexadecil-APG
<i>F</i>	octadecil-APG

El agua de mar sintética fue preparada con reactivos grado analítico adquiridos de Aldrich Chemical Co. Reconstituida de acuerdo a lo reportado en la literatura [24]. Se utilizó agua destilada del sistema de purificación Ellix-10.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

El crudo pesado empleado para este estudio fue proporcionado por Petróleos Mexicanos (PEMEX) perteneciente al activo de explotación Bacab-Ek Balam, localizado en la región suroeste de la sonda de Campeche.

Tabla 3. Caracterización del crudo pesado

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
<i>Gravedad API a 25°C</i>	16.51
<i>Temperatura de escurrimiento</i>	-15 °C
<i>Viscosidad Cinemática (50°C)</i>	336.6 Cp
<i>Contenido de sal</i>	48.25 lb/1000 bbl
<i>Contenido de agua</i>	0.14 % Vol ^(b)
<i>Azufre total</i>	4.17 %
<i>Nitrógeno total</i>	0.33 %
<i>Saturados</i>	21.01 %
<i>Aromáticos</i>	33.81 %
<i>Resinas</i>	21.45 %
<i>Asfaltenos</i>	23.6 %

^(b) Determinado como agua y sedimentos ASTM D4007.

Las micrografías fueron tomadas de un microscopio óptico Nikon Eclipse E800. Para la determinación del tamaño de partícula se utilizó un contador y analizador de tamaño de partícula PPS-Accusizer 780. La caracterización reológica se llevó a cabo en un reómetro de marca Reolag y el software StartRheoplus.

3.2 PROPIEDADES DE LOS BIOTENSOACTIVOS

3.2.1 Pruebas de solubilidad

La solubilidad de los biotensoactivos fue evaluada de forma cualitativa en diferentes disolventes de uso común a nivel laboratorio e industrial. Se pesaron 50 mg del biotensoactivo y se colocaron en un tubo de ensayo, posteriormente se le adicionaron 0.5 mL del disolvente a temperatura ambiente, se agitó y se observó. Si el sólido no había sido disuelto se adicionaban 0.5 mL del disolvente, hasta completar un volumen máximo de 1.5 mL.

Los disolventes en los cuales no fueron solubles los biotensoactivos fueron calentados a ebullición y se observaron los cambios. Al alcanzar nuevamente la temperatura ambiente se observó la cristalización o precipitación del biotensoactivo.

Los resultados fueron manejados de acuerdo a las observaciones que se tuvieron como; soluble, insoluble, parcialmente soluble, ligeramente soluble, cristaliza o precipita. Tanto a temperatura ambiente o en ebullición.

3.2.2 Determinación de la concentración micelar crítica

Experimentalmente, el valor de la concentración micelar crítica se calcula por diversos métodos donde se mide el cambio de alguna propiedad como: tensión superficial, conductividad, fuerza electromotriz, dispersión de la luz, presión osmótica, solubilización, estabilidad de la espuma [25] o resonancia magnética nuclear (RMN) [26,27], con respecto a la variación en la concentración del tensoactivo; el valor de CMC lo marca el cambio de régimen en la variable experimental correspondiente [28].

En este proyecto el valor de la concentración micelar crítica fue obtenido a partir del cambio en la tensión superficial con respecto a la variación de la concentración del tensoactivo.

Los análisis de tensión superficial se realizaron mediante el método del anillo en un Tensiómetro DuNoüy modelo 70545 (Fig. 9) a temperatura controlada (25°C). Se utilizó

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

un anillo de platino con una circunferencia media de 5.987 cm. El tensiómetro fue calibrado empleando un material de masa conocida (0.6280 g), este dato junto con las características del anillo fueron suficientes para conocer la tensión superficial aparente del material en $\frac{dinas}{cm}$ y llevar a cabo los ajustes necesarios.

Mediante la siguiente ecuación se determinó la lectura del dial o tensión superficial aparente.

$$P = \frac{Mg}{2L}$$

Donde “P” es la tensión superficial aparente en $\frac{dinas}{cm}$, “M” es la masa del material en gramos, “g” es la gravedad del lugar donde se usó el tensiómetro ($977.91 \frac{cm}{s^2}$) [29], “L” es la circunferencia media (promedio de la circunferencia interna y externa) del anillo en cm.

En este caso $P = 51.2884 \frac{dinas}{cm}$. Durante la calibración las mediciones realizadas no excedieron un error mayor al 1%.

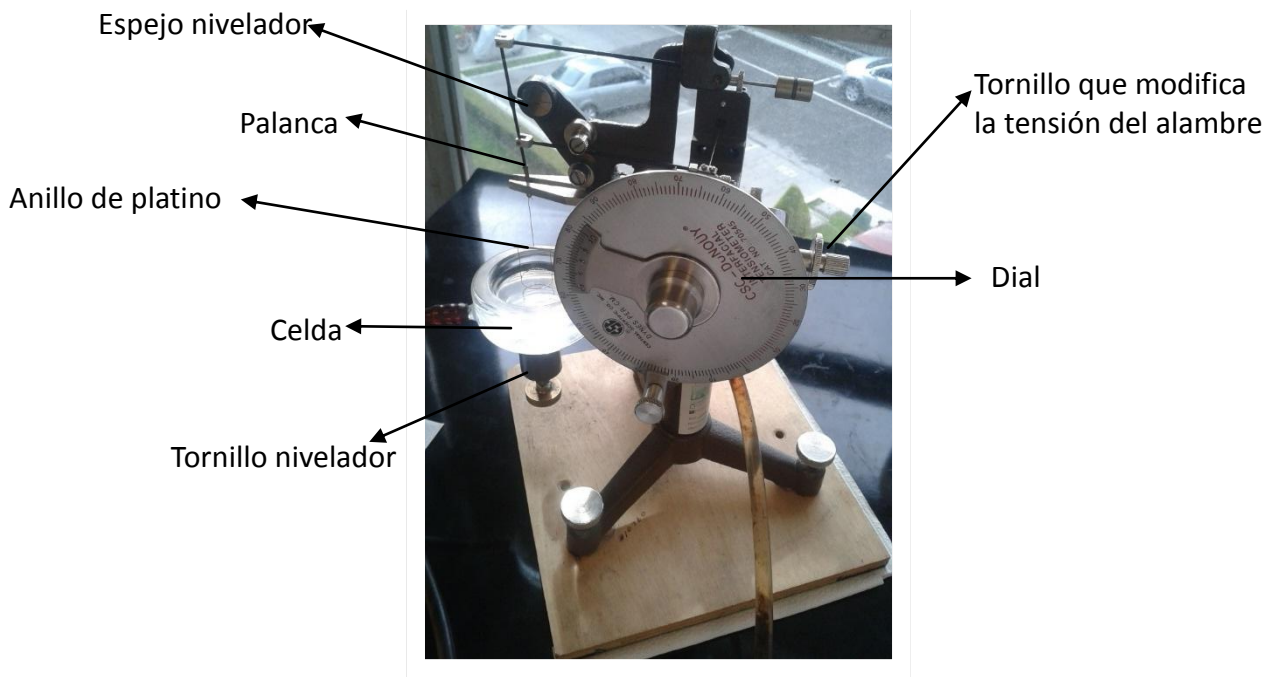
Previo a realizar el perfil tensiométrico de cada uno de los biotensoactivos se midió la tensión superficial del agua para comprobar si el tensiómetro fue ajustado correctamente, la cual debe de ser de $71.99 \frac{dinas}{cm}$ a 25°C [30].

Para la determinación de la tensión superficial del agua destilada y las disoluciones con biotensoactivos, se agregaron 15 ml del líquido en una celda de 5 cm de diámetro, esta celda fue colocada en una plataforma la cual se desplazó verticalmente accionada de manera manual mediante un juego de tornillos que vienen dispuestos en el equipo.

El anillo se enganchó en la palanca del tensiómetro y fue introducido en el líquido a una distancia de 5 mm debajo de la superficie del mismo. Mediante movimientos verticales de la plataforma y modificando simultáneamente la tensión del alambre se buscó desprender el anillo de la superficie del líquido. Cuando el anillo se desprendió se realizó la lectura, la cual corresponde a la fuerza máxima requerida para romper la película formada correspondiente a la tensión en la interfase aire-disolución.

Las determinaciones se realizaron por triplicado con el fin de obtener la media de las lecturas efectuadas.

Fig. 9 Tensiómetro DuNoüy



3.2.3 Tratamiento de datos

El tratamiento para la obtención de la concentración micelar crítica (CMC) radica de su propia definición, por esta razón se han propuesto una serie de definiciones teóricas para la misma. Corrin [31] la define como la concentración total anfifílica a la cual un pequeño y número constante de moléculas están en forma agregada. Para Williams [32] es la concentración anfifílica en la cual el número de micelas llegará a ser cero si la concentración micelar continúa cambiando a la misma velocidad que lo hace a una concentración superior.

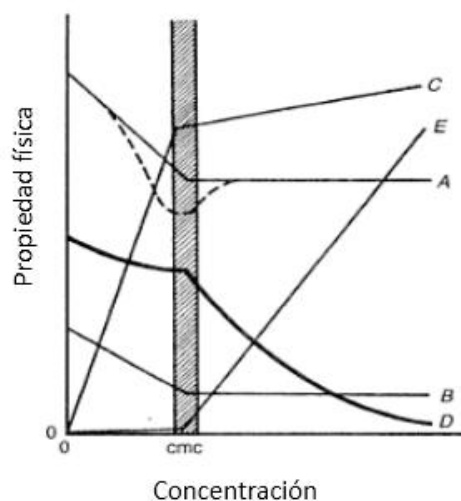
Una definición más general y la cual sustenta el tratamiento de este trabajo es la que realiza Phillips [33]. El define que la concentración micelar crítica corresponde al cambio máximo en el gradiente de la propiedad de la solución con respecto a la concentración del tensoactivo;

$$\left(\frac{d^3\varphi}{dC_T^3}\right)_{C_T=CMC} = 0$$

Donde φ es una de las propiedades físicas, en este caso la tensión superficial y C_T es la concentración total.

El tratamiento consistió en obtener el perfil tensiométrico de cada uno de los biotensoactivos, se realizó un ajuste no lineal para cada uno de ellos y se obtuvo el máximo del valor absoluto de la segunda o tercera derivada de la tensión superficial con respecto a la concentración [34]. Esta metodología resultó una excelente herramienta, debido a que la CMC en realidad no es un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que al encontrarse asociada a varias condiciones de frontera en el proceso de adsorción [35], nos permite realizar este tratamiento matemático.

Fig.10 Intervalo de concentraciones correspondiente a la CMC determinada con diferentes propiedades físicas de la disolución del tensoactivo. Donde A= tensión superficial, B= tensión de interfase, C= presión osmótica; D= conductividad equivalente; E= solubilidad del compuesto.



3.3 PREPARACIÓN DE EMULSIONES

La preparación de la emulsión (O/W) se llevó a cabo en un volumen total de 50 mL, bajo una proporción de crudo y agua de 7:3 (Fig 11).

Las emulsiones realizadas con agua destilada se prepararon a una concentración de 3000 ppm correspondientes a 150 mg del biotensoactivo, los cuales fueron disueltos en 15 mL de agua destilada. Para las emulsiones preparadas con agua de mar se trabajó con mezclas de APG con 25% de TQA, bajo una concentración total de 3000 ppm, se pesaron 37.5 mg de TQA y 112.5 mg del APG. Ambos tipos de emulsión fueron llevadas a cabo a 65°C con una velocidad de agitación de 8000 rpm y un tiempo de agitación de 3 min (método de la norma D-1995).

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

La preparación del agua de mar sintética fue realizada bajo un método estándar [24]. Los compuestos y concentración de cada uno se muestran en la tabla 4, es importante mencionar que el pH fue ajustado a 8.

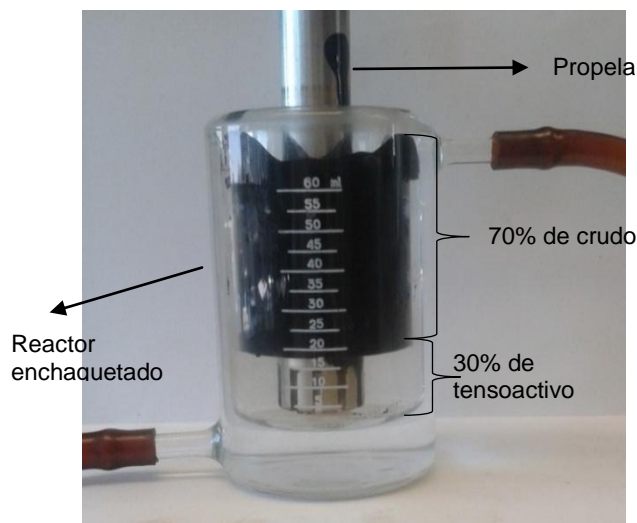
Tabla 4. Compuestos y concentración final para la preparación de agua de mar sintética.

<i>Compuestos en orden de adición</i>	<i>Concentración final (mg/ L)</i>
<i>KBr</i>	100
<i>KCl</i>	700
<i>CaCl₂·2H₂O</i>	1470
<i>Na₂SO₄</i>	4000
<i>MgCl₂· 6H₂O</i>	10780
<i>NaCl</i>	23500
<i>NaHCO₃</i>	200

La disolución se vertió en un reactor de vidrio enchaquetado. Las emulsiones se prepararon usando un homogeneizador IKA Labortechnik; la propela de dispersión de este equipo se sumergió en la disolución para posteriormente agregar los 35 g de crudo (tabla 3), el cual previamente se calentó a 45°C para facilitar su manipulación. El contenido del reactor se incubó a 65°C durante 10 min, esto con el fin de unificar la temperatura en todo el sistema. Transcurrido el tiempo, se aseguró que la propela del mezclador estuviera centrada en la fase acuosa, se mezcló bajo rangos de tiempo y velocidad de agitación de 3 min y 8000 rpm respectivamente. Durante y después del mezclado se observó color, espumación, consistencia. Finalmente la formación de la emulsión O/W se corroboró mediante su dispersión al agregar una gota de la emulsión recién formada en agua, así como mediante microscopía.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Fig. 11 Montaje del equipo para la elaboración de las emulsiones O/W.



3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES

3.4.1 Prueba de la botella modificada

Con el fin de evaluar la estabilidad de la emulsión a partir de la segregación del agua a través del tiempo, se modificó la prueba de la botella utilizando tubos de 1 cm de diámetro interno y 20 cm de longitud en lugar de una botella. La emulsión O/W recién preparada se vertió en el tubo de vidrio, el cual fue sellado con tapones de goma e incubado en una estufa a 45°C. Los tubos fueron monitoreados cada hora durante el primer día de incubación, y posteriormente cada 12 horas. El monitoreo consistió en medir la cantidad de agua segregada y anotar observaciones del aspecto de la misma. A la par se realizaron las pruebas de dispersión para tener de manera cualitativa una idea de la evolución de la emulsión. Cuando la emulsión dejó de dispersar la cinética de segregación se detuvo.

La estabilidad de la emulsión O/W se midió en términos de la segregación de agua en función del tiempo y se define como la cantidad de agua separada con respecto a la cantidad total de la emulsión [36].

3.4.2 Análisis térmico

El método de análisis térmico empleado para la caracterización de las emulsiones fue por calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés). El equipo utilizado fue un calorímetro marca Shimadzu modelo DSC-60A; en donde, la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura.

La finalidad de este estudio es observar el tipo de emulsión y el maduramiento acelerado de la emulsión cuando es sometida a distintas condiciones térmicas.

Todas las emulsiones recién preparadas se caracterizaron por DSC, para este fin se pesó una cantidad aproximada de 10 mg de la emulsión y se colocó en una celda de aluminio con tapa. Las muestras se sometieron a tres ciclos continuos de calentamiento–enfriamiento de 50 °C a -60 °C, a una velocidad de 10 °C/min, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Se proporcionó el gas de purga a una velocidad de flujo de 20 mL/min.

Con los datos obtenidos por medio del software TA60 versión 1.4 de la interfaz conectada al calorímetro, se construyeron los termogramas de flujo de calor con respecto a la temperatura para cada una de las emulsiones.

3.4.3 Valoración del contenido de agua por Karl Fischer

La determinación de contenido de agua de las emulsiones formadas fue llevada a cabo en el titulador Karl Fischer modelo Orion AF-8 equipado con un electrodo de platino con dos terminales. Los reactivos manejados durante la valoración fueron marca Fluka Analytical y cloroformo grado técnico de acuerdo a la norma ASTM E203-08, D4377-00.

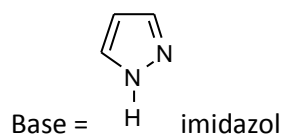
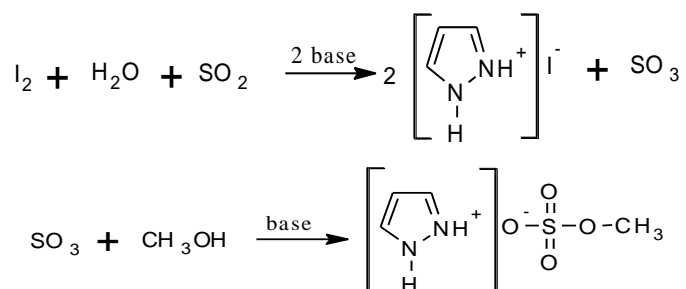
La titulación Karl Fischer es un método analítico ampliamente utilizado para cuantificar el contenido de agua en una extensa variedad de productos [37]. El principio fundamental se basa en la reacción de Bunsen entre el yodo y el dióxido de azufre (SO₂) en un medio acuoso.

Este parámetro es importante para la caracterización de las emulsiones ya que nos ayuda a saber si la emulsión se realizó adecuadamente.

Para la valoración se mezclaron los reactivos HydranalSolvent (solución de dióxido de azufre e imidazol en metanol) y cloroformo en una proporción de 1 a 3, así como el Hydranal-Composite 1 (yodo, dióxido de azufre e imidazol, disueltos en dietilenglicolmonoetil éter) con Hydranal-Xileno en una proporción de 3 a 1.

Todas las valoraciones se realizaron con las emulsiones recién preparadas. El equipo se acondicionó y calibró antes de realizar las determinaciones. Para la valoración se registró el peso de la emulsión en gramos, se adicionó 1 gota de la emulsión al vaso titulador con la disolución, y nuevamente se registró el peso de la emulsión. El equipo realizó la valoración mediante la adición del reactivo por medio de una bomba peristáltica manteniendo una corriente constante entre los electrodos del detector durante la valoración. En el punto de equivalencia, se generó una abrupta caída del potencial debido al exceso de I_2 , de esta forma el equipo marcó el punto final de la valoración. La cantidad de corriente necesaria para consumir el I_2 a fin de alcanzar el punto final es utilizada por el equipo para calcular la cantidad de agua en la muestra original.

Las reacciones generales son las siguientes:



El yodo se reduce a ion yoduro y el dióxido de azufre se oxida al trióxido de azufre que a su vez forma el éster sulfato. Para que tenga lugar la reacción es imprescindible la presencia de agua. El contenido de agua fue cuantificado en % peso/peso.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Fig. 12 Diagrama de dosificación e indicación para la valoración del KF.

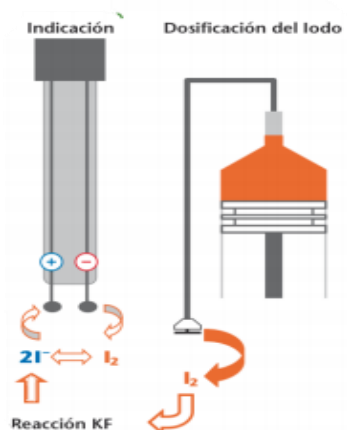


Fig. 13 Unidad de valoración Karl Fischer vista frontal.



3.4.5 Distribución de tamaño de partícula

En un vaso de precipitado se pesó entre 20 y 30 mg de la emulsión, se diluyó agregando 10 mL de una solución de TQA al 1%, se inyectó 1mL de la dispersión al matraz del analizador de tamaño de partícula. Las partículas fueron analizadas por difracción de rayos láser en un flujo a través de la célula conectada al analizador del tamaño de

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

partícula. El sistema está totalmente automatizado a través del software. Se obtuvo el diámetro promedio de las partículas así como su distribución.

3.4.6 Viscosidad dinámica

Las emulsiones recién preparadas fueron evaluadas a 30, 45 y 60°C con ayuda de un baño de agua con control de temperatura. Al cambiar la temperatura de la prueba también se cambió la muestra de la emulsión. Los esfuerzos de corte fueron de 1 a 1000 1/s. Se determinó por quintuplicado la viscosidad en mPa·s.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se llevó a cabo la interpretación y análisis de los resultados obtenidos en la experimentación.

Se hizo una evaluación de los tensoactivos de acuerdo al cumplimiento de parámetros que establecen la eficiencia de los agentes emulsificantes; aquellos que cumplieron con los parámetros establecidos fueron estudiados a mayor detalle durante la formulación de las emulsiones, donde la estabilidad fue medida por medio de la fracción de volumen segregado con respecto al tiempo.

La caracterización de las emulsiones fue discutida y comparada con los análisis previos, así, se obtuvo la emulsión más conveniente para el transporte de crudo pesado por ducto.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOTENSOACTIVOS ALQUIL POLIGLUCÓSIDOS.

4.1.1 Pruebas de solubilidad

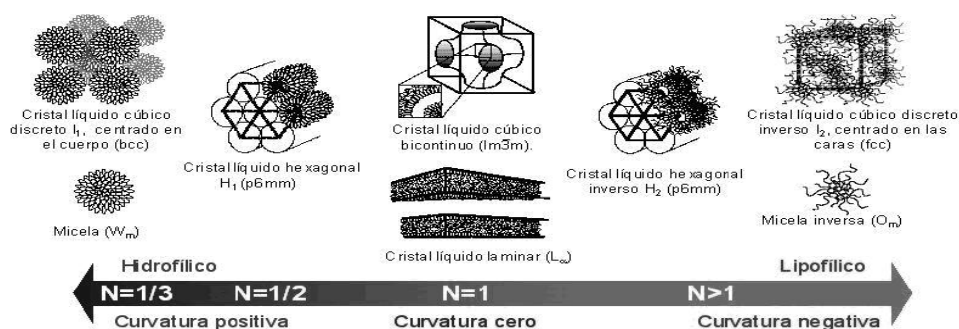
Entender el comportamiento de cada uno de los biotensoactivos antes de llevar a cabo la preparación de las emulsiones ayudó a predecir cuál de ellos tendría mejores propiedades como emulsificantes.

Durante las pruebas de solubilidad, se encontraron algunos efectos provocados por la naturaleza del grupo hidrofóbico, en caso más específico, por el tamaño de la cadena hidrocarbonada. Se observó, que un aumento de ésta reduce la solubilidad del biotensoactivo en un medio polar e incrementa su solubilidad en uno no polar, a temperatura ambiente. Tal como se muestra en la tabla 5, el octil-APG (cadena alquílica más corta) se disolvió en agua, mientras que el octadecil-APG (cadena alquílica más larga) fue ligeramente soluble en agua y parcialmente soluble en hexano.

Cambios en la temperatura pueden modificar el tamaño, forma y el número de agregación de las micelas. Cuando hay un número suficiente de micelas en la disolución, comienzan a empaquetarse en una serie de arreglos geométricos, dependiendo de la forma que tiene cada micela. Estos arreglos son conocidos como cristales líquidos, los cuales tienen un arreglo molecular de cristales sólidos pero con la movilidad de un líquido.

Las micelas esféricas se empaquetan en cristales líquidos cúbicos, las micelas cilíndricas forman cristales líquidos hexagonales y las micelas laminares forman cristales líquidos laminares [15].

Fig. 14 Estructuras de cristales líquidos.

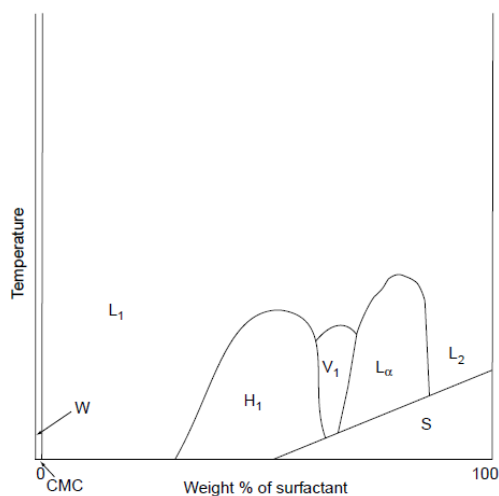


N indica el tipo de estructura que las moléculas del tensioactivo tienden a formar durante su agregación [14]

El aumento de la temperatura típicamente incrementa la solubilidad de los tensioactivos, convirtiendo todas las fases de cristales líquidos a disoluciones micelares cuando la temperatura es lo suficientemente alta. La fig. 15 muestra un tipo de diagrama de fase el

cual exhibe los efectos de la temperatura y concentración del tensoactivo en un medio acuoso [15].

Fig. 15 Diagrama de fase característico de un tensoactivo no iónico que muestra la localización de las fases líquidas: hexagonal (H_1), cubo bicontinuo normal (V_1) y laminar (L_α), solución no micelar acuosa (W), solución micelar (L_1), tensoactivo líquido que contiene agua (L_2) y tensoactivo sólido (S).



En general, se sabe que los APG se solubilizan en medio acuoso debido a la presencia de grupos funcionales, como el grupo hidroxilo -OH, capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua [14]. Toda la serie de APG logró disolverse en agua a temperatura de ebullición, sin embargo, el octil-APG y decil-APG fueron los que mejor se disolvieron en medio acuoso y no precipitaron (tabla 5).

Es importante mencionar que aunque todos los biotensoactivos fueron solubles en agua a temperatura de ebullición, algunos presentaron características específicas durante o después de las pruebas.

Cuando la concentración del tensoactivo en la solución es relativamente elevada y existe una disminución en la temperatura, las micelas pueden deformarse considerablemente para producir geles o cristales líquidos de diferentes geometrías como se observa en la fig. 15 [38]. Tal es el caso de los APG de cadena larga (C14-C16) los cuales precipitaron y/o cristalizaron. En particular el octadecil-APG durante la prueba formó un gel; este comportamiento pudo deberse esencialmente a que el aumento de la temperatura redujo la hidratación del grupo hidrofílico, favoreciendo la micelización, adicionalmente este

biotensoactivo fue soluble en tolueno a temperatura de ebullición y precipitó una vez alcanzado el equilibrio térmico. Efecto contrario a los APG que presentaron una excelente solubilidad en agua.

Para que un tensoactivo tenga propiedades emulsificantes es importante que disponga de una buena capacidad de adsorción y de formar micelas, ambas a la menor concentración posible. Es decir, que siempre exista una mayor concentración en la interfase que en el seno de la disolución [12].

En conclusión los biotensoactivos que tuvieron una muy buena solubilidad en agua y en otros disolventes polares (octil-APG y decil-APG), indican que no está ocurriendo la micelización y en caso de que si llegara a suceder, el número de agregación es muy pequeño [15]. Esto quiere decir que no se están adsorbiendo en la superficie y tendrían que ocuparse grandes concentraciones de éstos para generar emulsiones estables. El caso opuesto se presenta con el octadecil-APG el cual no sería un buen emulsificante debido al exceso de agregación que demuestra. Por lo tanto, la parte media de la cadena, la cual exhibe una solubilidad satisfactoria (dodecil-APG y tetradecil-APG), anuncia un equilibrio entre lo que se adsorbe y se agrega, confiriendo a estos biotensoactivos las mejores propiedades para formar emulsiones estables. En la siguiente sección se podrá verificar estos resultados con parámetros obtenidos a partir de la CMC.

Adicionalmente se sabe que los tensoactivos que tienen una excelente solubilidad en disolventes no polares, no favorecen al tipo de emulsiones que se desean preparar más adelante (o/w), debido a que la agrupación de las micelas es inverso al requerido (figura 16-B), la parte hidrofóbica se encuentra en la parte externa de la micela, mientras que en la parte interna está la hidrofílica (figura 16-A) [39].

Figura 16. Agregados de agentes biotensoactivos en disolución: A) Micelas inversas formadoras de emulsiones W/O, B) Micelas directas formadoras de emulsiones O/W.

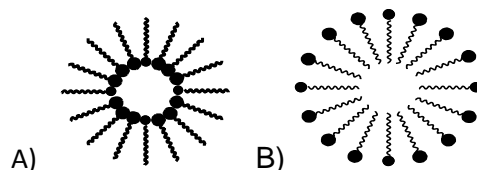


Tabla 5. Pruebas de solubilidad a temperatura ambiente y a temperatura de ebullición para los biotensoactivos APG.

BIOTENSOACTIVO	Octil-APG			Decil-APG			Dodecil-APG			Tetradecil-APG			Hexadecil-APG			Octadecil-APG			
	TA	TE	P	TA	TE	P	TA	TE	P	TA	TE	P	TA	TE	P	TA	TE	P	
DISOLVENTE	Agua	S	S	✗	S	S	✗	LS	S	PC	PS	S	PC	PS	S	PC	LS	S	G
	Etanol	INS	INS	-	INS	INS	-	INS	INS	-	INS	INS	-	LS	LS	PC	LS	LS	✓
	Metanol	PS	PS	PC	PS	PS	✓	PS	PS	✓	INS	INS	-	INS	PS	✓	INS	PS	✓
	Acetato de Etilo	INS	INS	-	INS	INS	-	INS	INS	-	INS	INS	-	INS	PS	✓	LS	PS	✓
	Acetona	INS	LS	PC	INS	LS	PC	INS	INS	-	INS	INS	-	INS	INS	-	INS	INS	-
	Hexano	INS	INS	-	INS	LS	✓	INS	PS	✓	INS	PS	✓	INS	PS	✓	PS	PS	✓
	Tolueno	INS	PS	PC	INS	S	PC	INS	LS	✓	INS	PS	PC	INS	S	PC	INS	S	✓

TA: temperatura ambiente, TE: temperatura de ebullición.

S: soluble, PS: parcialmente soluble, LS: ligeramente soluble, INS: insoluble, P: precipita, ✗: no precipita PC: precipita y cristaliza, G: formación de gel.



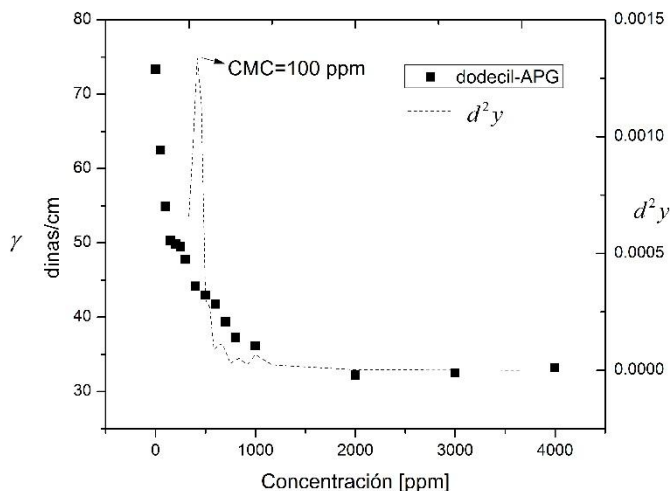
DISMINUCIÓN DE SOLUBILIDAD

4.1.2 Determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC)

El cambio de la tensión superficial con respecto a la variación de la concentración de cada uno de los biotensoactivos nos permitió realizar la determinación de la CMC.

El tratamiento consistió en efectuar un ajuste no lineal y obtener el valor absoluto de la segunda o tercera derivada de la tensión superficial con respecto a la concentración [34]. La metodología se describe a mayor detalle en la sección del procedimiento experimental; la Gráfica 2 muestra un ejemplo del tratamiento para obtener la CMC del dodecil-APG, la cual se pudo calcular directamente de la curva construida con los datos experimentales. En el anexo I se encuentra el proceso para cada uno de los biotensoactivos.

Gráfica 2. Curva experimental de tensión superficial del Dodecil-APG con agua destilada a 25°C y la segunda derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



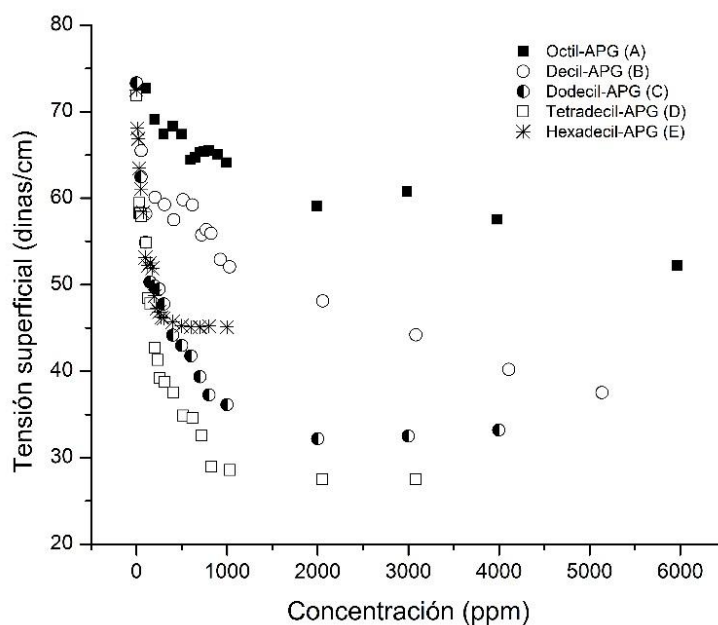
Tal como se observa en la gráfica la curva presenta dos secciones: a bajas concentraciones hay una repentina disminución en los valores de la tensión superficial, indicando que la micelización no está ocurriendo; a altas concentraciones, la curva decrece lentamente y el punto de quiebre o el cambio brusco de la pendiente corresponde a la CMC del biotensoactivo e indica el punto en el que se logra la mayor adsorción en la superficie y comienza la micelización.

Una vez alcanzada la CMC existen ligeros cambios en los valores de la tensión superficial de las disoluciones hasta llegar a una tensión superficial mínima que se vuelve constante.

En general, dos fuerzas afectan las moléculas del biotensoactivo en medio acuoso: (1) la repulsión de fuerzas entre la parte hidrofóbica y las moléculas de agua; (2) la atracción de fuerzas entre el agua y los componentes hidrofílicos de las moléculas del biotensoactivo. La competencia entre estas fuerzas opuestas se refleja con un alto o bajo valor de la CMC [40].

Los alquil poliglucósidos utilizados nos permitieron estudiar el efecto que tiene el aumento de la cadena hidrocarbonada, debido a que la parte hidrofílica siempre se mantuvo constante. Se encontró que un incremento en la longitud del grupo hidrofóbico aumenta las fuerzas de repulsión debido a la diferencia en su polaridad, resultando así, en una disminución de los valores de la tensión superficial; tal como se muestra en la gráfica 3, en donde podemos observar esta tendencia de **A-D**. Para el hexadecil-APG cambia este comportamiento, esto se debe a su baja solubilidad en medio acuoso, lo que provoca una agregación más rápida sin disminución de la tensión superficial.

Gráfica 3. Perfiles tensiométricos de los diferentes APG a 25°C.



4.1.3 Evaluación de propiedades de emulsificación

Para esta evaluación fueron calculados los siguientes parámetros: el balance hidrofílico lipofílico (HLB), calculado con el método propuesto en la patente Preparation of Alkylpolyglycosides [41]; la tensión superficial a la CMC (γ_{CMC}), la tensión superficial mínima de los biotensoactivos en disolución acuosa (γ_{min}); la eficiencia de adsorción en la interfase aire/agua para reducir la tensión superficial del agua en 20 dinas/cm (pC_{20}), el valor del logaritmo negativo de C_{20} , y la relación CMC/C_{20} , el cual es una medida de efectividad del biotensoactivo para formar micelas.

Las propiedades de superficie y parámetros calculados para los biotensoactivos alquil poliglucósidos y el tensoactivo de referencia TQA se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6. Propiedades de superficie de los APG Y TQA a 25°C.

TENSOACTIVO	CMC [ppm]	γ_{CMC} [dinas/cm]	γ_{min} [dinas/cm]	Masa molar promedio [g/mol]	pC_{20}	HLB	CMC/C_{20}
A	497.0	68.43	52.23	409.36	1.84	14.65	0.083
B	205.0	60.10	37.53	437.08	2.67	13.73	0.222
C	100.0	54.90	33.20	465.13	3.67	12.93	1.00
D	30.8	59.6	27.50	493.19	3.68	12.21	0.3
E	10.0	68.54	45.10	521.24	3.54	11.57	0.067
TQA	87.6	43.33	41.40	881.14	4.77	15.38	5.84

Como podemos observar los valores de la CMC decrecen con el incremento de la cadena alquílica, esto quiere decir que entre más bajos son los valores de la Concentración Micelar Crítica el biotensoactivo tiende a la micelización. Así podemos decir que **E** favorece la formación de micelas más que la adsorción en la interfase agua/aire por su bajo valor de CMC/C_{20} y pC_{20} ; mientras que **A** con el valor máximo de la CMC, indica que una alta solubilidad tiende a tener un número de agregación pequeño, provocando una minúscula tendencia a que ocurra la formación de micelas.

Muchos investigadores han desarrollado ecuaciones empíricas relacionadas con la CMC para varias unidades estructurales de tensoactivos. Durante todas esas experiencias se ha encontrado una relación entre la concentración micelar crítica y el número de carbonos

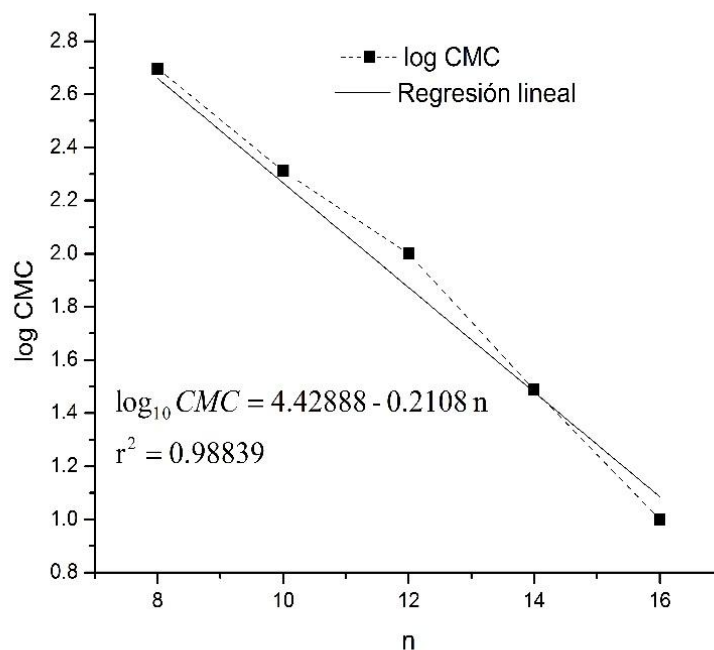
“n” de la cadena hidrofóbica, la cual indica que en medio acuoso la CMC decrece cuando el número de átomos de carbono de la parte hidrófoba del tensoactivo aumenta. Esta expresión es representada mediante la siguiente ecuación [15]:

$$\log_{10} CMC = A - Bn$$

Donde A es una constante para determinado grupo polar a una temperatura dada, B es una constante cercana a $0.3 \approx \log 2$ a 35°C para los tensoactivos no iónicos y n es el número de carbonos de la cadena alquílica [42].

Posterior al cálculo de la CMC para cada uno de los biotensoactivos, se analizó la curva correspondiente a sus valores, la tendencia que tuvo una mejor correlación (0.98839) fue la lineal, corroborando así lo antes mencionado. La ecuación de la recta generó una ordenada al origen (A) de 4.43, este valor comparado con otros tensoactivos no iónicos, indica que la parte hidrofílica de los APG ayuda al tensoactivo a tener una buena solubilidad [15], mientras que, $B = -0.21$, correspondiente a la razón de cambio entre el número de carbonos y la CMC, este indica que el tensoactivo se agrega en la interfase agua/aire a una menor concentración conforme aumenta el número de carbonos.

Gráfica 4. $\log_{10} CMC$ de los APG en función del número de carbonos de la cadena hidrofóbica evaluada a 25°C .



Por encima de la CMC toda molécula adicional de tensoactivo se incorpora dentro de las micelas (disolución micelar), y la concentración del tensoactivo en estado molecular “monomérico” o no asociado, queda prácticamente constante; sin embargo se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre micelas y la fase acuosa [38].

Como podemos observar en la tabla 6, el tensoactivo **A** alcanza rápidamente el equilibrio monómero-micela debido a que su valor de γ_{min} es muy cercano a la γ_{CMC} , mientras que los demás tienden a solubilizarse, es decir, que el equilibrio se ve desfavorecido, lo cual hace que disminuya su γ_{min} ; **D** y **E** lo hacen de manera significativa, sin embargo es importante asociar estos valores con la gráfica 3 la cual hace referencia a sus bajas solubilidades.

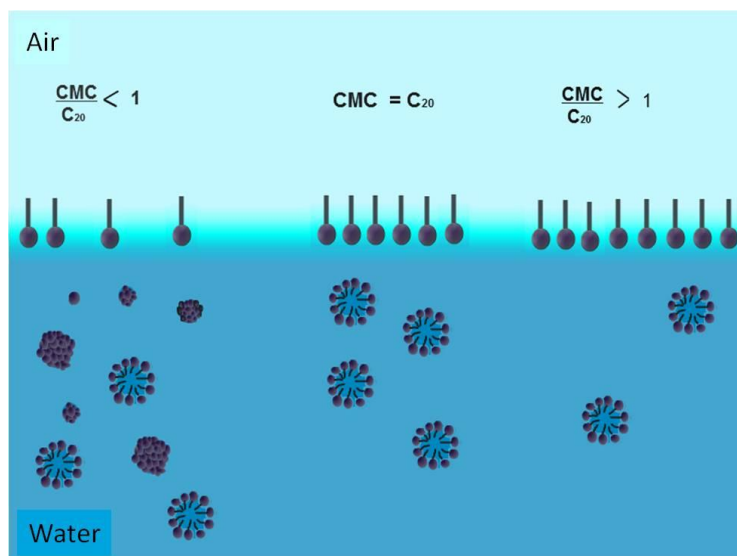
Un valor pequeño de la CMC está asociado a una mejor propiedad como emulsificante [42], siempre y cuando la γ_{min} sea menor a 40 dinas/cm. Los tensoactivos que cumplen con esta condición son **C** y **D**.

Los valores de pC_{20} aumentan de **A-D**, el hexadecil-APG, **E**, tiene una ligera disminución, esto quiere decir que la adsorción en la interfase, la cual tiende a disminuir la tensión superficial, se favorece al aumentar la cadena hidrocarbonada, siempre que el tensoactivo sea soluble en agua [11]. Por lo tanto, los biotensoactivos que muestran una mejor eficiencia para la formación de emulsiones O/W, por su capacidad de adsorción en la interfase aire/agua (pC_{20}) son el **C** y **D**. El octadecil-APG en las pruebas de solubilidad fue ligeramente soluble en medio acuoso, por lo que no fue posible determinarle sus propiedades de superficie.

Los tensoactivos que muestran una gran tendencia de adsorción en la interfase tienen valores mayores a 1.0 en la relación CMC/C_{20} [36]. Existen dos casos para los valores menores a 1.0 en esta razón, los que forman micelas como **E** y los que presentan una excelente solubilidad en medio acuoso como **A**. Realmente los resultados obtenidos no muestran una tendencia, ninguno es mayor a 1.0 y se tiene el caso del biotensoactivo **C**, donde $CMC = C_{20}$, es decir que la relación es igual a 1, por lo tanto existe un equilibrio entre lo que se adsorbe y se agrega; sin embargo este valor al mismo tiempo es alejado del tensoactivo de referencia, el cual se caracteriza por formar emulsiones O/W estables.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Fig. 17 Efectividad del biotensoactivo para la formación de micelas de acuerdo a los valores de CMC/C_{20} .



Con respecto al balance del tamaño de la sección hidrofílica-lipofílica los materiales con altos valores de HLB producen emulsiones O/W y materiales con bajos valores de HLB producirán emulsiones W/O [15].

Aunque el método del HLB es utilizado como una aproximación para la selección de emulsificantes, este tiene serias limitaciones. Realmente sólo puede ser utilizado para pronosticar el tipo de emulsión que se obtendrá. Las emulsiones O/W pueden ser preparadas con los biotensoactivos APG en todo el rango de 2 a 17; se tendrán mejores resultados cuando este valor sea mayor a 7, el cual indica que los biotensoactivos son solubles en agua y formaran emulsiones O/W con mayor estabilidad [15].

Prácticamente toda la serie de APG analizada tiene un valor de HLB adecuado para nuestros propósitos. De acuerdo a la información que se encuentra en la Tabla 6 los biotensoactivos que formarían una emulsión O/W más estable son **A, B y C**.

Es importante mencionar que un solo tensioactivo puede producir una emulsión O/W o incluso una W/O, esto estará en función de la temperatura a la cual la emulsión es preparada, la velocidad de agitación, o la concentración [15].

Realizando un análisis entre las pruebas de solubilidad, el pC_{20} , la CMC/C_{20} y el HLB, podemos concluir que el tensoactivo **C** formará emulsiones O/W con una mayor estabilidad, ya que, presenta un bajo valor en su CMC sin rebasar su $\gamma_{mín}$ en 40 dinas/cm, lo cual lo haría un buen emulsificante, tiene una gran capacidad de adsorción (pC_{20}), adicionalmente existe un equilibrio entre su adsorción y micelización. Cabe mencionar que este tensoactivo es muy parecido al de referencia en prácticamente todos los parámetros de superficie, lo cual es un punto adicional para afirmar que las emulsiones que se realicen con este biotensoactivo tendrán una buena estabilidad.

4.1.4 Estudio del comportamiento de los APG en presencia de sales

La adición de electrólitos tiende a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua, es decir, disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del tensoactivo. Por otra parte, se produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas y por tanto, reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas. Ambos tipos de efectos favorecen la formación de micelas, y de manera general se puede decir que la presencia de electrólitos tiende a disminuir la CMC. Para los tensoactivos no iónicos este efecto se atribuye específicamente a una reducción de la solubilidad del grupo hidrofílico por desolvatación [38].

Para conocer el efecto de las sales en los biotensoactivos, se seleccionó al dodecil-APG (**C**) y al tetradecil-APG (**D**), debido a que ambos presentaron los mejores resultados en los parámetros de superficie con agua destilada. Las mediciones para la obtención del perfil tensiométrico fueron llevadas a cabo tal como se realizó con anterioridad, el único cambio fue el agua, ambos tensoactivos fueron disueltos en agua de mar.

Tabla 7. Comparación de las propiedades de superficie de los APG en agua destilada y APG en agua de mar a 25°C

TENSOACTIVO	CMC [ppm]	γ_{CMC} dinas/cm	$\gamma_{mín}$ dinas/cm	pC_{20}	CMC/C_{20}
C-AD	100	54.90	33.2	3.67	1.00
C-AM	19.7	44.86	27.35	4.36	0.98
D-AD	30.8	59.60	27.5	3.67	0.30
D-AM	20.2	37.48	31.36	4.91	3.35

AD: agua destilada, AM: agua de mar.

Como podemos observar en la tabla 7 existió una disminución en la CMC para los dos tensoactivos al ser diluidos en agua de mar, sin embargo, en **C-AM** fue bastante considerable, ocasionando una disminución en la γ_{CMC} que se traduce en una mejora en la adsorción del tensoactivo en la interfase aire/agua, lo cual concuerda con el aumento de pC_{20} . Cabe mencionar que aunque mejoraron estos parámetros sigue existiendo un desequilibrio entre la agregación y la adsorción donde $\gamma_{CMC} < \gamma_{min}$.

Por otro lado, la γ_{CMC} de **D-AM** disminuyó considerablemente; en esta propiedad podemos darnos cuenta del efecto que tienen las sales en este biotensoactivo, su capacidad para formar micelas aumentó pero también su capacidad para adsorberse se vio favorecida, provocando así un equilibrio monómero-micela donde γ_{CMC} es muy parecida a γ_{min} generando pocos cambios en las propiedades del tensoactivo. Estos resultados se confirman con la CMC/C_{20} , para **D-AM** este valor es mucho mayor que 1, es decir, que tiene una gran tendencia a la adsorción en la interfase, mientras que, para **C-AM** no se observa un cambio significativo con respecto a **C-AD**.

Esta serie de resultados sugiere que la presencia de sales mejora o conserva la efectividad de adsorción del biotensoactivo, aunque existe un aumento en la capacidad de formar micelas a menores concentraciones. Se concluye que en agua de mar el tetradecil-APG formará emulsiones O/W más estables.

4.2 SINERGISMO EN MEZCLAS DE DOS TENSOACTIVOS

Cuando diferentes tipos de tensoactivos son mezclados deliberadamente, se pretende encontrar una sinergia, es decir, una condición en la que las propiedades de la mezcla mejoren con respecto a los componentes individuales [15].

El estudio del sinergismo en términos cuantitativos es un desarrollo reciente en base a un método simple y conveniente para medir las interacciones moleculares entre los tensoactivos.

Las interacciones moleculares entre dos tensoactivos, adsorbidos en diferentes interfaces se miden por un parámetro β , que indica la naturaleza y fuerza de esas interacciones. El valor del parámetro β está relacionado con el cambio de energía libre en la mezcla de los dos tensoactivos [43]. Un valor negativo de β indica que, al mezclar los dos tensoactivos estos experimentan una atracción más fuerte o menos repulsión (entre más grande es

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

este valor, la mezcla aumentará su sinergia), un valor positivo de β , indica una menor atracción o más repulsión, un valor cercano a cero indica un pequeño o nulo cambio en las interacciones [44].

Para poder observar si existe una mejora con la mezcla de dos de los tensoactivos que tuvieron los mejores parámetros de superficie, se estudió el comportamiento de **C** y **D** en un rango de fracción molar de 0.1 a 0.9 en agua destilada. Así también, se realizó el estudio para la mezcla entre **C-TQA** y **D-TQA** a las mismas condiciones.

Muchas disoluciones de mezclas de tensoactivos no iónicos (**C,D** y **TQA**) tienden a presentarse como mezclas termodinámicamente ideales y sus concentraciones micelares críticas, pueden ser predichas mediante la siguiente ecuación donde CMC_1 es la concentración micelar crítica del tensoactivo cuya concentración en fracción mol es α , y CMC_2 es la CMC del tensoactivo cuya concentración es $1 - \alpha$ en fracción mol [11]:

$$\frac{1}{CMC_{mix}} = \frac{\alpha}{CMC_1} + \frac{1 - \alpha}{CMC_2}$$

Con las propiedades más relevantes de los tensoactivos individuales, es posible predecir el tipo de sinergismo que se da en la mezcla. Para evaluar los parámetros de las interacciones moleculares de dos tensoactivos, se utilizaron las siguientes ecuaciones [44].

$$\frac{(x_1^M)^2 \ln \left(\frac{\alpha C_{12}^M}{x_1^M C_1^M} \right)}{(1-x_1^M)^2 \ln \left[\frac{(1-\alpha) C_{12}^M}{(1-x_1^M) C_2^M} \right]} = 1 \quad (I)$$

$$\beta^M = \frac{\ln \left(\frac{\alpha C_{12}^M}{x_1^M C_1^M} \right)}{(1-x_1^M)^2} \quad (II)$$

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Donde C_1^M , C_2^M , y C_{12}^M son las CMCs de los tensoactivos 1, 2 y la mezcla respectivamente, de acuerdo a la fracción molar del tensoactivo 1 en la disolución (α), X_1 es la fracción mol del tensoactivo 1 en la micela mixta; y β^M es el parámetro de la naturaleza y extensión de las interacciones entre las dos diferentes moléculas de tensoactivos en la micela mixta en una disolución acuosa. La ecuación (I) es resuelta utilizando el método de aproximación de Newton para X_1 ; la sustitución de este valor pasa a la ecuación (II) para encontrar el valor de β^M .

Tabla 8. Concentración micelar crítica de C, D, TQA y las mezclas C-D, D-TQA y C-TQA EN PROPORCIÓN 1:1 en peso.

<i>TENSOACTIVO/MEZCLA</i>	<i>CMC (ppm)</i>
C	100
D	30.8
TQA	87.6
C-D (1:1)	47.09
D-TQA (1:1)	45.57
C-TQA (1:1)	93.39

Tabla 9. Determinación del parámetro β^M para las mezclas C-D, D-TQA y C-TQA en agua destilada.

A	C-D $\alpha =$ Dodecil-APG			D-TQA $\alpha =$ Tetradecil-APG			C-TQA $\alpha =$ Dodecil-APG		
	X_1	C_{12}^M mol/L	β^M	X_1	C_{12}^M mol/L	β^M	X_1	C_{12}^M mol/L	β^M
0.1	0.02766	6.74773E-05	0.13366728	0.1913	8.7803E-05	-0.32572124	0.04377	0.00010565	0.1224634
0.2	0.06124	7.33163E-05	0.1222098	0.3234	7.9642E-05	-0.26939393	0.09508	0.00011257	0.10963294
0.3	0.102316	8.01803E-05	0.11093437	0.42565	7.3746E-05	-0.22780986	0.15522	0.0001203	0.09716196
0.4	0.15302	8.83638E-05	0.10003015	0.51149	6.9443E-05	-0.19479171	0.2257	0.00012896	0.08524325
0.5	0.216375	9.82858E-05	0.08936275	0.58846	6.6324E-05	-0.16728061	0.30845	0.00013874	0.07334925
0.6	0.29675	0.000110563	0.07891678	0.661546	6.4139E-05	-0.14351245	0.40559	0.00014986	0.06203684
0.7	0.40068	0.000126145	0.06891277	0.73473	6.2729E-05	-0.12242428	0.519785	0.0001626	0.05119449
0.8	0.538582	0.000146568	0.05901702	0.81193	6.2002E-05	-0.10341242	0.65419	0.00017735	0.04103035
0.9	0.727821	0.000174497	0.04927376	0.89792	6.1911E-05	-0.08597658	0.812688	0.00019459	0.03144795

Como podemos observar en la Tabla 9 el valor de β^M es positivo para la mezcla entre **C** y **D**; esta presenta un comportamiento decreciente cercano a cero conforme se adiciona una mayor proporción de **D**, por lo que podemos concluir que el aumento de este biotensoactivo provocará una mayor repulsión ocasionando una disminución en el carácter sinérgico de la mezcla. Para la mezcla entre **D** y **TQA**, el valor de β^M es negativo; el cálculo sugiere que si queremos mejorar las propiedades de **D** sólo será necesario adicionar una baja proporción del TQA. La mezcla entre **C** y **TQA** genera un valor de β^M positivo e indica que a mayores proporciones de TQA disminuirán las atracciones entre ambos tensoactivos provocando un sinergismo mínimo.

El orden en el cual se obtendrá un mayor sinergismo es el siguiente; mezclas entre el **D-TQA > C-TQA > C-D**. Se concluye que las mezclas entre los biotensoactivos APG no mejorarán en gran medida las propiedades de superficie que tienen de manera individual, por lo que no es recomendable realizar mezclas entre ellos. Ahora se debe verificar la proporción de las mezclas de C ó D con TQA en un porcentaje adecuado para tener una mezcla sinérgica que sea capaz de formar una emulsión O/W.

4.3 FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES

4.3.1 Estudio de estabilidad de las emulsiones O/W con crudo pesado y biotensoactivos APG en agua destilada.

La estabilidad de una emulsión de crudo pesado depende de muchos factores, tales como: la composición del crudo, la salinidad y pH del agua, la relación de crudo/agua, el tamaño de las gotas y la polidispersidad, temperatura, concentración y tipo del tensoactivo, energía de mezclado [45], por lo que, para la formulación de las emulsiones O/W se modificaron ciertas variables corroborando y/o refutando algunas hipótesis propuestas. Tal es el caso del estudio realizado para la formación de emulsiones estables preparadas con agua destilada, en donde, se reafirmaron los resultados de los parámetros de superficie de cada uno de los biotensoactivos.

Los biotensoactivos que formaron una emulsión O/W con una excelente dispersión y una buena estabilidad, fueron **C**, **D**, y **E**; tal como se indicó en el estudio de las propiedades de superficie. Las condiciones que se utilizaron para alcanzar estos resultados son

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

mostradas en la tabla 10. Así, el octil-APG (**A**) y decil-APG (**B**) con altos valores en su CMC, y un bajo valor en su pC_{20} , no fueron capaces de formar emulsiones estables bajo ninguna circunstancia. Por otra parte el octadecil- APG (**F**) por su deficiente solubilidad también presentó la misma problemática, por lo tanto, estos biotensoactivos fueron descartados para posteriores pruebas.

Tabla 10. Condiciones para la formación de emulsiones con crudo pesado de 16° API, biotensoactivos APG y agua destilada.

<i>Variable</i>	
<i>Temperatura (°C)</i>	65
<i>Concentración (ppm)</i>	3000
<i>Velocidad de agitación (rpm)</i>	8000
<i>Tiempo de agitación (min)</i>	3

El estudio de estabilidad de las emulsiones consistió en llevar a cabo la prueba de la botella modificada incubada a 45°C, se utilizó esta temperatura con la finalidad de acelerar la segregación de agua de la emulsión. Un incremento en esta variable reduce la adsorción de los biotensoactivos y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial, provocando la rápida coalescencia de las gotas de crudo [46].

De manera simultánea se realizaron las dispersiones a diario de cada una de las emulsiones, durante ambas pruebas se hicieron notar tres fenómenos característicos en la emulsión; cremado (segregación de agua sin que ocurra el rompimiento de la emulsión, proceso reversible), floculación (adhesión de las gotas sin fusionarse o coalescer, no existe una variación en la distribución del tamaño de gotas) y la coalescencia (fusión de las gotas y rompimiento de la emulsión con o sin separación de fase) [47]. En la figura 18 se muestra el posible mecanismo de ruptura de una emulsión.

Fig. 18 Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones.

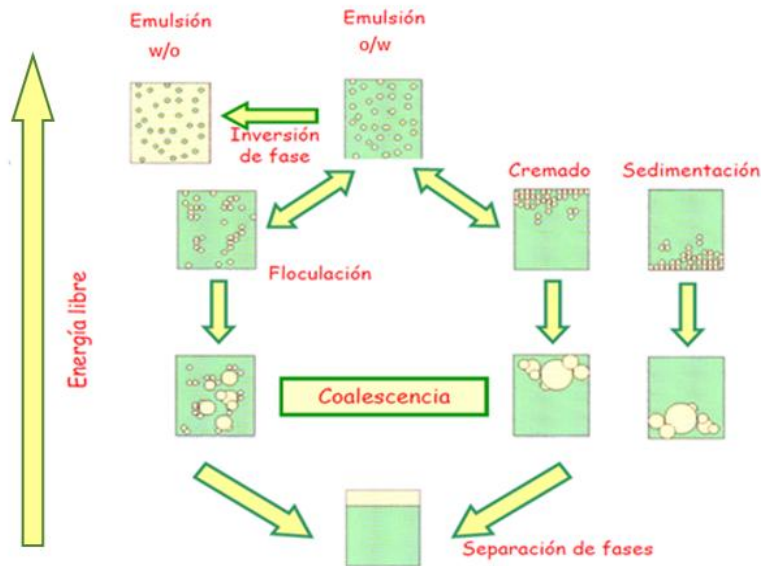
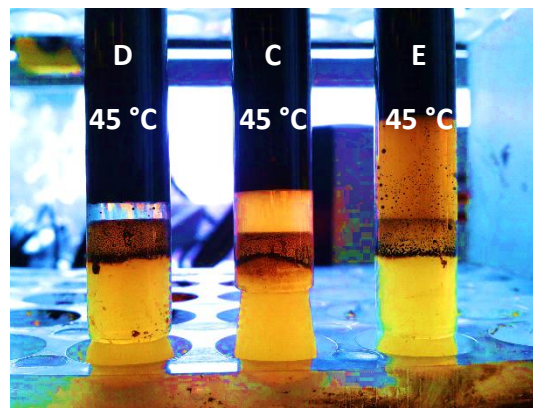


Fig. 19 Prueba de la botella después de 48 h para las emulsiones con biotensoactivos **D**, **C**, y **E** en agua destilada.



Los resultados de segregación o separación de agua de la prueba de la botella se pueden ver en la gráfica 5 y 6, la primera gráfica muestra la fracción de volumen segregado $\frac{V_C}{V_\infty}$, la cual equivale al porcentaje de agua separada en función del tiempo; donde V_C corresponde al volumen de agua separada en la prueba de la botella y V_∞ el 30% del volumen total de la emulsión en la prueba. Esta curva posee una forma sigmoideal la cual es característica de un proceso de varias etapas. Durante un periodo inicial el volumen de agua desplazado corresponde al cremado de gotas. Cuando las películas inter-gotas llegan a alcanzar un espesor de 200 Å son susceptibles a romperse, provocando así la

coalescencia de las gotas y separando un volumen de agua considerable, esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva. Finalmente se alcanza el equilibrio, es decir, fracciones de volumen segregado constantes, lo cual equivale al porcentaje máximo de separación de agua [47].

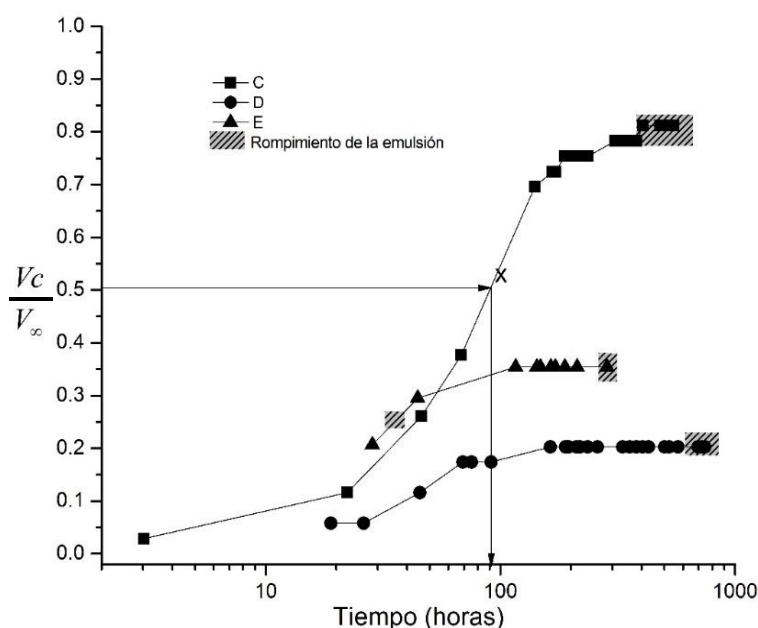
Con el fin de cuantificar la estabilidad, se ha propuesto utilizar la metodología propuesta por la referencia [46], la cual consiste en establecer una segregación fija ($\frac{V_c}{V_\infty} = \frac{1}{2}$), y medir el tiempo en que tarda la emulsión en alcanzar este valor. Esto nos permitió observar cual es la emulsión más estable. Cabe mencionar que se presentaron casos en los cuales las emulsiones no alcanzaron este valor, en donde fue importante realizar un análisis del tipo del fenómeno de inestabilidad que ocurrió en las emulsiones.

Por otro lado la gráfica 6 muestra el desempeño de las emulsiones en términos del porcentaje del volumen de agua segregada, la cual es definida como:

$$\text{Segregación de agua [\%]} = \frac{V_c}{V_\infty} \times 100$$

Ambos tratamientos muestran cual es la emulsión que tiene una mayor estabilidad, sin embargo, este gráfico en particular nos permite observar más detalladamente la fase de equilibrio de las emulsiones, es decir, el porcentaje máximo de segregación de agua.

Gráfica 5. Fracción de volumen segregado en función del tiempo de las emulsiones con **C,D y E** en agua destilada a 45°C.



Gráfica 6. Porcentaje de segregación de agua en función del tiempo de las emulsiones con **C,D** y **E** en agua destilada a 45°C.

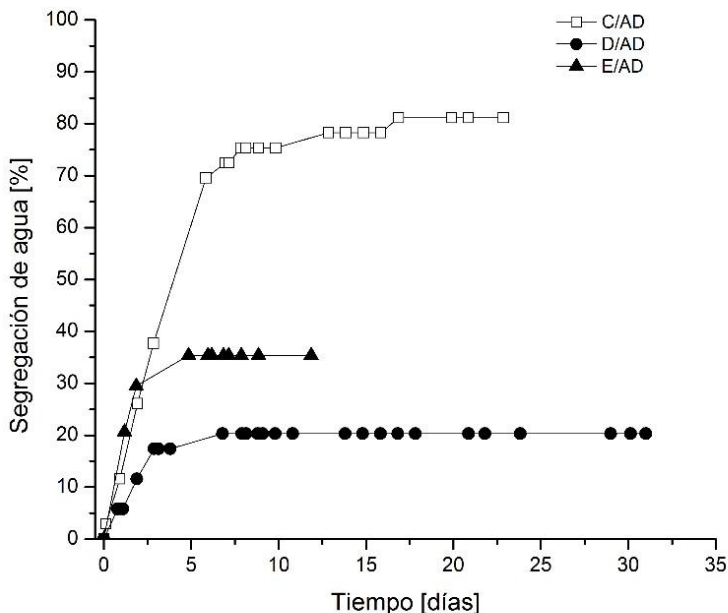


Tabla 11. Rompimiento de las emulsiones de acuerdo a pruebas de dispersión a temperatura ambiente.

Biotensoactivo	ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN, días (horas)
C	25 (600 h)
D	30 (720 h)
E	1.5 (36 h)

De acuerdo a la gráfica 5 la emulsión preparada con **D** es la más estable con una fracción de volumen segregado máximo de 0.20, nótese que este valor lo alcanza a las 190 h (8 días) y sigue constante hasta el día de su rompimiento, es decir, 30 días después, por lo tanto podemos decir que esta emulsión flocluló y coalesció.

Por otra parte la emulsión preparada con **C** presentó la mayor fracción de volumen segregado $V_c/V_\infty = 0.81$ y comenzó a tener problemas de dispersión hasta las 240 h (10 días), sin embargo, siguió dispersando por más de 15 días. Esto quiere decir que la

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

emulsión muestra un comportamiento típico de cremado [47]. Cabe mencionar que fue la única en la que se pudo medir el tiempo en que $\frac{V_C}{V_\infty} = \frac{1}{2}$, aproximadamente alcanza este valor a las 90 h (x) después de su preparación, mientras que **D** y **E** alcanzan en este tiempo una fracción de volumen segregado de 0.18 y 0.35 respectivamente. Sin duda, esta característica genera una ventaja importante en las emulsiones preparadas con **C**, ya que estas permitirán separar aproximadamente el 80% de agua sólo por gravedad en su futuro rompimiento.

La emulsión preparada con **E** se rompió a las 36 h (1.5 días) a temperatura ambiente, alcanzando una fracción de volumen segregado de 0.25, por lo que las pruebas de dispersión fueron realizadas a 45°C, esto con el fin de observar si la temperatura ambiente aceleró el proceso de coalescencia. Con esta temperatura de incubación la estabilidad de la emulsión se prolongó por 10 días más con una fracción de volumen segregado de 0.35. La explicación para este fenómeno tiene que ver directamente con la solubilidad del tensoactivo, debido a que **E** presentó problemas para disolverse en medio acuoso, al alcanzar el equilibrio térmico este comenzó a agregarse formando cristales líquidos para finalmente coalescer. Sin lugar a dudas esta es la emulsión más inestable de la serie.

La interpretación de los resultados nos demuestra que las emulsiones más convenientes para realizar estudios con agua de mar deben ser realizadas con los alquil poliglucósidos **C** y **D**.

4.3.2 Estudio de estabilidad de las emulsiones O/W con crudo pesado y biotensoactivos APG en agua de mar.

Los principales factores que determinan el tiempo de coalescencia en una emulsión son el exceso de concentración en la superficie por parte del tensoactivo y las fuerzas interfaciales de repulsión, tales como, la doble capa electrostática y las fuerzas de hidratación. La fuerza repulsiva de la doble capa es muy sensible a la concentración de sales en la disolución. Con un incremento en la cantidad de sales, la concentración del tensoactivo en la superficie se incrementa mientras que la doble capa de repulsión entre la interfase agua e hidrocarburo decrece provocando la rápida coalescencia de las gotas

[48]. Estos factores provocaron que los parámetros establecidos para la realización de las emulsiones con agua destilada no funcionaran para la elaboración de emulsiones con agua de mar, ya que la mayoría de ellas presentó una gran inestabilidad bajo estas condiciones, y aunque el estudio de las propiedades de los emulsificantes sugirieron que el agua de mar ayudaría a la estabilidad, durante la experimentación se refutó esta hipótesis; orillando a modificar cada una de las variables para la formulación de emulsiones estables.

El primer parámetro que se modificó fue la concentración de los biotensoactivos, manteniendo las demás variables constantes (8000 rpm durante 3 min a 65 °C) se llegó a la conclusión de que a concentraciones mayores a 4000 ppm, las emulsiones se forman pero presentan una gran inestabilidad coalesciendo sin separación de fase a los 10 o 15 min después de su preparación. Esto pudo deberse a que en la mayoría de las veces durante la formulación de emulsiones, un aumento en la concentración genera cristales líquidos, formando una red tridimensional en la fase discontinua inmovilizando la fase dispersa. Por lo tanto existen dos tipos de rompimiento, el que genera una separación de fases (crudo y agua) y el que no lo hace debido al efecto espesante de los cristales líquidos, que obliga a las gotas a permanecer suspendidas en el medio retardando la coalescencia de la emulsión y provocando que el rompimiento no genere segregación [49].

Por el contrario a una concentración menor a 4000 ppm a las mismas condiciones, las emulsiones coalescen, es decir que la concentración no es suficiente para generar la estabilidad en la emulsión.

Durante la experimentación una temperatura mayor o por debajo de 65°C provocó el rompimiento de las emulsiones en un menor tiempo. Tal como se mencionó con anterioridad, una modificación en esta variable puede provocar un cambio en la tensión interfacial entre las dos fases o bien en la solubilidad relativa de los agentes emulsificantes, modificando las viscosidades de las fases líquidas provocando el rompimiento de las emulsiones.

El biotensoactivo que generó los “mejores resultados” fue el tetradecil-APG (**D**), a continuación se presentan las condiciones a las cuales se formaron las emulsiones.

Tabla 12. Condiciones para la elaboración de emulsiones con el tetradecil-APG disuelto en agua de mar a 65°C.

<i>Velocidad de Agitación (rpm)</i>	<i>Tiempo de Agitación (min)</i>	<i>Concentración (ppm)</i>	<i>Observaciones</i>
8000	3	4000	Se forma la emulsión y se rompe en un promedio de 4h. La prueba de dispersión presenta tamaños de partícula irregulares (grandes y medianos).
8000	3	3000	Se forma la emulsión En la prueba de dispersión se observa un tamaño de partícula en su mayoría grande. Se rompe en un par de horas.
9500	1.5	4000	Se forma la emulsión. En la prueba de dispersión se observa un tamaño de partícula mediano. Flocula y Coalesce.
13500	1.5	4000	Se forma la emulsión pero se rompe en 1 h. La prueba de dispersión presenta tamaño de partícula de mediano a pequeño.

Aunque estos resultados (tabla 12) nos permitieron acotar el rango de concentración (4000 rpm), velocidad (8000 rpm) y tiempo de agitación (3 min), fue necesario reconsiderar que por sí solos los biotensoactivos no generan la estabilidad requerida en presencia de sales, agregándose rápidamente generando una disminución en la repulsión de la doble capa entre la interfase agua e hidrocarburo provocando una súbita coalescencia.

La formación de la emulsión tiene que ver con la cinética de adsorción de las moléculas. Con la presencia de asfaltenos, se debería esperar que las emulsiones fueran más estables por la cubierta que proporcionan a las gotas. Este tipo de película asfáltica se genera después del equilibrio, es decir, tiempo después de la formación de las

emulsiones, por lo que la coalescencia espontánea que presentan las emulsiones con agua de mar, ocurre antes de la formación de la película, y en algunos casos, cuando pequeñas cantidades de asfaltenos son adsorbidos mal [45].

Una propuesta para aminorar los problemas de solvatación de los biotensoactivos por la presencia de sales, fue utilizar un disolvente orgánico intermediario. Se han realizado estudios en los que los alquil poliglucósidos incrementan su solubilidad con la adición de un co-disolvente, dando como resultado una reducción drástica en la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa, provocando la formación de una tercera fase, la microemulsión [20].

En este caso utilizamos isopropanol y butanol, se eligieron estos disolventes debido a que tienen un índice de polaridad de entre 3.9 y 4.0 (respecto al agua que tiene un índice de polaridad 9) y cumple con la condición de ser miscibles en agua. Ambos disolventes se manejaron al 5%, 10%, 15% y 20% en un volumen total de 15 mL de agua de mar, todas estas proporciones disolvieron 200 mg (4000 ppm) de **C** y **D** sin necesidad de calentamiento. Durante esta experimentación se utilizaron las condiciones acotadas en la prueba pasada.

Al 10% de los co-disolventes las emulsiones siguieron presentando inestabilidad, por arriba y debajo de este porcentaje se rompieron. Se concluyó que los biotensoactivos APG no tiene la capacidad de formar emulsiones estables aun disminuyendo sus problemas de solvatación, es decir, el uso de un co-disolvente no ayuda al proceso de emulsificación. Debido a esto fue necesario recurrir a una mezcla entre ellos (**C** y **D**) y con el tensoactivo de referencia (**TQA**), esto con el fin de provocar un sinergismo. Las mezclas realizadas entre los biotensoactivos **C** y **D** no generaron ninguna mejora en la estabilidad de las emulsiones.

Las mezclas que si dieron buenos resultados fueron **D-TQA** y **C-TQA**. De esta manera confirmamos los resultados obtenidos en el estudio del sinergismo en mezclas, donde se encontró que a bajas proporciones de **TQA** con los tensoactivos **C** y **D** se obtienen valores de β^M negativos y cercanos a cero, es decir que existe una mejora de los biotensoactivos y por lo tanto emulsiones con una mayor estabilidad. Las condiciones en las cuales se obtuvieron las emulsiones más estables con estas mezclas fueron las siguientes:

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

- Velocidad de agitación: 8000 rpm
- Tiempo de agitación: 3 min
- Concentración total: 3000 ppm
- 25% de TQA, 75% del APG.
- Temperatura: 65 °C

Durante la experimentación se encontró que a concentraciones menores a 3000 ppm las emulsiones se rompen, por arriba de esa concentración resultan estar en exceso. Un tiempo de agitación menor a 3 min genera inestabilidad en las emulsiones, hay rompimiento después de un lapso de tiempo. Por otra parte, al variar el porcentaje de TQA se observó que al 20% las emulsiones no son lo suficientemente estables y hablando de un porcentaje del 15% las emulsiones no se forman. Por encima del 25% se obtuvieron emulsiones ligeramente más estables, es importante mencionar que se utilizó el menor porcentaje de TQA posible que cubriera con la estabilidad requerida.

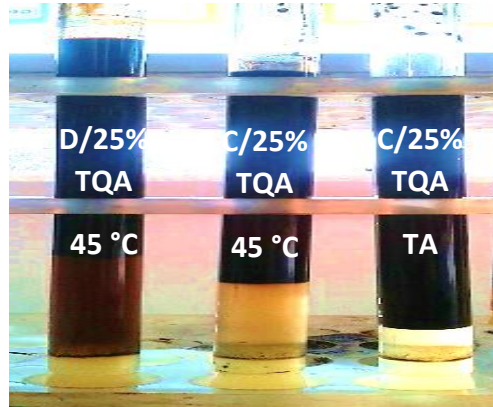
Tabla 13. Observaciones de las emulsiones realizadas con las mezclas **D/TQA** y **C/TQA**

<i>%TQA</i>	<i>OBSERVACIONES</i>
15	La emulsión no se forma.
20	La emulsión se forma, buena dispersión pero con generación de nata.
25	La emulsión se forma, excelente dispersión.

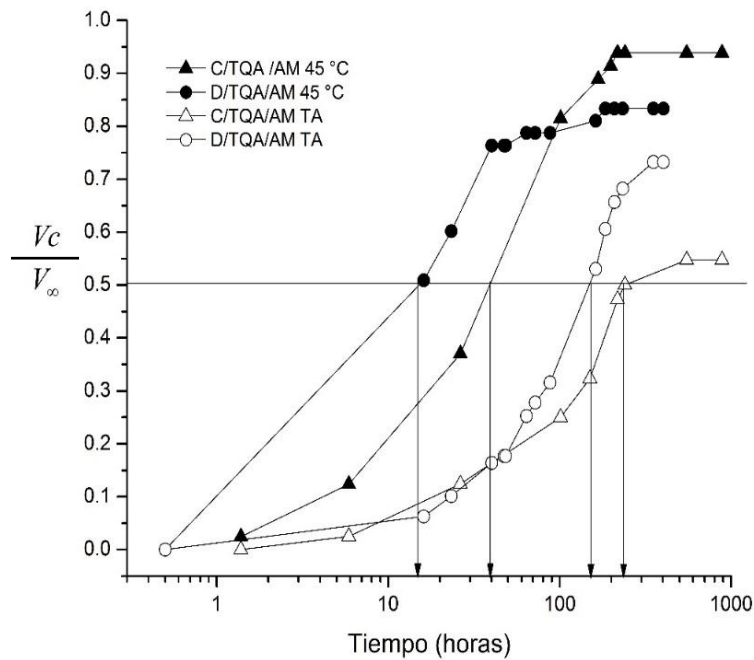
Se siguió la cinética de segregación y pruebas de dispersión para todas las emulsiones, sin embargo, únicamente se reportan los resultados con las emulsiones preparadas con 25% de **TQA** a 45°C y a temperatura ambiente, debido a que presentaron los mejores resultados tanto en la cinética de segregación como en la prueba de dispersión.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

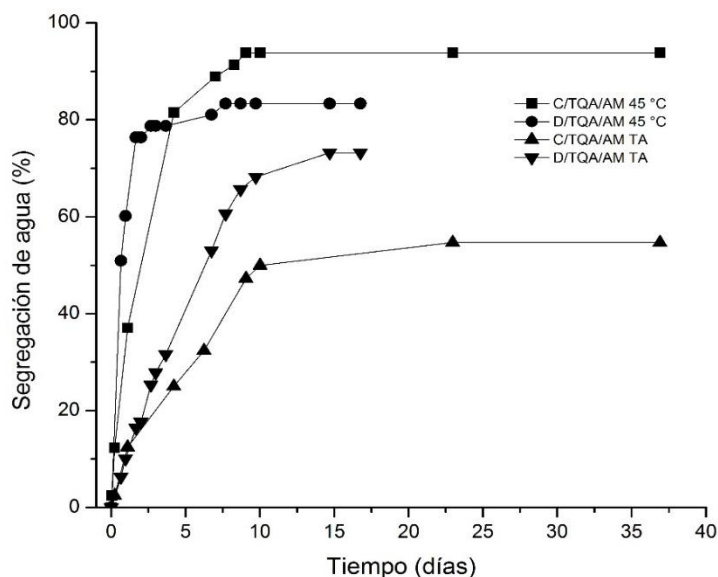
Fig. 20 Prueba de la botella para las emulsiones **D/25% TQA**, **C/25% TQA**, ambas a 45°C y **C/25% TQA** a temperatura ambiente después de 48 h de incubación.



Gráfica 7. Fracción de agua segregada en función del tiempo para las emulsiones en agua de mar bajo las mezclas de tensoactivos **C/25%TQA - D/25%TQA** incubadas a 45°C y a temperatura ambiente TA.



Gráfica 8. Porcentaje de segregación de agua en función del tiempo para las emulsiones en agua de mar bajo las mezclas de tensoactivos **C/25%TQA - D/25%TQA** incubadas a 45°C y a temperatura ambiente TA.



Tal como se observa en la gráfica 7 la presencia del tensoactivo de referencia generó un sinergismo en los biotensoactivos formando emulsiones mucho más estables. La mezcla **D** con 25% de **TQA**, incubada a 45°C, segregó una fracción máxima de volumen de agua de 0.83 en 8 días (192 h), mientras que **C** con 25% de **TQA** fue de 0.94 en 9 días. Realmente ambas emulsiones tuvieron un buen comportamiento, durante las pruebas de dispersión la mezcla de **C** con **TQA** presentó mejores resultados, sin embargo, el tiempo promedio de vida de las dos fue de aproximadamente 25 días (600 h), por lo que podemos deducir que las emulsiones pasan por el fenómeno de cremado y coalescen con separación de fase en un tiempo razonable para el transporte de crudo pesado por ducto.

Tabla 14. Rompimiento de las emulsiones de acuerdo a pruebas de dispersión a temperatura ambiente.

MEZCLAS	DURACIÓN DE LA EMULSIÓN, días (horas)
D/25% TQA	20 (480 h)
C/ 25% TQA	32 (768 h)

Siguiendo el análisis planteado en la sección anterior donde la relación $\frac{V_C}{V_\infty} = \frac{1}{2}$, la mezcla del biotensoactivo **C**, obtiene este valor hasta las 40 h mientras que la mezcla con **D** la alcanza en 16 h, confirmando así, que la emulsión más estable es **C con 25% de TQA**. Esto se ve reflejado en la gráfica 7, la mezcla de **C** con 25 % de TQA al final segrega más agua, sin embargo, durante la mayor parte del proceso esta emulsión separó una menor fracción de agua. Esta característica en particular resulta muy beneficiosa tanto en el transporte de crudo pesado como en el futuro rompimiento de la emulsión.

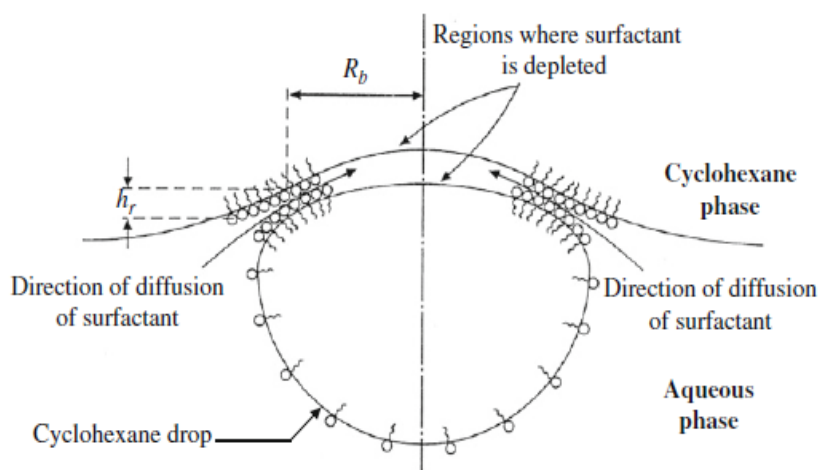
Para observar los efectos de la temperatura se realizó una cinética de segregación a temperatura ambiente, esto con el fin de demostrar que a 45°C sólo se acelera el fenómeno de segregación. Concluimos que a esta temperatura las emulsiones aumentan su estabilidad y se comportan de manera muy similar. La emulsión con la mezcla **C/25%** de **TQA** alcanza una fracción de volumen segregado de 0.5 a las 240 h, mientras que **D/25% TQA** lo obtiene a las 160 h. Esto quiere decir que la emulsión que presenta una mejor estabilidad sigue siendo la mezcla con **C**.

Se concluye que la presencia de sales durante la formulación de emulsiones estables con los APG resultó ser un factor determinante. Las sales al disminuir la capacidad de solvatación de los biotensoactivos originaron que existiera una gran cantidad de fase difusa. Es importante mencionar que las moléculas de biotensoactivo que se encuentran en la fase difusa van hacia el centro de la capa tal como se observa en la fig. 21. Esto reduce la concentración del tensoactivo en la frontera de la gota, lo cual permite la disminución de la fuerza repulsiva. Cuando la repulsión disminuye, las gotas comienzan a acercarse a la interfase. En un cierto punto de separación, el grosor de la frontera de la gota llega a ser tan delgada que se hace inestable. En este punto, la atracción de Van der Waals entre las dos superficies excede la fuerza repulsiva provocando la coalescencia [48].

En conclusión se puede decir que la única forma de obtener emulsiones estables es mezclando los APG con el tensoactivo de referencia, realizando esta mecánica, reducimos la concentración de los biotensoactivos y les conferimos mejores propiedades para la adsorción y formación de micelas para formar una emulsión O/W estable por un

lapso de tiempo que permitirá el transporte de crudo pesado por ducto y su posterior ruptura para la refinación del crudo.

Fig. 21 Ilustración del proceso de difusión de una gota de agua/ciclohexano. La figura muestra las regiones donde la concentración del tensoactivo disminuye en la interfase agua/ciclohexano y las regiones donde las moléculas del tensoactivo se concentran.



4.4 ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES O/W POR CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).

4.4.1 Emulsiones preparadas con tensoactivos disueltos en agua destilada

La determinación del efecto de un tensoactivo en la estabilidad de las emulsiones por la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) es un parámetro fundamental en la investigación, aplicación industrial y desarrollo tecnológico de agentes tensoactivos para la formulación y caracterización de emulsiones [50].

La calorimetría de barrido diferencial es considerada una técnica esencial y versátil que permite trabajar directamente con emulsiones simples y complejas, el método no requiere dilución de la muestra y la opacidad de la emulsión no es limitante para usar este procedimiento [51].

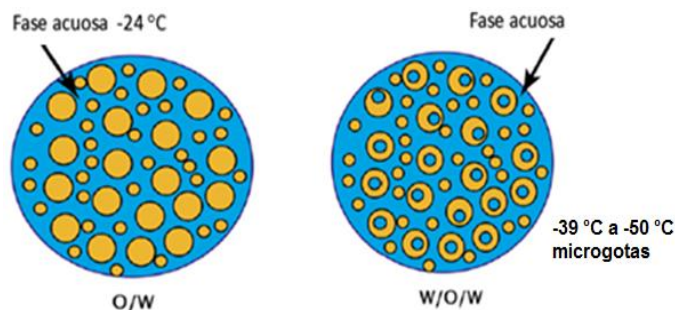
El estudio consistió básicamente en monitorear los intercambios de calor entre la muestra y una referencia en función de la temperatura durante un programa de tres ciclos

continuos de calentamiento–enfriamiento de 50 °C a -60 °C (tal como se describe en la sección del procedimiento experimental). Es importante mencionar que este rango de temperaturas se enfoca en el análisis del agua que está presente en la emulsión, la cual nos da la suficiente información acerca del tipo y envejecimiento acelerado de las emulsiones, cuando estas son sometidas a diferentes condiciones térmicas.

El tratamiento de los datos abarcó sólo el análisis de los ciclos de enfriamiento de cada una de las emulsiones, debido a que las curvas de fusión no permiten distinguir entre el agua que es parte de la fase continua de la que no es parte de ella, porque cualquier forma y tamaño en la cual esté emulsificada el agua fundirá alrededor de 0°C. Por el contrario la cristalización ocurre a diferentes temperaturas dependiendo del tamaño de la muestra.

La cristalización es el resultado del fenómeno de nucleación y en consecuencia todas las gotas que no se cristalizan en el punto de equilibrio, cristalizarán a temperaturas dispersas. Así también, puede suceder que algunas gotas se cristalicen y otras no, en este tipo de casos se ha encontrado que una transferencia de masa puede estar ocurriendo. Esta transferencia de masa generará un cambio en el diámetro de la gota y por lo tanto su morfología. Este mecanismo es llamado “maduración por solidificación” [52]. De acuerdo a la teoría de nucleación, un volumen más pequeño tiene temperaturas de congelación más bajas. En volúmenes de 1 mm³ el punto de cristalización ocurre alrededor de los -24°C (fig. 22), esta temperatura correspondería al agua que se encuentra en fase continua para una emulsión O/W, mientras que para las microgotas ocurre alrededor de los -39°C [51] para una emulsión compleja del tipo W/O/W (fig.22). A continuación se muestran los termogramas de las emulsiones preparadas con agua destilada.

Fig. 22 Emulsión O/W y emulsión compleja W/O/W.

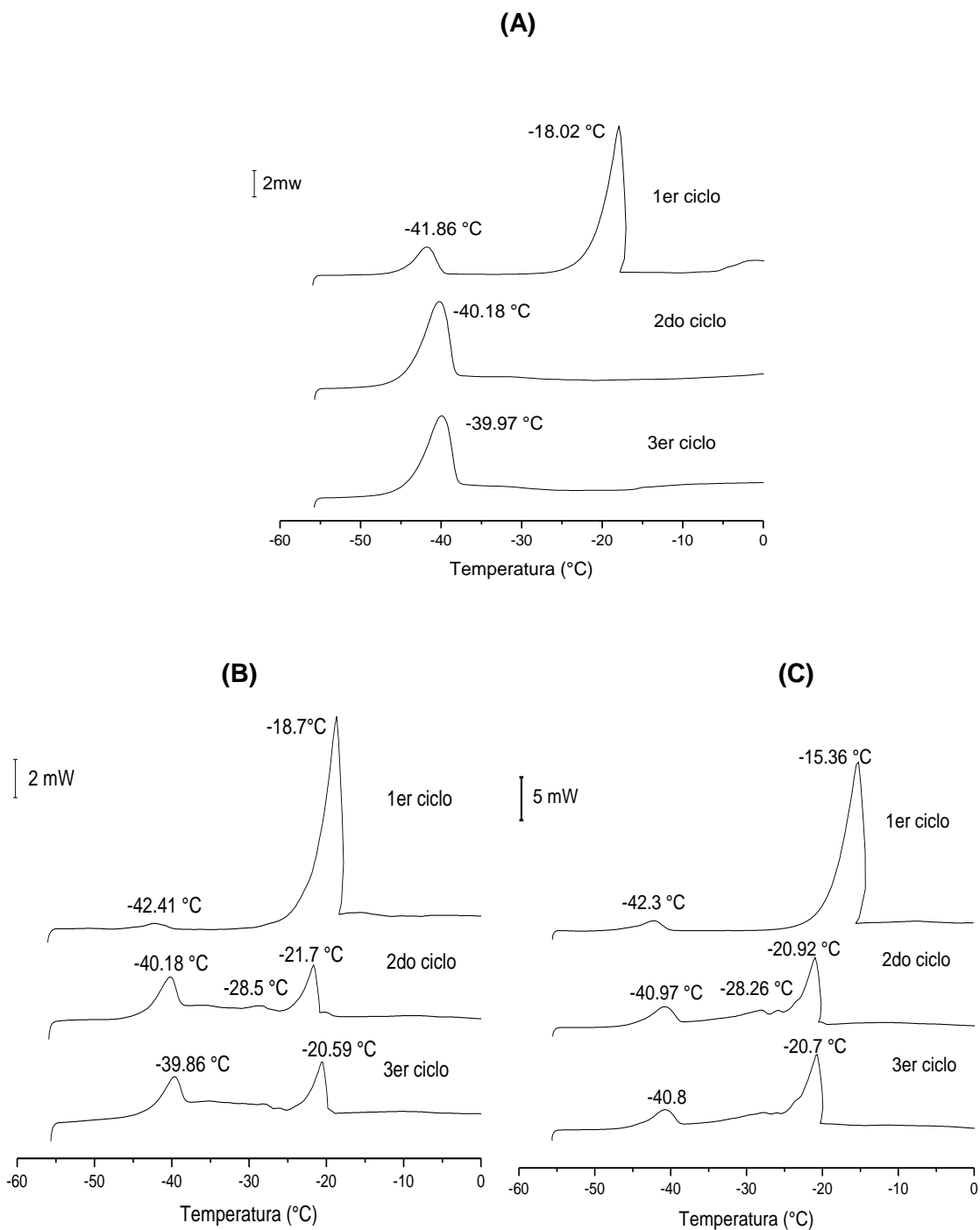


Como podemos observar en el primer ciclo de enfriamiento de cada uno de los termogramas de la fig. 23, presenta una señal entre -15 y -20 °C correspondiente al agua en fase continua, es decir, emulsiones O/W; así también, se observa una pequeña señal alrededor de -43°C, la cual indica la presencia de microgotas de agua dentro del crudo [51].

En el segundo y tercer ciclo para la emulsión preparada con TQA (Fig. 23 (A)), la fase continua desaparece totalmente, aumentando la cantidad de microgotas (-40°C), concluyendo así, que esta emulsión es inestable en presencia de choques térmicos. Por otra parte, las emulsiones preparadas con **C** y **D** durante los ciclos de enfriamiento subsecuentes sólo disminuyeron el volumen de agua en fase continua, por lo que su señal aumentó a -21°C aproximadamente, e incrementó la cantidad de microgotas con una señal de alrededor de -40°C; al presentar estas dos señales, se dice que las emulsiones son complejas y del tipo W/O/W. Algunos estudios indican que mientras más compleja es una emulsión es más probable observar un fenómeno de inversión de fase y que la inversión de fase se lleva a cabo tan pronto como la emulsión se rompe [53]. Esta puede ser una hipótesis del comportamiento de algunas emulsiones que durante la experimentación no mostraron segregación de agua pero sí ocurrió su rompimiento.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las emulsiones más estables son las que están realizadas con los biotensoactivos, ya que conservan durante los tres ciclos el agua como fase continua.

Fig. 23 Termogramas de los tres ciclos de enfriamiento de las emulsiones O/W preparadas con el crudo pesado y los biotensoactivos puros en agua destilada. Cada determinación fue realizada con una emulsión fresca. **(A)** Emulsión con TQA-AD **(B)** emulsión con dodecil APG-AD, **(C)** emulsión con Tetradecil APG-AD.



4.4.2 Emulsiones preparadas con tensoactivos disueltos en agua de mar

La presencia de un soluto como el NaCl cambia la temperatura de cristalización y fusión del agua presente en las emulsiones; regularmente son más bajas conforme la concentración del soluto aumenta; tal como se puede observar en los termogramas de las emulsiones preparadas con agua de mar que se muestran en la siguiente fig. 24 [51].

El primer ciclo de cada uno de los termogramas demuestra que las emulsiones son de la forma O/W, con una fase continua de agua que cristaliza en promedio a -22°C y una pequeña cantidad de microgotas alrededor de -45°C .

La emulsión preparada con el tensoactivo de referencia (**TQA**) en los dos ciclos siguientes, muestra que el agua prevalece como fase continua, es decir que existe una mayor estabilidad en presencia de sales. Tal como se explicó en el apartado de las propiedades de superficie de los tensoactivos, las sales disminuyen la fuerza repulsiva de la doble capa, provocando que los tensoactivos que tienen una excelente solubilidad mejoren el equilibrio entre la adsorción y la producción de micelas. El TQA se ve beneficiado de esta manera y se refleja en cada uno de los ciclos de calentamiento y enfriamiento (fig. 25 **A**) donde la fase continua se mantiene en un intervalo de -24°C y la cantidad de microgotas permanece constante; exponiendo así, que el tamaño de las gotas es prácticamente uniforme.

La micrografía tomada de la emulsión TQA-AM recién preparada (Fig.24), afirma lo que se observa en el termograma durante el primer ciclo de enfriamiento, demostrando que la emulsión es O/W y que las gotas presentan un tamaño uniforme, es decir que se trata de una emulsión monodispersa.

Fig. 24 Micrografía de la emulsión fresca realizada con TQA y agua de mar.

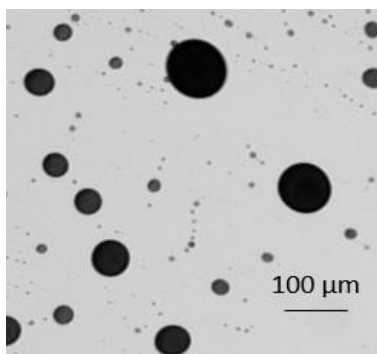
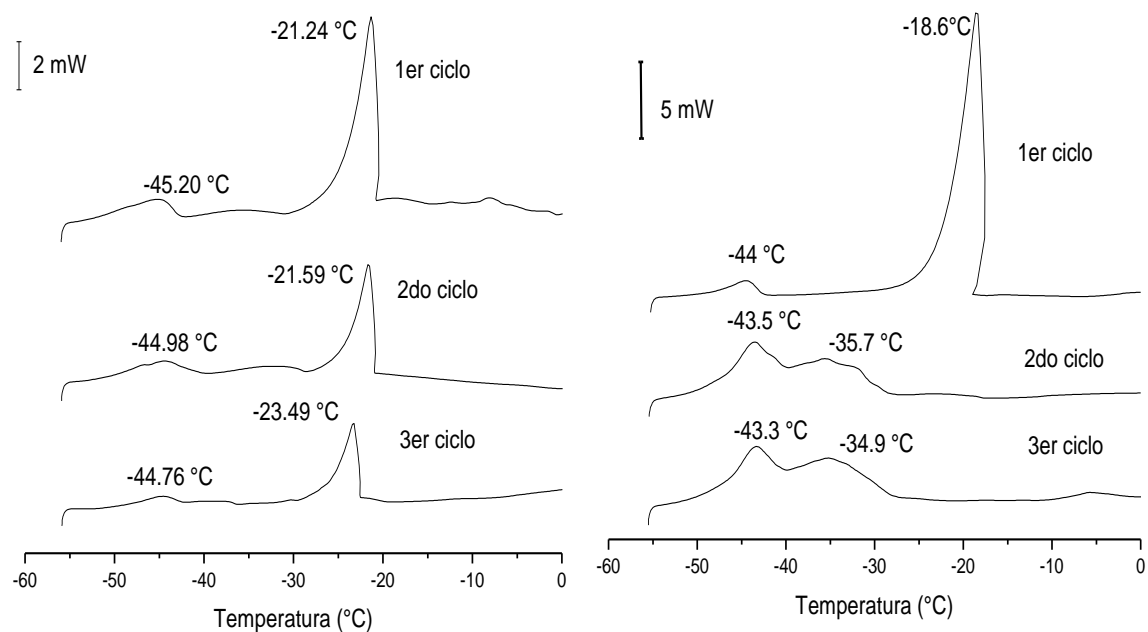
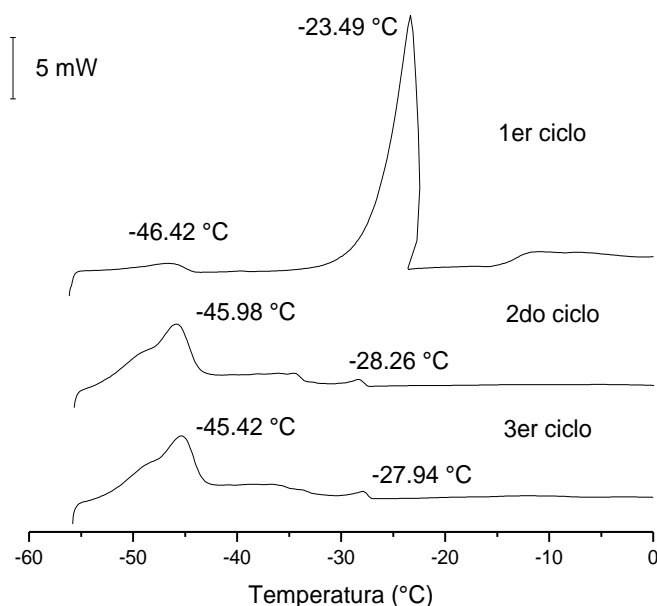


Fig.25 Termogramas de los tres ciclos de enfriamiento de las emulsiones O/W preparadas con el crudo pesado y los biotensoactivos puros en agua de mar. Cada determinación fue realizada con una emulsión fresca. **(A)** Emulsión con TQA-AM **(B)** emulsión con dodecil APG/ 25% TQA en agua de mar, **(C)** emulsión con Tetradecil APG/ 25% de TQA en agua de mar.

(A)(B)



(C)

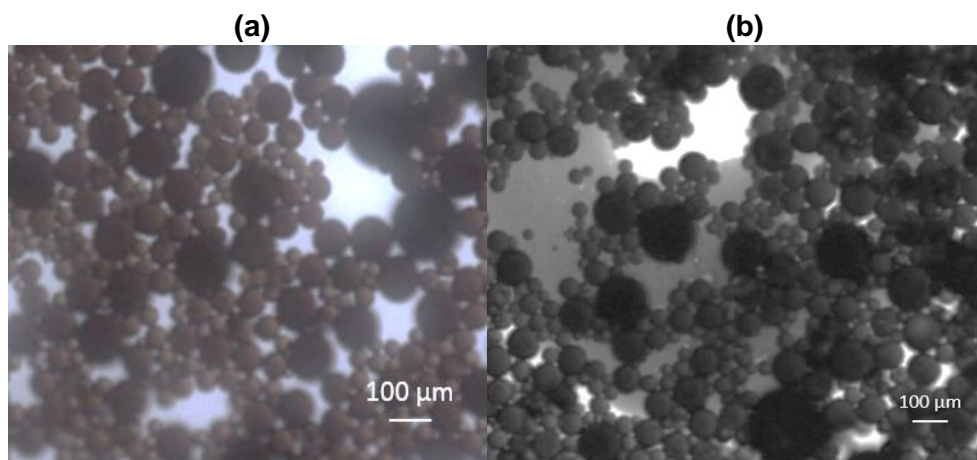


Por otra parte las emulsiones realizadas con la mezcla de biotensoactivos y 25% de TQA en agua de mar, tienden a volverse complejas al exponerse a choques térmicos, debido a que la señal correspondiente a la fase continua se desplaza hacia la fase de microgotas, pasando por temperaturas de -28°C y -35°C , para finalmente concentrarse en la fase de microgotas por arriba de -45°C . Cuando una emulsión presenta este tipo de comportamiento quiere decir que exhibe una polidispersidad, es decir, variedad en tamaño de gotas y ello deriva en una futura ruptura de la emulsión.

En la figura 26(b) podemos observar la polidispersidad y rompimiento de la emulsión D-25% de TQA en agua de mar, demostrando así, la inestabilidad que se presentó durante las cinéticas de segregación y calorimetría de barrido diferencial para esta emulsión. En contraste, también se muestra la micrografía de la emulsión fresca (fig.26 (a)), en la cual el tamaño de partícula es más uniforme y concuerda con el 1er ciclo de enfriamiento del termograma correspondiente.

Fig. 26 Micrografías de la emulsión del tetradecil APG con 25% de TQA en agua de mar.

(a) Emulsión fresca, (b) emulsión después de 10 días.



Como un estudio complementario a la técnica de calorimetría de barrido diferencial se realizaron determinaciones del contenido de agua de las emulsiones por medio del titulador Karl Fischer, con la finalidad de corroborar que la realización de las emulsiones fue correcta y que el porcentaje de agua que se encuentra en la emulsión es uniforme. A continuación se muestran los resultados en la siguiente tabla.

Tabla 15. Determinación del contenido de agua de cada una de las emulsiones frescas por medio del titulador Karl Fischer, y las temperaturas de congelación del agua de la fase continua de cada uno de los ciclos de enfriamiento con la técnica de DSC.

TEMPERATURAS DE CONGELACIÓN

MUESTRA	% p/p de agua	1er ciclo de enfriamiento [°C]	2do ciclo de enfriamiento [°C]	3er ciclo de enfriamiento [°C]
CRUDO DESHIDRATADO	0.8705	-	-	-
TQA/AD	21.742	-18.02	-40.18	-39.97
TQA/AM	29.891	-21.24	-21.59	-23.49
C/25% TQA/AM	27.372	-18.6	-43.5	-43.3
C/AD	28.558	-18.7	-21.7	-20.59
D/25% TQA/AM	26.291	-23.49	-45.98	-45.42
D/AD	28.412	-15.36	-20.92	-20.70

En general los porcentajes se encuentran muy cercanos al 30% del agua que compone a la mezcla, la emulsión que muestra un valor alejado a este porcentaje es la que se compone de TQA y agua destilada con un porcentaje de agua de 21.742%, el cual concuerda con lo que se observa en el termograma correspondiente; esta es la emulsión que exhibe una menor cantidad de agua en fase continua.

La importancia de este análisis y del estudio térmico de las emulsiones, es demostrar que la formulación para cada una de ellas fue correcta, debido a que obtuvimos emulsiones de la forma O/W, adicionalmente corroboramos los resultados obtenidos en la prueba de la botella, donde las emulsiones que presentaron una mayor inestabilidad fueron las realizadas con la mezcla del TQA con los biotensoactivos disueltos en agua de mar.

4.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES O/W POR VISCOSIDAD DINÁMICA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.

La viscosidad es la propiedad física que está relacionada directamente con la resistencia interna al flujo de un líquido, es decir, la resistencia que ofrece un fluido al desplazamiento uniforme de su masa. La misma es producida por la fuerza de fricción interna entre las capas adyacentes del fluido en movimiento. Las fuerzas de fricción interna son el resultado de la fuerza de cohesión y el intercambio de cantidad de movimiento entre las moléculas del fluido [54].

El comportamiento de la viscosidad dinámica es de esencial importancia al formular emulsiones O/W para el transporte de crudo pesado por ducto. Los valores de viscosidad son requeridos para el diseño, selección y operación del equipo involucrado en su preparación, bombeo y almacenamiento [55]. Dependiendo de las propiedades y estabilidad de las emulsiones O/W, éstas pueden presentar un comportamiento newtoniano, un comportamiento pseudoplástico (la viscosidad disminuye rápidamente cuando aumenta la velocidad de corte) o bien dilatante (la viscosidad va en aumento al aumentar la velocidad de corte). Se conocen varios modelos reológicos para representar estos fluidos, en este proyecto el modelo de la ley de potencia de Oswald de Weale, fue el que se ajustó mejor a los datos experimentales; su curva de flujo se describe por la ecuación (1). Cuando el índice de flujo (n) que caracteriza a la ley es igual a uno y la viscosidad se mantiene constante, se trata de fluidos newtonianos, cuando n es mayor a uno representa a fluidos dilatantes, y para fluidos pseudoplásticos ($n < 1$) [55].

$$\tau = k \gamma^n \quad (1)$$

Donde:

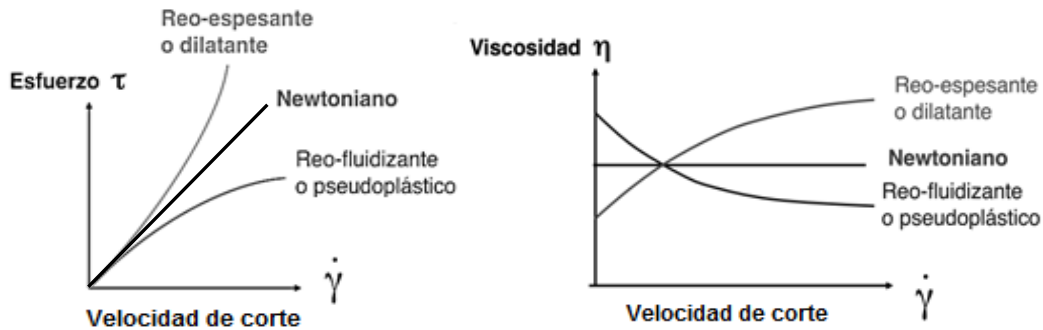
n : índice de flujo

k : índice de consistencia

γ : velocidad de corte.

τ : Esfuerzo de corte

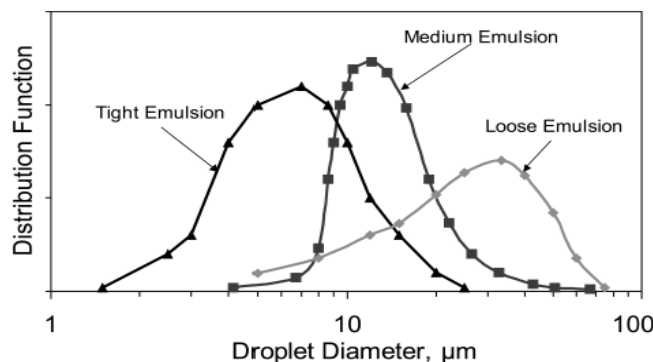
Fig. 27 Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento.



Algunos de los principales parámetros los cuales controlan la reología de una emulsión incluyen la distribución del tamaño de partícula así como la fracción de aceite empleado en la emulsión [56].

La producción de emulsiones O/W con crudo generalmente tienen un diámetro de gota que excede el 0.1 μm y puede ser tan grande como 50 μm . La distribución de las gotas en una emulsión depende de muchos factores incluida la tensión interfacial, la velocidad de mezclado, la naturaleza de los agentes emulsificantes, la presencia de sólidos, y las propiedades del crudo en el agua; una distribución típica para las emulsiones O/W con crudo pesado se muestra en la fig. 28 [56]. La distribución del tamaño de partícula en una emulsión determina su estabilidad, generalmente las emulsiones que tienen un tamaño de partícula mayor a 1 μm pero menor a 50 μm serán más estables, por debajo de 1 μm la viscosidad de la emulsión aumentará, y por arriba de 50 μm la estabilidad de la emulsión se verá afectada [52]. Por lo tanto, es importante encontrar la emulsión que cumpla con un tamaño de partícula óptimo que nos permita alcanzar una buena estabilidad sin aumentar la viscosidad del crudo original.

Fig. 28 Distribución de tamaño de partícula para emulsiones con crudo pesado.



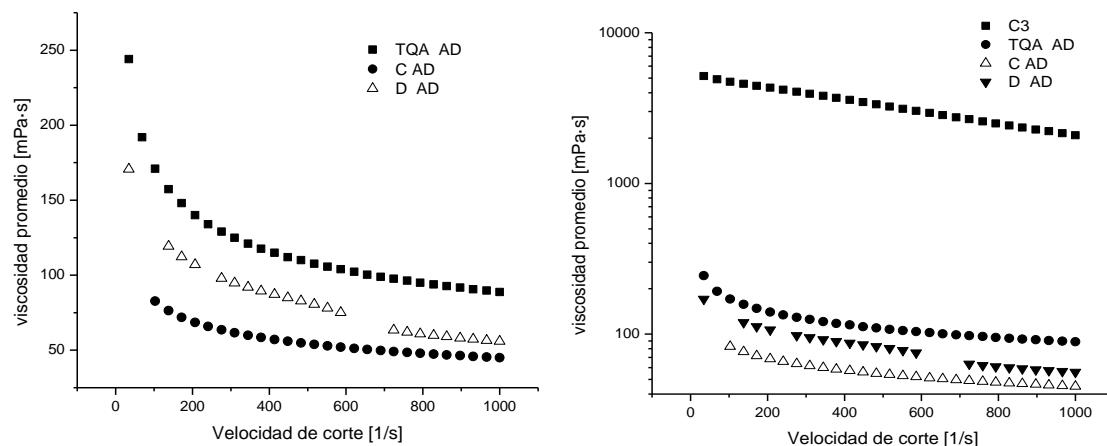
Un incremento en la fracción de volumen de aceite ocasiona que las gotas estén más compactas, incrementando la viscosidad dando como resultado una mayor fricción entre ellas. La orientación de las gotas, la viscosidad de cada fase y la tensión superficial son afectadas por la temperatura la cual determina las propiedades reológicas de la emulsión [56].

En general en la mayoría de los líquidos y suspensiones se ha observado una disminución de la viscosidad con el incremento de la temperatura, esto puede deberse a dos efectos; a) la disminución de la viscosidad del medio dispersante, b) y el debilitamiento de las estructuras formadas por las partículas al aumentar la temperatura [55].

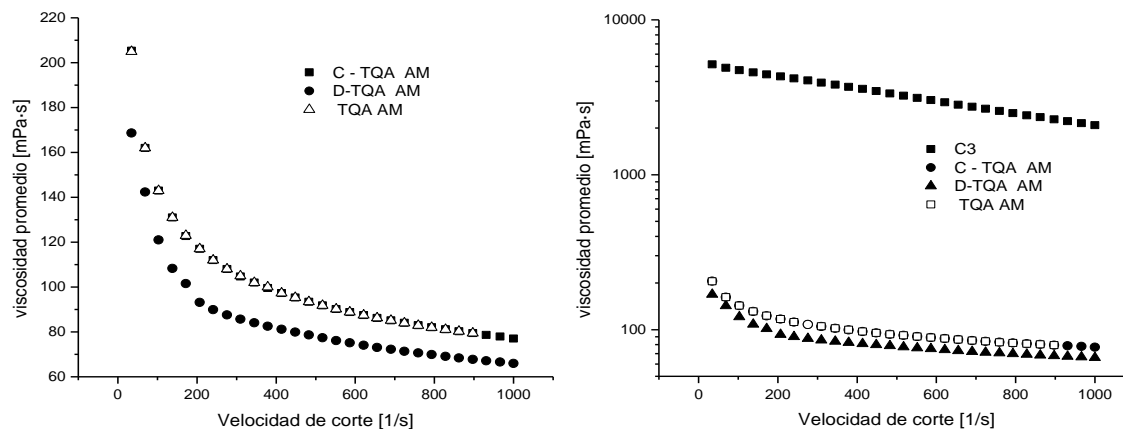
La viscosidad dinámica del crudo pesado y de las emulsiones O/W preparadas en este trabajo fueron estudiadas en tres zonas de temperatura (30 °C, 45 °C y 65 °C), a partir de las curvas obtenidas se estimaron los parámetros n y k (índice de flujo de la ley de potencia e índice de consistencia, respectivamente) de la ecuación (1), para cada temperatura.

Tal como se puede observar en las gráficas 11, 12, 13 y 14; el estudio se centró en analizar el comportamiento de la viscosidad dinámica y de los esfuerzos para el crudo pesado y las emulsiones realizadas con los biotensoactivos en agua de mar, el análisis realizado para el agua destilada se encuentra en el anexo II, el cual tiene un comportamiento muy similar al agua de mar.

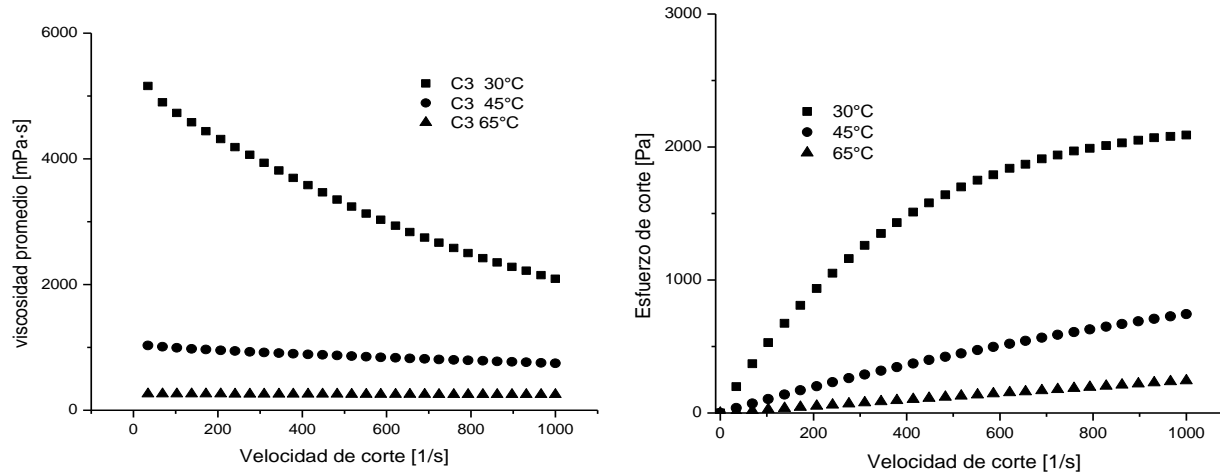
Gráfica 9. Perfiles de viscosidad dinámica a 30°C para las emulsiones O/W en agua destilada (izquierda) y comparadas con el crudo pesado (derecha).



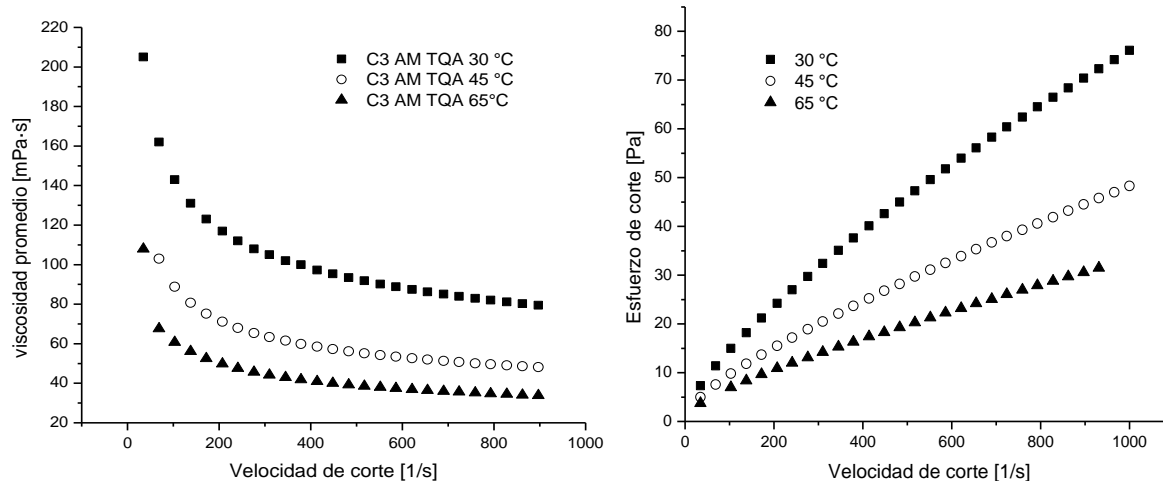
Gráfica 10. Perfiles de viscosidad dinámica a 30°C para las emulsiones O/W en agua de mar (izquierda) y comparadas con el crudo pesado (derecha).



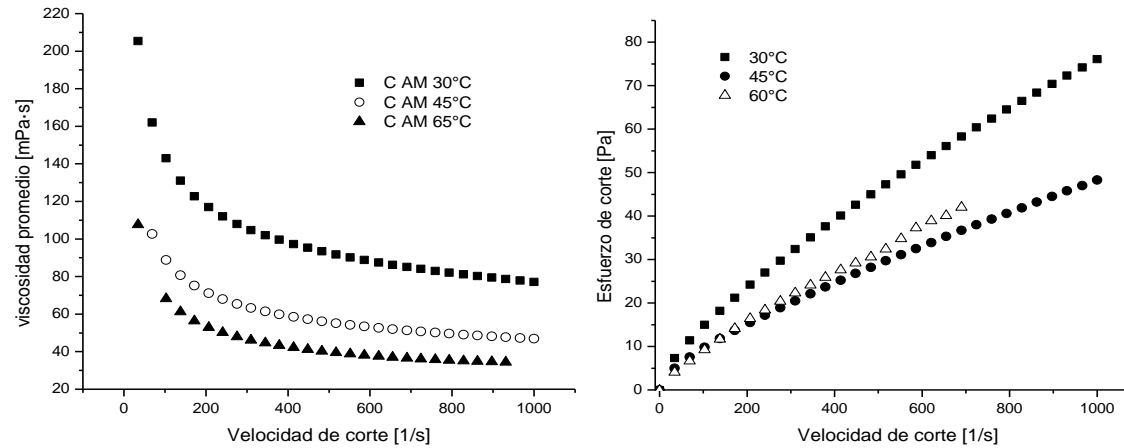
Gráfica 11. Perfil de viscosidad dinámica y de esfuerzos para crudo pesado (C3) a 30 °C, 45 °C y 65 °C.



Gráfica 12. Perfil de viscosidad dinámica y de esfuerzos para la emulsión con TQA disuelto en agua de mar a 30 °C, 45 °C y 65 °C.



Gráfica 13. Perfil de viscosidad dinámica y de esfuerzos para la emulsión con dodecil APG (C)/25% de TQA en agua de mar a 30 °C, 45°C y 65 °C.



Gráfica 14. Perfil de viscosidad dinámica y de esfuerzos para la emulsión con tetradecil APG (D)/25% de TQA en agua de mar a 30 °C y 45 °C.

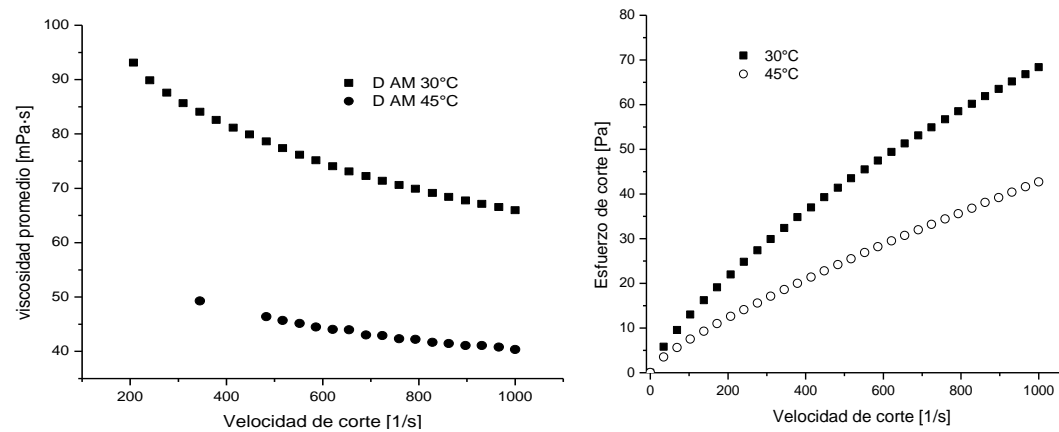


Tabla 16. Parámetros obtenidos a 30 °C, 45 °C y 65 °C así como la desviación media cuadrática para el crudo pesado y las emulsiones preparadas con **TQA, C** y **D** / 25% de TQA en agua de mar.

Temperatura 30 °C				
Fluido	C3	TQA AM	C/25% TQA AM	D/25% TQA AM
<i>k</i>	24.19	0.564	0.564	0.548
<i>n</i>	0.670	0.710	0.708	0.730
R²	0.968	0.999	0.988	0.982

Temperatura 45 °C				
Fluido	C3	TQA AM	C/25% TQA AM	D/25% TQA AM
<i>k</i>	1.757	0.404	0.888	0.223
<i>n</i>	0.883	0.688	0.519	0.754
R²	0.998	0.998	0.988	0.999

Temperatura 65 °C				
Fluido	C3	TQA AM	C/25% TQA AM	D/25% TQA AM
<i>k</i>	0.2714	0.323	0.325	0.273
<i>n</i>	0.990	0.665	0.731	0.582
R²	0.999	0.997	0.985	0.870

De acuerdo a la gráfica 11 y al tratamiento de datos por el modelo de la ley de potencia de Ostwald (tabla 16), el crudo pesado tiene un comportamiento pseudoplástico a los 30 °C, con un valor de *n* de 0.670 y en menor medida a los 45 °C con *n* igual a 0.883; finalmente a los 65 °C el crudo pesado tiene un comportamiento muy cercano al Newtoniano con un índice de flujo de 0.990. Por lo tanto, podemos concluir que el aumento de la temperatura en el crudo además de disminuir la viscosidad aumenta el índice de flujo favoreciendo el comportamiento del crudo pesado; adicionalmente la viscosidad del crudo depende de la velocidad de corte a bajas temperaturas, es decir, que la viscosidad tiende a tener valores bajos a altas velocidades de corte (gráfica 11 a 30 °C). Esto puede deberse a las cadenas moleculares encontradas en el crudo pesado, así cuando la velocidad de corte aumenta

las cadenas moleculares se reorientan de forma paralela, produciendo una fuerza impulsora disminuyendo la viscosidad del crudo pesado [57].

El comportamiento pseudoplástico del crudo pesado a los 30 °C y 45 °C puede ser atribuido al incremento en el nivel de energía de las macromoléculas y también a la disgregación de flóculos que causa una mayor movilidad y salida de exclusión estérica de algunos compuestos asfálticos [57].

Por otro lado el estudio de viscosidad dinámica mostró que las emulsiones O/W preparadas con el tensoactivo de referencia y los biotensoactivos disueltos en agua de mar tienen un comportamiento no newtoniano de tipo pseudoplástico en las tres zonas de temperatura con una n menor que uno. De la misma forma que el crudo pesado, la viscosidad de las emulsiones disminuye con el aumento de la temperatura (gráficas 12, 13, 14). En el caso de la emulsión realizada con **D/25% TQA** no fue posible realizar su perfil de viscosidad dinámica a los 65 °C debido a que la emulsión se rompió durante la prueba. Por lo tanto, la viscosidad de las emulsiones depende de la temperatura, de la fuerza de corte y del tensoactivo utilizado para estabilizarlo.

El estudio de la reducción de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte fue realizado para las emulsiones preparadas con agua destilada y agua de mar a 30 °C (gráficas 9 y 10), se eligió esta temperatura debido a que el transporte se lleva a cabo bajo condiciones parecidas, adicionalmente es la zona de temperatura donde el crudo muestra una mayor viscosidad (3240 mPa*s a 500 s⁻¹). Con la finalidad de realizar una medición de la disminución de la viscosidad del crudo pesado, se estableció una velocidad de corte de 500 s⁻¹ que nos da la suficiente información, acerca del comportamiento de cada fluido.

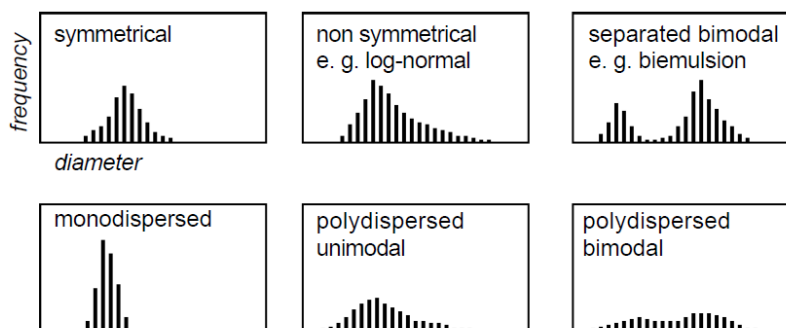
La emulsión preparada con agua destilada que presentó la viscosidad más baja fue la realizada con el biotensoactivo **C**, disminuyendo la viscosidad del crudo pesado hasta 53.83 mPa*s a 500 s⁻¹, mientras que en agua de mar la emulsión que obtuvo mejores resultados fue la realizada con **D**, la cual disminuyó la viscosidad del crudo pesado hasta 77.36 mPa*s a 500 s⁻¹. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de las emulsiones en términos de viscosidad y tamaño de partícula.

Tabla 17. Viscosidad máxima alcanzada con una velocidad de corte de 500 s^{-1} a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ para el crudo pesado y las emulsiones realizadas con agua destilada y agua de mar, así como el promedio, moda y media del tamaño de partícula.

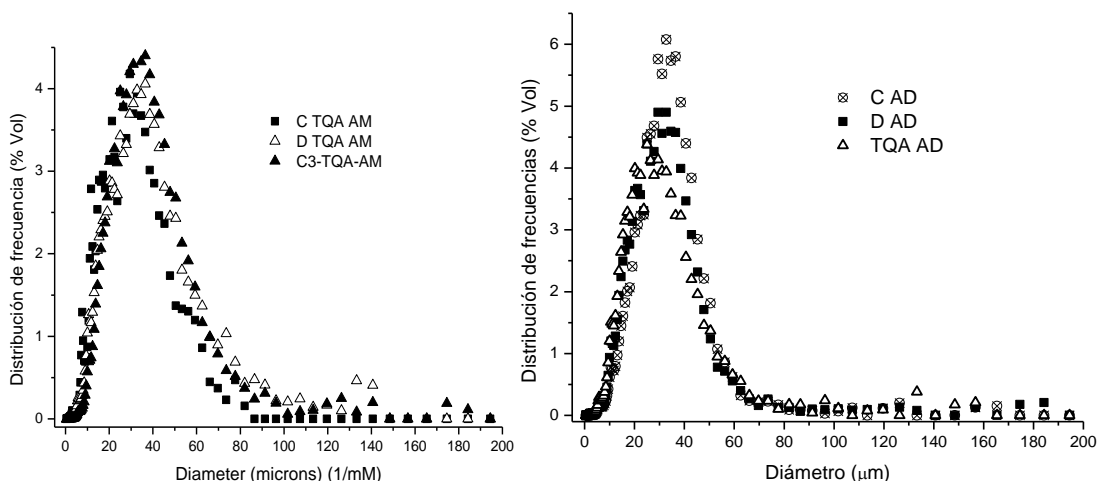
Emulsión	Viscosidad mPa*s a 500 s^{-1} $30 \text{ }^\circ\text{C}$	Promedio de tamaño de partícula μm	Media de tamaño de partícula μm	Moda de tamaño de partícula μm
Crudo pesado C3	3240	-	-	-
TQA-AD	107.66	27.48	23.70	25.01
C-AD	53.83	30.88	29.41	30.88
D-AD	80.56	29.64	26.40	29.64
TQA-AM	91.8	34.94	30.17	31.04
C/25% TQA-AM	91.76	26.55	23.88	23.88
D/25% TQA-AM	77.36	33.71	29.41	29.41

Tal como se mencionó anteriormente, la viscosidad de las emulsiones O/W, es afectada por la fracción de volumen, la distribución del tamaño de partícula así como la composición química de cada fase. La fig. 29 indica los diferentes tipos de distribución encontrados en las emulsiones: unimodal producida por un mezclado turbulento homogéneo, monodispersas y polidispersas, emulsiones bimodales resultado de la mezcla entre dos emulsiones o una emulsión con partículas de diversos tamaños [56]. Las emulsiones que describen una mayor estabilidad son aquellas que presentan un comportamiento unimodal y monodisperso.

Fig. 29 Diferentes curvas de la distribución del tamaño de partícula en emulsiones con crudo.



Gráfica 15. Distribución de tamaño de partícula para emulsiones realizadas con agua de mar (izquierda) y agua destilada (derecha).



De acuerdo a la figura 29 y la gráfica 15 las emulsiones analizadas para la distribución del tamaño de partícula con agua destilada y agua de mar, muestran en general un comportamiento simétrico unimodal monodisperso, estos resultados se sustentan con los valores reportados para el tamaño de partícula en la tabla 17 donde se observa que tanto el promedio, media y moda tienen un valor muy parecido, es decir un comportamiento simétrico [58]. Cabe mencionar que estos resultados concuerdan con el análisis de calorimetría de barrido diferencial, el cual demostró que en el primer ciclo de cada una de las emulsiones la presencia de microgotas es mínima.

En el tratamiento de datos se observa que la viscosidad disminuye con un tamaño de partícula promedio de 30 μm . En este caso las emulsiones se comportan como gotas de crudo dispersas en agua de tamaño micro, es decir, que no están compactas, lo cual permite que exista suficiente volumen de agua libre alrededor de ellas y esto permita que las gotas de aceite tengan la suficiente movilidad y por lo tanto se reduzca la viscosidad [36]. En el caso de las nanoemulsiones, el volumen de agua libre es mucho más reducido comparado con las microemulsiones por lo que las gotas de aceite se encuentran muy juntas e incrementan la viscosidad de la emulsión [36].

En nuestro caso particular, los biotensoactivos y la mezcla de biotensoactivos con TQA permiten que tanto el tamaño de partícula como la viscosidad se reduzcan para las emulsiones O/W.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

Los resultados de las pruebas reológicas llevadas a cabo con el crudo mexicano Bacab, muestran una muy alta viscosidad a 30 °C, del orden de 3240 mPa*s a 500 s⁻¹, lo cual significa el requerimiento de grandes cantidades de energía para poder transportarlo. Al ser un crudo pesado, se incrementan los riesgos y costos para su transporte, por lo tanto, las emulsiones O/W preparadas con biotensoactivos constituyen una vía para asegurar el transporte del crudo pesado por ducto, ya que estas disminuyen su viscosidad hasta 40 veces.

CONCLUSIONES

La evaluación de las propiedades de superficie de los biotensoactivos alquil poliglucósidos nos dieron un mejor panorama de su comportamiento como agentes emulsificantes, de esta manera se determinó que la solubilidad del tensoactivo en medio acuoso es determinante para la formación y estabilidad de las mismas. Este efecto se relacionó con el incremento en la longitud del grupo hidrofóbico, el cual aumentó las fuerzas de repulsión debido a la diferencia en su polaridad, disminuyendo los valores de la tensión superficial. De esta manera, la parte media de la serie (dodecil-APG y tetradecil-APG) fue la que presentó una solubilidad satisfactoria, obteniendo una mejor eficiencia para la formación de emulsiones O/W en comparación con los demás biotensoactivos, esto debido a que presentó una excelente capacidad de adsorción en la interfase aire/agua (pC_{20}).

La formación de emulsiones estables preparadas con agua destilada y agua de mar dependieron de una serie de factores como: la composición del crudo, la salinidad y pH del agua, la relación de crudo/agua, el tamaño de las gotas y la polidispersidad, temperatura, energía de mezclado, concentración y tipo del tensoactivo. Los biotensoactivos disueltos en agua destilada que formaron una emulsión O/W con una excelente dispersión y una buena estabilidad, fueron **C** y **D**, las emulsiones permanecieron formadas 25 y 30 días respectivamente. Estos resultados se reflejaron en la caracterización por calorimetría de barrido diferencial ya que estas emulsiones conservaron durante los tres ciclos de enfriamiento y calentamiento el agua como fase continua.

La presencia de sales durante la formulación de emulsiones estables con los APG disueltos en agua de mar resultó ser un factor determinante, esto provocó que la concentración del tensoactivo en la superficie se incrementara y que la doble capa de repulsión entre la interfase agua e hidrocarburo decreciera ocasionando la rápida coalescencia. La única forma de obtener emulsiones estables fue realizando mezclas sinérgicas entre los APG y el tensoactivo de referencia (nonil fenol etoxilado EO15), de esta manera se redujo la concentración de los biotensoactivos y al mismo tiempo hubo una mejora en sus propiedades de adsorción y formación de micelas. Las condiciones en

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

las cuales se obtuvieron las emulsiones más estables con estas mezclas fueron las siguientes:

- Velocidad de agitación: 8000 rpm
- Tiempo de agitación: 3 min
- Concentración total: 3000 ppm
- 25% de TQA, 75% del APG.
- Temperatura: 65 °C

Las dos mejores mezclas de emulsiones fueron **C/25%TQA/AM** y **D/25%TQA/AM** su tiempo de vida promedio fue de aproximadamente 25 días (600 h), en general las emulsiones pasaron por el fenómeno de cremado y coalescieron en un tiempo razonable para el transporte de crudo pesado por ducto, y para su posterior ruptura.

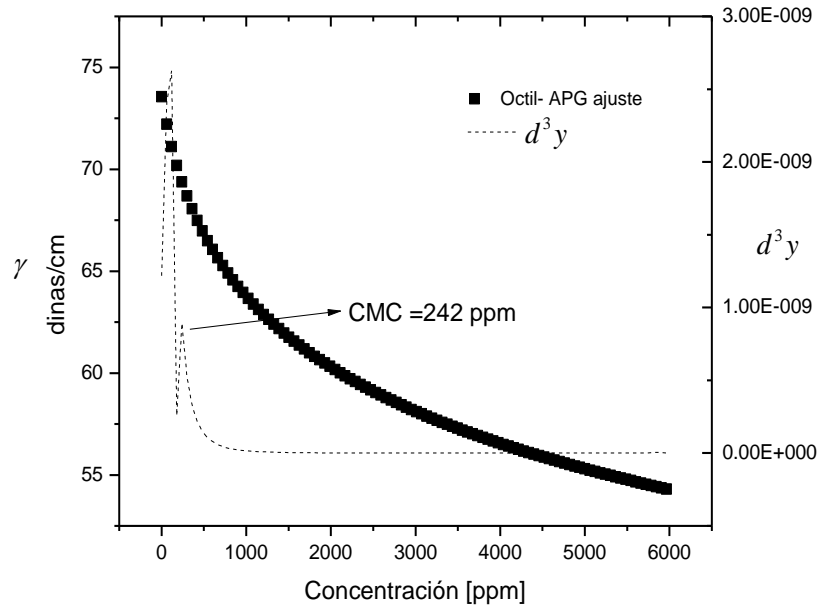
Las emulsiones **C/AD**, **D/AD**, **C/25%TQA/AM** y **D/25%TQA/AM**, tuvieron una distribución de partícula simétrica unimodal y monodispersa, así como un tamaño de partícula promedio de 30 μm lo que ocasionó que existiera suficiente volumen de agua libre alrededor de ellas y esto permitiera que las gotas de aceite tuvieran la suficiente movilidad permitiendo que la viscosidad del crudo pesado se redujera hasta 40 veces a una temperatura de 30°C.

Estos resultados implican que la realización de emulsiones (O/W) con biotensoactivos APG, sea una excelente opción tecnológica para el transporte de crudos pesados por ducto. La disminución de la viscosidad del crudo ocasionará que el torque de las bombas se reduzca de manera significativa, esto debido a menos pérdidas por fricción en la tubería de producción y en las líneas de flujo, lo cual se verá reflejado en la disminución de costos de energía, adicionalmente, se aumentará la producción de petróleo pesado.

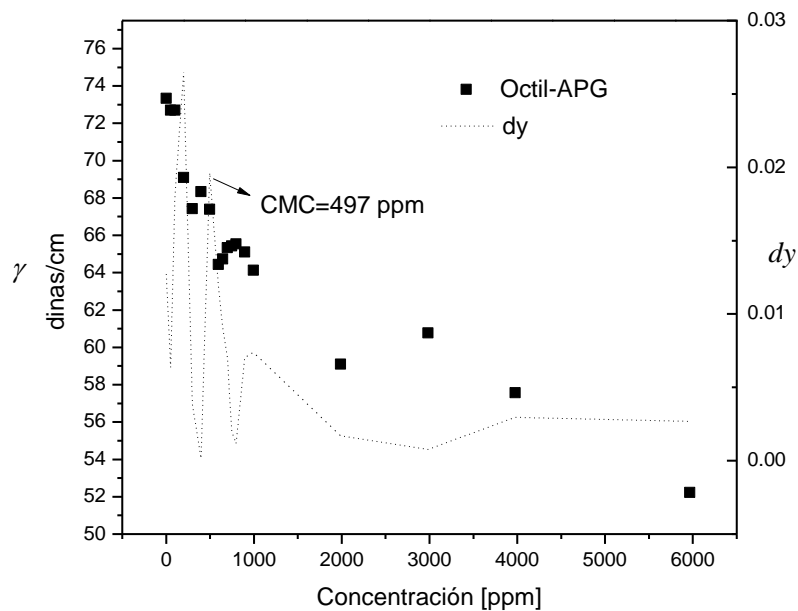
ANEXOS

ANEXO I. AJUSTE DE CURVAS EXPERIMENTALES DE TENSIÓN SUPERFICIAL PARA LOS BIOTENSOACTIVOS ALQUIL POLIGLUCÓSIDOS.

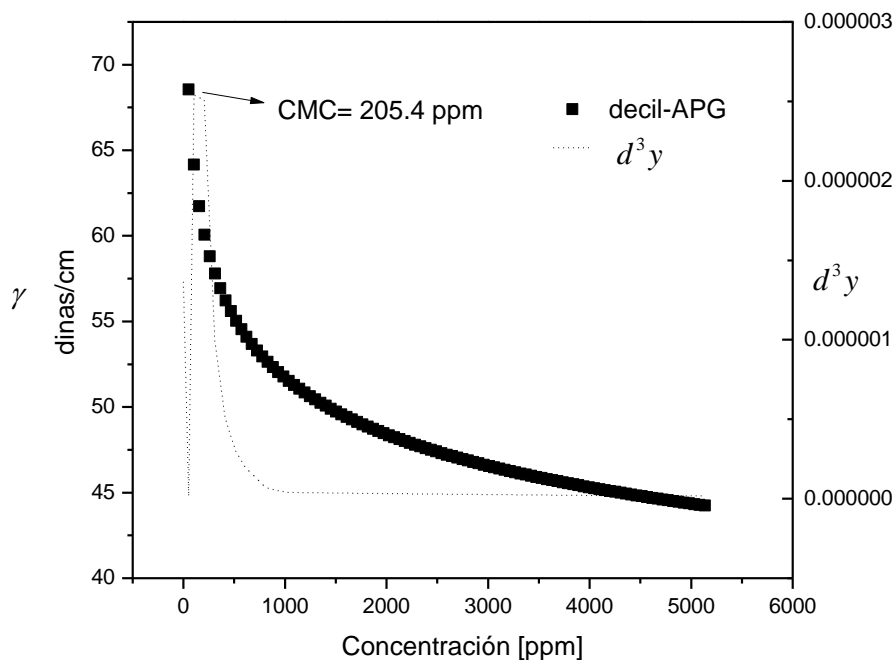
Gráfica 16. Ajuste de la curva experimental de tensión superficial del Octil-APG con agua destilada a 25°C y la tercera derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



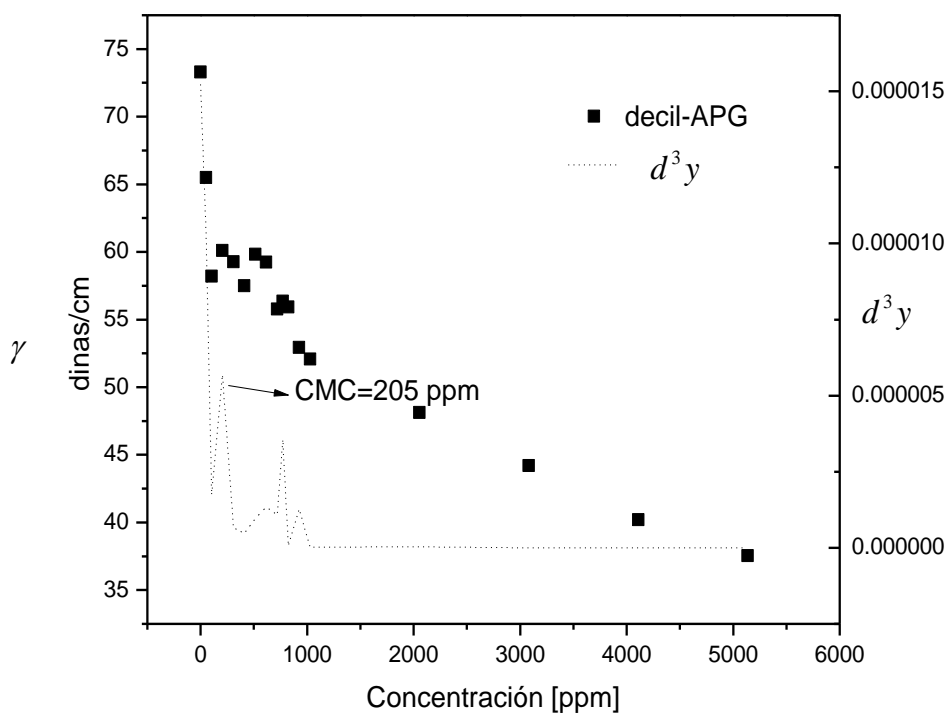
Gráfica 17. Curva experimental de tensión superficial del Octil-APG con agua destilada a 25°C y la segunda derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



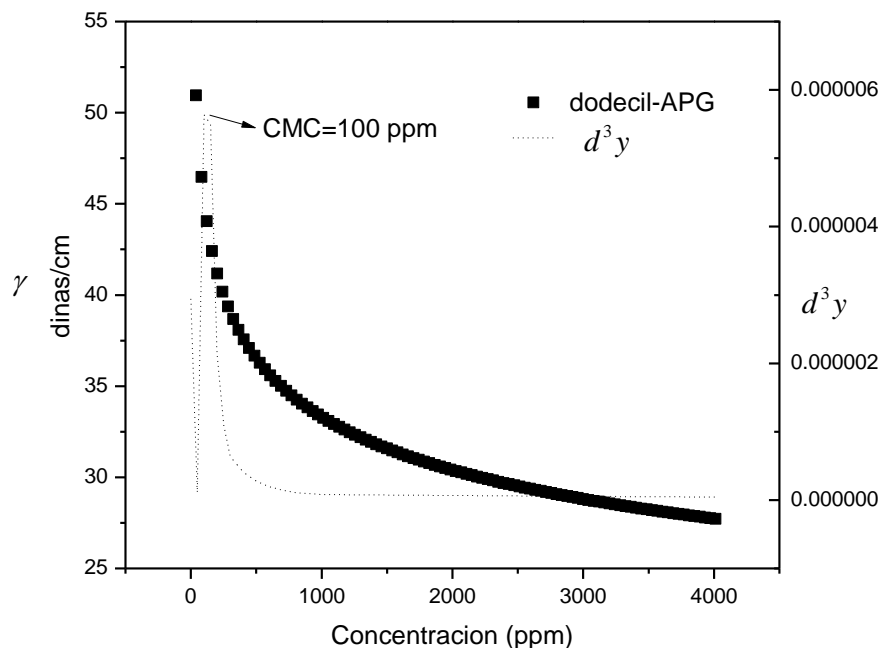
Gráfica 18. Ajuste de la curva experimental de tensión superficial del Decil-APG con agua destilada a 25°C y la tercera derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



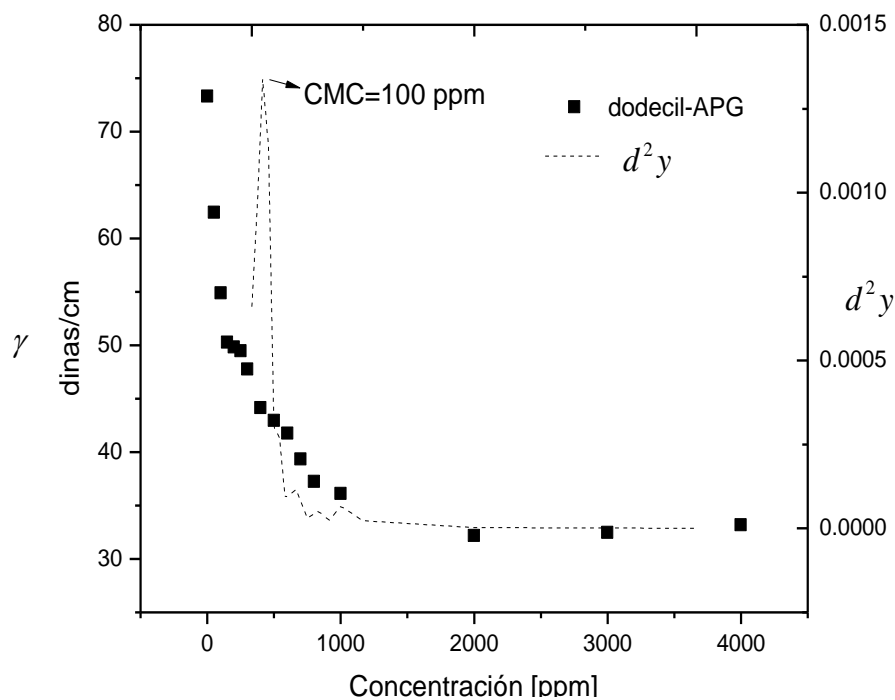
Gráfica 19. Curva experimental de tensión superficial del Decil-APG con agua destilada a 25°C y la tercera derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



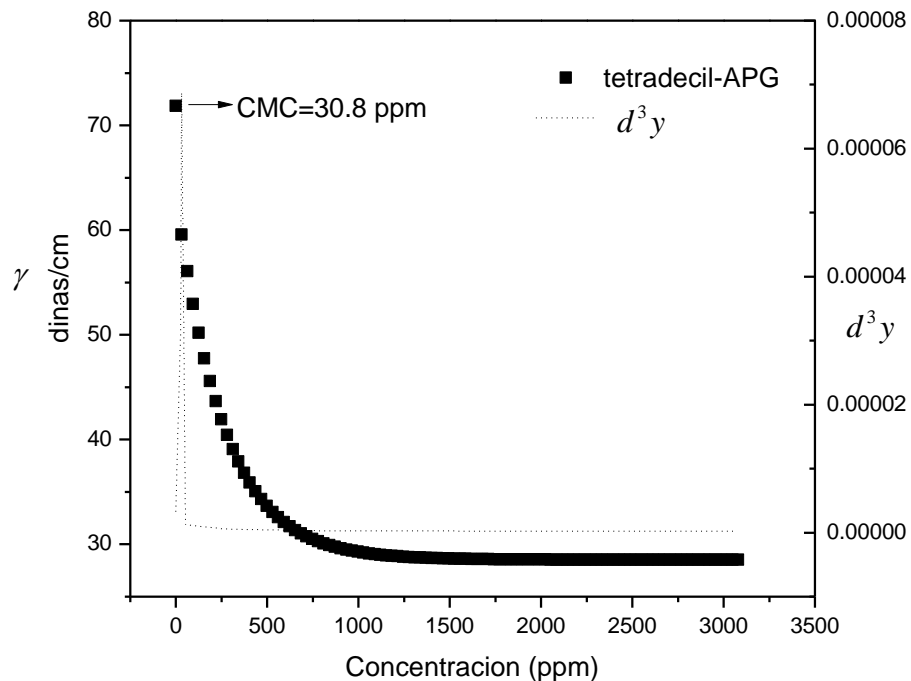
Gráfica 20. Ajuste de la curva experimental de tensión superficial del Dodecil-APG con agua destilada a 25°C y la tercera derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



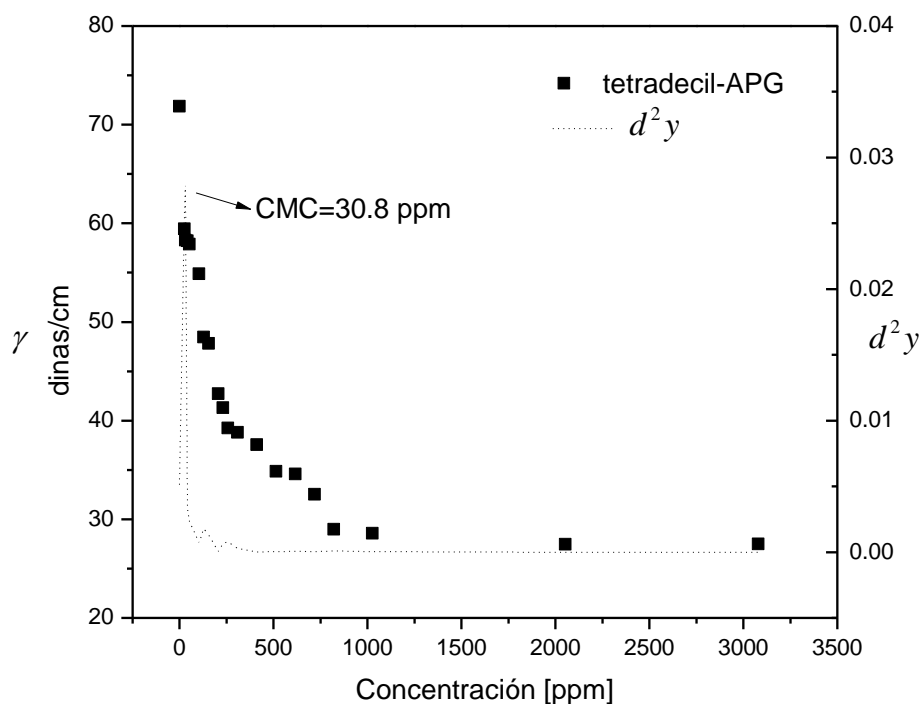
Gráfica 21. Curva experimental de tensión superficial del Dodecil-APG con agua destilada a 25°C y la segunda derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



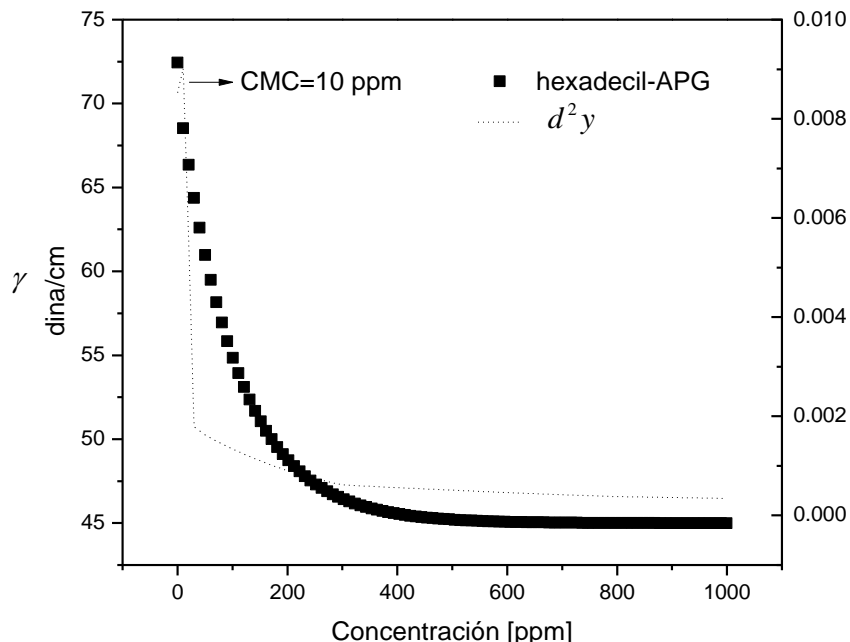
Gráfica 22. Ajuste de la curva experimental de tensión superficial del Tetradecil-APG con agua destilada a 25°C y la tercera derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



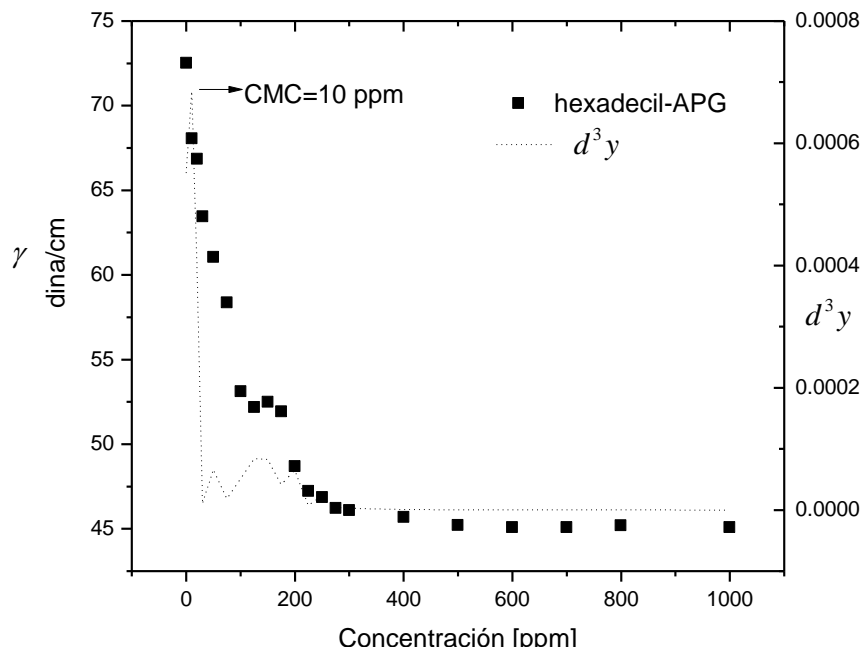
Gráfica 23. Curva experimental de tensión superficial del Tetradecil-APG con agua destilada a 25°C y la tercera derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.



Gráfica 24. Ajuste de la curva experimental de tensión superficial del Hexadecil-APG con agua destilada a 25°C y la segunda derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.

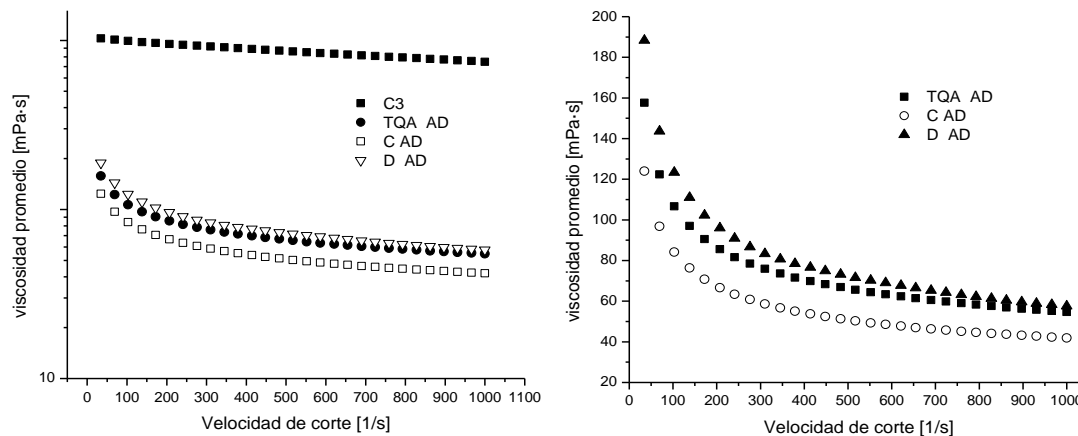


Gráfica 25. Curva experimental de tensión superficial del Hexadecil-APG con agua destilada a 25°C y la tercera derivada en su máximo, correspondiente al valor de la CMC.

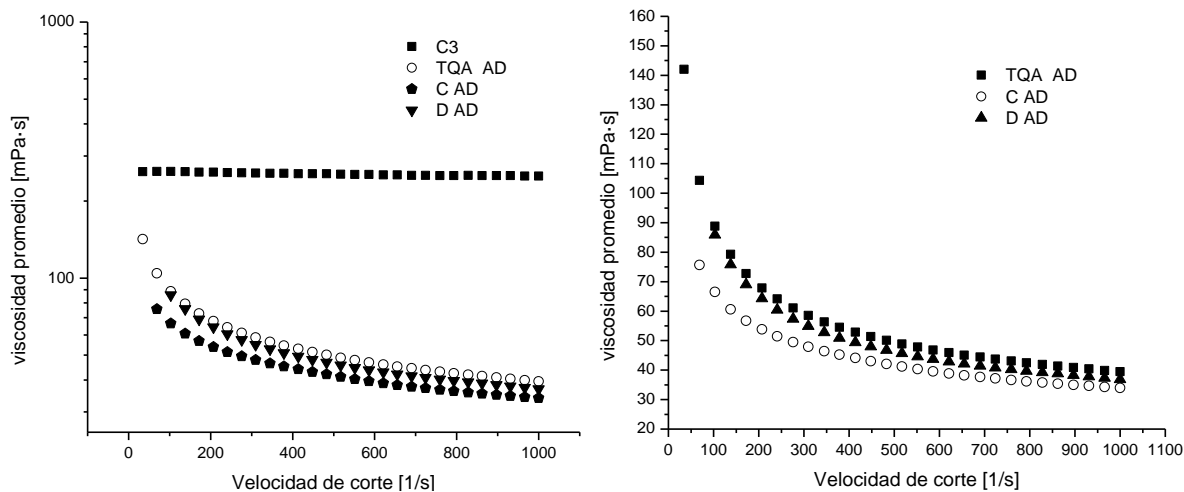


ANEXO II. PERFILES DE VISCOSIDAD DINÁMICA Y DE ESFUERZOS PARA LAS EMULSIONES O/W

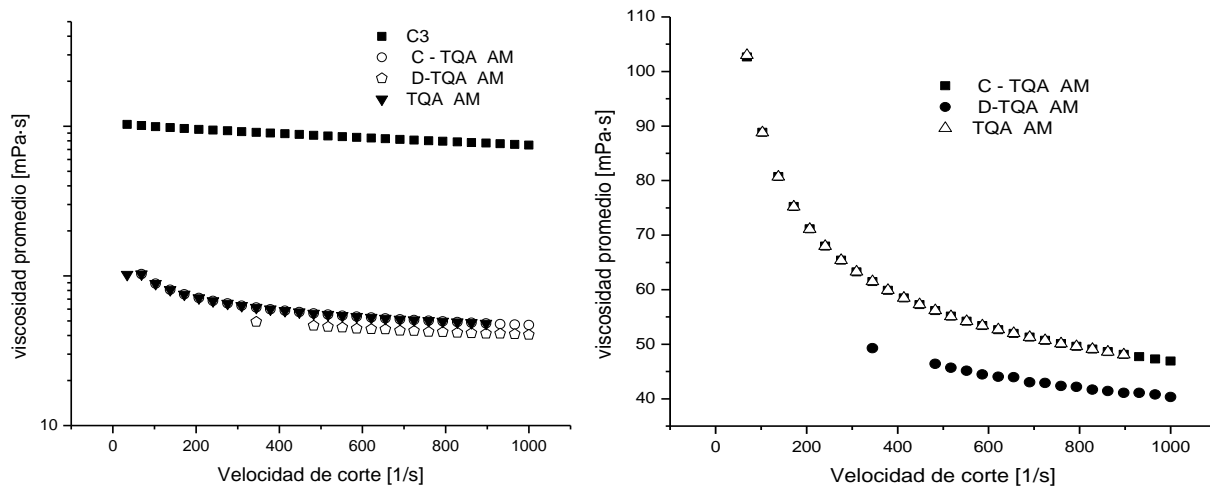
Gráfica 26. Perfiles de viscosidad dinámica a 45°C para las emulsiones O/W en agua destilada y para el crudo pesado (izquierda).



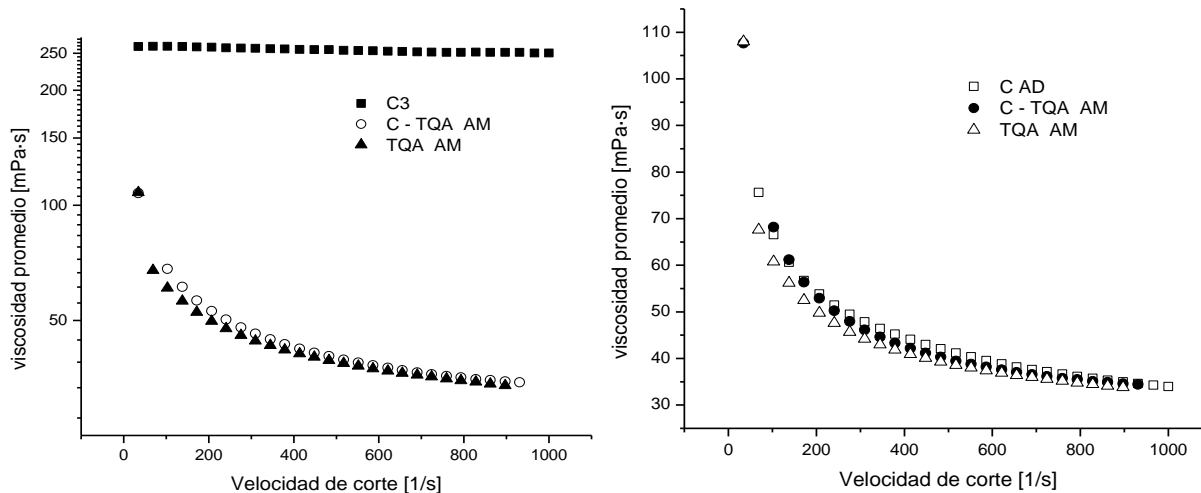
Gráfica 27. Perfiles de viscosidad dinámica a 65°C para las emulsiones O/W en agua destilada y para el crudo pesado (izquierda).



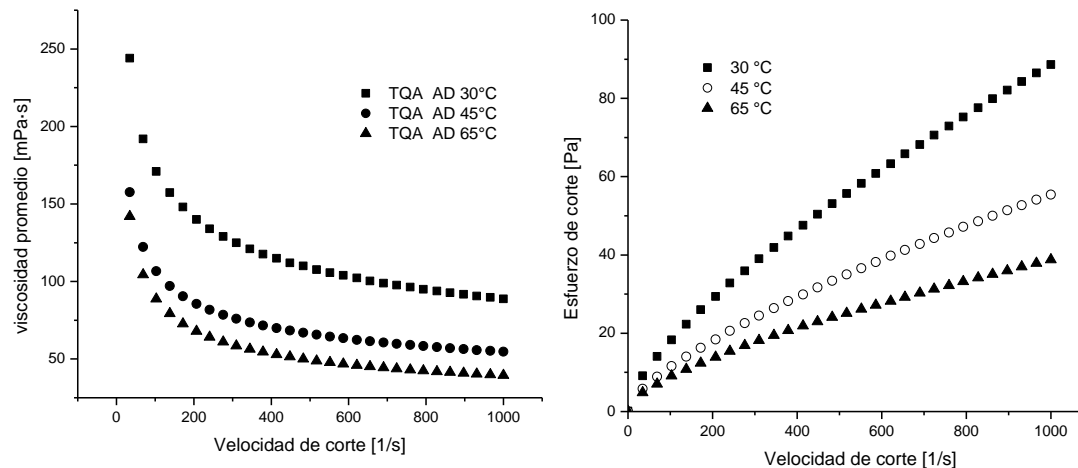
Gráfica 28. Perfiles de viscosidad dinámica a 45°C para las emulsiones O/W en agua de mar y para el crudo pesado (izquierda).



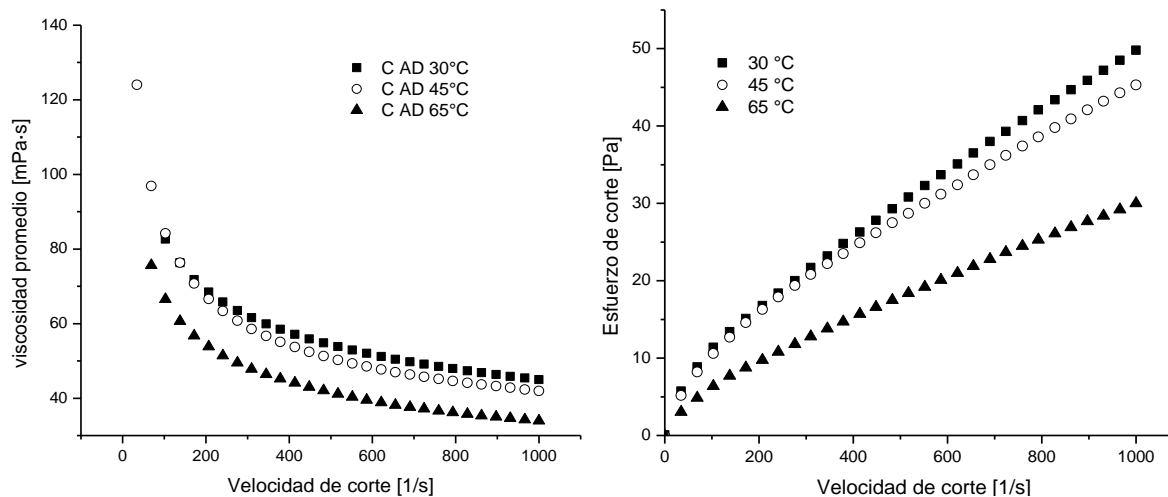
Gráfica 29. Perfiles de viscosidad dinámica a 65°C para las emulsiones O/W en agua de mar y para el crudo pesado (izquierda).



Gráfica 30. Perfil de viscosidad dinámica y de esfuerzos para la emulsión con TQA disuelto en agua de mar a 30 °C, 45 °C y 65 °C.



Gráfica 31. Perfil de viscosidad dinámica y de esfuerzos para la emulsión con C disuelto en agua de mar a 30 °C, 45 °C y 65 °C.



Gráfica 32. Perfil de viscosidad dinámica y de esfuerzos para la emulsión con **D** disuelto en agua de mar a 30 °C, 45 °C y 65 °C.

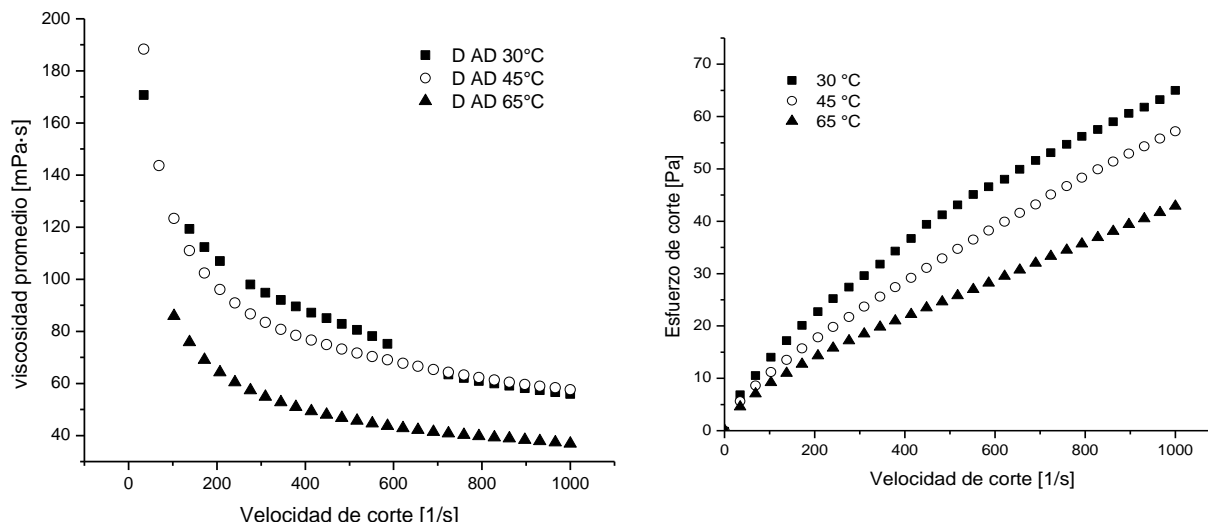


Tabla 18. Parámetros reológicos obtenidos a 30 °C, 45 °C y 65 °C así como la desviación media cuadrática para el crudo pesado y las emulsiones preparadas con TQA, C y D en agua destilada.

Temperatura	30 °C				45 °C				65 °C			
FLUIDO	C3	TQA/AD	C/ AD	D/ AD	C3	TQA/ AD	C/ AD	D/ AD	C3	TQA /AD	C /AD	D/ AD
K	24.18	3.21	2.57	0.61	1.75	1.81	0.54	0.42	3.68	0.49	0.26	1.77
N	0.67	0.45	0.39	0.68	0.88	0.47	0.64	0.70	0.99	0.63	0.68	0.43
R²	0.96809	0.97148	0.96872	0.99942	0.99803	0.97639	0.99941	0.99808	0.99996	0.99938	0.99873	0.96005

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
O/W	Emulsión aceite en agua
W/O	Emulsión agua en aceite
W/O/W	Emulsión compleja de agua-aceite-agua
TQA	Tensoactivo comercial, nonil fenol etoxilado EO15
APG	Biotensoactivos alquil poliglucósidos
CMC	Concentración micelar crítica [ppm]
HLB	Balance hidrofílico lipofílico
pC_{20}	Eficiencia de adsorción
γ	Tensión superficial [dinas/cm]
CMC/C_{20}	Efectividad para formar micelas
AD	Agua destilada
AM	Agua de mar
τ	Esfuerzo de corte [Pa]
N	Índice de flujo
K	Índice de consistencia

REFERENCIAS

- [1] Laura V. Castro and FlavioVázquez. Fraccional and Characterization of Mexican Crude Oils, *Energy & Fuels* **2009**, 23, 1603-1609.
- [2] <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos> consulta: 26/04/2013
- [3] José Anibal Oñate, Raul F. Rodríguez. Evaluación de las alternativas de transporte de crudo pesado por tuberías: caso aplicado al campo Rubiales, Universidad Industrial de Santander, **2012**.
- [4] Sjöblom, J., NarveAske, IngeHaraldAuflem, Trond Erik Havre. Our current understanding of water in crude oil emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science***2003**, 100-102, 399-473.
- [5] Gerardo Gil Valdivia, Susana Chacón. La crisis del petróleo en México, *Foro consultivo científico y Tecnológico*, **2011**.
- [6] Gobierno Federal SENER, Prospectiva de Petróleo Crudo 2012-2026, México **2012**.
- [7] Elizabeth Mar Juárez, Jorge Aburto Anell. Opciones tecnológicas para el transporte de crudos pesados, *Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A. C* **2011**, 18-20.
- [8] Rafael Martínez Palou, María Lourdes Mosqueira, Beatriz Zapata-Rendón, Elizabeth Mar-Juárez, César Bernal-Huicochea, Jorge Aburto. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2011**, 75, 274-282.
- [9] Bensakhira, A., Peysson, Y., Antonini, G. Experimental study to de pipeline lubrication for heavy oil transport, *Oil Gas Science technology* **2004**, 59, 523-533.
- [10] Johnston, R., Luzon, P., Pierce, J. Enhance the flow and reduce the drag, *Hydrocarbon Engineer* **2008**, 89-92.
- [11] Frisia Catalina Cuéllar de la Serna. Formación de emulsiones aceite en agua como una alternativa para el transporte de petróleo crudo pesado y extrapesado, UNAM, **2012**.
- [12] Porter, M. R. Handbook of surfactants, 2da Edición. G.B. Chapman & Hall, 1994.

- [13] Rivas, H., Gutierrez, X., Cardenas, A.E., Morales, A. Natural surfactant with Amines and Ethoxilated Alcohol, US Patent 5792223, **1998**.
- [14] Mario, O. Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos. Tesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, **2010**, 30-40.
- [15] Milton J. Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena, 3ra Edición. Nueva York, USA. Wiley Interscience, 2004. 149 p.
- [16] Chakraborty, T. The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium, *Arabian Journal of Chemistry***2010**, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.12.016
- [17] Hunter, R. *Foundations of colloid science*, 2da edición**2001**, Oxford.
- [18] Schösser, K., Geschichte der Waschmittel; in: Praxis der Naturwissenschaften Chemie 2/37 **1988**; Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln.
- [19] Evans, D., F., Wennert, H. The colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet, *VCH Publishers Inc***1994**, USA.
- [20] K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll. Alkyl Polyglycosides – Technology, properties applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), **1997**, 1-82.
- [21] Stubenrauch, C. Sugar surfactants, aggregation, interfacial, and interfacial phenomena, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, 160-170.
- [22] Andree, H., Middelhaue, B. Possibilities of the use of alkyl-polyglucosides in detergents and cleaning liquids, *Tenside Surfactants Detergents***1991**, 28(69)413-418.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

[23] Charlotte Pilemand, S. Miljøforskningsprogram, A. Center for MiljøogLuftveje. *Surfactants: Their Abilities and Important Physico-chemical Properties: Rapport Fra Center for Miljø OgLuftveje*, Arbejdsmiljøinstituttet, **2002**.

[24] American public health association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. Washington DC: American public health association; 1995.

[25] Elizalde, F; Gracia, J. and Costas, M. Effect of aggregates in bulk and surface properties, surface tension, foam stability and heal capacities for 2-butoxyethanol + water, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 3565-3568.

[26] Huc Ivan; Oda Reiko. Gemini surfactants: studying micellisation by ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy. *ChemComm* **1999**, 2025-2026.

[27] Markus Lesemann; KanthimathiThirumoorthy; YooJoong Kim; Jiri Jonas and Michael E Paulaitis. Pressure Dependence of the Critical Micelle Concentration of a Nonionic Surfactant in Water Studied by ^1H -NMR, *Langmuir* **1998**, 14, 5339-5341.

[28] Patterson; L.K. Micelles. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press Inc. **1987**, 8, 281-293.

[29] <http://www.cenam.mx/fyp/gravedad.html>, consulta: 30/01/2013.

[30] N. B. Vargaftik; B.N. Volkov; and L. D. Voljak. International Tables of Surface Tension of Water, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 12, 817-820.

[31] M.L Corrin. The effect of salts and chain length on the critical concentrations of colloidal electrolytes, *Journal of Colloid Science* **1948**, 3, 333-338.

[32] R. J. Williams; J. N. Phillips and K. J. Mysels. The critical micelle concentration of sodium lauryl sulphate at 25 °C, *Transactions of the Faraday Society* **1955**, 51, 728-737.

[33] J. N. Phillips. The energetics of micelle formation, *Transactions of the Faraday Society* **1955**, 51, 561-569.

- [34] López-Fontán, J.L. A non-parametric approach to calculate critical micelle concentrations: the local polynomial regression method, *The European Physical Journal*, **2004**, *13*, 133-140
- [35] Novelo-Torres; A.M y García-Fadrique, J. Idealidad en superficies fluidas, *Educación Química***2003**, *14*, 220-224.
- [36] Ricardo Cerón-Camacho, Rafael Martínez-Palou, Benjamín Chávez-Gómez, Frisia Cuéllar, César Bernal-Huicochea, Juan-de-la-Cruz Clavel, Jorge Aburto. Synergistic effect of alkyl-O-glucoside and cellobioside biosurfactants as effective emulsifiers of crude oil in water. A proposal for the transport of heavy crude oil by pipeline. *Fuel***2012**, article in press.
- [37] Rivera; Judith y Pérez, Melina. Empleo del sistema potenciométrico karl-fischer en el desarrollo y la certificación de materiales de referencia (mr), <http://www.cenam.mx>, consulta: 21/01/2013.
- [38] Jean-Louis Salager. Surfactante en solución acuosa, *Cuaderno Firp S201-A* **1993**, *2*, 1-21.
- [39] Hongngée Lim, Anuar Kassim, Nayming Huang, Mohd. Ambar Yarmo. Palm-Based Nonionic Surfactants as Emulsifiers for High Internal Phase Emulsions, *Journal of Surfactants and Detergents*, **2009**, *12*, 355-362
- [40] M.M. A El - Sukkary; Nagla A Syed; Ismail Aiad; W. I. M. El – Azab. Synthesis and Characterization of some Alkyl Polyglycosides Surfactants, *Journal of Surfactants and Detergents*, **2008**, *11*, 129.
- [41] Patrick M. McCurry, Jr; Lansdale; Robert S. McDaniel, Chalfont; William G. Kozak, Hatfield; Allen D. Urfer. Preparation of Alkylpolyglycosides, *US Patent Application 5266690*, **1993**.
- [42] Niraula B. Dynamic-interfacial properties of dodecyl-D-maltoside and dodecyl-D-glucopyranoside at dodecane/water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, *248*, 157-166.

Formulación de emulsiones aceite en agua O/W para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes

[43] Carrión Fité F.J. La formación de micelas en mezclas de dodecilsulfato sódico y nonilfenoloxietilenado con diferentes grados de oxietilación, *Boletín Intextar*, **1985**, *88*, 75-87.

[44] Rubingh, D.N. *Solution Chemistry of surfactants*, volumen I, editado por K.L Mittal, Plenum New York, **1979**, 337-354.

[45] D. Langevin, S. Poteau, I. Hénaut² and J.F. Argillier. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation, *Oil & Gas Science and Technology*, **2004**, *59*, 511-521.

[46] Jean-Louis Salager. Deshidratación de crudo - Principios y tecnología, *Cuaderno Firp S853-A* **2004**, *2*, 1-37.

[47] Françoise Nielloud, Gilberte Marti-Mestres. *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Macer Dekker, New York, **2000**, *105*, 73-121.

[48] S.M. Reddy, Pallab Gosh. Adsorption and coalescence in mixed surfactant systems: Water – hydrocarbon interface, *Chemical Engineering Science*, **2010**, *65*, 4141-4153.

[49] Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **2006**, *7*, 212-231.

[50] Zapata Rendón B., Mosqueira Mondragón M., Aburto Anell J. Manual para la determinación de la estabilidad de las emulsiones de aceite crudo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). **2009**, Instituto Mexicano del Petróleo.

[51] Dalzzone C., Noik C., Clause D. Application of DSC for Emulsified System Characterization, *Oil & Gas Science and Technology* **2009**, *64*, 543-555.

[52] Clause D., Gomez F., Dalzzone C., Noik C. A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsion, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *287*, 694-703.

[53] Vaessen G. E., Visschers M., Stein H. N. Predicting Catastrophic Phase Inversion on the Basis of Droplet Coalescence Kinetics, *Langmuir***1996**, 12, 875-882.

[54] Armando A. Díaz García, José Falcón Hernández. Estudio reológico de emulsiones de petróleo en agua, *Tecnología química* **2004**, 24, 26-34.

[55] Héctor Laurencio Alfonso, Yodelkis Delgado Dubrey. Propiedades reológicas de emulsiones de petróleo pesado en agua, *Inganiare Revista chilena***2008**, 16, 244-249.

[56] Sunil Kokal. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, *Society of Petroleum Engineers***2005**, 5-13.

[57] VahidHoshyargar, SeyedNezameddinAshrafizadeh. Optimization of flow parameters of heavy crude oil-in-water emulsions through pipelines, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012** (in press).

[58] ISO 9276-2:2001: Representation of results of particle size analysis – Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions.