



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“FORMULACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE
EMULSIONES BASADAS EN DERIVADOS DE ÁCIDOS GRASOS
PARA LA RECUPERACIÓN TERCIARIA DE PETRÓLEO”**

TESIS DE MAESTRÍA

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

ING. LILIANA AZOTLA CRUZ

ASESOR

DR. C. OCTAVIO OLIVARES XOMETL

COASESOR

DRA. NATALYA VICTOROVNA LIKHANOVA

H. Puebla Z., noviembre de 2014.



DEDICATORIA



Poco después de haber iniciado la maestría, en un rato de distracción, me topé con una frase de Paulo Coelho...

“La vida tiene muchas maneras de poner a prueba la voluntad de una persona; haciendo que nada pase o haciendo que todo suceda al mismo tiempo”.

Más que entender lo que el autor quiso decir en ese pensamiento, pude sentir cada una de sus palabras.

Hoy sé que los planes de Dios son inimaginables y perfectos, incluso mejores que los míos. Personalmente puedo decir que los cambios me cuestan mucho trabajo, máxime cuando *todo sucede al mismo tiempo*. Como yo lo veo, un cambio brusco de dirección puede que no sea tan agradable, tomar decisiones denominadas importantes, dejar cosas atrás, soltar personas de nuestra vida, dejar de tener certezas, supongo que eso *prueba nuestra voluntad*; sin embargo, cada día, cada hora, cada momento tiene un significado que posteriormente puede ser entendido y creo que no tenemos más que disfrutar de todo lo que hay en el camino, lo que percibimos como felicidad, enojo, tristeza, amor, confusión, deseo, todo es señal de que simplemente estamos vivos, y eso es suficiente.

Este texto que hoy está en tus manos refleja para mí, sin lugar a dudas, un crecimiento profesional, pero aún más importante ha sido el aprendizaje personal que me ha dado. Un camino en el que finalmente me di la oportunidad de abrirme a la infinidad de posibles verdades de la vida y no sólo en la mía.

Gracias Dios... por cada día que me has permitido existir, vivir, sentir. Gracias por darme esta vida y este camino que gustosamente recorro hasta el día que Tú lo permitas.



DEDICATORIA



Agradezco a mis padres, Lilia y Francisco, por ser los seres humanos más maravillosos de mi vida y amarme incondicionalmente. Los amo, admiro y respeto, no sólo por darme una hermosa familia, sino también por lo que son como personas.

Agradezco a mis hermanos, a Noni porque de su corazón he conocido la generosidad sincera y la increíble fortaleza de bajo cualquier circunstancia adversa levantarse y renacer con amor a la vida. A Paquito porque de su alma he conocido la nobleza y el apoyo incondicional que sólo el amor verdadero puede dar, porque su protección desde pequeña me ha permitido volar segura siempre. Los amo y admiro inmensamente.

Agradezco a mi hermanita Marci, por su franca sonrisa y abrazo amoroso que son el mejor aliciente para ser siempre una mejor mujer para ella. A Miranda porque hoy que la esperamos renueva mi fe y esperanza. Las amo.

Agradezco a los hermanos que por elección tengo, a Harry por escucharme siempre de una forma única y por contagiarme esa insaciable sed de superación que lo caracteriza. A Yane por ser esa mujer positiva y siempre dispuesta a apoyar en todo a su nueva familia. Los amo.

Agradezco a Jonathan, por aceptar todo lo que soy sin preguntar o dudar, por amarme y apoyar cada una de mis decisiones. Sobre todo, gracias por elegir compartir tu vida conmigo. Te amo.

Gracias a los mejores asesores que pude elegir, Dra. Natalya y Dr. Octavio, gracias por apoyarme y creer en mi trabajo. Excelentes académicos, pero aún mejores seres humanos. Mis más sinceros respetos para ustedes.

Finalmente, gracias a todos aquellos que han tocado mi vida de alguna manera, porque esas experiencias que me han regalado a su lado, me han hecho, ni más ni menos, la mujer que hoy soy.

Dios me permita retribuir en sus vidas, de alguna forma, todo lo que han hecho por mí.

Infinitamente agradecida, Lili.



RESUMEN	ix
JUSTIFICACIÓN	xi
OBJETIVOS	xiii
INTRODUCCIÓN	xv
1. ANTECEDENTES	
1.1. RECUPERACIÓN DE HIDROCARBURO	2
1.2. RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBURO (EOR)	2
1.2.1. Porosidad de las Rocas	3
1.2.2. Desplazamiento de Hidrocarburo en Medios Porosos	
1.2.2.1. Desplazamiento por agua y polímeros	4
1.2.2.2. Desplazamiento por surfactantes	6
1.3. EFECTO DE LAS EMULSIONES EN EOR	10
1.4. DISPERSIONES LÍQUIDO/LÍQUIDO	13
1.4.1. Emulsiones	13
1.4.1.1. Estabilidad de las emulsiones	14
1.4.2. Surfactantes	16
1.4.2.1. Tipos de surfactantes	17
1.4.2.2. Surfactantes y tipo de emulsiones formadas	18
1.4.2.3. Estabilización de emulsiones con surfactantes	
no-iónicos	20
1.4.3. Preparación de Emulsiones	20



2. METODOLOGÍA

2.1. SÍNTESIS DE OLEATO DE TRIOCTILMETILAMONIO 23

2.2. PREPARACIÓN DE EMULSIONES

2.2.1. Preparación de Emulsiones Tipo Winsor I con Tamaño de Gota Menor de 100 μm con Aceite Vegetal 24

2.2.2. Preparación de Emulsiones Tipo Winsor I con Tamaño de Gota Menor de 10 μm 26

2.3. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROKINÉTICO 29

2.3.1. La Doble Capa Eléctrica 29

2.3.2. La Doble Capa Difusa 29

2.3.3. Sistema ZetaPlus 30

2.3.4. Preparación de la Muestra y Realización de la Medición 30

2.4. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTA Y DIÁMETRO MEDIO DE SAUTER

2.4.1. Distribución de Tamaño de Gota 31

2.4.2. Diámetro Medio de Sauter 31

2.4.3. Sistema Accusizer 31

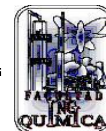
2.4.4. Preparación de la Muestra y Realización de la Medición 32

2.5. ESPECTROMETRÍA INFRARROJA 33

2.6. ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR 35

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. SÍNTESIS DEL OLEATO DE TRIOCTILMETILAMONIO 37



3.2. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MANUALMENTE	
3.2.1. Con Aceite Vegetal	40
3.2.2. Con Oleato de Trioctilmetilamonio	43
3.3. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MECÁNICAMENTE A BASE DE ACEITE VEGETAL COMO FASE DISPERSA	
3.3.1. Efecto de la Velocidad de Agitación en la Preparación de la Emulsión	44
3.3.2. Efecto del Tiempo de Agitación en la Preparación de la Emulsión	52
3.3.3. Efecto de la Concentración de Surfactante	60
3.4. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MECÁNICAMENTE A BASE DE ÁCIDOS GRASOS COMO FASE DISPERSA	
3.4.1. Con Ácido Octanóico	70
3.4.2. Con Ácido Oleico	73
3.5. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MECÁNICAMENTE A BASE DE ÁCIDOS GRASOS Y AGUA SALADA	
3.5.1. Con Ácido Oleico	77
3.4. ESTUDIO DEL EFECTO DEL AUMENTO DE TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES	81
CONCLUSIONES	83
REFERENCIAS	86



RESUMEN



El tema abordado en esta tesis trata sobre el uso de emulsiones de derivados de ácidos grasos, cuya fase continua es agua, para un tratamiento en las etapas tardías del proceso de inyección de agua, que permita generar un incremento del factor de recuperación del petróleo en un yacimiento que esté en la etapa de declinación de la producción de aceite. Los derivados de ácidos grasos pueden ser inyectados en forma de emulsión para ser adsorbidos sobre la roca, a través de enlaces de carácter electrostático, lo cual formará los sitios hidrofóbicos sobre una roca mojable por el agua (hidrofílica). Normalmente la superficie de una roca, después de ser expuesta a una inyección de agua, es mojable por agua, por lo que al retornar su mojabilidad hacia el aceite genera las zonas que repelen el agua, logrando modificar los patrones de flujo establecidos previamente por el paso de agua, con la consecuente alteración de estas líneas de flujo, lo que permite reconectar aceite de zonas no barridas, repercutiendo en un incremento de la recuperación de aceite y la disminución de la producción de agua. Además, las gotas de emulsión pueden actuar sobre el control del agua de forma parecida a las espumas, bloqueando los poros y las fracturas dentro de la roca, por donde pasan las principales líneas de flujo del agua, provocando que el agua se dirija hacia la matriz de la roca o zonas no barridas, mejorando el barrido volumétrico, y con esto incrementando la recuperación de petróleo.

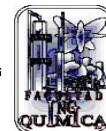
Es por ello, que en el presente proyecto se investigó la formación de emulsiones tipo Winsor I con tamaño de gota en el rango de 1 a 100 μm , utilizando ácidos grasos como fase dispersa y agua como fase continua, estudiando a su vez el efecto estabilizador de tres surfactantes no iónicos. Adicionalmente, se optimizaron las emulsiones preparadas respecto al efecto de la temperatura y la salinidad (en presencia de salmuera de cloruro de sodio) tomando como parámetros de análisis los resultados de la caracterización de las emulsiones, dichos parámetros son: diámetro medio de Sauter, distribución de tamaño de las gotas formadas y potencial Zeta.



JUSTIFICACIÓN



JUSTIFICACIÓN

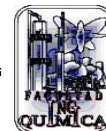


La búsqueda de nuevas tecnologías y metodologías para la recuperación del petróleo es un tema actual para PEMEX Exploración y Producción, que necesita una opción tecnológica que sea comparable con las técnicas de álcali-surfactante-polímero (ASP), pero a menor costo y con mayor facilidad de aplicación. Se espera que con la puesta en marcha de esta tecnología PEMEX cuente con una solución alterna para la revitalización de los campos petroleros maduros, o de yacimientos que contienen petróleo mediano, en donde la aplicación de recuperación secundaria con agua puede representar riesgos potenciales como irrupción temprana de agua en pozos productores. Los resultados de investigación de esta tesis, la cual se desarrolla con el apoyo de Proyecto CONACYT destinado a la BUAP y encabezado por el Dr. Octavio Olivares Xometl, podrán generar el conocimiento necesario para en un futuro ser aplicados dentro de un proyecto de PEMEX en su programa de recuperación secundaria por inyección de agua, vía la dosificación de producto en forma de lote, obteniendo una respuesta inmediata al problema de recuperación de aceite adicional, y con un menor costo, tanto económico como operativo.

Como se mencionó, después de una recuperación por inyección del agua, una parte del petróleo en el yacimiento se queda en los poros, sin embargo, otra gran parte del petróleo queda en zonas desconectadas y/o no barridas por el agua. Por el lado de la producción, lo que se genera es que los pozos productores produzcan con un alto porcentaje de agua. Esto lleva consigo a la búsqueda de nuevas tecnologías y en el caso específico de procesos asociados a inyección de agua en campos petroleros maduros, se necesita una opción tecnológica de menor costo y con una mayor facilidad de aplicación comparado con las técnicas de inyección ASP⁵, las cuales, a la fecha, se presentan como la opción para incrementar la recuperación de aceite en la zona una vez barrida con agua. Por esa razón la inyección de agua con un lote de emulsión acuosa a base de derivados de ácidos grasos podría representar una alternativa para la recuperación de petróleo atrapado o desconectado en este tipo de campos. Por eso, la investigación sobre la formulación de las emulsiones a base de derivados de ácidos grasos permitirá aportar una nueva metodología para la recuperación del aceite de los yacimientos carbonatados que están en etapa de declinación de producción del petróleo.



OBJETIVOS



- **Objetivo General**

Desarrollar emulsiones tipo Winsor I a base de derivados de ácidos grasos y optimizarlas para su inyección al medio poroso en la recuperación terciaria de petróleo.

- **Objetivos Específicos**

Sintetizar y caracterizar el derivado de ácido graso (oleato de trioctilmetilamonio) usando las técnicas espectroscópicas como RMN, IR.

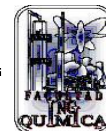
Desarrollar el procedimiento de la formulación de emulsiones tipo Winsor I mediante método mecánico.

Caracterizar las emulsiones preparadas.

Optimizar las emulsiones preparadas respecto a la temperatura y salinidad del agua.



INTRODUCCIÓN



Se prepararon emulsiones tipo O/W con tres agentes surfactantes del tipo no iónico (TERGITOL NP-40, BRIJ L23 e IGEPAL CO-890). Siendo la fase oleosa aceite vegetal y la fase continua agua destilada. Primero se realizaron preparaciones por medio de dispersión manual con el equipo MIXXOR, esto permitió identificar las concentraciones mínimas de surfactante en las que las emulsiones se mantenían estables durante más tiempo.

Posteriormente, empleando las concentraciones mínimas de surfactante, se realizó un análisis de los efectos de tres parámetros en el comportamiento de la estabilidad de las emulsiones; tales como: concentración de surfactante, velocidad y tiempo de agitación. Se emplearon los mismos tres agentes surfactantes, aceite vegetal y agua destilada, la dispersión se realizó mecánicamente utilizando el equipo ULTRATURRAX. En esta etapa se identificaron las condiciones de preparación óptimas correspondientes a cada emulgente.

También, se obtuvieron emulsiones a base de ácido octanóico y ácido oleico, como fase oleosa. Por medio de dispersión mecánica se prepararon seis emulsiones, tres para cada ácido, con cada uno de los emulgentes. Aquí se pudo identificar el ácido graso con mejor comportamiento, el ácido oleico.

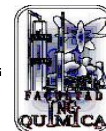
Finalmente, se prepararon emulsiones empleando ácido oleico como fase oleosa en salmuera (NaCl al 3 %) como medio continuo, se determinó el surfactante que generaba emulsiones más estables en estas condiciones de salinidad.

Todas las emulsiones fueron analizadas a través de la medición de potencial Z, diámetro medio de Sauter y distribución de tamaño gota. Con estos parámetros fue posible evaluar la estabilidad de las emulsiones.

Se seleccionó la emulsión más estable entre las preparadas a base de salmuera para ser sometida a pruebas de estabilidad en el rango de temperaturas 40-80°C por el método API 13-B1.



1. ANTECEDENTES



1.1. RECUPERACIÓN DE HIDROCARBURO

En vista de la creciente demanda de energía en el mundo y, en contraste, el agotamiento de fuentes de petróleo y gas, es importante incrementar la producción de los yacimientos existentes introduciendo nuevas tecnologías para la recuperación del petróleo⁶, motivo por el cual en la actualidad este tema ha sido objeto de constante investigación.

Los métodos convencionales de producción de petróleo consisten de una recuperación primaria por efecto de la propia energía natural del yacimiento o bombeo, y una recuperación secundaria en la cual una energía adicional es suministrada. La recuperación secundaria generalmente emplea inyección de agua⁷, pero también es utilizada en algunas ocasiones la inyección de gas⁸.

La razón principal de que mucho del petróleo que se encuentra originalmente en los yacimientos no sea recuperado, a pesar de la aplicación eficaz de los métodos convencionales son: a) algunos tipos de petróleo son muy viscosos; b) algunos yacimientos son altamente heterogéneos, y c) el petróleo está atrapado de forma residual en los poros de las rocas⁸.

1.2. RECUPERACIÓN MEJORADA DE HIDROCARBURO (EOR)

El proceso de recuperación mejorada de hidrocarburo se enfoca en el segmento que corresponde al 70% del petróleo originalmente detectado, que es el porcentaje promedio del volumen remanente en el yacimiento después de las extracciones convencionales (primaria y secundaria). Los métodos de recuperación mejorada de petróleo son clasificados en tres categorías: métodos térmicos, miscibles y químicos. Esta clasificación no es única y puede haber procesos que podrían ser incluidos en una u otra clase⁷.

Térmicos: Estos métodos se basan en el principio de que un incremento en la temperatura puede disminuir dramáticamente la viscosidad de hidrocarburos pesados. En el proceso de estimulación por vapor, este es inyectado dentro del pozo por un periodo que puede ser de días hasta un mes. Posteriormente, el pozo se cierra por un tiempo, después el hidrocarburo, el vapor y el agua se pueden extraer del pozo. El período de producción estimulado puede durar varios meses, pero pueden requerirse varios ciclos de estimulación de vapor a menudo⁸. En estos métodos se incluye



también el drenaje gravitacional de vapor asistido y combustión *in situ* o, en términos contemporáneos, inyección de aire⁹.

Miscibles: Bajo la correcta combinación de temperaturas, presiones y tipo de hidrocarburo, ciertos compuestos pueden generar un banco solvente miscible debido a una extracción intermedia y por la presencia de algunos componentes de alto peso molecular del petróleo⁸. Estos métodos son frecuentemente asociados con una forma de inyección de gas usando gases tales como hidrocarburos (enriquecidos o pobres) o dióxido de carbono⁹.

Químicos: Esta familia de métodos generalmente maneja la inyección de compuestos de activo-interfacial tales como surfactantes y álcalis (o soluciones cáusticas), polímeros y mezclas⁹.

En la actualidad los métodos más empleados, dado su bajo costo económico, son la estimulación por vapor y la inyección de CO₂, aun cuando los métodos químicos presenten resultados exitosos no son técnicas socorridas para la recuperación terciaria por su alto costo; es por ello, que el trabajar en la obtención de químicos que permitan tener mayor éxito en la recuperación del hidrocarburo a un menor costo resulta un hecho importante.

1.2.1. Porosidad de las Rocas

Los poros de las rocas son típicamente de tamaño microscópico. El área de la superficie total de las paredes de los poros dentro de la roca es bastante grande. Por ejemplo, la superficie de los poros en un metro cúbico de arenisca típica de un yacimiento puede fácilmente exceder 2 millones de metros cuadrados. Inicialmente, en un yacimiento de petróleo, el agua recubre la superficie de la roca, con el hidrocarburo formando una fase continua que serpentea entre estos pasajes de poros diminutos; conforme el petróleo es desplazado por el agua, el petróleo eventualmente no podrá mantenerse continuo y se romperá en gotas microscópicas. Estas gotas microscópicas quedan atrapadas, retenidas en arreglos de poros por las fuerzas de superficie-tensión de forma que el agua fluye a través de caminos no bloqueados por el petróleo⁸.

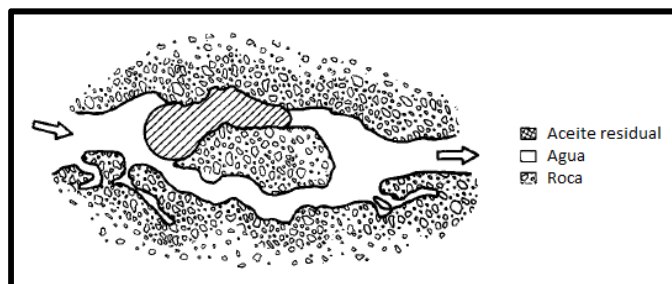


Fig 1.1. Hidrocarburo residual atrapado en los poros de roca

Cuando el petróleo queda atrapado en esta forma, el seguir adicionando agua en el yacimiento se vuelve inútil y los métodos convencionales de extracción son incapaces de desplazar hidrocarburo adicional. Superar las fuerzas capilares que atrapan las gotas requerirá una presión de flujo mucho muy grande, más grande que la posible en un yacimiento.

1.2.2. Desplazamiento de Hidrocarburo en Medios Porosos

1.2.2.1. Desplazamiento por agua y polímeros

Cuando el fluido que se inyecta es agua con una viscosidad menor que la del hidrocarburo, se tiene una tendencia “de canal” desde el punto inyector hasta el productor, sin pasar por la mayor parte del hidrocarburo. Sin embargo, si una baja concentración de un polímero de alto peso molecular es disuelta en el agua inyectada, el agua se vuelve más viscosa que el hidrocarburo, esto reduce su movilidad y con ello el desplazamiento del petróleo es más eficiente. Aunque la inyección de polímero incrementa el volumen del barrido del yacimiento, este no desplaza el hidrocarburo residual atrapado. Entonces, si se inyecta la suficiente cantidad de agua, la recuperación final con sólo agua será la misma que agregando un polímero. Pero es importante destacar que el empleo del polímero si facilita la movilidad del hidrocarburo para recuperarlo más rápidamente⁸. Sin embargo, el desplazamiento de petróleo por inyección de polímeros es eficiente, cuando el corte del agua en pozo productor es menor de 20 %, y la salinidad del agua menor de 50000 ppm, por eso la aplicación de esta técnica es limitada para los campos petroleros mexicanos.

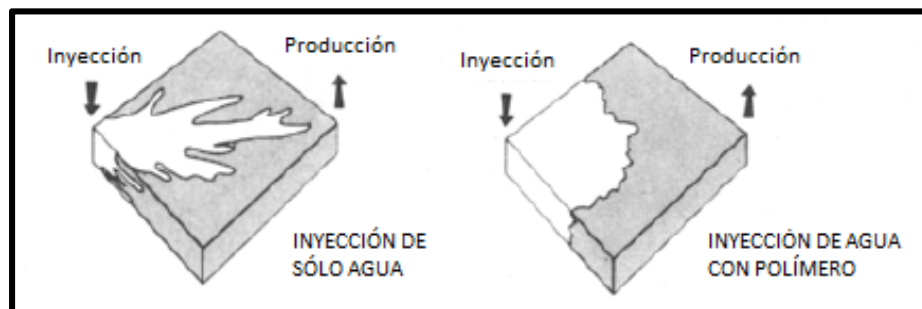


Fig 1.2. Comportamiento del desplazamiento de hidrocarburo por inyección de un fluido

De acuerdo a A.Z. Abidin en su artículo *Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology*, el HPAM (poliacrilamida parcialmente hidrolizada) es el polímero de mayor uso en la recuperación mejorada de hidrocarburo, esto debido a su precio relativamente bajo y a sus buenas propiedades fisicoquímicas y de viscosidad. Además de que puede ser usado para temperaturas hasta 99°C dependiendo de la salinidad del medio.

Al respecto, B. M O'Brian de Exxon Chemical Americas, en su artículo de 1982 menciona que la estabilidad de la mayoría de los polímeros se ve cuestionada en temperaturas entre 60-70 °C en yacimientos salinos. También menciona que en ocasiones es posible reducir los efectos de la alta salinidad disolviendo poliacrilamida.

Una prueba realizada recientemente por investigadores de la *Dashtestan Branch of Islamic Azad University*, sobre el efecto de la inyección de diferentes soluciones ASP en la recuperación de hidrocarburo, experimentó con cuatro soluciones ASP en un mismo modelo de inyección. Concluyendo que, aquellos polímeros con mayor peso molecular conllevan una mayor recuperación, ya que a mayor peso molecular su viscosidad también aumenta. Además mencionan, que la característica más importante que define la viscosidad de una solución ASP en base salina, es su contenido de sulfonación. Un mayor contenido de sulfonación conduce a una mayor viscosidad, incluso en un medio salino. Sin embargo, los polímeros hidrolizados pierden su viscosidad con un aumento de la salinidad³⁹.

Incluso, Mehran Sohrabi y colaboradores publicaron, en 2012, una investigación acerca de pruebas de inyección de agua carbonatada como método terciario de recuperación, presentándolo como una alternativa para aumentar la extracción de hidrocarburo que a su vez permite aprovechar el CO₂ generado en los procesos de recuperación previos. En este procedimiento CO₂ es disuelto en agua y transportado en el yacimiento por inundación, a temperatura y presión típicas del yacimiento. Obtuvieron hasta un 16 % de recuperación extra en pruebas con aceite ligero y hasta un 11.8 % para aceite pesado⁴⁰.

1.2.2.2. Desplazamiento por surfactantes

La inyección de surfactantes es un proceso químico diseñado para recuperar el hidrocarburo residual atrapado. Se inicia introduciendo un surfactante diseñado específicamente para reducir la tensión interfacial aceite-agua hasta un valor extremadamente bajo. El surfactante puede ser inyectado en salmuera, pero estas resultan ser generalmente dispersiones en lugar de soluciones verdaderas. Una manera eficiente de introducir el surfactante es por medio de una microemulsión estable que contenga aceite, salmuera y surfactante. La microemulsión moviliza el hidrocarburo atrapado, así las gotas de hidrocarburo movilizadas se unen para formar un banco de petróleo creciente impulsado por delante del banco de surfactante⁸. Este proceso se describe esquemáticamente en la Figura 3.

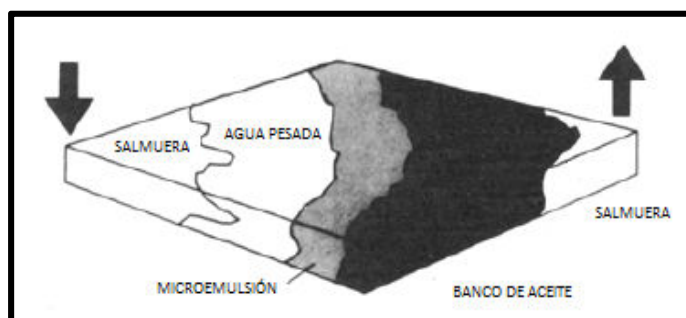


Fig. 1.3. Proceso de inyección de surfactante



Un proceso de extracción que utilice surfactante debe cumplir varios requerimientos para ser exitoso en la recuperación del hidrocarburo residual, estos son:

- a) Baja tensión interfacial entre la microemulsión y el petróleo crudo.
- b) Baja tensión interfacial entre la microemulsión y el banco conductor formado.
- c) Movilidad de la microemulsión menor que la movilidad petróleo-banco conductor.
- d) Movilidad del banco conductor menor que la movilidad de la microemulsión.
- e) Mantenimiento de las condiciones favorables a lo largo de la inundación.
- f) Baja retención del surfactante⁸.

Sin embargo para introducir los surfactantes en el yacimiento en forma de microemulsiones o formar los microemulsiones dentro del medio poroso se requiere grandes concentraciones (mayor de 3 %) y volúmenes de químicos (30 % de volumen poroso total).

Efecto de la temperatura y salinidad en la inyección de surfactantes

De acuerdo a un estudio realizado por el Instituto Americano del Petróleo donde se empleó un sistema particular de surfactante con petróleo crudo, la variación de la recuperación de hidrocarburo respecto a la salinidad y la temperatura se ilustra en la gráfica de la Figura 4:

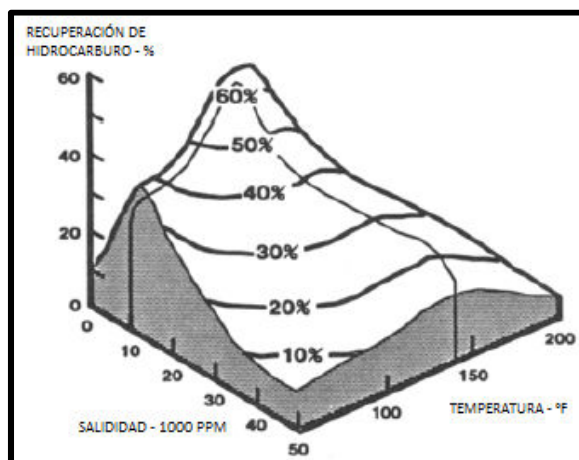


Fig. 1.4. Efectos de la salinidad y temperatura en la recuperación de hidrocarburo



Dicho sistema fue específicamente diseñado para una salinidad del 1% (10,000 ppm) y una temperatura de 60°C (140 F); la recuperación fue mayor al 60 % del hidrocarburo residual en dichas condiciones. Se observa que la recuperación cayó dramáticamente con cambios en la temperatura o salinidad, o ambos.

Estudios de laboratorio han demostrado que cualquier surfactante es efectivo sólo en un rango de salinidad estrecho que tiende a una “salinidad óptima”. Además, dicha salinidad óptima para un surfactante varía con la temperatura. Entonces, para un rendimiento óptimo, los sistemas tensioactivos deben adaptarse a las condiciones de temperatura, salinidad y el tipo de crudo que se encuentran en el yacimiento⁸.

En 1982 Exxon Company presentó en el *Third Joint Symposium on Enhanced Oil Recovery*, los resultados de una planta piloto de inundación de surfactante en Loudon ubicada en el sur de Illinois. La prueba empleó un sistema surfactante particularmente diseñado para funcionar en la alta salinidad y dureza del agua, con presencia de 10.4 % de sólidos suspendidos totales y sobre 4000 ppm de iones divalentes. Utilizaron biopolímero de Xantano para control de la movilidad. La prueba fue considerada un éxito, recuperando aproximadamente el 60 % del hidrocarburo residual, y habiendo también funcionado correctamente el sistema de microemulsión diseñado para la alta salinidad.

Después de este ensayo, una segunda y nuevamente exitosa prueba piloto de inundación por surfactante fue dirigida por Exxon, esta vez utilizaron un banco de microemulsión 25 % más pequeño e inyectaron formaldehído para inhibir la degradación bacteriana del biopolímero (problema que se había presentado en el primer experimento). Finalmente obtuvieron un 68 % de recuperación del hidrocarburo residual.

Exxon Company ha sido un precursor importante en el desarrollo de la inundación por surfactantes, empresas como Cow Chemical también han desarrollado investigaciones dirigidas a la preparación de emulsiones estables a base de polímeros. Lo anterior nos deja ver la gran importancia del desarrollo de este área de investigación.

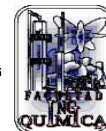
Debido a que los campos petroleros maduros en México habitualmente poseen una alta salinidad de agua congénita (mayor de 250000 ppm de cloruro de sodio) y profundidad mayor de 3000 m, además de un alto corte de agua en los pozos productores, la aplicación de polímeros y surfactantes resulta una técnica muy costosa y poco eficiente. Por esa la búsqueda de nuevas y propias tecnologías con los precios



ANTECEDENTES



competitivos sigue siendo un tema actual. Una de las opciones es la inyección de químicos hidrofóbicos en forma de mini emulsiones, los que permita incrementar la recuperación de aceite.



1.3. EFECTO DE LAS EMULSIONES EN EOR

Las emulsiones, conocidas como dispersiones líquido-líquido, están ubicadas en todas las operaciones de producción de petróleo. La mayor parte del petróleo crudo en el mundo es en realidad producida como emulsiones agua-aceite (más comúnmente) o de aceite en agua (generalmente a corte de agua alto)¹³.

Las emulsiones juegan un papel importante en los procesos de recuperación mejorada de hidrocarburo, particularmente en la inundación química que comprende componentes alcalinos o surfactantes, porque las emulsiones son frecuentemente formadas como resultado de la inyección de mezclas químicas dentro de yacimientos petroleros. Una tensión superficial muy baja puede ser alcanzada con sistemas de emulsiones. Bajo tal circunstancia, las emulsiones fluyen más fácilmente a través del medio poroso, lo cual mejora el desempeño de la extracción de petróleo¹⁶. Se llevan a cabo inundaciones con soluciones de surfactante con el propósito de reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua, esto incrementa la eficiencia del desplazamiento. Sin embargo, este procedimiento usualmente presenta bajas eficiencias debido a la baja viscosidad de la solución de surfactante en comparación con la del petróleo. En vista de esto, se han sugerido inundaciones con emulsiones como un método alternativo, tomando ventaja de las propiedades únicas de los sistemas de emulsiones, los cuales presentan viscosidades más altas e inducen baja tensión interfacial, incrementando la eficiencia de la extracción de petróleo¹⁷.

La caracterización de las emulsiones por análisis de su estabilidad, tamaño de gota, propiedades reológicas, efectos de la temperatura, etc. Ha encontrado que la estabilidad y mejoramiento de las características de la emulsión son dependientes de la velocidad de agitación y del tiempo durante la formación. Una baja tensión interfacial entre el aceite y el agua es el requerimiento primordial para la formación de la emulsión. La disminución de la tensión interfacial recupera aceite adicional mediante la reducción de las fuerzas capilares que dejan el aceite detrás de cualquier desplazamiento inmisible. Esta captura se expresa mejor como una competencia entre las fuerzas viscosas que movilizan el aceite, y las fuerzas capilares que atrapan el aceite⁶.

La viscosidad del fluido desplazante es también un parámetro importante en la recuperación mejorada de petróleo. Un incremento en la viscosidad del fluido

desplazante mejora la relación de movilidad, lo que aumenta el desplazamiento total de aceite mediante el aumento de la eficiencia de barrido⁶.

La retención de surfactante en la roca del yacimiento es el factor más restrictivo que afecta a la eficiencia del proceso de recuperación de petróleo en los procedimientos de inundación por microemulsiones¹⁸. La salinidad y la concentración de surfactante también influyen en la adsorción de surfactante en la roca del yacimiento.

La capacidad de las emulsiones para bloquear los canales de agua se puede explotar para controlar la producción de agua en formaciones heterogéneas¹¹.

La inyección de emulsiones es una tecnología prometedora para la recuperación de petróleo, como menciona en su trabajo M.R. Islam¹⁹ presentando las gráficas comparativas de las tecnologías (Figura 5), por ejemplo, la inyección de emulsiones a base de siloxanos, fue aplicada exitosamente a los campos petroleros de Hungría²⁰ y Rusia²¹ lo cual se explica debido a los efectos generados sobre diferentes mecanismos como: 1) alteración de la mojabilidad de la roca hacia la mojabilidad por aceite, modificando las fuerzas capilares; 2) bloqueo parcial de la zona a través de bloqueo de poros de la roca por la fase dispersa de la emulsión; 3) modificación de la permeabilidad relativa que provoca la reducción de movilidad de agua²².

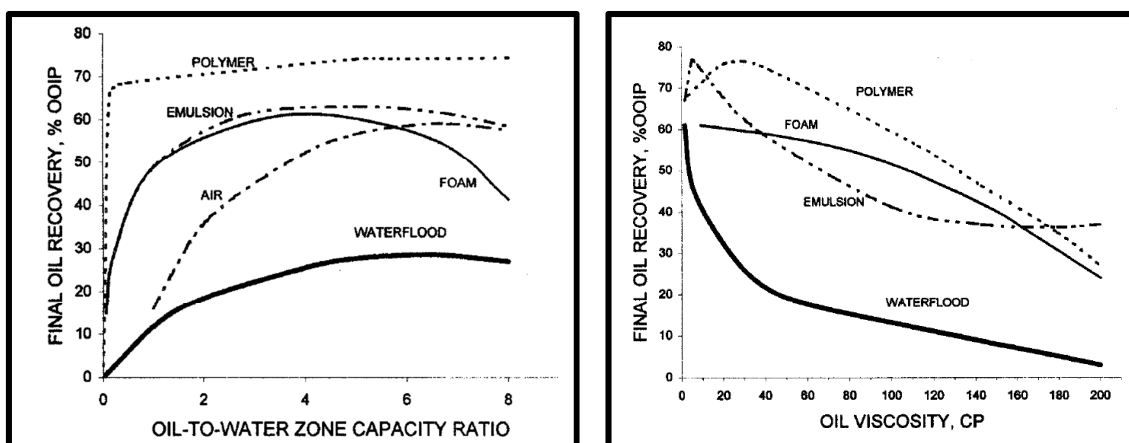
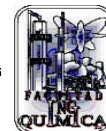


Fig 1.8. Comparación de tecnologías para incrementar la recuperación del petróleo del yacimiento, con respecto a la inyección de agua¹⁹.

El interés científico sobre las emulsiones a base de siloxanos para el control del agua y la recuperación de petróleo está presente no sólo en pruebas a nivel de campo, también existen diversos artículos y patentes con resultados exitosos a nivel



laboratorio, como describe Barnhouse en el proceso de extracción del petróleo usando una mezcla de siloxanos dispersados o disueltos en hidrocarburos, a pesar de los resultados prometedores la cantidad y la concentración de los químicos hace este proceso no viable económicamente²³. Las patentes estadounidenses presentadas por G. Kalfoglou²⁴ e I.S. Bousaid²⁵, describen los procesos similares de recuperación de petróleo con las emulsiones, donde la fase continua es la solución acuosa de surfactantes y la fase dispersa está representada por hidrocarburos con 15 % de siloxanos, logrando una recuperación adicional de petróleo más de 40 %.

Al mismo tiempo existen varias publicaciones relacionados con la aplicación de emulsiones hidrofóbicas, basadas en el petróleo mismo o sus fracciones y un emulgente, para la recuperación de petróleo, por ejemplo, Ajay Mandal reporta una recuperación adicional de petróleo hasta del 23% aplicando la emulsión tipo O/W con aceite del engranaje⁶. Mientras que, V.C. Santanna presenta una prueba exitosa de recuperación de petróleo en un empacamiento de arena con la aplicación de una microemulsión de aceite a nivel de laboratorio⁷. McAuliffe en el Simposio de 1972 en Tulsa presentó el trabajo de investigación basado en el desarrollo y aplicación del método de inyección de emulsión de petróleo con un 14 % de concentración para la recuperación terciaria en el campo petrolero Midway-Sunset en Estados Unidos²⁶. A pesar de los resultados satisfactorios de las pruebas, el problema de aplicación de las emulsiones basadas en el petróleo mismo consiste en las grandes concentraciones de petróleo y emulgentes (mayores al 10 %).

La búsqueda de recuperación de petróleo a través de la inyección de emulsiones O/W, que están libres de siloxanos llevó a los investigadores Jeirani y otros a aplicar micro emulsiones basadas en triglicéridos o ácidos grasos²⁷, a pesar de los atractivos resultados en empacamientos de arena, los volúmenes de ácidos grasos y emulgentes eran también mayores al 10%.

En la actualidad, no está descrito en la literatura ningún método de inyección de emulsiones libres de siloxanos o compuestos fluorados con el fin de hidrofobización de una roca para reconfigurar las trayectorias de flujo de las fases, tanto agua como aceite, generando cambios en los patrones de flujo después de la inyección de agua y mejorando e incrementando la recuperación del aceite. Por esta razón, el desarrollo de nuevas emulsiones, emulsiones basadas en derivados de ácidos grasos, diseñados específicamente para campos con alto corte del agua, es de gran interés científico.



1.4. DISPERSIONES LÍQUIDO/LÍQUIDO

De acuerdo al tamaño de las gotas dispersas en el medio continuo, cuatro tipos de dispersiones líquido/líquido pueden ser distinguidas:

- a) Dispersiones con gotas en el rango de milímetros. Dichas dispersiones ocurren en sistemas sin aditivos surfactantes³¹.
- b) Dispersiones con gotas en el rango de 1-30 μm . Estas dispersiones pueden ser llamadas *emulsiones*³¹.
- c) Dispersiones con gotas en el rango de 0.1-1 μm . Estas dispersiones llamadas también *miniemulsiones*³¹.
- d) Dispersiones con gotas en el rango de 0.01-0.1 μm , microemulsiones³¹.

Desde el punto de vista de la preparación de las dispersiones, las microemulsiones son realmente un grupo aparte, porque son sistemas termodinámicamente estables y por lo tanto se pueden formar espontáneamente. Todos los otros tipos de dispersiones son inestables, las emulsiones y miniemulsiones son cinéticamente estabilizadas por surfactantes³¹.

1.4.1. Emulsiones

Dicho lo anterior respecto a las dispersiones líquido/líquido, las emulsiones son suspensiones de gotas de un fluido inmiscible disperso en otro fluido. Su estabilidad cinética es consecuencia del tamaño pequeño de las gotas y de la presencia de una película interfacial alrededor de las gotas de aceite¹⁰.

Las configuraciones típicas de una emulsión son: emulsiones directas (aceite/agua), emulsiones indirectas (agua/aceite) o una dispersión más compleja, por ejemplo una fase dispersa localizada dentro de cada gota ya dispersa en una fase continua, como el caso de emulsiones aceite-agua-aceite¹³.

Existen formas sencillas de identificar de qué tipo de emulsión se trata, por ejemplo³³:

- 1) Generalmente, una emulsión aceite/agua tiene una textura cremosa, mientras que una emulsión agua/aceite se siente grasosa³³.
- 2) La emulsión se mezcla fácilmente con un líquido que es miscible con su medio disperso³³.

- 3) La emulsión es fácilmente teñida por colorantes que son miscibles con su medio de dispersión³³.
- 4) Las emulsiones aceite/agua generalmente tienen una conductividad eléctrica mayor que las emulsiones agua/aceite³³.

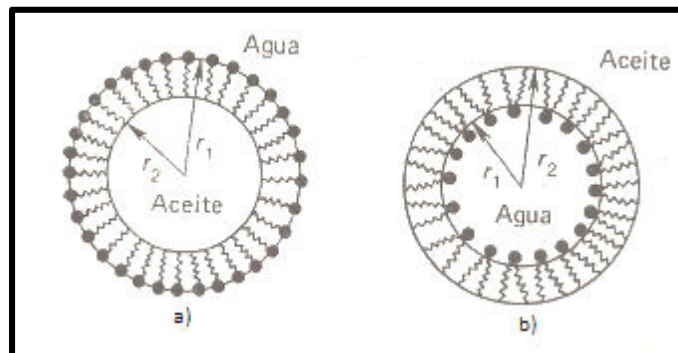


Fig. 1.5. Estabilización de las emulsiones directas (a) e inversas (b) por medio de sustancias tensoactivas.

En la mayoría de los sistemas de emulsiones a base de hidrocarburos se exhiben tres tipos estándar de comportamiento de fase; denominados Winsor tipo I (emulsión aceite-agua en equilibrio con un exceso de fase aceitosa), Winsor tipo II (emulsión agua-aceite en equilibrio con un exceso de fase acuosa), y Winsor tipo III (emulsión bicontinua que es la fase media en equilibrio con ambas fases aceite y agua¹⁴). En Winsor tipo I, el sistema surfactante tiene hidrofobicidad relativamente baja; en Winsor tipo II, el sistema surfactante tiene hidrofobicidad relativamente alta.

1.4.1.1. Estabilidad de las emulsiones

El término “estabilidad de la emulsión” puede ser usado al hacer referencia a tres tipos de fenómenos, batido (o sedimentación), floculación y rompimiento de la emulsión debido a la coalescencia de las gotas³³.

El batido o sedimentación es consecuencia de una diferencia de densidades entre las dos fases y no está necesariamente acompañada de la floculación, sin embargo facilita que ocurra³³. El batido tiene lugar en las emulsiones diluidas por la sedimentación de las gotas: hacia arriba, para menor densidad de la fase dispersa (formación de nata,

característica para la mayor parte de las emulsiones directas) o hacia abajo, en el caso contrario. Para disminuir la velocidad de sedimentación es necesaria una dispersión máximamente posible de las gotas³².

Las colisiones de gotas pueden dar como resultado la floculación, que a su vez puede conducir a la colisión en grandes glóbulos. Eventualmente, la fase dispersa se puede convertir en una fase continua, separada del medio dispersante por una sola interfase. El tiempo que se toma para dicha separación puede ir desde segundos hasta años, dependiendo de la formulación de la emulsión y condiciones de preparación³³. La floculación es característica de las emulsiones inversas, en las cuales las fuerzas de repulsión electrostática lejana son pequeñas debido a los pequeños valores de la carga de las gotas³².

Los procesos de coalescencia son más característicos para las emulsiones concentradas en las cuales estos determinan, mayormente, el tiempo de existencia de las emulsiones hasta la estratificación de las fases. En las emulsiones altamente dispersas (diluidas y concentradas) puede transcurrir, a velocidad considerable, el aumento del tamaño medio de las gotas por efecto de la coalescencia³².

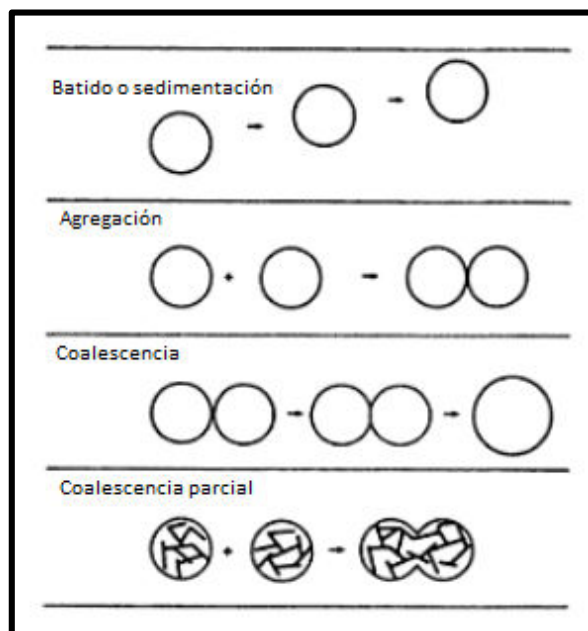
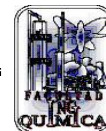


Fig. 1.6. Tipos de inestabilidad física en emulsiones directas



Si una emulsión es preparada por homogenización de dos componentes puros, la separación de fases será generalmente rápida, especialmente si la concentración de la fase dispersa es muy alta³³.

Un agente surfactante debe estar presente para formar emulsiones estables aceite/agua¹¹. Tales agentes incluyen partículas de arcilla, aditivos químicos, o componentes de petróleo crudo como: asfaltenos, ceras, resinas y ácidos nafténicos. Estos estabilizadores suprimen el mecanismo involucrado en la ruptura de la emulsión¹² provocando disminución de la tensión superficial y con ello mejorando la estabilidad.

1.4.2. Surfactantes

La función del agente surfactante es facilitar la emulsificación y promover la estabilidad de la emulsión. El agente surfactante forma una capa adsorbente alrededor de las gotas dispersas lo cual ayuda a prevenir la floculación y coalescencia³³.

Todos los surfactantes tienen la característica común en su estructura, de llevar un grupo soluble en agua (hidrofílico) unido a otro grupo constituido por una larga cadena de hidrocarburos solubles en aceite (lipofílico), estos dos grupos pueden estar directamente o indirectamente unidos por otro grupo intermedio³⁵. Por dicha característica los surfactantes son conocidos como compuestos anfifílicos.

El mecanismo de estabilización por el cual actúan es usualmente complejo, y puede variar dependiendo del sistema tratado. Sin embargo, de manera general el factor que controla la floculación de las gotas son las fuerzas de Van Der Waals entre las partículas, mientras que el efecto de la estabilidad contra la agregación de las gotas es consecuencia de la interacción por repulsión entre capas dobles eléctricas con cargas similares y la afinidad disolvente de las partículas. Por otro lado, el efecto de la estabilidad en contra de la coalescencia depende fundamentalmente de las propiedades mecánicas de la película interfacial³³.

Los siguientes factores, los cuales dependen de la naturaleza del agente surfactante y/o de la adecuada formulación y condiciones de preparación, favorecen la estabilidad de la emulsión³³:

- a) Baja tensión interfacial. La absorción de surfactante en interfaces aceite/agua causa un decremento de la tensión interfacial³³.



- b) Una película interfacial mecánicamente fuerte. En ocasiones la estabilidad de la emulsión se alcanza por la protección mecánica dada por la película adsorbida alrededor de las gotas, más que por la reducción de la tensión interfacial³³.
- c) Repulsión de la capa doble eléctrica. De acuerdo a la compleja teoría de Goay-Chapman la expresión general para la energía de repulsión V_R , es resultado de la superposición de las partes difusas de la capa doble eléctrica alrededor de dos partículas esféricas iguales³³ (ver apartado 1.4.1).
- d) Volumen relativamente pequeño de fase dispersa³³.
- e) Tamaño de gotas pequeño³³.
- f) Alta viscosidad. Una viscosidad alta retarda el tiempo de batido y la coalescencia³³.

1.4.2.1. Tipos de surfactantes

La mayoría de los surfactantes son líquidos viscosos, suspensiones o soluciones; sin embargo hay algunos sólidos que vienen forma de cristales, de hojuelas y de ceras³⁵.

Según su ionización en el agua los surfactantes pertenecen a los siguientes tres grupos:

- 1) Iónicos
 - a) Aniónicos
 - b) Catiónicos
- 2) No iónicos
- 3) Anfotéricos

Los surfactantes iónicos son aquellos que se ionizan cuando se mezclan con el agua; pueden ser catiónicos si su carga es positiva o aniónicos si su carga es negativa, sus propiedades para actuar en las superficies se deben a sus cationes o aniones, respectivamente. Los surfactantes no iónicos no se ionizan en solución acuosa, y, los surfactantes anfotéricos actúan como surfactantes aniónicos o catiónicos según sea la acidez de la solución en que se encuentren³⁵.



1.4.2.2. Surfactantes y tipo de emulsiones formadas

El tipo de emulsión que se forma cuando dos partes dadas de líquidos inmiscibles es homogeneizada depende de dos factores, el primero es los volúmenes relativos de las dos fases, y el segundo factor es la naturaleza del agente surfactante.

- 1) Volumen de fase. Mientras más grande es un volumen de fase, más fácilmente se convierte en el líquido del medio disperso. Sin embargo, el líquido con el volumen de fase más grande no necesariamente será la fase dispersa³³.
- 2) Naturaleza del agente surfactante. La capacidad del agente emulsionante de asegurar la alta estabilidad de la emulsión de uno u otro tipo viene determinada por la estructura de las moléculas de sustancia tensoactiva y por la energía de su interacción con los medios polar y no polar. Las emulsiones directas de aceite/agua se forman al introducir en el sistema moléculas de sustancias tensoactivas con el grupo polar fuertemente hidratado (grande) y con la parte hidrófoba moderadamente desarrollada. De forma contraria las emulsiones agua/aceite se estabilizan por las moléculas de sustancias tensoactivas con el grupo polar débilmente hidratado (pequeño) y con la parte hidrocarbonada fuertemente desarrollada y que contiene, preferentemente, dos o tres cadenas hidrocarbonadas³².

Respecto al papel concerniente a la interacción energética de las moléculas del surfactante con los líquidos se encuentra su sustento en la regla de Bankroft, de acuerdo con esta regla, durante la emulsificación se convierte en medio disperso aquel líquido en el cual son más solubles las moléculas de sustancia tensoactiva, las sustancias solubles en agua son estabilizadoras de las emulsiones directas (aceite/agua), y las poco solubles de las emulsiones inversas³².

Dentro de los parámetros cuantitativos que permiten explicar la capacidad de los agentes surfactantes para estabilizar las emulsiones, el más usado es el balance hidrófilo-lipófilo (HLB). (Ver apartado 1.3.2.1.1).



Balance hidrófilo-lipófilo (HLB)

El valor del HLB de un surfactante es un número que caracteriza la energía de interacción con las fases acuosa y oleosa de la emulsión. Por lo tanto, el HLB es un valor que refleja cuantitativamente la medida de la hidrofiliidad de un surfactante³¹.

El concepto de HLB fue desarrollado por Griffin, para el caso especial de surfactantes no iónicos, específicamente para los etoxilatos de alcoholes superiores ($C_nH_{2n+1}-O-[CH_2-CH_2-O-]_m-H$)³¹.

La definición de Griffin para el HLB fue:

$$HLB_{\text{etoxilatos}} = \frac{\text{masa de la parte hidrófila de la molécula de surfactante}}{\text{masa total de la molécula de surfactante}}$$

Ecc. 1.1

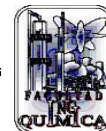
Tal definición arroja valores que varían desde 0 (sustancia muy lipofílica) hasta 20 (sustancia hidrofílica). La definición de HLB se puede extender a otros grupos de surfactantes por experimentación, los datos experimentales pueden ser sumados a conveniencia en contribuciones por grupos, con lo cual se puede calcular el HLB de un surfactante con sólo saber su estructura molecular. Por contribución de grupos el HLB puede ser calculado por:

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{número de grupos hidrofílicos}) - \Sigma(\text{número de grupos hidrofóbicos})$$

Ecc. 1.2

Tabla 1.1. Rango de aplicaciones de surfactantes de acuerdo a su HLB

HLB	APLICACIÓN
3-6	Emulsiones agua/aceite
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsiones aceite/agua
13-15	Detergentes
15-18	Solubilizantes



El HLB óptimo para formar una emulsión depende en gran manera de la naturaleza del sistema en particular. Supóngase que 20 por ciento de triestearato de sorbitán (HLB=2.1) más 80 por ciento de polioxietileno monoestearato de sorbitán (HLB=14.9) es la composición óptima de la mezcla de estos surfactantes para preparar una emulsión particular aceite/agua. El HLB de la mezcla será, por lo tanto, $(0.2 \times 2.1) + (0.8 \times 14.9) = 12.3$. La teoría indica que un HLB de 12.3 deberá ser óptimo para la formación de esta emulsión³³.

1.4.2.3. Estabilización de emulsiones con surfactantes no-iónicos

En los sistemas de emulsiones con surfactantes no-iónicos, la estabilidad de una buena emulsión está relacionada al estado de solubilidad del aceite y el surfactante. Para obtener una emulsión estable el surfactante debe disolverse en la fase aceitosa en forma seca o hidratada. Incluso si el surfactante se disuelve en el aceite, no puede generar una emulsión estable y homogénea si no forman un líquido cristalino y una fase gel en el proceso de emulsificación¹⁵.

Un método simple para determinar si un surfactante es adecuado como emulsionante para una fase de aceite, es el siguiente: primero se debe examinar la solubilidad del surfactante en la fase aceitosa, el surfactante se debe disolver en una región apropiada del HLB (balance hidrolipofílico) en fase hidratada, si un líquido cristalino o una fase gel aparecen en el proceso de adicionar agua, una emulsión homogénea será obtenida¹⁵.

1.4.3. Preparación de Emulsiones

Generalmente, la disminución de una cantidad de líquido masiva en gotas pequeñas no requiere de gran energía. Frecuentemente sacudir o simple agitación es suficiente; sin embargo, se han desarrollado dispositivos adicionales que son útiles cuando se tiene alguna dificultad al formar la emulsión. Estas dificultades se pueden encontrar, por ejemplo, en caso de necesitar emulsificar un líquido muy viscoso en otro con viscosidad mucho menor (más que un factor de 4), en tal caso la distribución de las gotas por agitación no es posible³¹.



ANTECEDENTES



Los métodos de dispersión usualmente involucran la trituración del material bruto por fuerza. Comunmente esto se realiza por dispersión mecánica, aunque los métodos de ultrasonido y la dispersión eléctrica son también empleados. Además, existen los métodos quimicos, como la inversion de la fase.



2. METODOLOGÍA

2.1. SÍNTESIS DEL OLEATO DE TRIOCTILMETILAMONIO

En un vaso de precipitados se pesaron 9.544 g de metilcarbonato de N-metiltrioctilamonio, los cuales se disolvieron en 30 ml de alcohol metílico, a esta mezcla se le adicionaron 13.85 g de ácido oleico diluidos en 20 ml más de alcohol metílico. Se colocó la reacción en agitación constante durante 30 minutos, hasta que pasó el efecto efervescente. Posteriormente, se eliminó el disolvente evaporándolo al vacío. Se obtuvieron finalmente 13.93 g de oleato de trioctilmetilamonio en forma de líquido viscoso amarillento.

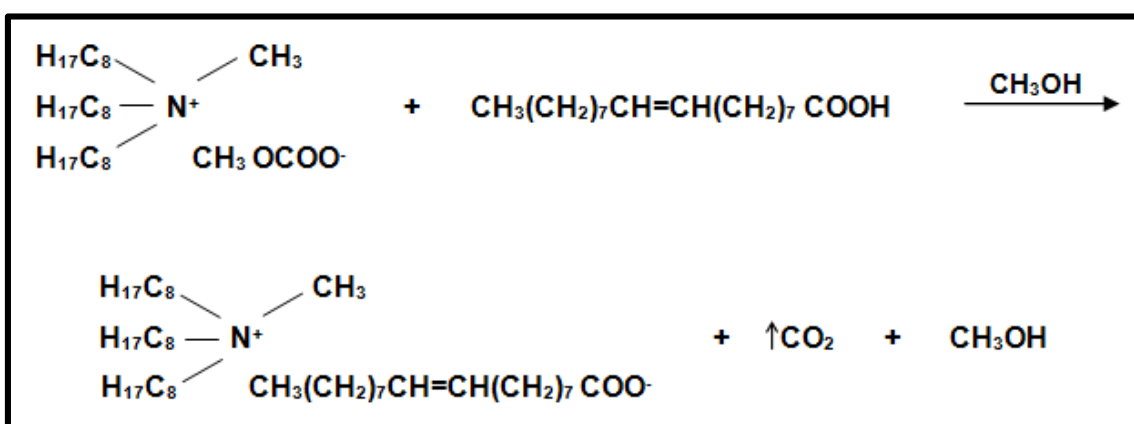
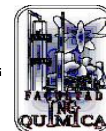


Fig 2.1. Reacción de obtención del oleato de trioctilmetilamonio



2.2. PREPARACIÓN DE EMULSIONES

2.2.1. Preparación de Emulsiones Tipo Winsor I con Tamaño de Gota Menor de 100 μm con Aceite Vegetal

Para la preparación de estas emulsiones se empleó como compuesto activo aceite vegetal. La fase continua para todos los casos fue agua destilada.

Tres agentes emulgentes fueron probados, con valores de HLB cercanos al límite superior del rango establecido para favorecer la formación de emulsiones directas aceite/agua, dicho rango va de un HLB entre 8 y 18.

Tabla 2.1. Emulgentes empleados

HLB	EMULGENTE (NOMBRE COMERCIAL)
17	Igepal CO-890
16.9	Brij L23
17.8	Tergitol NP-40

La composición de las emulsiones mantuvo siempre un 70 % en peso de la fase oleosa, variando según el caso la concentración de emulgente empleado, yendo desde un 1% hasta 3% en peso de surfactante, el contenido del agua fue el correspondiente al porcentaje remanente del 100 % total.

Se prepararon entonces emulsiones con cuatro tipos de relaciones en peso de compuesto activo/emulgente:

- 1) Para Igepal CO-890: 70/1, 70/2, 70/3.
- 2) Para Tergitol NP-40: 70/1, 70/1.5, 70/2.
- 3) Para Brij L23: 70/1, 70/1.5, 70/2.

Para este método se empleó el equipo MIXXOR, el cual tiene una capacidad para preparar hasta 20 ml de emulsión. En todos los casos las emulsiones preparadas fueron del volumen total.

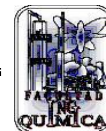
Técnica de preparación con equipo MIXXOR

La cantidad de agente emulgente empleado se pesó en el contenedor del equipo MIXXOR, posteriormente se agregó la cantidad de agua destilada requerida y se procedió a calentar ligeramente la mezcla (alrededor de 50°C) en una parrilla eléctrica durante 2 ó 3 minutos, hasta que el emulgente se disolvió por completo en el agua.

A continuación se agregó el compuesto activo (aceite vegetal) lentamente, se colocó el tubo dispersor dentro del contenedor con la emulsión, dejando que parte de la preparación entrara al bulbo, y se procedió al trabajo manual durante 10 minutos.



Fig 2.2. Equipo de dispersión manual MIXXOR



2.2.2. Preparación de Emulsiones Tipo Winsor I con Tamaño de Gota Menor de 10 μm .

Para la preparación de estas emulsiones se emplearon como compuesto activo aceite vegetal, ácido octanóico y ácido oleico. La fase continua para todos los casos fue agua destilada.

Para cada uno de los tres emulgentes probados se prepararon emulsiones con una sola concentración de emulgente, manteniendo siempre la composición de la fase oleosa en 70 % en peso.

Las concentraciones de emulgente empleadas fueron, expresadas en relación de peso compuesto activo/emulgente:

- 1) Para Igepal CO-890: 70/3.
- 2) Para Tergitol NP-40: 70/1.
- 3) Para Brij L23: 70/2.

La dispersión se realizó con el equipo de dispersión mecánica ULTRA TURRAX T25 Digital, dicho equipo permite preparar volúmenes desde 1 hasta 2000 ml, en este caso se preparó el volumen mínimo de emulsión (40 ml aproximadamente) posible, tal volumen permite (dadas las dimensiones del recipiente) que el elemento dispersor se sumerja totalmente en la emulsión, evitando que trabaje en seco.

Adicionalmente, bajo esta misma técnica de dispersión, se realizaron pruebas para determinar el efecto de la velocidad de dispersión, tiempo de dispersión y concentración de emulgente. Se prepararon emulsiones con los tres emulgentes en las siguientes condiciones:

- 1) Para análisis de velocidad de dispersión: Las revoluciones por minuto se variaron entre 14000 y 18000, durante 10 minutos de dispersión.
- 2) Para análisis de tiempo de dispersión: Se realizaron preparaciones a tiempos de 6, 8, 10, 11 y 12 minutos de dispersión, a 16000 rpm.
- 3) Para concentración de emulgente: Se prepararon emulsiones con concentraciones en peso (compuesto activo/emulgente) de 70/1, 70/1.25, 70/1.5, 70/1.75 y 70/2. Con tiempo de dispersión de 10 minutos y a 16000 rpm.



También se evaluó el comportamiento de las emulsiones empleando agua salada como fase continua, para lo cual se prepararon soluciones de cloruro de sodio al 3 %. Para estas emulsiones sólo se utilizaron como fase oleosa ácido octanóico y ácido oleico. Los tres emulgentes fueron probados, las concentraciones de emulgente empleadas fueron, expresadas en relación de peso compuesto activo/emulgente:

- 1) Para Igepal CO-890: 70/3.
- 2) Para Tergitol NP-40: 70/1.
- 3) Para Brij L23: 70/2.

Para estas emulsiones también se utilizó el quipo ULTRA TURRAX T25 Digital, preparando 40 ml de emulsión, dispersando durante 10 minutos a 16000 rpm.

Técnica de preparación con equipo ULTRA TURRAX

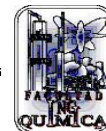
Se seleccionó un recipiente de vidrio que se empleó en todas las preparaciones por dispersión mecánica, las dimensiones de dicho recipiente permitieron preparar volúmenes pequeños de emulsión sin comprometer el equipo por usarlo en seco.

La cantidad requerida de agente emulgente fue pesado en el vaso, enseguida se agregó la fase continua y se calentó la mezcla ligeramente (alrededor de 50°C) en una parrilla eléctrica durante 2 ó 3 minutos, hasta que el emulgente se disolvió por completo en el agua.

A continuación se agregó el compuesto activo (aceite vegetal, ácido octanóico o ácido oleico) lentamente, el recipiente se aseguró con unas pinzas de tres dedos para evitar que sufriera algún movimiento brusco por efecto de la dispersión, se procedió a introducir el elemento dispersor en el vaso y se encendió el equipo.



Fig 2.3. Equipo de dispersión mecánica ULTRA TURRAX T25



2.3. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROKINÉTICO (POTENCIAL Z)

Las partículas dispersas en un líquido generalmente tienen una carga en su superficie. Si aplicamos un campo eléctrico en el líquido, dichas partículas cargadas se moverán hacia cualquier polo, el positivo o el negativo, del campo aplicado. La dirección que las partículas seleccionen es una clara indicación del signo de la carga que poseen. La velocidad con la cual se trasladan es proporcional a la magnitud de la carga, entonces es necesario medir ambas, la dirección y la velocidad de las partículas bajo la influencia de un campo eléctrico conocido; con tal información es posible calcular el potencial Z^{30} . De este modo, el potencial electrocinético puede considerarse como el potencial de cierto plano llamado *límite de deslizamiento* que se encuentra dentro de los márgenes de la parte difusa de la doble capa eléctrica³².

2.3.1. La Doble Capa Eléctrica

La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando son sometidas a contacto con un medio polar (por ejemplo, un medio acuoso), posibles mecanismos de carga son ionizados, absorción y disolución de iones. La carga de la superficie ejerce influencia en la distribución de los iones cercanos en el medio polar³³. Los iones de carga opuesta (contra-iones) son atraídos hacia la superficie y los iones de carga similar (co-iones) son repelidos de la superficie³³. Esto, junto con la tendencia de la mezcla de movimiento térmico da lugar a la formación de la doble capa eléctrica hecha de la superficie cargada y de un exceso neutralizante de contra-iones sobre co-iones distribuidos de manera difusa en el medio polar.

2.3.2. La Doble Capa Difusa

Puede ser considerada generalmente que la doble capa eléctrica consiste de dos regiones: una región interior que puede incluir iones adsorbidos y una región difusa en la cual los iones están distribuidos de acuerdo a la influencia de fuerzas eléctricas y movimiento térmico aleatorio³³.

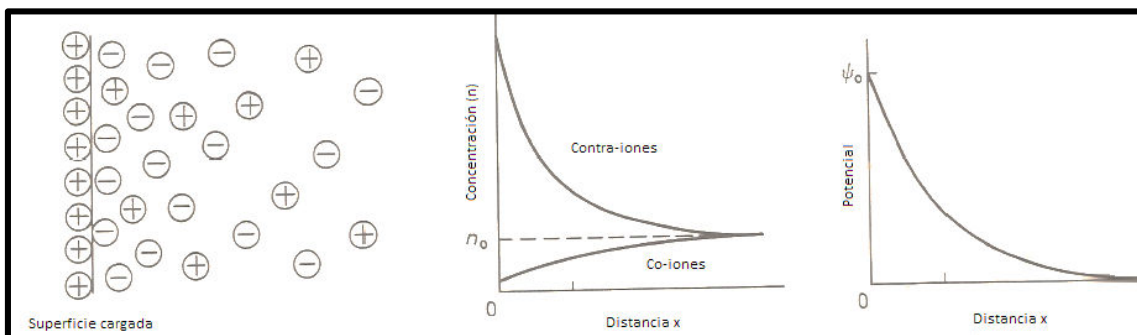


Fig 1.12. Representación esquemática de la capa doble eléctrica

2.3.3 Sistema ZetaPlus

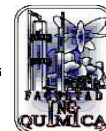
El sistema ZetaPlus tiene un rayo láser que pasa a través de la muestra en una celda, que contiene dos electrodos que proveen el campo eléctrico. La luz que es dispersada por las partículas es desplazada por el efecto Doppler porque las partículas dispersas se están moviendo en el campo eléctrico³⁰. El rango de potencial Z que permite determinar el equipo ZetaPlus se encuentra entre los -150 mV a 150 mV.

2.3.4. Preparación de la Muestra y Realización de la Medición

La muestra de emulsión se disolvió en agua destilada, una gota en 100 ml. Se colocó en agitación por 10 minutos y se dejó reposar por 2 minutos más, la celda con capacidad de 4.5 ml se llenó de la muestra y se procedió a introducirle el electrodo. Se metió la muestra al equipo y se ejecutó el programa para medir el potencial Z.



Fig 2.4. Equipo de medición de Potencial Z modelo ZetaPalms



2.4. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GOTA Y DIÁMETRO MEDIO DE SAUTER

2.4.1. Distribución de Tamaño de Gota

Se refiere a la cantidad de gotas de cada tamaño que tiene la muestra de la emulsión medida, es una de las características más importantes de las emulsiones, esto debido a que el tamaño de gota puede afectar muchas características de la emulsión, por ejemplo las propiedades reológicas y la misma estabilidad de la emulsión. Hay diversas técnicas disponibles para obtener el DSD, algunas de las técnicas requieren ciertas preparaciones que pueden alterar el estado de la muestra, otras técnicas consideran sólo una pequeña porción de la muestra, haciendo los resultados menos representativos³⁶.

2.4.2. Diámetro Medio de Sauter

El diámetro medio de Sauter (SMD, D₃₂, D[3,2]) es un promedio del tamaño de partícula. Se define como el diámetro de gota que tiene la misma relación de volumen / área superficial como una partícula de interés. En otras palabras, el diámetro medio de Sauter es un diámetro hipotético equivalente de un arreglo uniforme de gotas con el mismo volumen total y la misma área superficial de las gotas contenidas en el volumen total de líquido real. La expresión cuantitativa que define el diámetro medio de Sauter es:

$$D_{32} = \frac{\sum_i N_i D_i^3}{\sum_i N_i D_i^2}$$

Ecc. 1.3

Siendo D_i el diámetro de cada gota y N_i el número de gotas con diámetro D_i.

2.4.3. Sistema Accusizer

El equipo Accuzier permite contar y analizar el tamaño de las partículas por dimensionamiento óptico de partícula (SPOS), las partículas en suspensión fluyen a través de una fotozona, una región rectangular estrecha de luz uniforme producida por la luz de un láser. La partícula en suspensión debe estar lo suficientemente diluida para que las partículas pasen una a la vez a través de la región iluminada³⁷.

Conforme la partícula va pasando por la fotozona (zona de detección), la luz puede ser absorbida o refractada debido a la presencia física de la partícula, o puede ser dispersada en un ángulo oblicuo³⁷. La magnitud de estos pulsos depende del área de sección transversal de la partícula y del principio físico de la detección, ya sea dispersión o bloque de la luz.

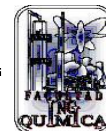
La técnica SPOS usada por el Accusizer 780 cuenta con un sistema de detección dual patentada que permite el dimensionamiento de una sola partícula y la cuenta regresiva a 0,5 micras. El sistema de iluminación y detección en el sensor está diseñado para generar un incremento monotónico en la altura del pulso con el aumento del diámetro de partícula. Acorde el paso sucesivo de las partículas a través del sensor, una distribución de tamaño de partícula es creada por comparación de la altura del pulso detectado con una curva estándar de calibración, obtenida de una muestra de partículas uniformes de diámetro conocido³⁷.

2.4.4. Preparación de la Muestra y Realización de la Medición

Se tomó una alícuota de 10 ml de emulsión y se dispersó en 30 ml de agua, durante 3 minutos en un baño ultrasónico. De esta dilución, se tomó nuevamente otra alícuota de 1 ml, la cual se agregó al matraz de medición, el cual previamente había sido llenado con 60 ml de agua, se efectuó el análisis con el equipo por autodilución hasta llegar a las 9000 partículas/mL.



Fig 2.5. Equipo contador y analizador de tamaño de partícula Accusizer 780.



2.5. ESPECTROMETRÍA INFRARROJA

La radiación infrarroja se refiere generalmente a la parte del espectro electromagnético comprendido entre la región visible y la de microondas. Para usos en la química orgánica la porción del espectro limitada a una frecuencia entre 4000 y 666 cm^{-1} (2.5 μm y 15.0 μm) es de gran uso²⁸.

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura es su espectro infrarrojo. Una molécula vibra constantemente, sus enlaces se alargan y se contraen recíprocamente, la absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula²⁹.

Una molécula inorgánica absorbe la radiación infrarroja con frecuencias menores de aproximadamente 100 cm^{-1} y la convierte en energía de rotación molecular, la absorción es cuantificada resultando un espectro de rotación molecular consistente en líneas discretas. Una molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja aproximadamente entre 10,000-100 cm^{-1} y la convierte en energía de vibración molecular, esta absorción también se cuantifica, pero el espectro de vibración aparece como bandas y no como líneas, debido a que un cambio de energía vibracional simple va acompañado de varios cambios de energía rotacional. Son dichas bandas de energía vibracional-rotacional, particularmente, las que se presentan entre 4000 y 666 cm^{-1} . La frecuencia o longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos²⁸.

El espectro infrarrojo es una característica particular en cada compuesto orgánico, por lo que puede emplearse para establecer la identidad de dos compuestos y conocer la estructura de uno nuevo, esto al informar de los grupos que se encuentran constituyendo la molécula, o que no están en ella. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características; es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas²⁹.

Las posiciones de banda en los espectros infrarrojos se presentan ya sea como longitudes de onda o como números de onda. Las intensidades de banda se expresan ya sea como transmitancia (T) o como absorbancia (A). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante incidente en la muestra. La absorbancia es el logaritmo (base 10) del recíproco de la transmitancia, $A = \log (1/T)$ ²⁸.

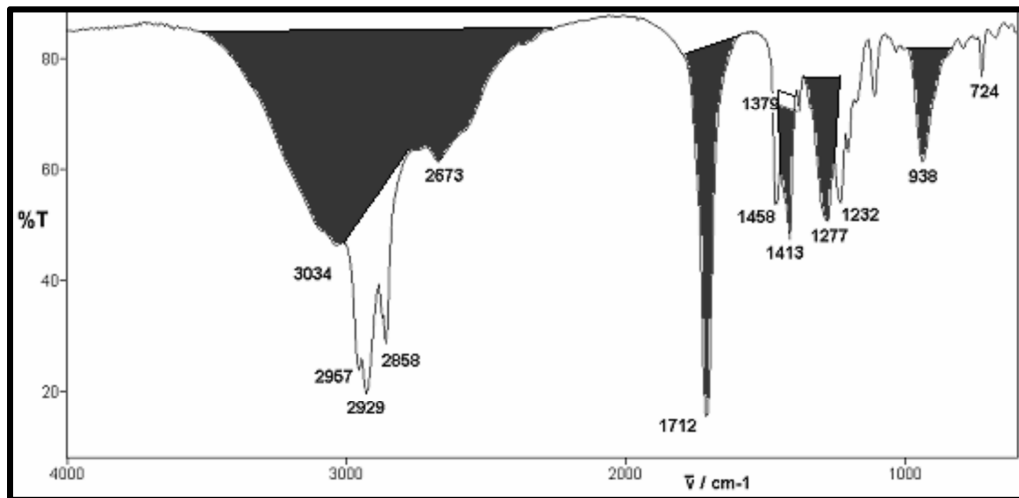


Fig 1.9. Espectro infrarrojo del ácido octanóico

2.6. ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La espectrometría RMN es otra forma de espectrometría de absorción, semejante a la espectrometría infrarroja o ultravioleta. En condiciones adecuadas una muestra puede absorber radiaciones electromagnéticas en la región de radiofrecuencia a frecuencias gobernadas por las características de la muestra. La absorción es función de ciertos núcleos en la molécula²⁸.

Esta técnica espectroscópica es empleada principalmente en la determinación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos y en estudios cinéticos y termodinámicos.

Puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P , ya que este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y con ello un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

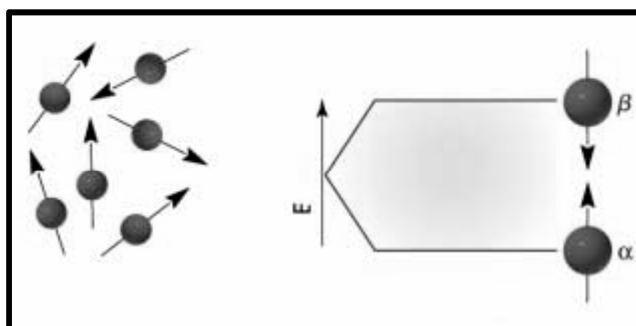
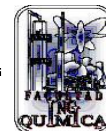


Fig 1.10. Estados de spin α y β



Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí resulta suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado. Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Así, cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

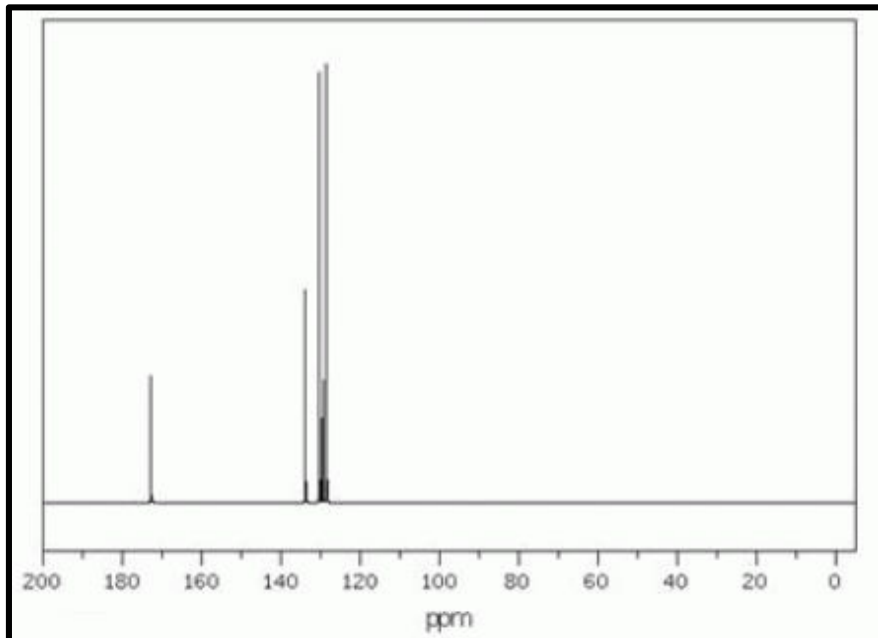



Fig 1.11. Espectro RMN de ¹³C del ácido benzoico



3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. SÍNTESIS DEL OLEATO DE TRIOCTILMETILAMONIO

Se obtuvo el oleato de trioctilmetilamonio por medio de una reacción de intercambio iónico, realizada entre el metilcarbonado de N-metiltrioctilamonio y el ácido oleico. En este caso el intercambio se lleva a cabo entre los aniones de cada molécula. Tras la desprotonación del ácido carboxílico, el anión formado toma el lugar del anión unido al nitrógeno, al desprenderse el CH_3OCOO^- es atacado directamente en el oxígeno del radical metoxi por el protón saliente del ácido, lo cual origina que se forme la molécula de metanol y de CO_2 como subproductos. Se muestra el mecanismo de reacción en la figuras 2.5.

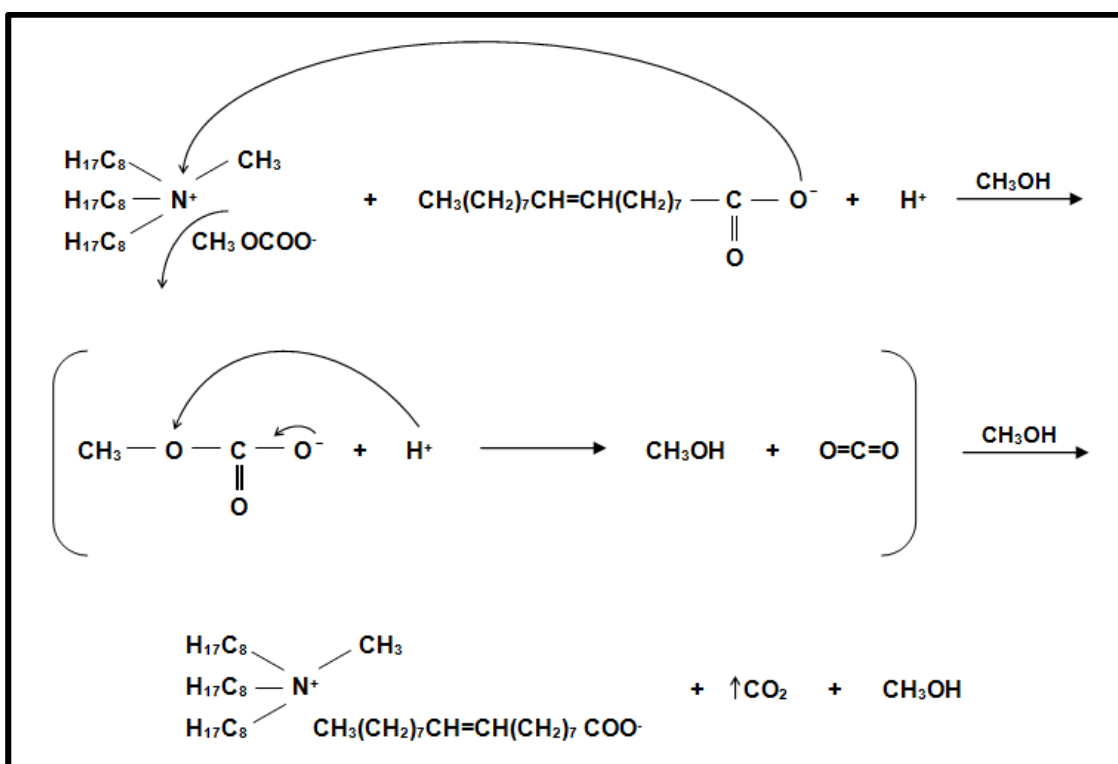


Fig 3.5. Mecanismo de reacción para obtención del oleato de trioctilmetilamonio.

Se realizaron análisis de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) e Infrarrojo (IR) al compuesto obtenido, los resultados se pueden ver en las figuras 2.6 y 2.7, respectivamente.

Análisis de espectro 13C de RMN

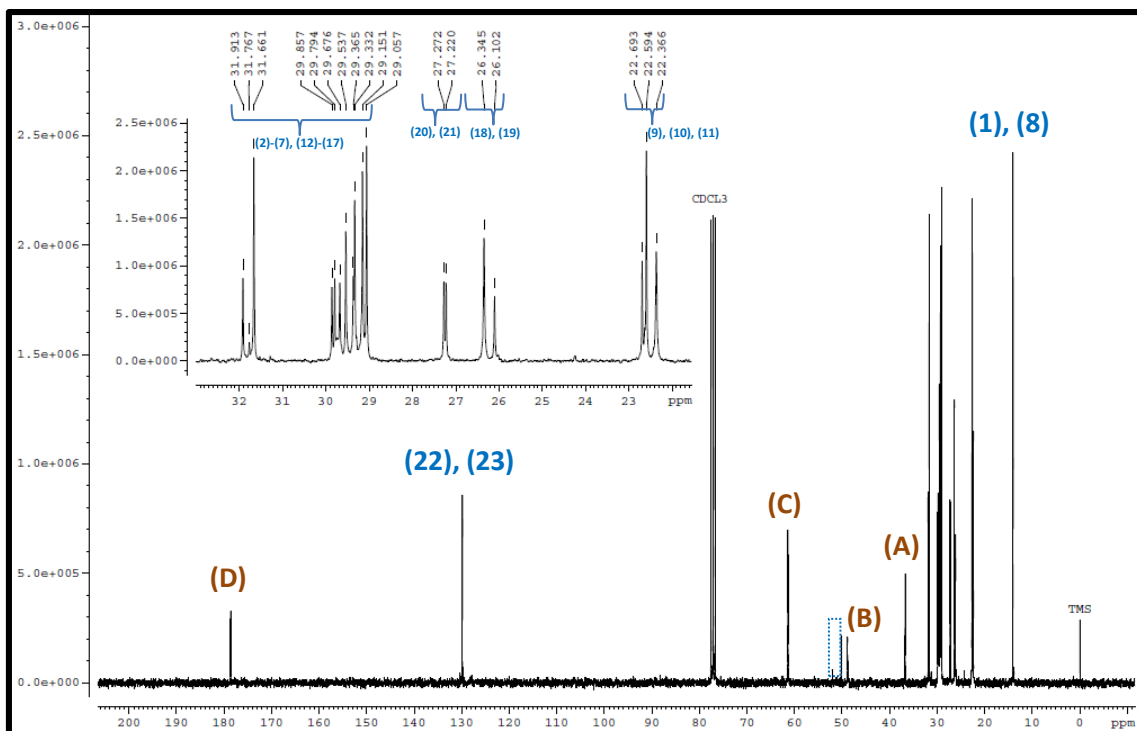
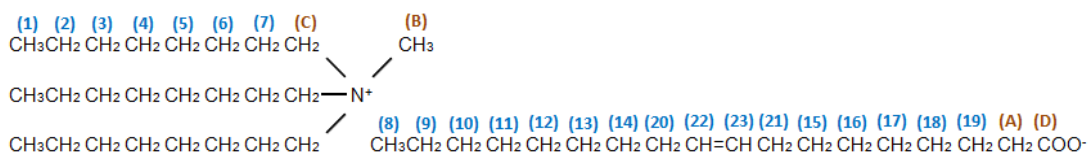


Fig. 3.6. Espectro de 13C de RMN del oleato de trietilmetilamonio.

El espectro de 13C de RMN coincide con la estructura del oleato de trietilmetilamonio, sin embargo se observa la presencia de un tipo de carbono más (indicado en el rectángulo azul), alrededor de 52 ppm, en este rango aparece el radical metoxi (CH₃-O), lo cual indica que existe la probabilidad de que hayan quedado residuos después del lavado.

Análisis de espectro IR

- **(A)** corresponde al alargamiento típico de cadenas alifáticas, la gran intensidad del pico se debe a los tres grupos octilos y al anión proveniente del ácido oleico.
- **(B) y (C)**, estas señales corresponden al anión carboxilato que origina dos bandas, una entre los $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ y otra cerca de los 1400 cm^{-1} . En la zona cercana a los 1650 cm^{-1} también se manifiestan los alargamientos $\text{C}=\text{C}$, en este caso presente en el anión.
- **(D) y (E)** son los movimientos de vibración en tijera del CH_2 que presentan una banda cercana a los 1465 cm^{-1} . Mientras que los movimientos de oscilación, también del CH_2 aparecen cerca de 720 cm^{-1} .
- **(F)** es el alargamiento del enlace C-N , pico que se manifiesta alrededor de 1060 cm^{-1} .

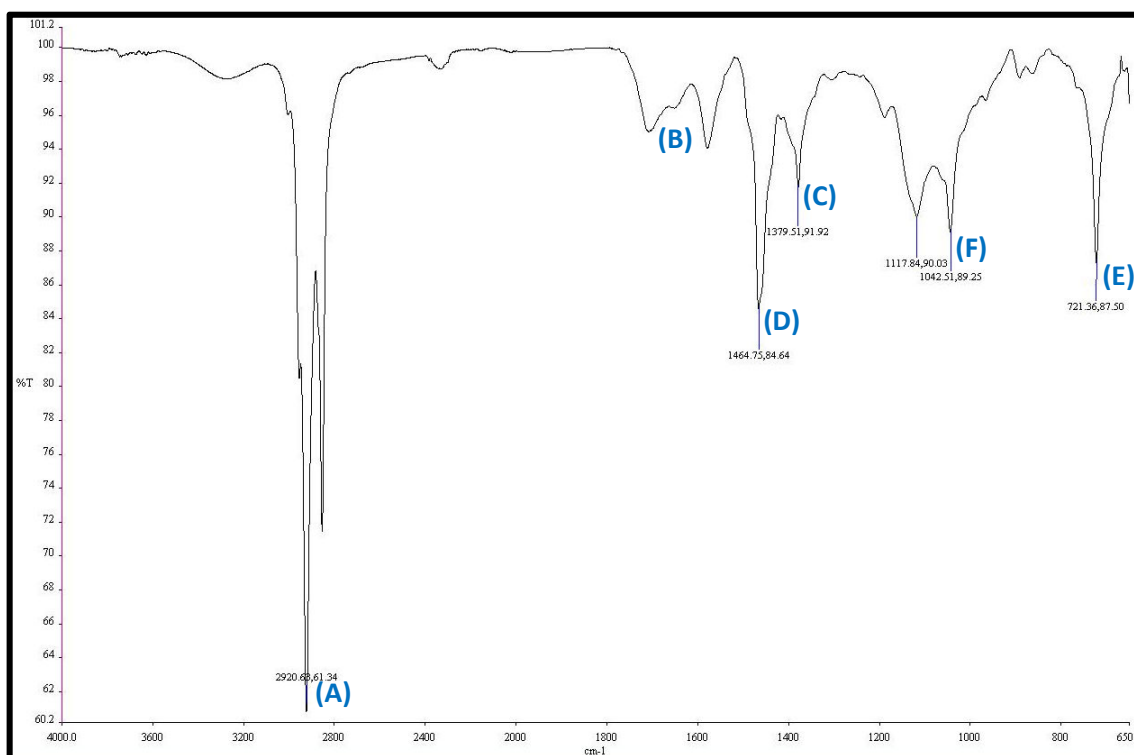


Fig. 3.7. Espectro IR del oleato de trioctilmetilamonio.

RESULTADOS DE LA SECCIÓN 3.1

Se obtuvieron 13.93 g de oleato de trioctilmetilamonio.



3.2. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MANUALES

3.2.1. Con Aceite Vegetal

Se obtuvieron nueve emulsiones tipo O/W, en las cuales el contenido de fase oleosa (aceite vegetal) fue en todas las preparaciones del 70 % en peso. Los tres agentes surfactantes mencionados en el apartado 2.1.1 de la metodología fueron probados. Las relaciones en peso de compuesto activo/emulgente variaron en el rango de 70/1 a 70/3, de acuerdo al comportamiento del surfactante. Se aforaron con agua destilada para obtener una preparación total de 20 ml de emulsión aproximadamente. La dispersión se llevó a cabo manualmente con el equipo MIXXOR.

Tabla 3.1. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica manual

EMULGENTE: IGEPAL CO-890						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E2	Aceite vegetal	10.5 g	0.15 g	1	4.35 g	29
E9	Aceite vegetal	10.5 g	0.3 g	2	4.2 g	28
E13	Aceite vegetal	10.5 g	0.45 g	3	4.05 g	27

EMULGENTE: BRIJ L23						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E3	Aceite vegetal	10.5 g	0.15 g	1	4.35 g	29
E5	Aceite vegetal	10.5 g	0.225 g	1.5	4.275 g	28.5
E7	Aceite vegetal	10.5 g	0.3 g	2	4.2 g	28

EMULGENTE: TERGITOL NP-40						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E4	Aceite vegetal	10.5 g	0.214 g	1	4.286 g	29
E6	Aceite vegetal	10.5 g	0.321 g	1.5	4.179 g	28.5
E8	Aceite vegetal	10.5 g	0.429 g	2	4.071 g	28

Por inspección visual se pudo notar que los emulgentes Brij L23 e IGEPAL CO-890, presentan mayor estabilidad cuando están presentes en la emulsión a partir de una concentración del 2 y 3 % en peso, respectivamente. En el caso del TERGITOL NP-40, esto ocurre desde un 1 % de concentración en peso.

En la figura 3.8 se observa como la emulsión E2, preparada al 1 % en peso de IGEPAL CO-890, al momento de prepararse tenía la apariencia típica de una emulsión OW estable, sin embargo al paso de un mes hubo una ruptura irreversible. En la figura se 3.9 se muestra una preparación del mismo agente surfactante pero al 3 % en peso, en un periodo mayor a 4 meses la emulsión sigue estable.



Fig 3.8. Emulsión E2 con IGEPAL CO-890 al 1 % A) tras prepararse, B) un mes después.

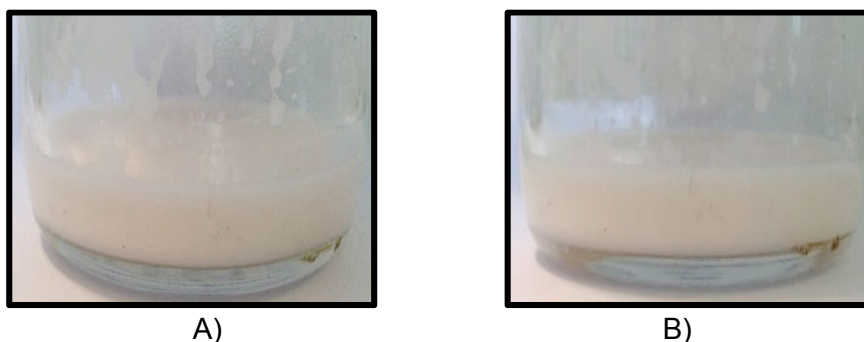


Fig 3.9. Emulsión E13 con IGEPAL CO-890 A) tras prepararse, B) 4 meses después.

El mismo efecto se ve en las figuras 3.10 y 3.11, donde se empleó el emulgente BRIJ L23, a concentraciones de 1 y 2 % en peso, la primera se separó totalmente en tres meses, mientras que la segunda después de 10 meses continua estable.



A)



B)

Fig 3.10. Emulsión E3 con BRIJ L23 al 1 % A) tras prepararse, B) 3 meses después.



A)



B)

Fig 3.11. Emulsión E7 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 10 meses después.

El agente surfactante TERGITOL NP-40, mostró una buena estabilidad desde la concentración de un 1 % en peso, la figura 3.12 muestra como la emulsión E4 conserva su homogeneidad después de siete meses.



A)



B)

Fig 3.12. Emulsión E4 con TERGITOL NP-40 A) tras prepararse, B) 7 meses después.



3.2.2. Con Oleato de Trioctilmetilamonio

Con el compuesto sintetizado se obtuvo una preparación con TERGITOL NP-40 al 1 %, la emulsión se separó gravitacionalmente cerca de los 30 minutos después de ser preparada. Sin embargo, al pasar 2 días la separación de la emulsión fue total.

RESULTADOS DE LA SECCIÓN 3.2

El objetivo de esta primera fase de preparaciones, fue determinar las concentraciones mínimas de cada surfactante para lograr una emulsión estable durante más tiempo. Se establecieron entonces las siguientes concentraciones:

Tabla 3.2. Concentraciones de surfactante establecidas como óptimas en la preparación de las emulsiones

EMULGENTE (NOMBRE COMERCIAL)	CONCENTRACIÓN EN %
Igepal CO-890	3
Brij L23	2
Tergitol NP-40	1

Este resultado se atribuye a que conforme se aumenta la concentración del agente surfactante, se llega a un punto tal donde la concentración favorece la formación de las micelas surfactante-aceite, esto debido a que la fase acuosa se satura y el surfactante excedente forma los agregados micelares. En este punto se obtienen gotas pequeñas de aceite recubiertas de surfactante, es decir, la fase aceitosa se encuentra contenida en el centro de las micelas permitiendo su interacción con el medio acuoso y con ello la solubilidad. De acuerdo a las características inherentes de cada compuesto, esto puede ocurrir en concentraciones particulares para cada uno.



3.3. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MECÁNICAMENTE A BASE DE ACEITE VEGETAL COMO FASE DISPERSA

3.3.1. Efecto de la Velocidad de Agitación en la Preparación de la Emulsión

Se obtuvieron quince emulsiones tipo O/W, cinco para cada emulgente, en todas las preparaciones el contenido de fase oleosa (aceite vegetal) fue del 70 % en peso. Las relaciones en peso de compuesto activo/emulgente fueron los valores óptimos establecidos por el análisis de las emulsiones manuales. Se hicieron preparaciones a velocidades de agitación desde 14000 hasta 18000 rpm.

Tabla 3.3. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica para análisis del efecto de la velocidad de agitación en la preparación de las emulsiones

EMULGENTE: TERGITOL NP-40							
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua		RPM
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%	
M1	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	14000
M4	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	15000
M7	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	16000
M10	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	17000
M13	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	18000

EMULGENTE: BRIJ L23							
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua		RPM
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%	
M2	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	14000
M5	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	15000
M8	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	16000
M11	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	17000
M14	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	18000

Tabla 3.3. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica para análisis del efecto de la velocidad de agitación en la preparación de las emulsiones (continuación)

EMULGENTE: IGEPAL CO-890							
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua		RPM
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%	
M3	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	14000
M6	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	15000
M9	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	16000
M12	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	17000
M15	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	18000

Todas las emulsiones se mostraron homogéneas después de la preparación, con aspecto cremoso y color blanco, característico de las emulsiones O/W. En las figuras 3.13 y 3.14 se pueden ver algunas de las emulsiones al momento de prepararse y tras unos meses de vida, aún conservan la misma apariencia.



A)



B)

Fig 3.13. Emulsión M7 con TERGITOL NP-40 al 1 % A) tras prepararse, B) 8 meses después.



Fig 3.14. Emulsión M8 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 8 meses después.

Para poder determinar qué emulsiones presentaron mejores resultados, se realizaron análisis de potencial Z y diámetro de Sauter. En la tabla 3.4 se enlistan dichos resultados.

Tabla 3.4. Resultados de análisis de potencial Z y diámetro de Sauter de las emulsiones preparadas para el estudio de la variación en la velocidad de agitación

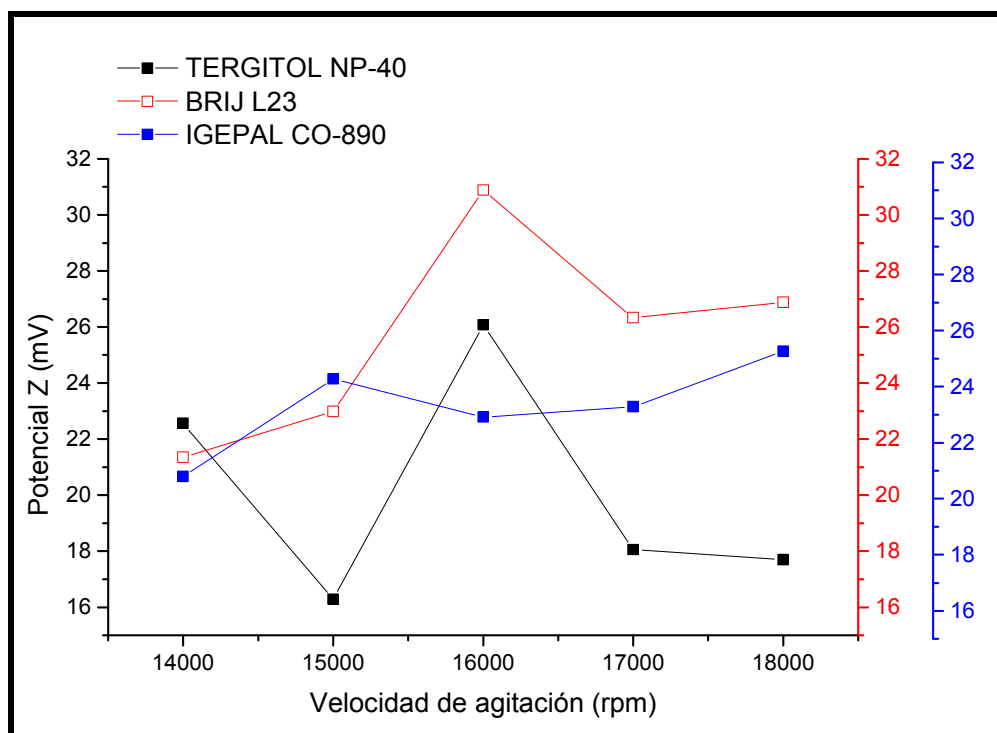
	EMULSIONES CON TERGITOL NP-40				
	M1	M4	M7	M10	M13
Potencial Z (mV)	-22.56	-16.29	-26.07	-18.06	-17.7
Diámetro de Sauter (µm)	4.68	8.93	3.7	5.37	5.72
	EMULSIONES CON BRIJ L23				
	M2	M5	M8	M11	M14
Potencial Z (mV)	-21.35	-22.98	-30.88	-26.33	-26.88
Diámetro de Sauter (µm)	4.09	4.06	2.68	3.71	3.45
	EMULSIONES CON BRIJ L23				
	M3	M6	M9	M12	M15
Potencial Z (mV)	-20.8	-24.27	-22.91	-23.28	-25.27
Diámetro de Sauter (µm)	3.25	3.08	3.9	3.36	2.68



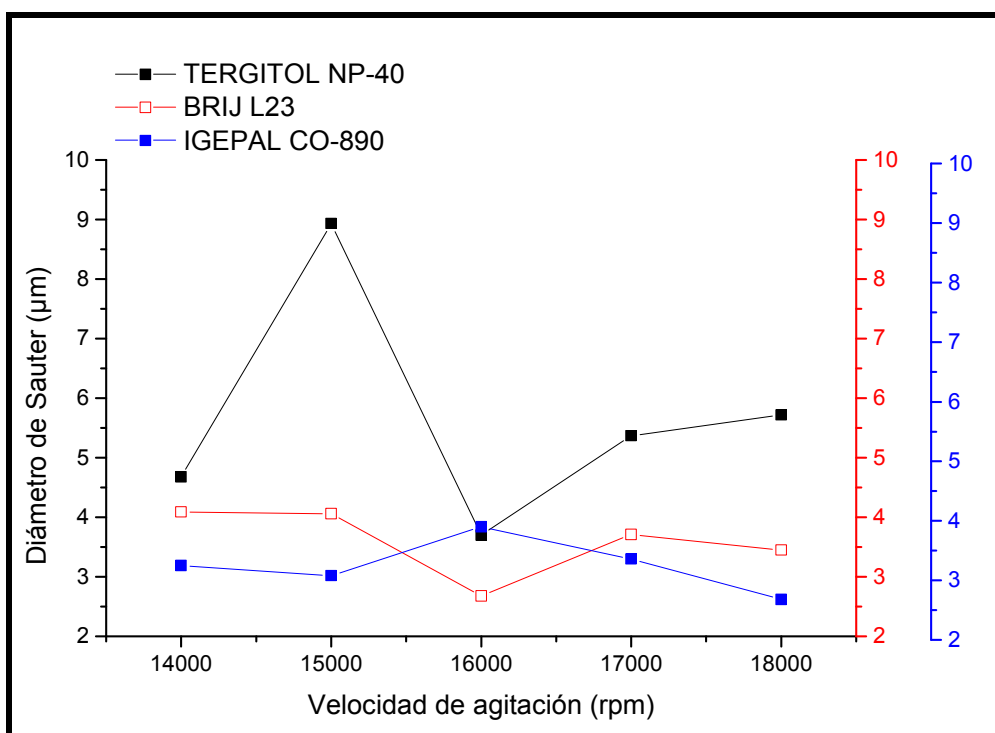
DISCUSIÓN DE RESULTADOS



La gráfica 3.1 muestra la comparación de la variación del potencial Z en los tres tipos de agentes surfactantes por efecto de la variación de las rpm en la preparación, para el caso del TERGITOL NP-40 y BRIJ L23 se tiene un comportamiento similar, donde el potencial Z asciende con el aumento de las rpm hasta llegar a un punto máximo para después descender, ambos muestran valores mayores de potencial Z alrededor de las 16000 rpm. Para el IGEPAL CO-890 el perfil nos muestra un potencial Z alto entre las 14 y 15 mil rpm, después de esa velocidad el potencial disminuye. Los comportamientos anteriores pueden estar relacionados en primer lugar a la tasa de corte que se logra en velocidades entre 14 y 16 mil rpm, resultados expuestos en la gráfica 3.2 donde se observa que a esas velocidades en los tres casos se tienen los diámetros de Sauter más pequeños. Por otro lado, aumentar la velocidad de agitación conlleva un incremento de la temperatura, este aumento y su efecto varían de acuerdo al surfactante, sin embargo, mientras más se calienta la emulsión se puede llegar a una temperatura tal donde se afectan las propiedades del agente surfactante.

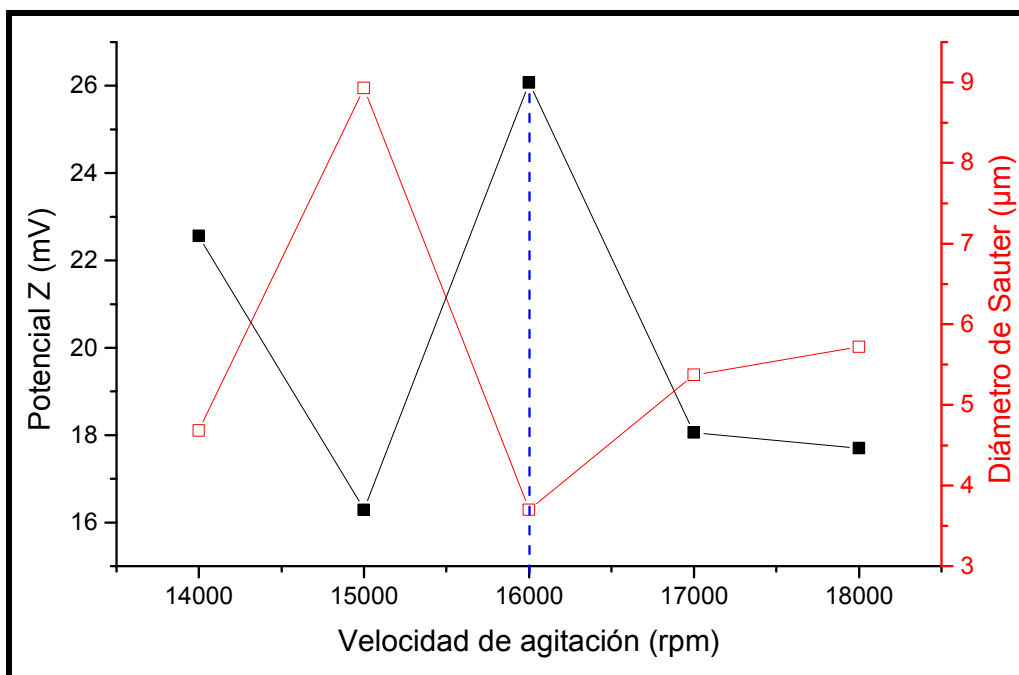


Gráfica 3.1. Comparación del comportamiento del potencial Z en los tres agentes surfactantes, por efecto de la variación en la velocidad de agitación.

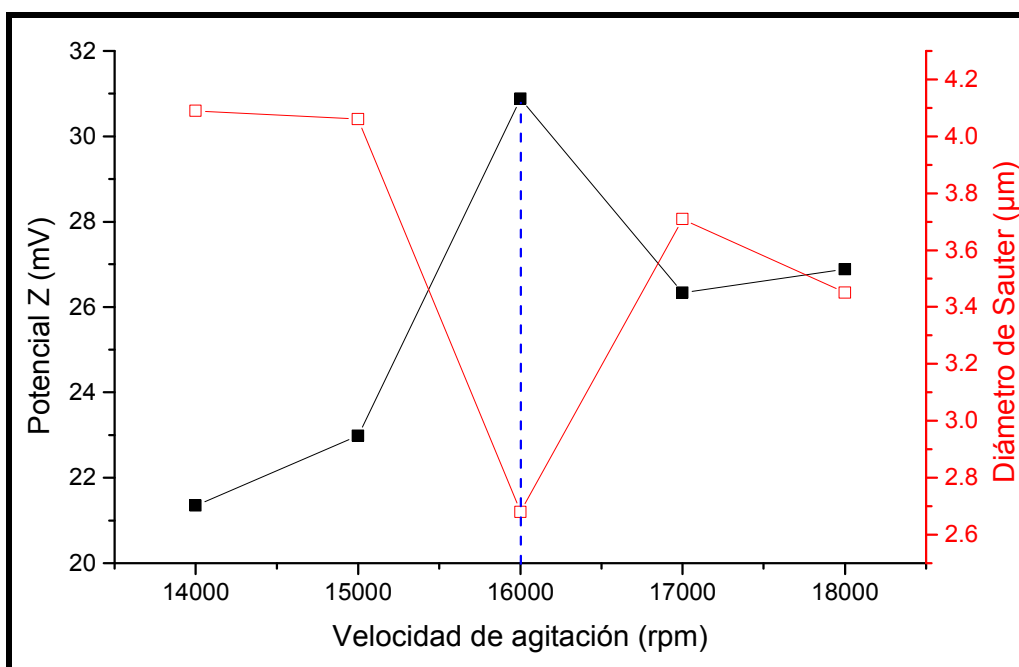


Gráfica 3.2. Comparación del comportamiento del diámetro de Sauter en los tres agentes surfactantes, por efecto de la variación en la velocidad de agitación.

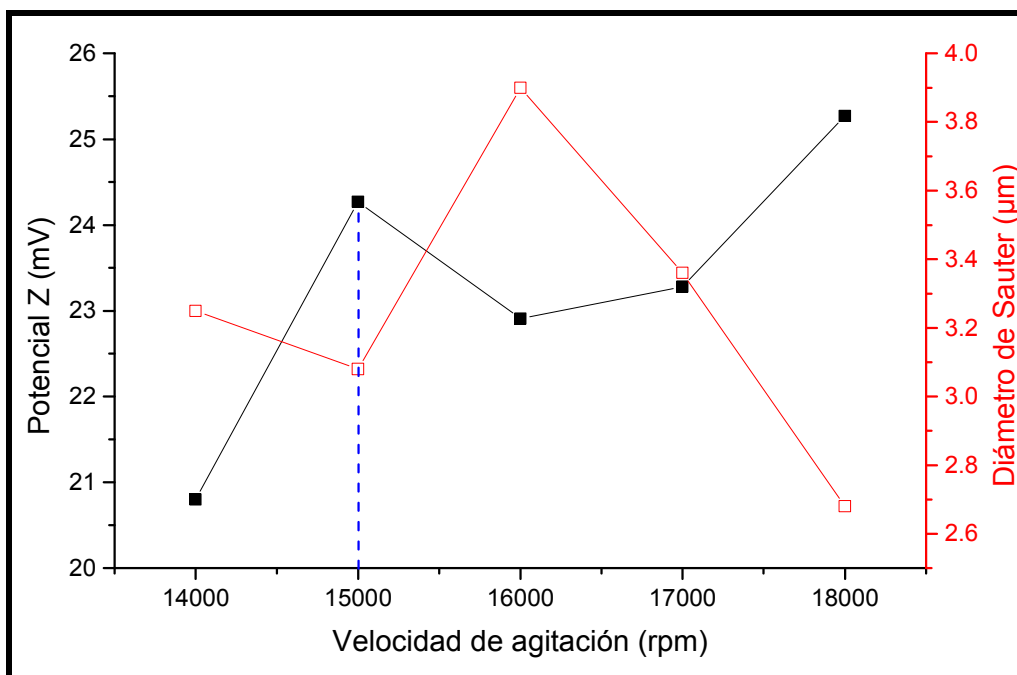
Un punto de estabilidad para las emulsiones puede ser ubicado por un diámetro de Sauter bajo y un potencial Z alto, un diámetro de Sauter bajo nos indica gotas de menor tamaño que dentro de la emulsión presentan una tendencia más baja a coalescer por tener un área de contacto pequeña y con ello tensión interfacial menor. Valores altos de potencial Z (entre 20 y 30 mV) nos dan resultados aceptables, mientras mayor es este valor mayor es la energía que la emulsión necesita para separarse. De acuerdo a lo anterior, es posible determinar en qué velocidad se tienen tales condiciones óptimas, en las gráficas 3.3 a 3.5 se determinó el punto de velocidad de agitación dónde ambos resultados son los mejores. Para TERGITOL NP-40 y BRIJ L23 este punto ocurre en las 16000 rpm, para IGEPAL CO-890 en las 15000 rpm.



Gráfica 3.3 Punto óptimo de preparación para TERTIGOL NP-40 de acuerdo a la variación en la velocidad de agitación.

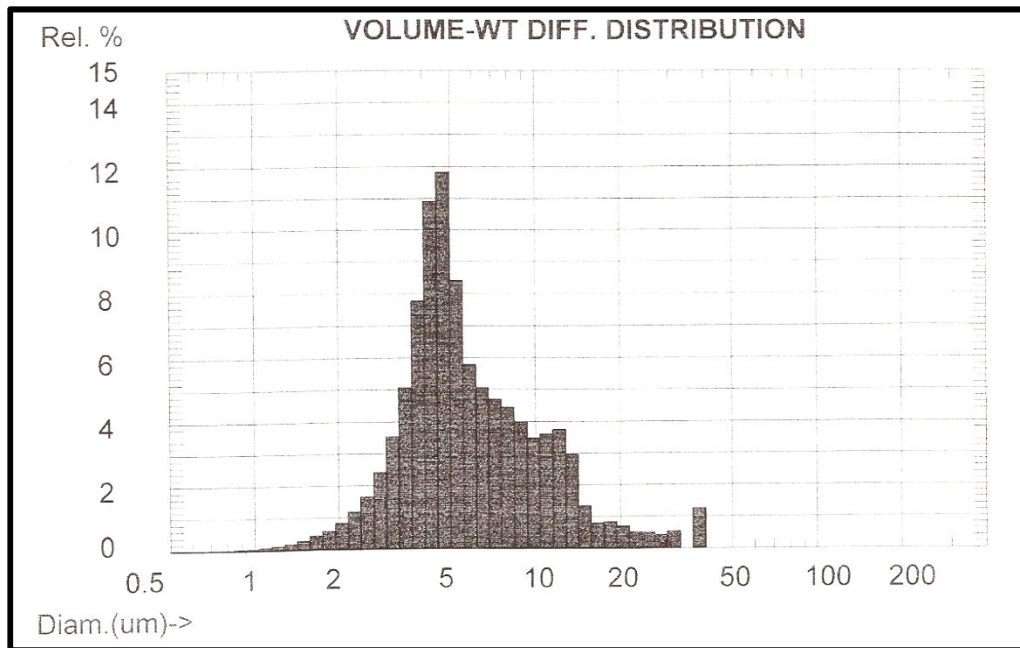


Gráfica 3.4. Punto óptimo de preparación para BRIJ L23 de acuerdo a la variación en la velocidad de agitación.



Gráfica 3.5. Punto óptimo de preparación para IGEPAL CO-890 de acuerdo a la variación en la velocidad de agitación.

Sería de esperarse que el comportamiento de las gráficas 3.3 a 3.5 tendiera a aumentar el potencial hasta llegar a un punto máximo para después descender, en el caso del diámetro por el contrario, una tendencia a disminuir hasta llegar a un punto mínimo y luego aumentar. Sin embargo hay algunos puntos como en la gráfica 3.3 (segundo punto para el potencial Z y diámetro de Sauter, correspondiente a la emulsión M4), donde se ve lo contrario, este resultado puede deberse a la presencia de partículas de mayor o menor tamaño (distinto al de la mayoría de la población), es decir, a la irregularidad en la distribución del tamaño de gota. En la gráfica 3.6 se muestra el análisis de distribución de tamaño de gota para la emulsión M4, se observa un histograma monodisperso pero con presencia de un porcentaje de partículas de mucho mayor tamaño al promedio, sin llegar a un volumen suficiente como para ocasionar un comportamiento bimodal.



Gráfica 3.6. Distribución de tamaño de gota de la emulsión M4.



3.3.2. Efecto del Tiempo de Agitación en la Preparación de la Emulsión

Cinco nuevas emulsiones tipo O/W fueron preparadas para cada uno de los tres agentes surfactantes, en las mismas concentraciones que las mostradas en la tabla 3.3. Manteniendo la velocidad de agitación a 16000 rpm, se varió el tiempo de agitación entre 6 y 12 minutos.

Tabla 3.5. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica para análisis del efecto del tiempo de agitación en la preparación de las emulsiones

EMULGENTE: TERGITOL NP-40							
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua		Tiempo (min)
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%	
T1	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	6
T4	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	8
T7	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	10
T10	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	11
T13	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29	12

EMULGENTE: BRIJ L23							
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua		Tiempo (min)
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%	
T2	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	6
T5	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	8
T8	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	10
T11	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	11
T14	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28	12

Tabla 3.5. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica para análisis del efecto del tiempo de agitación en la preparación de las emulsiones (continuación)

EMULGENTE: IGEPAL CO-890							
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua		Tiempo (min)
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%	
T3	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	6
T6	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	8
T9	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	10
T12	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	11
T15	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27	12

Las figuras 3.15 a 3.17 muestran las emulsiones al momento de prepararse y después de meses de vida, aún se conservan estables.



A)



B)

Fig 3.15. Emulsión T7 con TERGITOL NP-40 al 1 % A) tras prepararse, B) 8 meses después.



A)



B)

Fig 3.16. Emulsión T8 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 8 meses después.



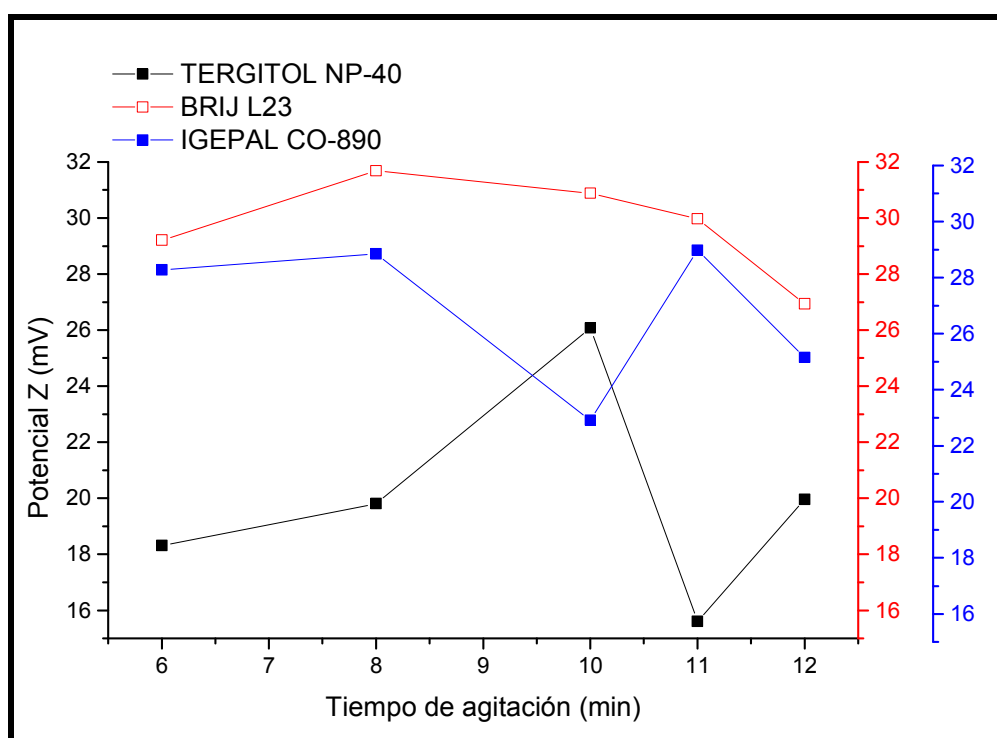
Fig 3.17. Emulsión T9 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 4 meses después.

Los resultados de los análisis de potencial Z y diámetro de Sauter se muestran en la tabla 3.6, así como la comparación de los resultados para los tres emulgentes en las gráficas 3.6 a 3.10, determinando el tiempo óptimo de agitación para cada agente surfactante.

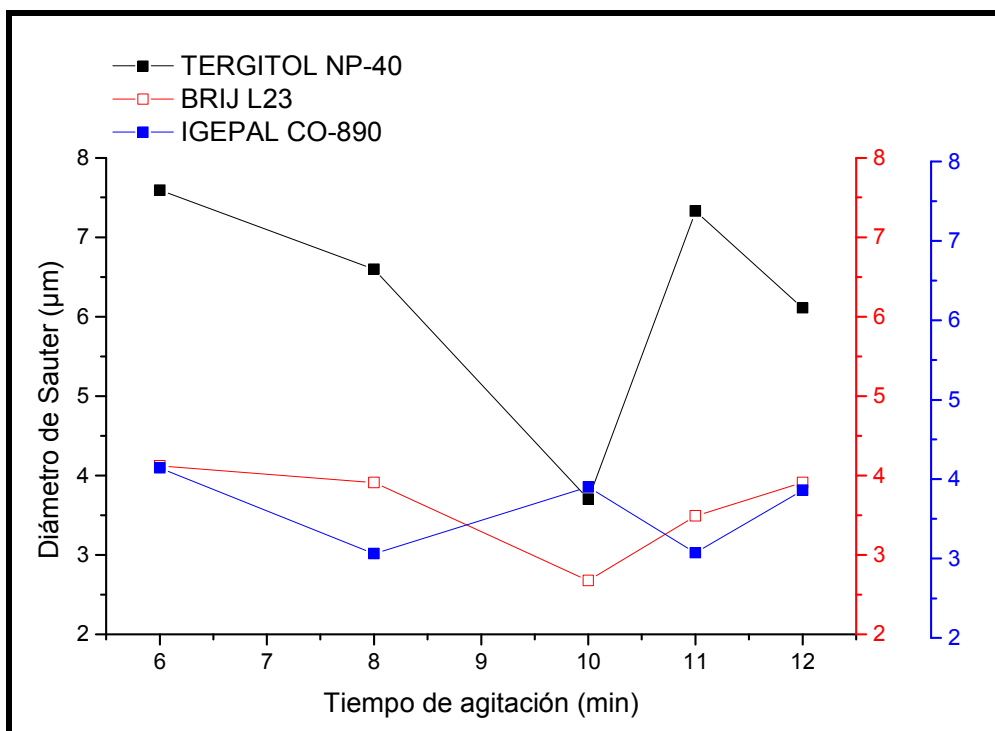
Tabla 3.6. Resultados de análisis de potencial Z y diámetro de Sauter de las emulsiones preparadas para el estudio de la variación en el tiempo de agitación.

	EMULSIONES CON TERGITOL NP-40				
	T1	T4	T7	T10	T13
Potencial Z (mV)	-18.31	-19.81	-26.07	-15.6	-19.96
Diámetro de Sauter (µm)	7.59	6.6	3.7	7.33	6.11
	EMULSIONES CON BRIJ L23				
	T2	T5	T8	T11	T14
Potencial Z (mV)	-29.21	-31.68	-30.88	-29.97	-26.93
Diámetro de Sauter (µm)	4.12	3.91	2.68	3.49	3.91
	EMULSIONES CON IGEPAL CO-890				
	T3	T6	T9	T12	T15
Potencial Z (mV)	-28.27	-28.85	-22.91	-28.97	-25.15
Diámetro de Sauter (µm)	4.14	3.06	3.9	3.07	3.86

Se observa en la gráfica 3.7 como nuevamente los surfactantes BRIJ L23 y TERGITOL NP-40 muestran perfiles similares, iniciando con valores bajos de potencial Z a tiempos menores de agitación, para alcanzar un máximo y luego descender. En el IGEPAL CO-890 se ve en el tercer punto una anomalía, posiblemente originada por una distribución de tamaño de gota irregular, descartando este punto, el potencial Z presentaría el mismo comportamiento que para los otros dos surfactantes. Para el diámetro de Sauter, como era de esperarse, las curvas son inversas a las del potencial Z de acuerdo a la gráfica 3.8. Se distinguen buenos valores de ambos parámetros alrededor de 10-11 minutos de agitación.

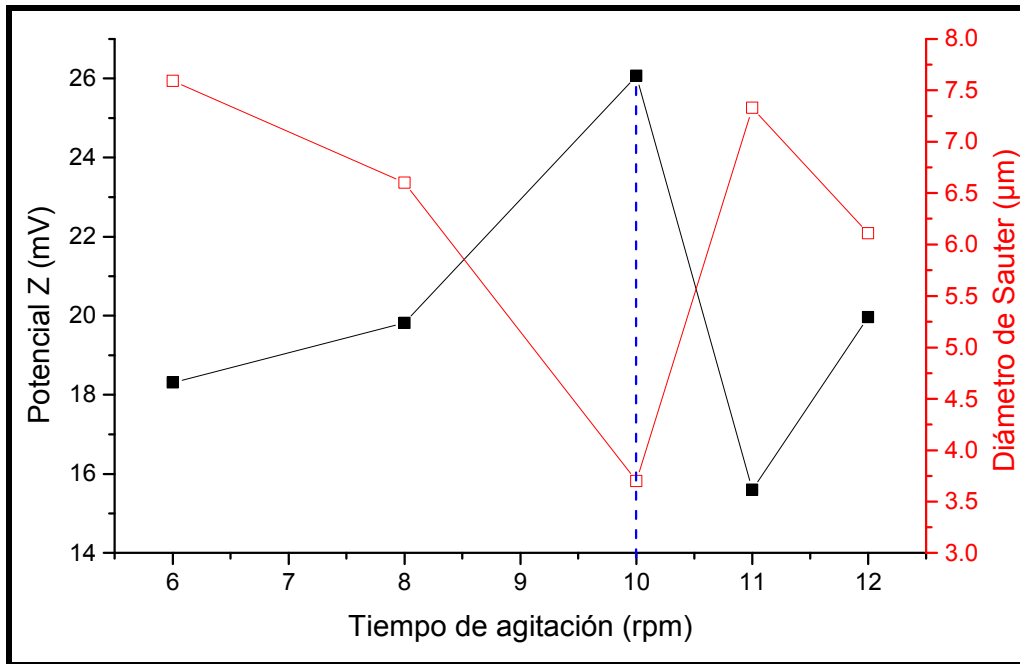


Gráfica 3.7. Comparación del comportamiento del potencial Z en los tres agentes surfactantes, por efecto de la variación en el tiempo de agitación.

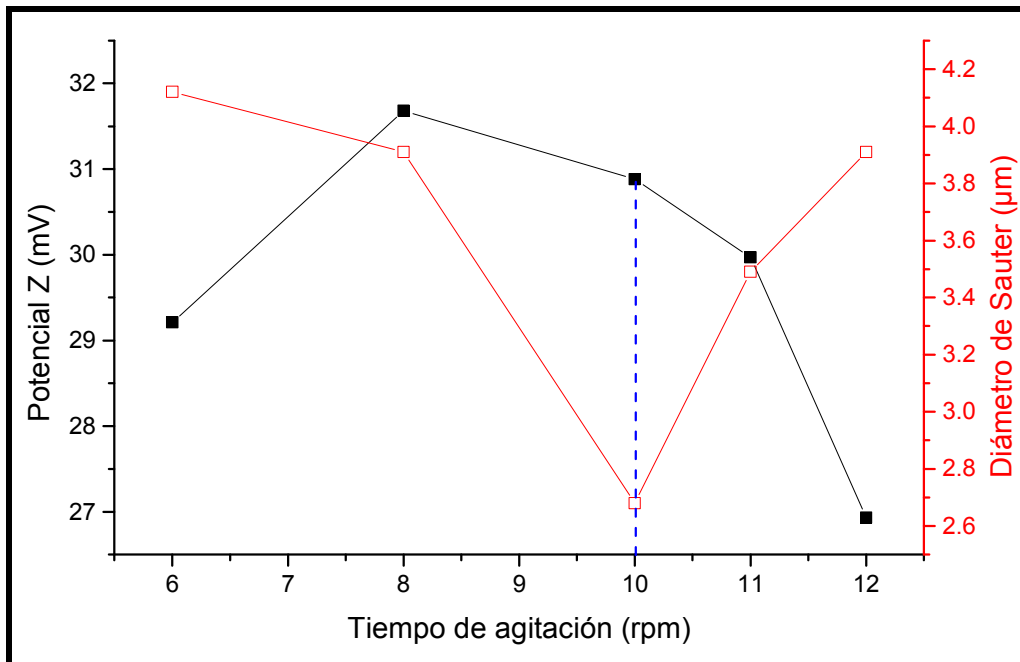


Gráfica 3.8. Comparación del comportamiento del diámetro de Sauter en los tres agentes surfactantes, por efecto de la variación en el tiempo de agitación.

De acuerdo a la gráficas 3.9 y 3.10, contrastando los resultados de potencial Z y diámetro de Suater, para el TERGITOL NP-40 y BRIJ L23 se encuentra un tiempo de agitación óptimo alrededor de los 10 minutos. Los motivos puedes ser atribuidos a los expuestos en la variación por velocidad de agitación, a cierta velocidad de corte (en este caso 16000 rpm) se alcanzará una tasa de corte máxima en determinado tiempo, después de este tiempo el tamaño de partícula ya no disminuirá, sin embargo, el calor generado por el trabajo mecánico va aumentado conforme el tiempo de agitación va avanzando, este aumento de la temperatura afecta el comportamiento del surfactante, de manera particular dependiendo del tipo de agente, lo cual genera que la emulsión después de ese “tiempo óptimo de agitación” de resultados de potencial Z y diámetro de Sauter menos favorables.

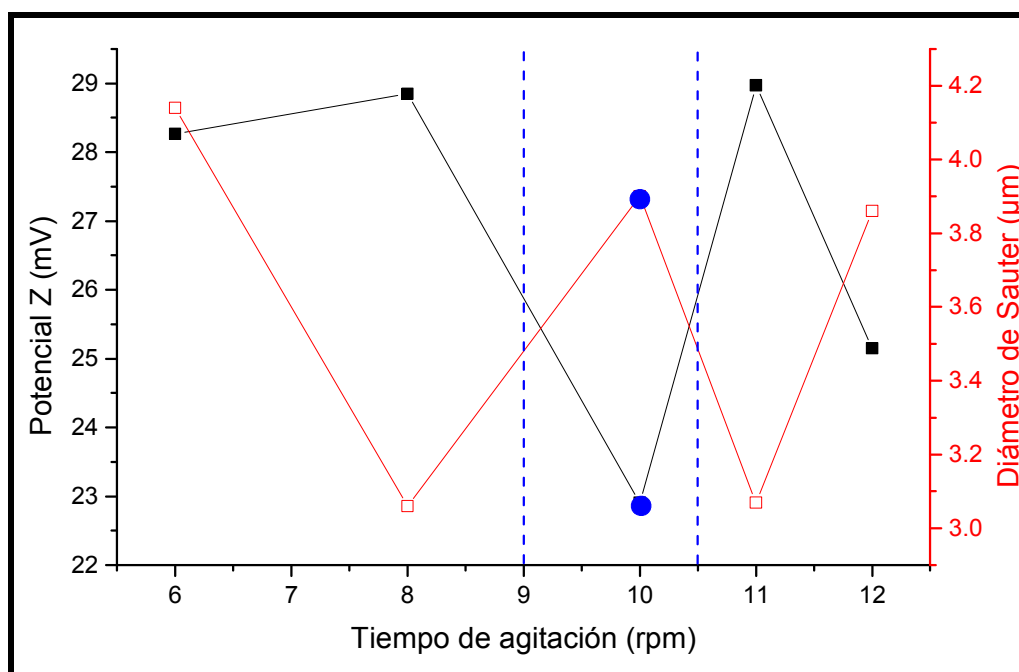


Gráfica 3.9. Punto óptimo de preparación para TERGITOL NP-40 de acuerdo a la variación en el tiempo de agitación.



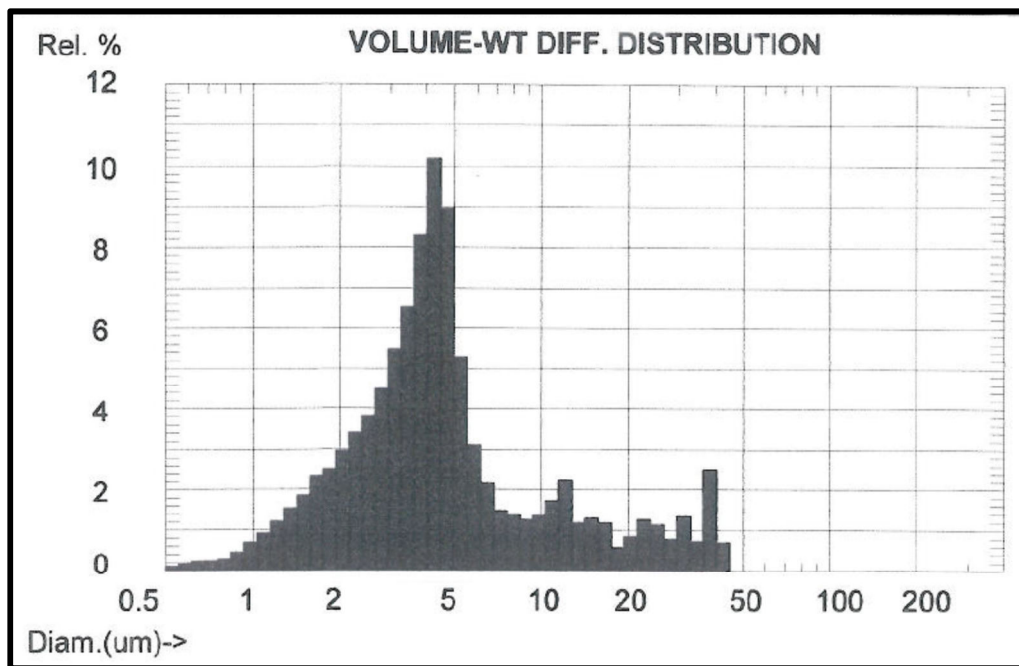
Gráfica 3.10. Punto óptimo de preparación para BRIJ L23 de acuerdo a la variación en el tiempo de agitación.

El IGEPAL CO-890 presentó una irregularidad, en la gráfica 3.11 los puntos en azul, correspondientes a la emulsión T9, nos muestran un comportamiento inesperado donde las propiedades de estabilidad de la emulsión son menores que en las demás emulsiones. Si observamos los puntos anteriores y posteriores a los azules, es evidente que en el espacio limitado por las líneas punteadas debería esperarse alcanzar un punto máximo para el potencial Z y mínimo para el diámetro de Sauter, es decir, entre los 9 y 10.5 minutos es donde se encuentra realmente el tiempo óptimo de preparación para esta emulsión.



Gráfica 3.11. Punto óptimo de preparación para IGEPAL CO-890 de acuerdo a la variación en el tiempo de agitación.

Al observar la gráfica 3.12 de distribución de tamaño de gota para la muestra T9 se nota una polidispersión en los diámetros de las gotas, incluso hasta se logra observar un comportamiento bimodal, lo cual pudo ocurrir por un proceso de mezclado no llevado a cabo correctamente. Corroborando entonces, que los mejores resultados para el tiempo de agitación para el IGEPAL CO-890 se habrían de dar en el rango de los 9 a 10.5 min.



Gráfica 3.12. Distribución de tamaño de gota de la emulsión T9.



3.3.3. Efecto de la Concentración de Surfactante

Se obtuvieron también emulsiones variando la concentración en peso del agente surfactante, dichas concentraciones entre 1 y 3 % en peso. La velocidad de agitación fue de 16000 rpm, todas las emulsiones se sometieron a 10 minutos de agitación.

Tabla 3.7. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica para análisis del efecto de la concentración de surfactante

EMULGENTE: TERGITOL NP-40						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
C1	Aceite vegetal	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29
C4	Aceite vegetal	28 g	0.714 g	1.25	11.286 g	28.75
C7	Aceite vegetal	28 g	0.857 g	1.5	11.143 g	28.5
C10	Aceite vegetal	28 g	1 g	1.75	11 g	28.25
C13	Aceite vegetal	28 g	0.286 g	0.5	11.714 g	29.5

EMULGENTE: BRIJ L23						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
C2	Aceite vegetal	28 g	0.4 g	1	11.6 g	29
C5	Aceite vegetal	28 g	0.5 g	1.25	11.5 g	28.75
C8	Aceite vegetal	28 g	0.6 g	1.5	11.4 g	28.5
C11	Aceite vegetal	28 g	0.7 g	1.75	11.3 g	28.25
T14	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28

Tabla 3.7. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica para análisis del efecto de la concentración de surfactante (continuación)

EMULGENTE: IGEPAL CO-890						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
C3	Aceite vegetal	28 g	0.4 g	1	11.6 g	29
C6	Aceite vegetal	28 g	0.5 g	1.25	11.5 g	28.75
C9	Aceite vegetal	28 g	0.6 g	1.5	11.4 g	28.5
C12	Aceite vegetal	28 g	0.7 g	1.75	11.3 g	28.25
C15	Aceite vegetal	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28
C16	Aceite vegetal	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27

Las figuras 3.18 a 3.20 muestran las emulsiones al momento de prepararse y después de meses de vida, aún se conservan estables.



A)



B)

Fig 3.18. Emulsión C7 con TERGITOL NP-40 al 1 % A) tras prepararse, B) 8 meses después.



A)



B)

Fig 3.19. Emulsión C8 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 3 meses después.



Fig 3.20. Emulsión C9 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 6 meses después.

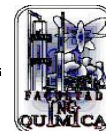
Los resultados de los análisis de potencial Z y diámetro de Sauter se muestran en la tabla 3.8, así como la comparación de los resultados para los tres emulgentes en las gráficas 3.13 a 3.22.

Tabla 3.8. Resultados de análisis de potencial Z y diámetro de Sauter de las emulsiones preparadas para el estudio de la variación en el tiempo de agitación

	EMULSIONES CON TERGITOL NP-40				
	C1	C4	C7	C10	C13
Potencial Z (mV)	-20.3	-26.07	-24.95	-19.84	-17.68
Diámetro de Sauter (µm)	10.59	3.7	5.32	6.02	7.99
	EMULSIONES CON BRIJ L23				
	C2	C5	C8	C11	C14
Potencial Z (mV)	-29.56	-30.08	-32.91	-31.11	-30.88
Diámetro de Sauter (µm)	5.59	4.68	4.69	4.22	2.86
	EMULSIONES CON IGEPAL CO-890				
	C6	C9	C12	C15	C16
Potencial Z (mV)	-22.95	-19.04	-20.97	-20.61	-21.97
Diámetro de Sauter (µm)	4.4	4.26	3.31	3.4	3.9

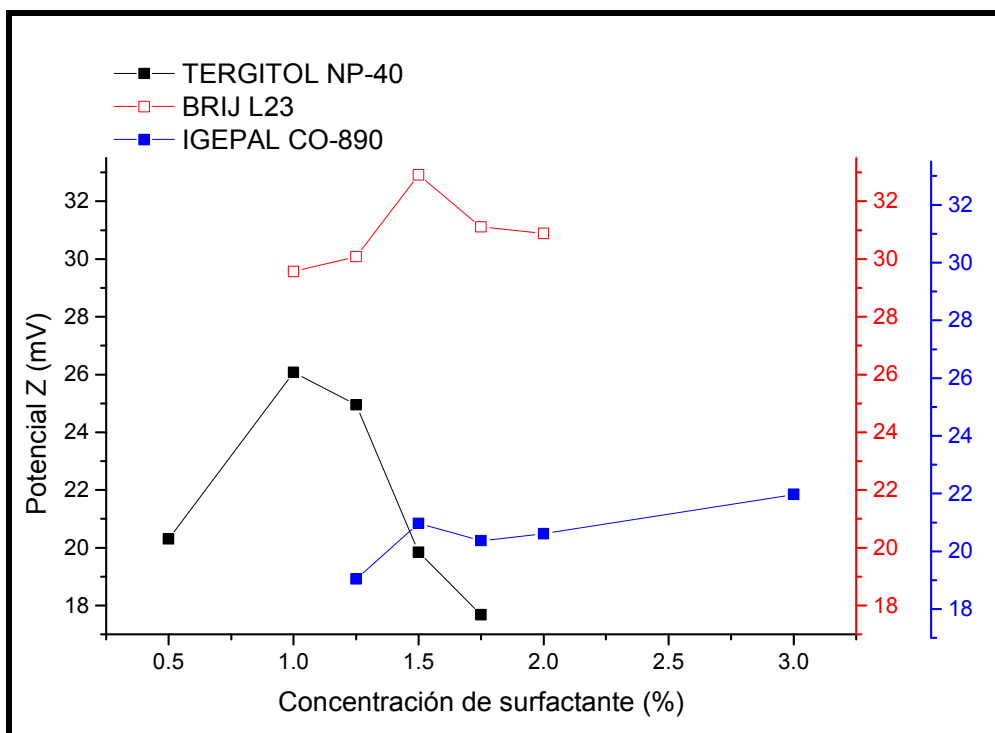


DISCUSIÓN DE RESULTADOS

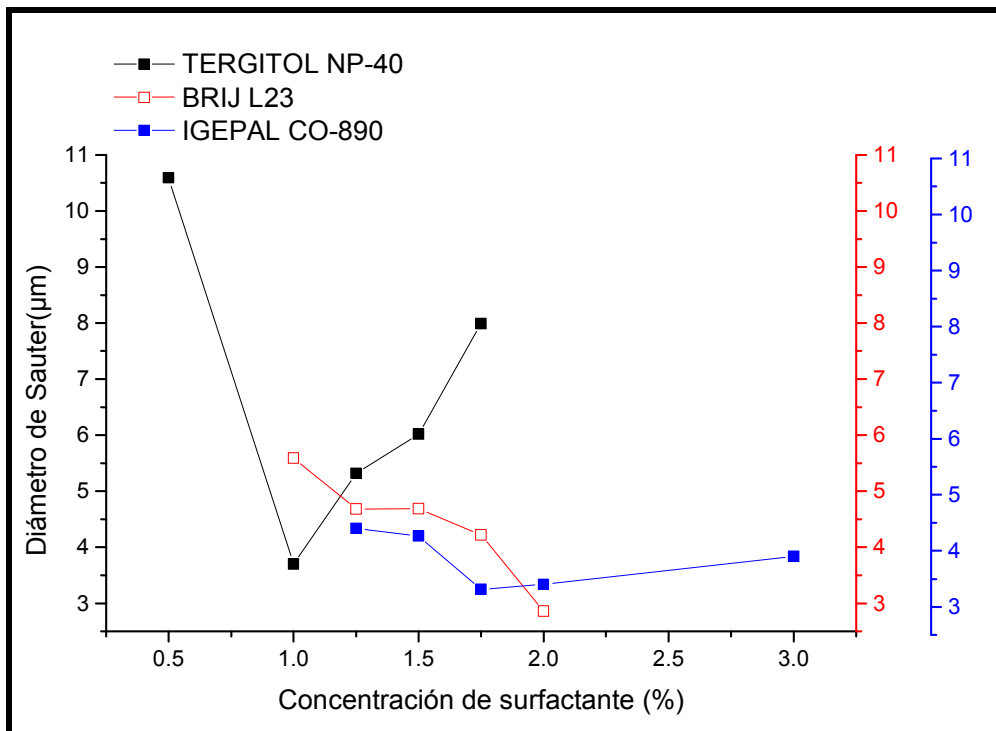


En el análisis de la gráfica 3.13 el TERGITOL NP-40 y BRIJ L23 otra vez se comportaron similarmente, alcanzando en un momento un punto máximo de potencial y posteriormente disminuyéndolo, esto ocurrió en concentraciones diferentes para cada uno, TERGITOL NP-40 al 1 %, BRIJ L23 al 2%. Nuevamente el IGEPAL CO-890 tuvo un resultado distinto, con una tendencia de ascenso de potencial Z conforme la concentración aumentaba.

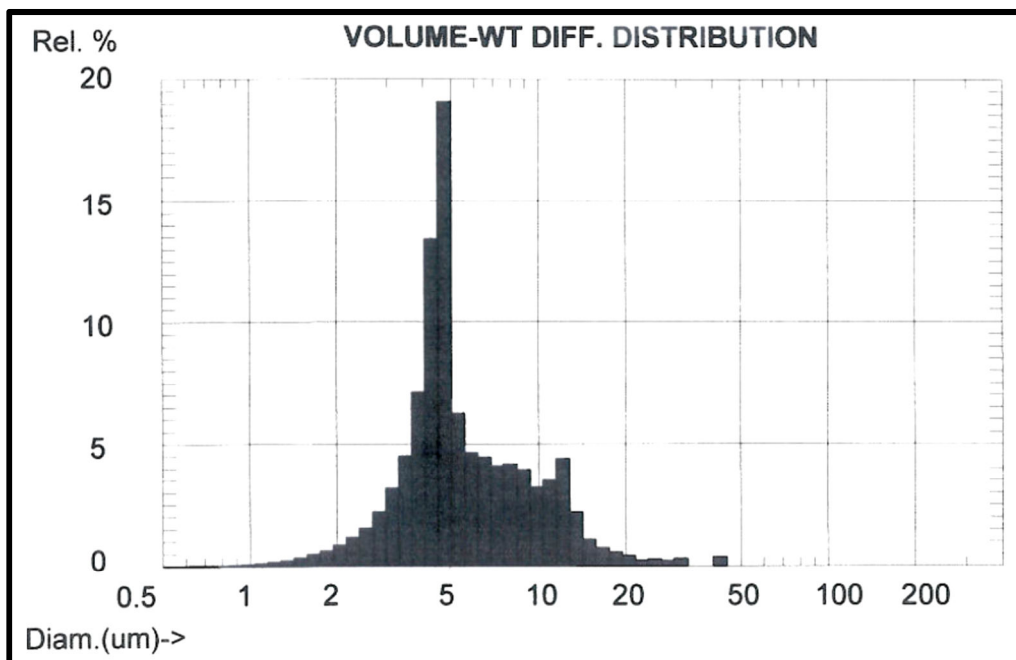
Contrastando los resultados de potencial Z con los de la gráfica 3.14, de diámetro de Sauter, el TERGITOL NP-40 e IGEPAL CO-890 tienen un perfil inverso al de potencial Z, indicativo de que las mediciones son coherentes. El BRIJ L23, en el tercer y cuarto punto (emulsiones C8 y C11), muestra irregularidades, las cuales pueden ser explicadas por interferencias en las mediciones de los parámetros por efecto de la distribución del tamaño de gota visiblemente dispersa en las gráficas 3.15 y 3.16.



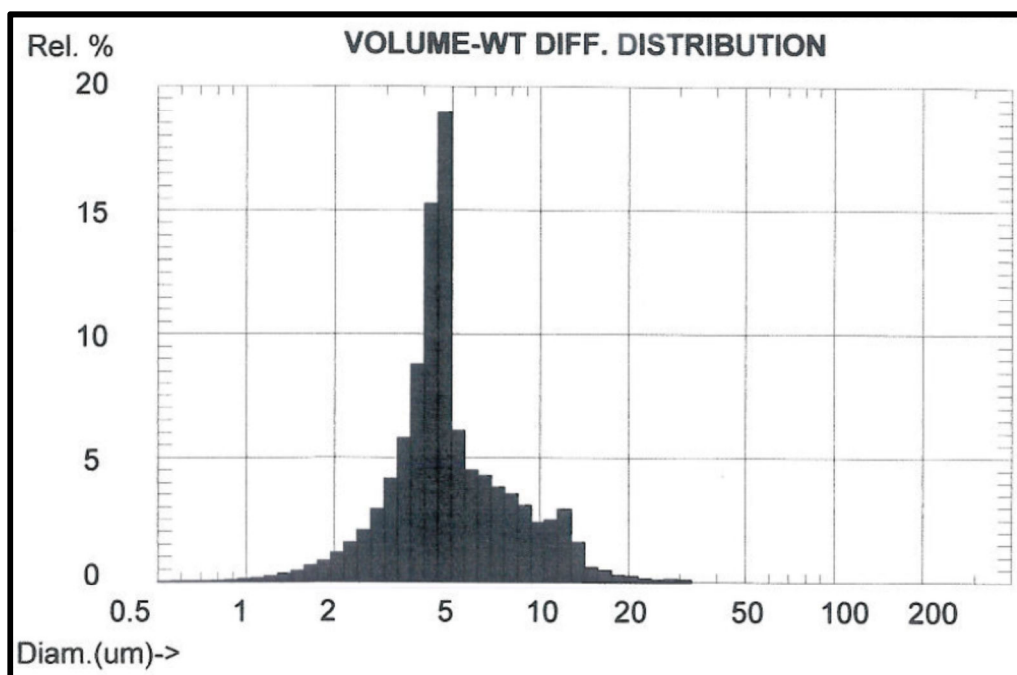
Gráfica 3.13. Comparación del comportamiento del potencial Z en los tres agentes surfactantes, por efecto de la variación en la concentración de surfactante



Gráfica 3.14. Comparación del comportamiento del diámetro de Sauter en los tres agentes surfactantes, por efecto de la variación en la concentración de surfactante

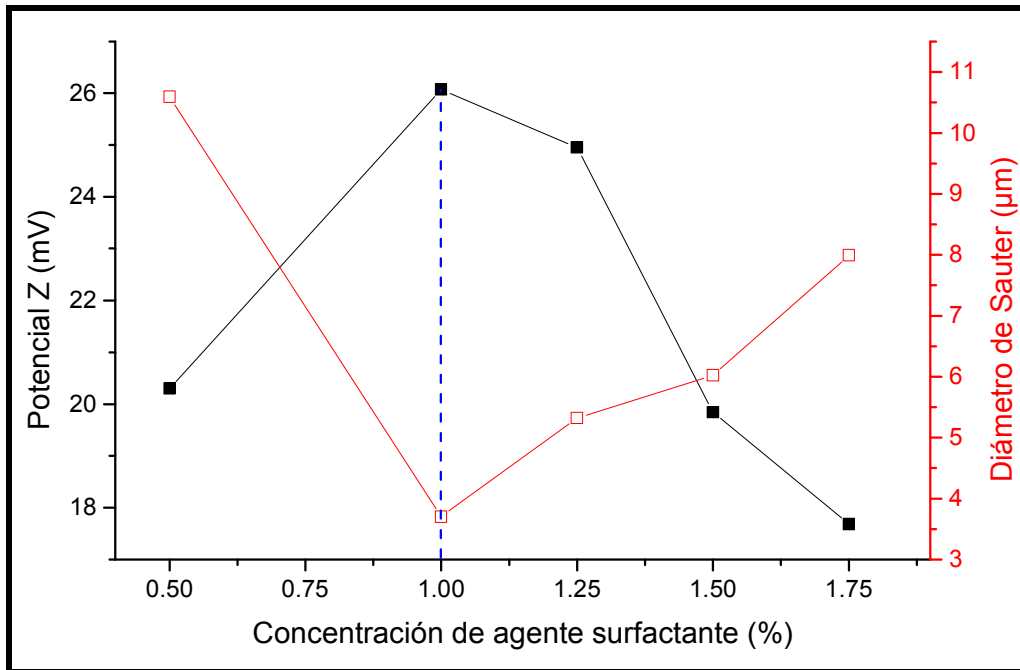


Gráfica 3.15. Distribución de tamaño de gota de la emulsión C8.

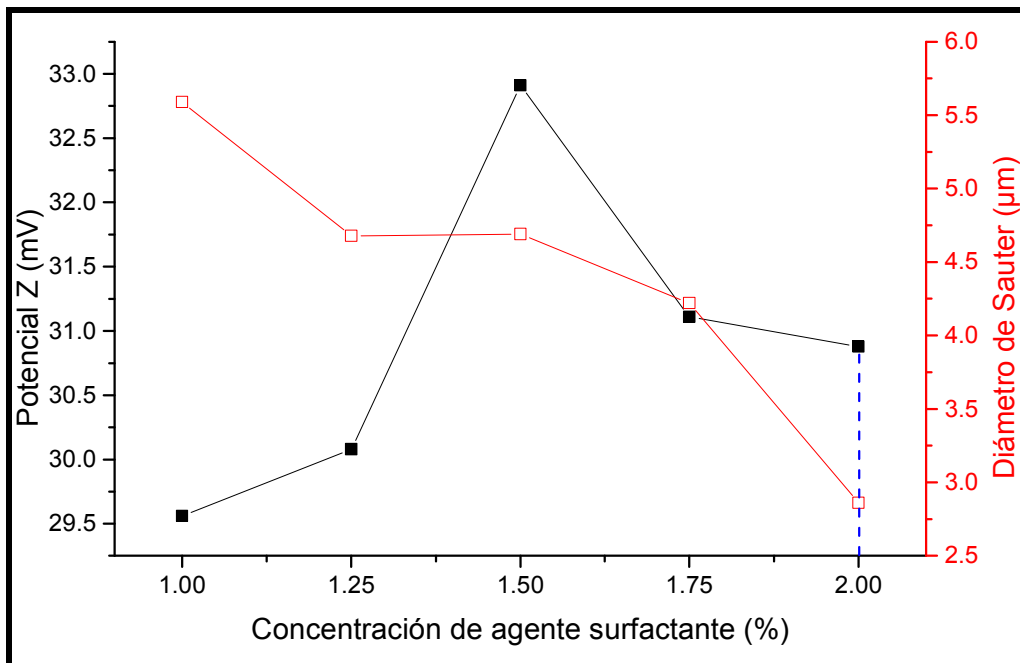


Gráfica 3.16. Distribución de tamaño de gota de la emulsión C11.

Respecto a la selección óptima de concentración de agente surfactante, en las gráficas 3.17 y 3.18, se puede ver claramente que para el TERGITOL NP-40 esto ocurre en una concentración de 1 % en peso y para el BRIJ L23 al 2 % en peso, en esos puntos las emulsiones tienen un potencial Z alto y un diámetro de Sauter más bajo, son de hecho emulsiones bastante estables, alcanzando valores de potencial Z cercanos o mayores a 30.

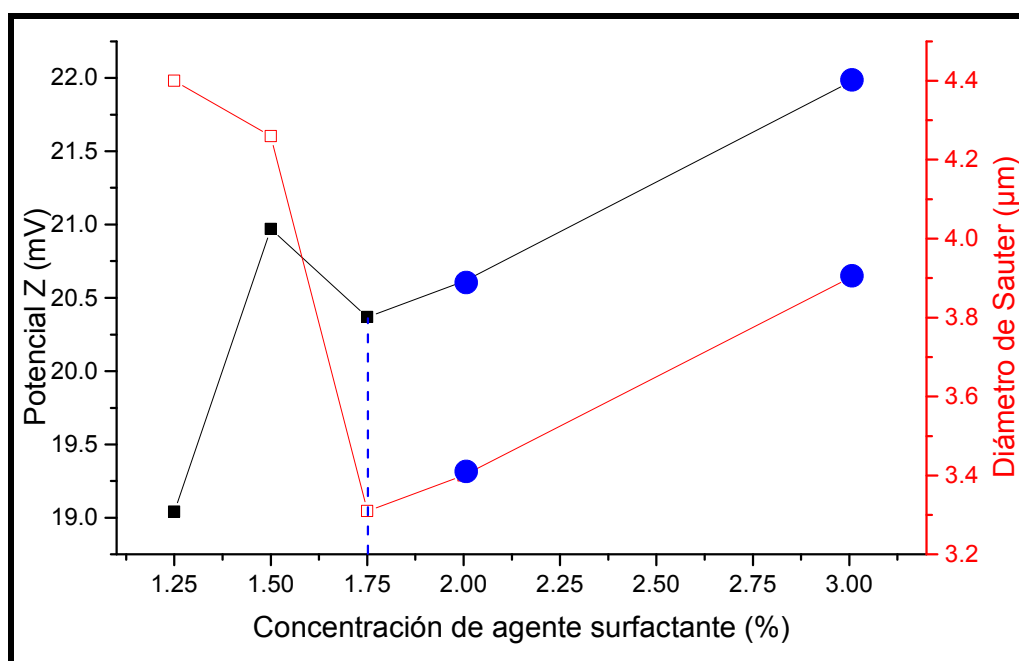


Gráfica 3.17. Punto óptimo de preparación para Tergitol NP-40 de acuerdo a la variación en la concentración de surfactante

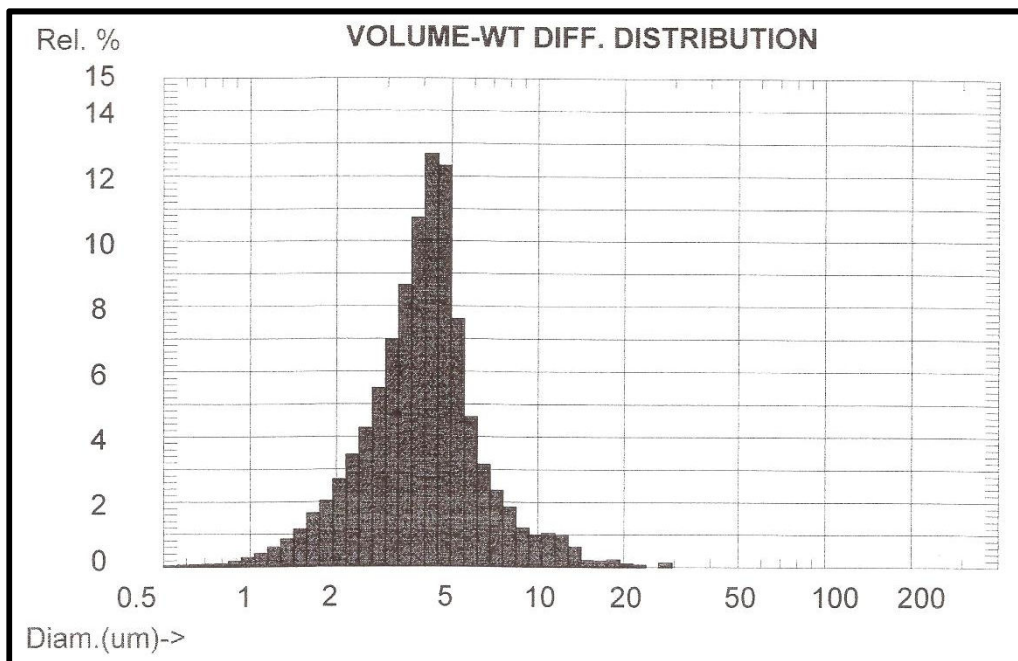


Gráfica 3.18. Punto óptimo de preparación para BRIJ L23 de acuerdo a la variación en la concentración de surfactante

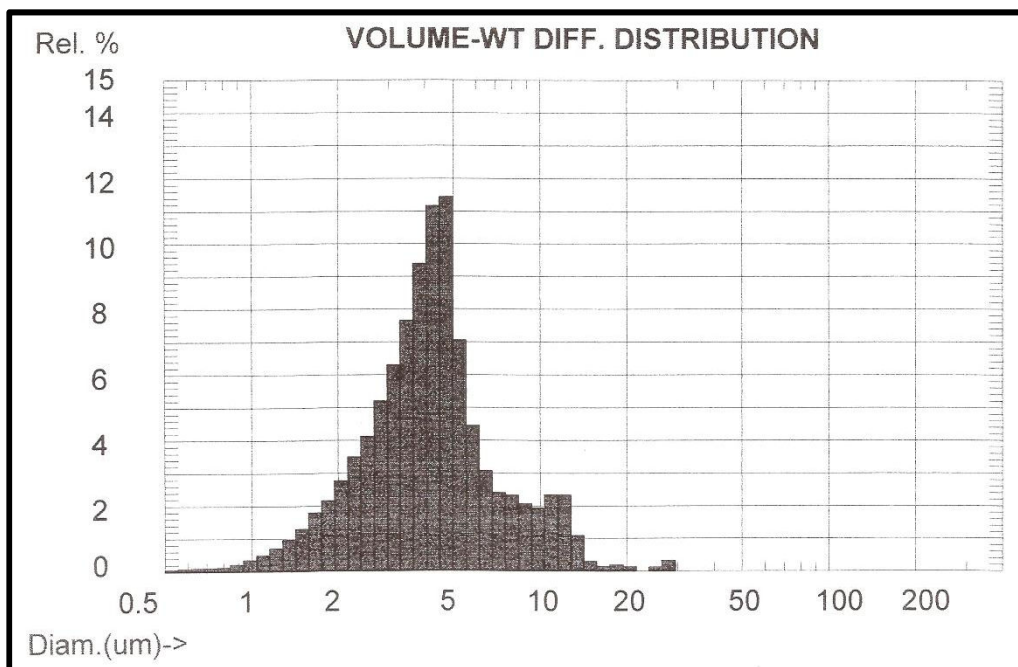
Para el IGEPAL CO-890, en la gráfica 3.19, se muestran incongruencias en las mediciones entre potencial Z y diámetro de Sauter en los puntos 3 y 4 (denotados en azul) correspondientes a las emulsiones C15 y C16. De acuerdo a lo que se ve, la mejor concentración se daría en 1.75 %, sin embargo, de acuerdo a los resultados de potencial Z, podría ser que el mejor comportamiento se diera hasta el 3 %. Para definir el punto óptimo se muestra en las gráficas 3.20 a 3.22 la distribución de tamaño de gota de las emulsiones C12, C15 y C16, es notorio que las emulsiones C12 y C15 presentan la distribución más simétrica, la emulsión C16 observa comportamiento polidisperso, ocasionado posiblemente por un mal proceso de agitación durante la preparación. Entonces, aunque se identifica el punto óptimo de concentración alrededor del 2 %, podría esperarse que si en el 3 % se lleva a cabo un mezclado correcto el resultado sea mejor.



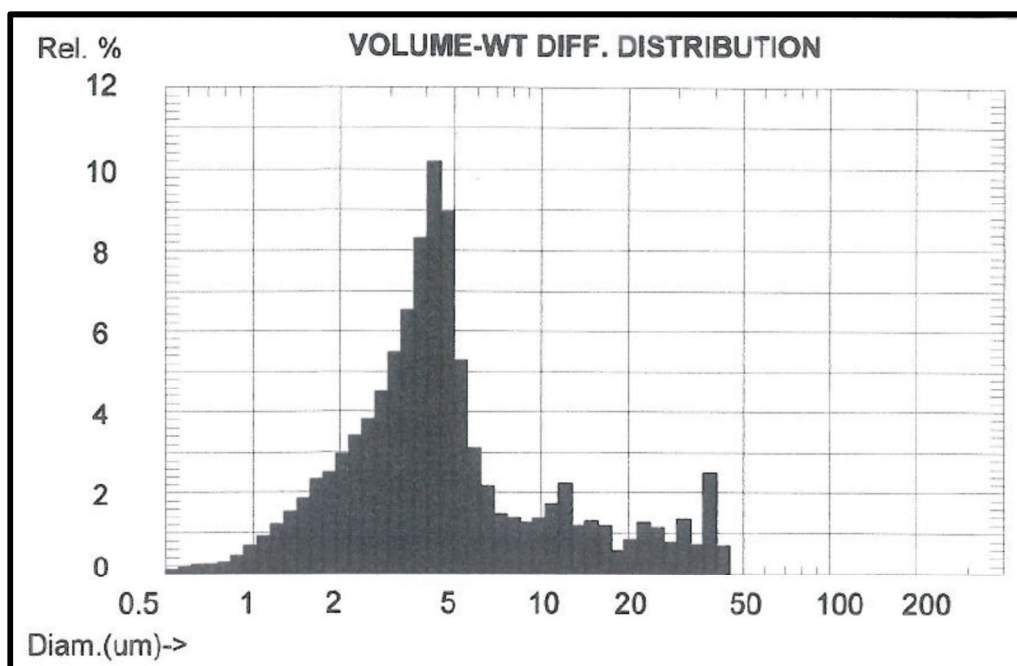
Gráfica 3.19. Punto óptimo de preparación para IGEPAL CO-890 de acuerdo a la variación en la concentración de surfactante



Gráfica 3.20. Distribución de tamaño de gota de la emulsión C12.



Gráfica 3.21. Distribución de tamaño de gota de la emulsión C15.



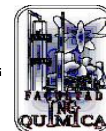
Gráfica 3.22. Distribución de tamaño de gota de la emulsión C16.

RESULTADOS DE LA SECCIÓN 3.3

De esta etapa de la investigación se obtuvo que:

- La velocidad de agitación que permite tener diámetros de partícula más bajos y potencial Z más altos, se encuentra alrededor de 16000 rpm para TERGITOL NP-40 y BRIJ L23, y en 15000 rpm para IGEPAL CO-890.
- El tiempo de agitación (a 16000 rpm) óptimo para tener diámetros de partícula más bajos y potencial Z más altos, es de 10 min para TERGITOL NP-40 y BRIJ L23, y entre 9-10 min para IGEPAL CO-890.
- Las concentraciones en peso de surfactante indicadas para tener diámetros de partícula más bajos y potencial Z más altos, son: 1 % para TERGITOL NP-40, 2 % para BRIJ L23 y entre 2-3 % para el IGEPAL CO-890.

En los tres estudios el agente surfactante con mejor comportamiento fue el BRIJ L23, mostrando en todas las gráficas curvas con valores de potencial Z más altos y diámetro de Sauter más bajo, seguido del IGEPAL CO-890 y posteriormente TERGITOL NP-40.



3.4. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MECÁNICAMENTE A BASE DE ÁCIDOS GRASOS COMO FASE DISPERSA

3.4.1. Con Ácido Octanóico

Se realizaron 3 emulsiones con ácido octanóico como compuesto activo, una para cada tipo de agente surfactante. La preparación se realizó a 16000 rpm durante 10 minutos. Las concentraciones se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica a base de ácido octanóico

EMULGENTE: TERGITOL NP-40						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E27	Ácido octanóico	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29

EMULGENTE: BRIJ L23						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E28	Ácido octanóico	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28

EMULGENTE: IGEPAL CO-890						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E43	Ácido octanóico	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27

En ninguno de los tres casos se lograron obtener emulsiones estables por periodos largos, la que más tiempo de vida tuvo fue la E27, pasaron 27 días para su separación total. La E28 tuvo un tiempo de vida de 3 días y la E43 se separó tan sólo a los 10 minutos de haberse preparado. En las figuras 3.21 a 3.23 se muestra el aspecto de las emulsiones al ser preparadas y después de separarse.



Fig 3.21. Emulsión E27 con TERGITOL NP-40 al 1 % A) tras prepararse, B) 27 días después.



Fig 3.22. Emulsión E28 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 3 días después.

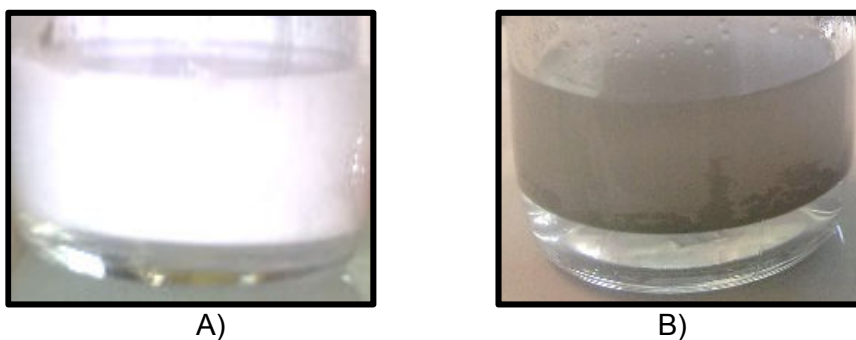


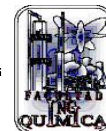
Fig 3.23. Emulsión E43 con IGEPAL CO-890 al 3 % A) tras prepararse, B) minutos después.

Para fundamentar este resultado es importante entender la interacción de los compuestos orgánicos con un agente surfactante, una cadena de alcano tendrá afinidad a modificar sus enlaces alcano-alcano para dejar entrar la parte hidrófoba del surfactante, generando un enlace alcano-parte hidrófoba del surfactante. De tal manera que mientras más larga sea la cadena del alcano llegará el punto donde la energía alcano-alcano será mayor que la proporcionada por los enlaces generados alcano-parte hidrófoba del surfactante, generando una disminución de la solubilidad



debido a que su energía de auto-asociación será mucho mayor. Entonces, si la cadena lineal del alcano es sustituida por un cicloalcano, ramificación o insaturación (del mismo número de carbonos), esta parte generará el efecto contrario de propiciar la afinidad del surfactante con la fase oleosa.

En este caso, donde a pesar de haber sido preparadas bajo las mismas condiciones de concentración, velocidad y tiempo de agitación, las emulsiones de aceite vegetal mostraron estabilidad y las realizadas a base de ácido octanóico no, la causa se puede relacionar a las diferencias en las estructuras de las moléculas. El aceite vegetal está formado en su mayoría por triglicéridos y ácidos grasos con varias insaturaciones, lo cual le confiere una afinidad natural por el surfactante. Por el otro lado, el ácido octanóico se ve desfavorecido por su estructura lineal saturada que acompaña al radical ácido, la cual no interactúa con facilidad en el surfactante, provocando la baja estabilidad de estas emulsiones.



3.4.2 Con Ácido Oleico

Tres emulsiones con ácido oleico como compuesto activo fueron obtenidas, una para cada tipo de agente surfactante. La preparación se realizó a 16000 rpm durante 10 minutos. Las concentraciones se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Emulsiones tipo OW preparadas con técnica mecánica a base de ácido oleico

EMULGENTE: TERGITOL NP-40						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E29	Ácido oleico	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29

EMULGENTE: BRIJ L23						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E30	Ácido oleico	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28

EMULGENTE: IGEPAL CO-890						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Agua	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E44	Ácido oleico	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27

Las emulsiones E29 y E30 presentaron una gran estabilidad, han permanecido en una sola fase durante más de 11 meses (hasta el momento), en las figuras 3.24 y 3.25 se puede observar como su apariencia es aún la misma que cuando se formularon. La emulsión E44 se separó minutos después de ser preparada tal como se ve en la figura 3.26.

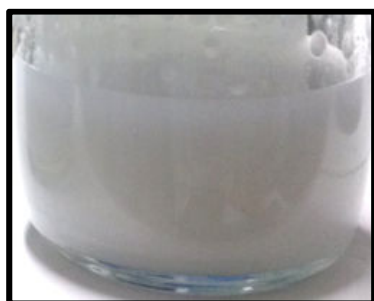


A)



B)

Fig 3.24. E29 con TERGITOL NP-40 al 1 % A) tras prepararse, B) tras 10 meses de vida.

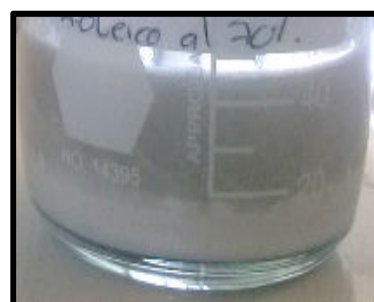


A)



B)

Fig 3.25. E30 con BRIJ L23 al 2 % A) tras prepararse, B) 10 meses después.



A)



B)

Fig 3.26. Emulsión E44 con IGEPAL CO-890 al 3 % A) tras prepararse, B) minutos después.

La tabla 3.11 contiene los resultados de los análisis de potencial Z y diámetro de Sauter, las gráficas 3.23 a 3.24 corresponden a la distribución del tamaño de gota de las emulsiones E29, E30 y E44, respectivamente.



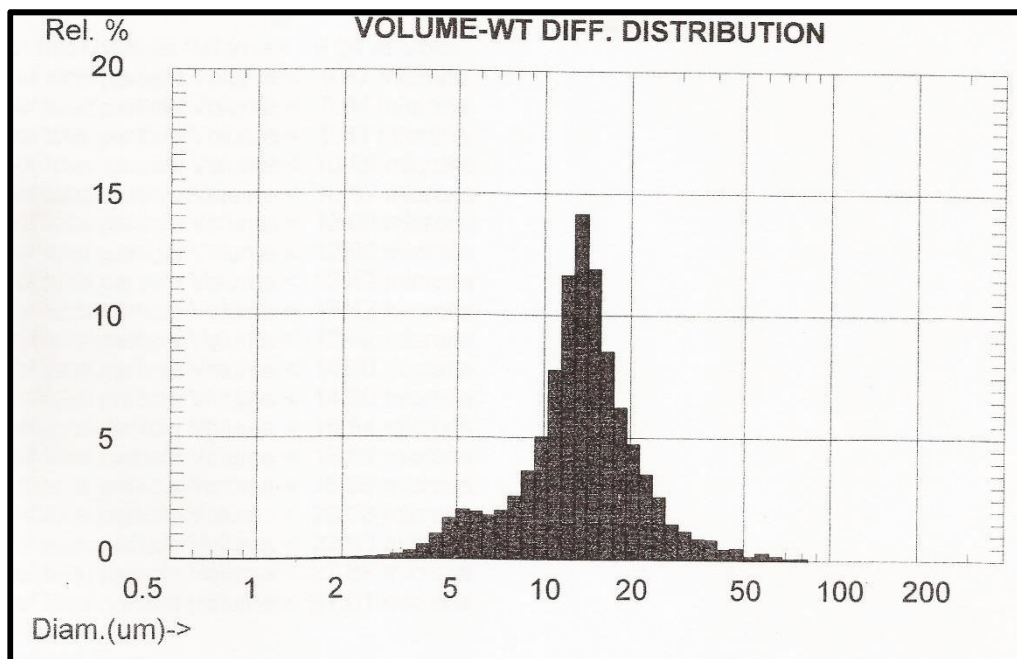
DISCUSIÓN DE RESULTADOS



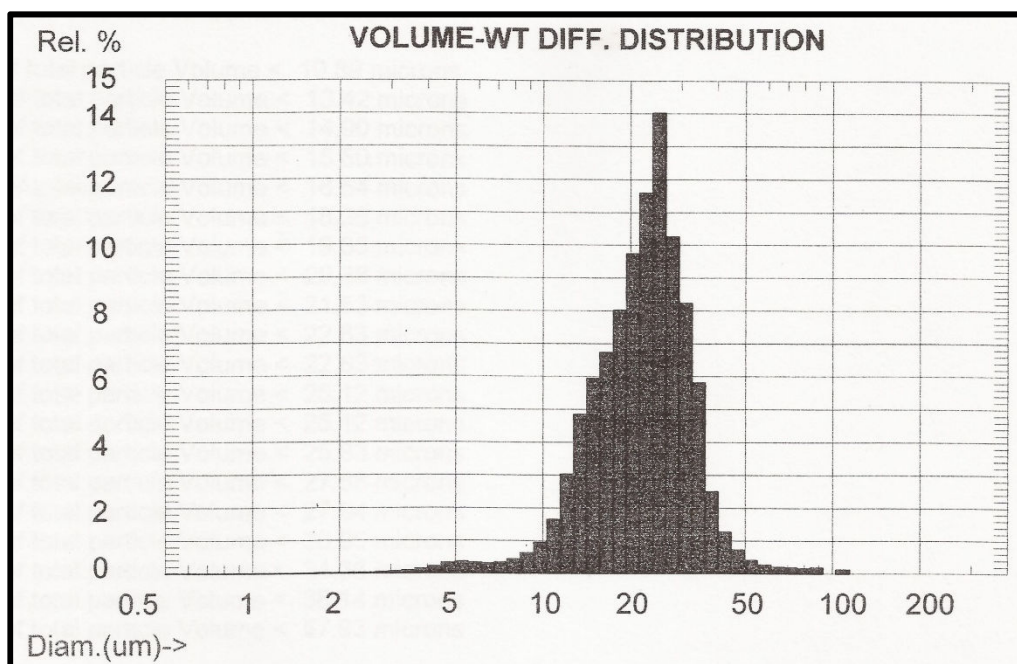
Tabla 3.11. Resultados de análisis de potencial Z y diámetro de Sauter de emulsiones preparadas con técnica mecánica a base de ácido oleico.

	TERGITOL NP-40	BRIJ L23	IGEPAL CO-890
	E29	E30	E44
Potencial Z (mV)	-26.10	-20.46	-
Diámetro de Sauter (μm)	11.96	20.54	-

Los resultados de potencial Z son cercanos para las emulsiones E29 y E30, pero el diámetro de partícula sí da indicios de que la emulsión E29 tiene mayor estabilidad, lo cual también se corrobora al ver la distribución del tamaño de gota en la gráfica 3.23, tiene una distribución simétrica con mayor cantidad de gotas en tamaños similares que la emulsión E30 (gráfica 3.24).



Gráfica 3.23. Distribución de tamaño de gota de la emulsión E29.



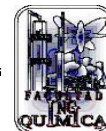
Gráfica 3.24. Distribución de tamaño de gota de la emulsión E30.

La facilidad del ácido oleico de formar emulsiones estables, es posible conferirla a su estructura química. Este ácido posee en su cadena una insaturación, este doble enlace le facilita la interacción con el surfactante

RESULTADOS DE LA SECCIÓN 3.4

Ninguna emulsión estable *OW* (por tiempo prolongado) pudo ser obtenida empleando ácido octanóico como fase dispersa.

Emulsiones altamente estables, de acuerdo a sus resultados de potencial *Z* y diámetro de Sauter, fueron conseguidas utilizando ácido oleico como fase dispersa. Los agentes surfactantes que son capaces de formar dichas emulsiones son TERGITOL NP-40 y BRIJ L23.



3.5. ESTUDIO DE EMULSIONES PREPARADAS MECÁNICAMENTE A BASE DE ÁCIDOS GRASOS Y AGUA SALADA

3.5.1. Con Ácido Oleico

Con las condiciones de concentración de surfactante, velocidad y tiempo de agitación establecidos como óptimos para cada agente tensoactivo, se obtuvieron 4 emulsiones a base de ácido oleico y con agua salada (al 3 % de NaCl) como fase acuosa.

Tabla 3.12. Emulsiones tipo O/W preparadas con técnica mecánica a base de ácido oleico y solución salina como fase acuosa

EMULGENTE: TERGITOL NP-40						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Solución al 3% NaCl	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E38	Ácido oleico	28 g	0.571 g	1	11.429 g	29

EMULGENTE: BRIJ L23						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Solución al 3% NaCl	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E39	Ácido oleico	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28

EMULGENTE: IGEPAL CO-890						
Id.	Compuesto activo (70 %)		Emulgente		Solución al 3% NaCl	
	Nombre	Peso	Peso	%	Peso	%
E40	Ácido oleico	28 g	0.8 g	2	11.2 g	28
E41	Ácido oleico	28 g	1.2 g	3	10.8 g	27

Las pruebas E38 y E41, con TERGITOL NP-40 e IGEPAL CO-890 como surfactantes, respectivamente, formaron emulsiones de buena estabilidad, han permanecido en una sola fase durante más de 9 meses (hasta el momento), en las figuras 3.27 y 3.28 se observa su apariencia aún homogénea. La E39, con BRIJ L23, no presentó un buen comportamiento, separándose poco después de ser preparada.



Fig 3.27. Emulsión E38 con TERGITOL NP-40 al 1 % A) tras prepararse, B) 3 meses después.

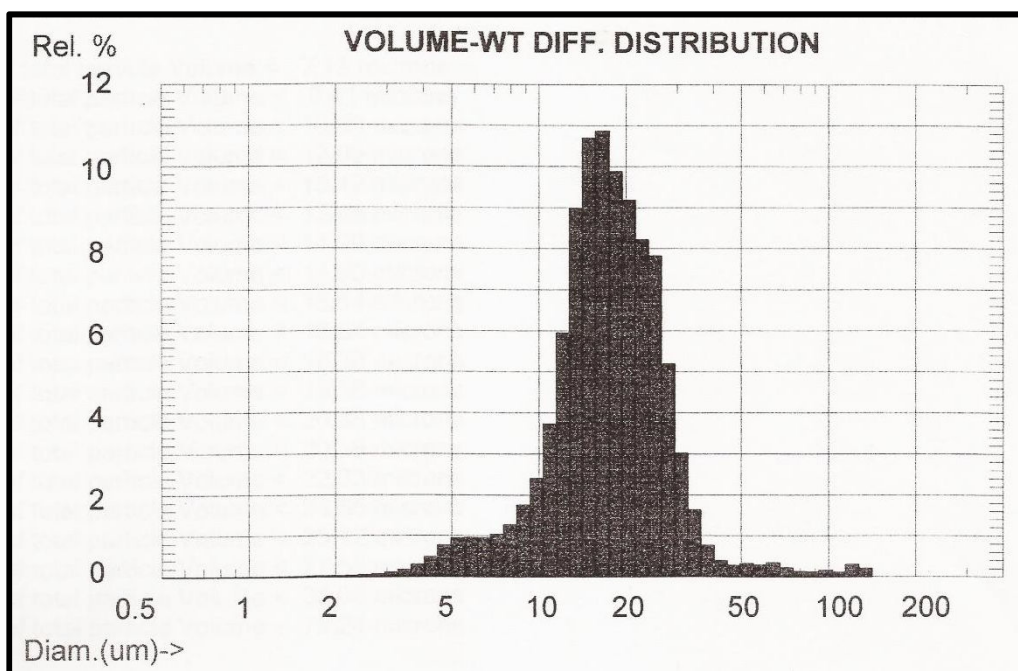


Fig 3.28. Emulsión E41 con IGEPAL CO-890 al 3 % A) tras prepararse, B) 5 meses después.

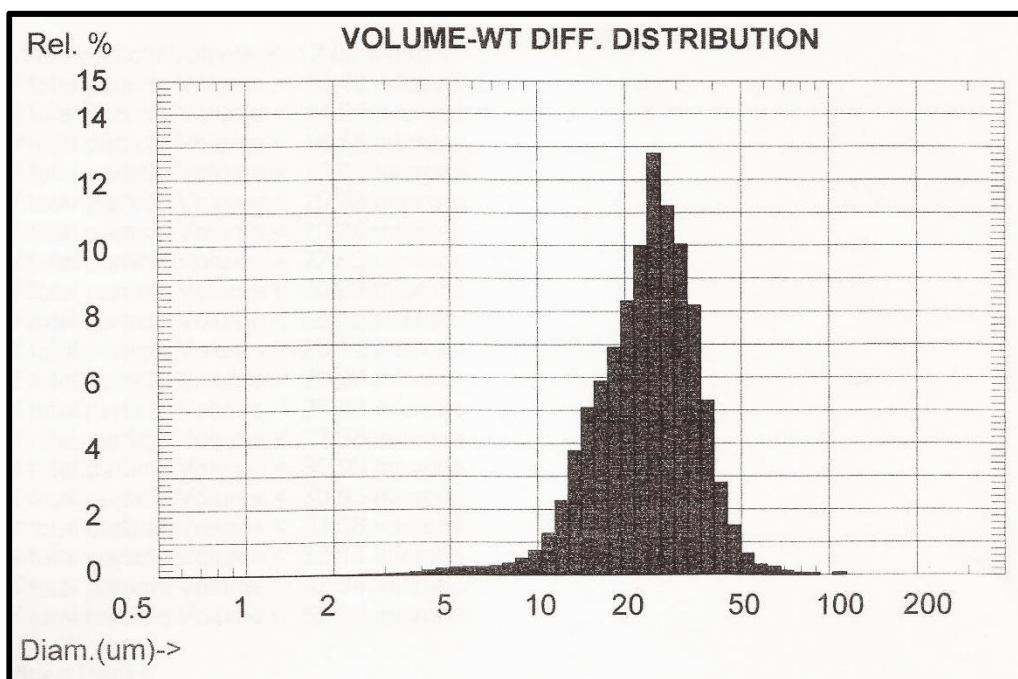
Los resultados de potencial Z y diámetro de Sauter de la tabla 3.12, indican que la emulsión que exhibe mejores resultados es la E40. Sin embargo, al comparar las gráficas 3.25 y 3.26, el diámetro de Sauter permite predecir que realmente la emulsión E41 resultará estable durante más tiempo, ya que su perfil es mucho más simétrico, además de que el histograma es más ancho, lo que nos indica que tiene mayor uniformidad en la distribución del tamaño de gota.

Tabla 3.12. Resultados de análisis de potencial Z y diámetro de Sauter de emulsiones preparadas con técnica mecánica a base de ácido oleico y solución salina como fase acuosa

	TERGITOL NP-40	BRIJ L23	IGEPAL CO-890	
	E38	E39	E40	E41
Potencial Z (mV)	-25.11	-	-29.97	-24.78
Diámetro de Sauter (µm)	39.84	-	15.71	22.46



Gráfica 3.26. Distribución de tamaño de gota de la emulsión E40.

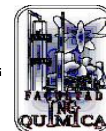


Gráfica 3.27. Distribución de tamaño de gota de la emulsión E41.



RESULTADOS DE LA SECCIÓN 3.5

Para emulsiones cuya fase continúa es agua salina con NaCl al 3 %, dos surfactantes mostraron la capacidad para formar emulsiones que exhibieron resultados de potencial Z y diámetro de Sauter que indican buena estabilidad, TERGITOL NP-40 e IGEPAL CO-890. Estos resultados con ácido oleico como fase dispersa.



3.6. ESTUDIO DEL EFECTO DEL AUMENTO DE TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

De las emulsiones preparadas con solución de NaCl al 3 % como medio acuoso (sección 3.5), se seleccionó la de mejor comportamiento para realizarle un análisis de estabilidad respecto a la temperatura, siendo la emulsión E41 sometida al método API 13-B1 para pruebas de fluidos de perforación base agua. Estos procedimientos permiten determinar la densidad del fluido de perforación (peso del lodo), viscosidad, fuerza de gel y filtración. Los resultados a 40, 60 y 80 °C se muestran en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Resultados de E41 de las pruebas para fluidos de perforación por el método API 13-B1

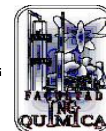
PARÁMETROS	EMULSIÓN E41		
	40 °C	60 °C	80 °C
L600 (lb/100 pie ²)	4	5	4
L300 (lb/100 pie ²)	3	3	3
L6 (lb/100 pie ²)	2	2	2
Gel 10 seg (lb/100 pie ²)	2	2	2
Gel 10 min (lb/100 pie ²)	2	2	2
Gel 30 min (lb/100 pie ²)	4	1	2
Vp (cP)	1	2	2
Va (cP)	2	2.5	2
Pc (Pa)	0.96	0.48	0.48
Filtrado APAT (mL)	Volumen total de muestra	Volumen total de muestra	Volumen total de muestra



CONCLUSIONES



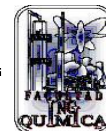
CONCLUSIONES



- De nueve emulsiones realizadas por dispersión manual, con aceite vegetal como fase oleosa y agua destilada como medio continuo, empleando concentraciones de surfactante entre 1 y 3 % en peso, se muestran estables durante más tiempo las preparadas en las siguientes concentraciones: 1% para TERGITOL NP-40, 2 % para BRIJ L23 y 3 % para IGEPAL CO-890. Emulsiones E4, E7 y E13, respetivamente.
- De quince emulsiones obtenidas por dispersión mecánica para evaluar el efecto de la velocidad de agitación, las preparadas con TERGITOL NP-40 y BRIJ L23 tienen mejores resultados de potencial Z y diámetro de Sauter en las 16000 rpm, las de IGEPAL CO-890 alrededor de las 15000 rpm.
- De quince emulsiones obtenidas por dispersión mecánica para evaluar el efecto del tiempo de agitación, las preparadas con TERGITOL NP-40 y BRIJ L23 tienen mejores resultados de potencial Z y diámetro de Sauter en un tiempo de 10 min, las de IGEPAL CO-890 entre 9 y 10 min.
- De quince emulsiones obtenidas por dispersión mecánica para evaluar el efecto de la concentración de emulgente, los mejores resultados de potencial Z y diámetro de Sauter se exhiben en las siguientes concentraciones: 1 % para TERGITOL NP-40, 2 % para BRIJ L23 y entre 2-3 % para el IGEPAL CO-890.
- El ácido octanóico en las emulsiones O/W no resulta una buena fase dispersa, las emulsiones que forma tienden a coalescer en tiempos de vida cortos, con los emulgentes probados en esta investigación el mayor tiempo de estabilidad fue de 27 días con el TERGITOL NP-40 al 1 % de concentración en peso.
- El ácido oleico en las emulsiones O/W es una excelente fase dispersa, siendo capaz de generar emulsiones con valores de potencial Z mayores a 30 mV y diámetros de Sauter de hasta 11.96 micras. Incluso, en un medio continuo salino (con NaCl al 3 %) forma emulsiones que se muestran homogéneas por más de 10 meses y que tienen valores de potencial Z también cercanos a 30 mV y entre 15-22 micras de diámetro de Sauter.



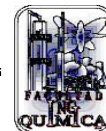
CONCLUSIONES



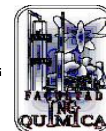
- El surfactante que forma emulsiones más estables con aceite vegetal como fase dispersa y agua destilada como medio continuo es el BRI L23. Sin embargo, su comportamiento no es bueno con ácido octanóico.
- Cuando la fase continua es reemplazada por agua salina (con NaCl al 3 %) de los tres emulgentes estudiados, el que forma las emulsiones con mejores propiedades de estabilidad es el IGEPAL CO-890.
- El diámetro de Sauter se ve fuertemente afectado al cambiar el medio continuo de agua destilada a agua salada, llegando hasta a duplicar el diámetro de las gotas formadas cuando el medio continuo es salino.

The page features two large, light gray curved lines that sweep across the top and bottom, framing the central text. The top curve starts on the left and arches towards the right, while the bottom curve starts on the left and arches towards the right, mirroring the top one.

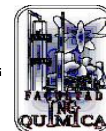
REFERENCIAS



1. Willhite, G.P. "**Waterflooding**", Ed. Society of Petroleum Engineers, Vol. 3, (1986).
2. D.A.Z. Wever, F. Picchioni, A.A. Broekhuis, **Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution**, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 1558-1628; K.C. Taylor, H. A. Nasr-El-Din, **Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review**, *J. Pet. Sci. Eng.* 19 (1998) 265-280.
3. W. Yan, C.A. Miller, G.J. Hirasaki, **Foam sweep in fractures for enhanced oil recovery**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 282-283 (2006) 348-359; S. Kokal, A. Al-Kaabi, **Enhanced oil recovery: challenges & opportunities**, World Petroleum Council: Official Publication (2010) 64-6; T. Aage Jelmert, N. Chang, Lars Høier, **Comparative Study of Different EOR Methods**, (2010) Norwegian University of Science & Technology, Trondheim, Norway. P. 1-49.
4. Lake, L.W. "**Enhanced Oil Recovery**", Ed. Society of Petroleum Engineers, (2010).
5. "**Diseño de procesos de recuperación adicional de hidrocarburos**", Ed. PEMEX-PEP, Subdirección de Gestión de recursos técnicos, (2011).
6. A. Mandal, A. Samanta, A. Bera, K. Ojha, **Characterization of oil-water emulsion and its use in enhanced oil recovery**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2012) 12756-12761.
7. V.C. Santanna, F.D.S. Curbelo, T.N. Castro Dantas, A.A. Dantas Neto, H.S. Albuquerque, A.I.C. Garnica, **microemulsion flooding for enhanced oil recovery**, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 66 117-120(2009)
8. B.M. O'Brien, **Enhanced oil recovery chemical needs**, (1982).
9. V. Alvarado, E. Manrique, **Enhanced oil recovery: field, planning and development strategies**, Gulf Professional Publishing. ISBN 97-1-85617-855-6.66 (2010).
10. B.S. Murray, E. Dickinson, Y. Wang, **Bubble stability in the presence of oil-in-water emulsion droplets: influence of surface shear versus dilatational rheology**, *Food Hydrocolloids* 23(4), 1198-1208 (2009).
11. J. Sjoblom, L. Mingyuan, A.A. Christy, T. Gu, **Water-in-crude oil emulsions from Norwegian continental shelf** 7, *Colloids Surf.* 66, 55-62 (1992).
12. M. Fingas, B. Fieldhouse, **Formation of water in-oil emulsions and applications to oil spill modelling**, *J. Hazard. Mater* 107, 37-35 (2004).
13. S. Cobos, M.S. Carvalho, V. Alvarado, **Flow of oil-water emulsions through a constricted capillary**, *International Journal of Multiphase Flow* 35.507-515 (2009).



14. P.A. Winsor, *Solvent properties of amphiphilic compounds*, (1954).
15. H. Sagitani, *Making homogeneous and fine droplet o/w emulsions using nonionic surfactants*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58:738-743 (1981).
16. R.D. Sydanks, R. Z. Laura, *Reservoir conformance improvement*, *Society of Petroleum engineers*, (2011).
17. W. Know, R.E. Hayes, H.A. Nasr-El-Din, *Modelling dynamics absorption of an anionic surfactant on berea sandstone with radial flow*, *Chem Eng. Sci.* 50 (5), 769-783 (1995).
18. C.J. Glover, M.C. Puerto, J.M. Maerker, *Surfactant phase behavior and retention in porous media*, *SPE* 7053, 183-193 (1979).
19. M.R. Islam, *Emerging Technologies in Enhanced Oil recovery*, *Energy Sources*, 21 (1-2) (1999) 97-111.
20. I. Lakatos, J. Tóth, J. Lakatos-Szabó, B. Kosztin, Gy. Palásthy, H. Wöltje, *Application of silicone microemulsion for restriction of water production in gas wells*, *SPE* 78307, (2002); I. Lakatos, J. Tóth, K. Bauer, J. Lakatos-Szabó, B. Kosztin, Gy. Palásthy, H. Wöltje, *Comparative study of different silicone compounds as candidates for restriction of water production in gas wells*, *SPE* 80204, (2003); I. Lakatos, J. Lakatos-Szabó, T. Bódi, A. Vágo, *New alternative of water shutoff treatments: application off water sensitive metastable systems*, *SPE* 112403, (2008).
21. W. Burger, P. Huber, P. Meschkov, S. V. Goussevt, V. V. Mazajev, J. G. Koval, *Process for the extraction of crude oil*, *USA Patent* 5,630,474 (1997); G.B. Fridman, O.B. Sobanova, I.L. Fyodorova, A.Sh. Shakirov, *A004 12th European Symposium on Improved Oil Recovery – Kazan, Rusia, 8-10 september, (2003)*.
22. V. R. Guillen, M. S. Carvalho, V. Alvarado, *Pore scale and macroscopic displacement mechanisms in emulsion flooding*, *Transport in Porous Media* 94 (2012) 197-20; V. R. Guillen, M. I. Romero, M. S. Carvalho, V. Alvarado, *Capillary-driven mobility control in macro emulsion flow in porous media*, *International Journal of Multiphase Flow* 43 (2012) 62-6; L. Romero, J.L. Ziritt, A. Marín, F. Rojas, J.L. Mogollón, E. Manrique, F. Paz, *Plugging of high permeability – fractured zones using emulsions*, *SPE/DOE* 35461, 1996; M. I. Romero, M. S. Carvalho, V. Alvarado, *Experiments and network model of flow of oil-water emulsion in porous media*, *Physical Review. E* 84 (4), 046305 (2011); M. L. Rocha de Farias, A. L. de Souza, M. S. Carvalho, G. Hirasaki, C. Miller, *A comparative study of emulsion flooding and other IOR methods for heavy oil*, *SPE* 152290 (2012).
23. J.L. Barnhouse, *Patent US 4,197,912, Oil recovery via silicone introduction*, (1980).



24. G. Kalfoglou, Patent US 4,296,812, **Surfactant waterflooding oil recovery method**, (1981).
25. I.S. Bousaid, Patent US 4,230,182, **Oil recovery method employing alternate slugs of surfactant fluid and fresh water**, (1980).
26. C.D. McAuliffe, **Oil-in-Water Emulsions and Their Flow Properties in Porous Media**, SPE 4369, 25 (1973) 727-733.
27. Z. Jeirani, Z. Jeirani, B. Mohamed Jan, B. Si Ali, I.M. Noor, C.H. See, W. Saphanuchart, **Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery**, *Industrial Crops and Products* 43 (2013) 6–14.
28. M.R. Silverstein, G. Clayton Bassler T.C. Morrill, (1980), **Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos**. Editorial Diana.
29. R. T. Morrison, R. N. Boyd, (1998), **Química Orgánica**, Editorial Pearson.
30. Brookhaven Instruments Corporation. 1.2 **Instruction Manual for ZetaPlus, Zeta Potential Analyzer**. Catalog Number : BI-ZETAMAN, Ver.(1997).
31. H.N Steain, (1996), **The Preparation of Dispersions in Liquids**, Marcel Dekker Inc., *Surfactant Science Series, Volume 58*.
32. E. D. Schukin, A. V. Pertsov, E. A. Améline, K. Steinberg, (1998), **Química Coloidal**, Editorial Mir.
33. Richard Williams, Duncan J. Shaw, Simon Biggs, (2007), **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, Butterworth-Heinemann.
34. C. L. Fuentes de Piedrahita, A. L. de Román, (1980), **Los surfactantes: Clases, Propiedades y uso con Herbicidas**, Centro Internacional de Agricultura Tropical, CIAT.
35. D.J. Wedlock, (1994), **Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation**, Butterworth-Heinemann, *Colloid and surface engineering series*.
36. N. Van der Tuuk, G. Sonrland, J. Sjöblom, **Methods for Droplet Size Distribution Determination of Water-in-oil**, *The Open-Access Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application*, (2009) 7, pp 1-29.
37. <http://pssnicomp.com/glossary/single-particle-optical-sizing/>