



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“REOLOGÍA DE UNA EMULSIÓN DE ACEITE EN AGUA”

LOS TIEMPOS CARACTERÍSTICOS BAJO FLUJO CORTANTE
Y EL EFECTO DEL ÁREA Y LA TENSIÓN INTERFACIAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERA MECÁNICA

PRESENTA

JOANA ROJAS GALLARDO



DIRECTOR DE TESIS

Dr. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR

MÉXICO, FEBRERO 2012

Agradecimientos

A Jehová por permitirme haber llegado hasta aquí.

A mi familia, particularmente a mi mamá, la Sra. Clara Gallardo de la Rosa por su apoyo incondicional en todo momento.

A mi asesor, el Dr. Enrique Geffroy Aguilar, por la dirección, revisión y corrección de este trabajo; así como por su generosidad y apoyo durante el tiempo en que he estado trabajando bajo su dirección.

A la M. C. Minerva Méndez Martínez por la dirección del trabajo experimental de esta tesis, por todo lo que me enseñó y por su tiempo invertido en tratar de mejorar este trabajo.

Al Dr. Marco Antonio Reyes Huesca por haberme invitado a venir a trabajar por acá y por todos sus consejos.

A mis compañeros del laboratorio Israel, Alfredo y Arely, por su ayuda y su amistad.

A mis amigos de la Facultad de Ingeniería, a quienes no mencionaré por nombre para evitar olvidar a alguien, pero ustedes saben quienes son; especialmente a aquellos que estuvieron cerca cuando las cosas parecían más oscuras.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades otorgadas durante la elaboración de este trabajo.

A la beca otorgada por el CONACyT para la realización de esta tesis.

Por último, quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería, por la formación académica recibida.

Índice

Introducción	2
1 Conceptos básicos sobre Reometría	7
1.1 ¿Qué estudia la Reometría?.....	8
1.2 El flujo cortante simple para caracterizar reológicamente una emulsión.....	10
1.3 Flujo y funciones viscométricas en la geometría de Couette.....	13
1.4 El flujo cortante estacionario de una emulsión bajo una deformación continua.....	16
1.5 Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud para determinar la viscoelasticidad de una emulsión.....	18
1.6 Clasificación de fluidos no Newtonianos	22
1.7 Reología de emulsiones.....	25
2 Experimentación	29
2.1 Equipo experimental	29
2.1.1 El reómetro	29
2.1.2 La geometría de cilindros concéntricos o de Couette	30
2.2 Emulsión modelo para simular petróleo en agua	31
2.2.1 Los componentes de la emulsión	31
2.2.2 Preparación de la emulsión.....	32
2.3 Pruebas reológicas en flujo cortante estacionario.....	34
2.4 Pruebas dinámicas en flujo cortante oscilatorio	35
2.5 Estudio de la estabilidad de la emulsión bajo una condición de flujo	36
3 Resultados	38
3.1 Los esfuerzos y la viscosidad en flujo cortante estacionario	38
3.2 Propiedades viscoelásticas en flujo cortante oscilatorio	44
3.3 Evolución en el tiempo de las propiedades reológicas de la emulsión.....	53
4 Discusión de resultados	57
4.1 El efecto de la microestructura sobre las propiedades macroscópicas de la emulsión en flujo cortante estacionario.....	58
4.2 El efecto de la tensión interfacial en las propiedades viscoelásticas de la emulsión.....	60
4.3 Procesos de coalescencia que modifican las propiedades reológicas de la emulsión bajo una condición de flujo y sus tiempos característicos	63
Conclusiones	67
Referencias	72

Introducción

En los últimos años, la demanda de recursos energéticos como el petróleo ha aumentado. Sin embargo, estos recursos son cada vez más limitados [1]. Esto ha generado la necesidad de desarrollar tecnologías que permitan un mejor aprovechamiento de estos recursos, así como tecnologías que tengan un menor impacto sobre el ambiente.

Para cubrir esta necesidad, recientemente se han realizado investigaciones sobre cómo aprovechar mejor los petróleos pesados y los residuos de vacío obtenidos de los procesos de refinación. Los crudos pesados y sus fracciones más pesadas han llegado a ser recursos energéticos muy valiosos, pero también encierran ciertos retos tecnológicos. Los petróleos pesados son crudos que tienen densidades de $0.92-1 \text{ g/cm}^3$ (10-22.3 °API) y presentan grandes viscosidades, lo que dificulta su transporte a través de tuberías. Debido a sus altas viscosidades y a sus complejas propiedades, estos crudos son difíciles de manejar. Por su parte, los residuos de vacío son las fracciones más pesadas del petróleo, que se obtienen en la etapa final de un proceso de refinación de crudo [2]. Estos residuos de vacío representan una fracción significativa de hasta el 40% de algunos crudos mexicanos, por lo que sería conveniente su aprovechamiento. Un ejemplo de combustible generado a partir de residuos de vacío es el combustóleo, el cual todavía tiene gran demanda en México [3]. El combustóleo se obtiene al mezclar residuos de vacío con diesel u otros hidrocarburos más ligeros, y se utiliza como combustible en plantas generadoras de electricidad. No obstante, el quemar solo combustóleo es altamente contaminante y produce problemas en las calderas. Resulta pues necesario desarrollar procesos que permitan un manejo más fácil de estos crudos y fracciones pesadas.

Una alternativa que se está usando para un manejo más fácil de estos fluidos, petróleos crudos y combustibles altamente viscosos, e igualmente minimizar los problemas ambientales ocasionados con su empleo, es el formar emulsiones de petróleo y agua. En particular, estas emulsiones petróleo-agua resultan de gran ayuda en el transporte de crudos pesados, para realizar una combustión más limpia al quemar emulsiones combustóleo-agua en plantas termoeléctricas y también tiene primordial importancia en procesos de recuperación de petróleo [4].

En cada caso, las emulsiones se utilizan con un propósito distinto. En el transporte de crudos pesados las emulsiones se utilizan para reducir la viscosidad del crudo original al mezclarlo con agua, para que pueda fluir a través de las tuberías y disminuir los costos de bombeo [5]. Las emulsiones de combustóleo y agua, también ofrecen combustiones más limpias. Se ha demostrado que emulsiones con hasta el 30% de agua, son una opción eficiente para quemar combustibles de baja calidad y reducen el número de emisiones de partículas emitidas al ambiente [6,7]. La comprensión de las emulsiones es igualmente valiosa para la explotación de mantos maduros, que son aquellos que ya produjeron crudo esencialmente con la presión interna del yacimiento en un 30 %. Sin embargo, la extracción del restante 70% del crudo requiere con frecuencia de técnicas de recuperación mejorada en las que, intrínsecamente, se requiere del manejo de sistemas aceite-agua o aceite-agua-surfactantes.

El problema que se tiene en los estudios hechos alrededor de emulsiones de petróleo es que existe una amplia variedad de crudos y por tanto, los estudios que se hacen para cierto tipo de crudo pueden no ser aplicables a otro tipo. Las propiedades de un crudo de petróleo dependen de muchos factores como son: la zona petrolífera, de la formación geológica donde se extrae el crudo, la hora y la fecha en que se extrae, el método de muestreo y de muchos otros factores [8]. Como consecuencia, el comportamiento de las emulsiones que se pueden formar con estos crudos es muy particular para cada uno de ellos. Dichas emulsiones pueden tener viscosidades que pueden ser mayores, similares o menores que el crudo original, y además presentan comportamientos reológicos complejos que son difíciles de predecir por modelos

matemáticos. Todo esto dificulta el estudio de este tipo de emulsiones, y a su vez lo hace un campo abierto para la investigación.

Para tener una visión general del comportamiento de una emulsión petróleo-agua, es posible formar “emulsiones modelo” en el laboratorio, que reproduzcan las propiedades reológicas de una emulsión de petróleo y agua. Estas “emulsiones modelo” se preparan a partir de compuestos químicamente bien definidos que describen por lo menos las características principales de los crudos con la introducción de un escalamiento adecuado de variables [9]. Aunque las emulsiones generadas por este método, al igual que las hechas a partir de crudos naturales, resultan ser particulares y complejas, simplifican el trabajo de laboratorio, ya que son preparadas por métodos exactos completamente reproducibles. Esta alternativa sirve como base para la preparación de la “emulsión modelo” que se estudia en el presente trabajo.

El objetivo de esta tesis es la caracterización de una “emulsión modelo” bajo flujo cortante y en condiciones isotérmicas a 303 K, por medio de mediciones reométricas. En este trabajo se describe el comportamiento de la emulsión y sus componentes, tanto bajo condiciones de flujo, como bajo condiciones estáticas y se determinan sus tiempos característicos. Además, se presenta una interpretación de los resultados, con base en el posible efecto de la microestructura y la tensión interfacial sobre las propiedades de la mezcla. La parte experimental de este trabajo sólo se limita a la caracterización de las propiedades de volumen de la emulsión y las fases que la componen; la caracterización de la microestructura se analizará en otro trabajo.

La “emulsión modelo” que se estudió es una emulsión de aceite en agua. Esta emulsión está formada por dos fluidos homogéneos, los cuales llamaremos como “fase acuosa” y “fase aceite”. Estos fluidos representan el comportamiento del agua y el del crudo de petróleo, respectivamente. La forma en la que se acomodan estas fases al ser mezcladas, se conoce como microestructura. En este caso, se dice que la emulsión es de aceite en agua, porque la fase aceite queda en forma de gotas dispersas en la fase continua acuosa.

La concentración de las gotas de aceite es del 70% en peso, por lo cual se considera una emulsión concentrada. El que la emulsión sea concentrada agrega más

complejidades al sistema. Sin embargo, esta concentración se maneja en diversas aplicaciones en emulsiones en la industria del petróleo. Por lo tanto, resulta importante estudiarlas y entenderlas.

En el proyecto del que forma parte esta tesis, se requería desarrollar emulsiones muy estables, tanto en condiciones estáticas como bajo condiciones de flujo. Ello porque tales emulsiones permitirían predecir el comportamiento de emulsiones petróleo-agua que se utilizan durante el transporte de crudos pesados o combustibles viscosos. Por tal motivo, la emulsión y sus fases, se estudiaron bajo condiciones de flujo estacionario, flujo oscilatorio y se observó su estabilidad al ser almacenada. Los resultados en flujo estacionario nos indican el comportamiento de la emulsión al estar en movimiento, por ejemplo: al fluir dentro de una tubería. Por otra parte, el flujo oscilatorio no se presenta durante la extracción o transporte de emulsiones de petróleo; pero las propiedades que se miden en este tipo de pruebas sí influyen en el comportamiento de la emulsión cuando se le somete a un flujo cortante estacionario. Por esta razón, la emulsión también se estudió en flujo cortante oscilatorio y de este modo también se probaron las propiedades visco-elásticas de las muestras. Para determinar la estabilidad de la emulsión bajo condiciones de flujo, se aplicó una condición de flujo con rapidez de corte constante de 1.6 s^{-1} y se midieron las propiedades en distintos tiempos. En los resultados presentados se observa que las propiedades evolucionan bajo esta condición de flujo.

Para tener una comprensión general del tipo de pruebas hechas para la caracterización realizada en este trabajo, en el Capítulo 1 se expone una breve introducción a la Reometría. Este Capítulo se centra en conceptos que se consideran relevantes para entender este trabajo. Mientras que en el Capítulo 2, se describe de manera detallada el tipo de pruebas experimentales realizadas a las fases y a la emulsión.

En el Capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos de tales pruebas. En este Capítulo se puede ver claramente que la “emulsión modelo” estudiada en este trabajo despliega un comportamiento reológico complejo, a pesar de que las fases que la componen presentan, en forma aislada, un comportamiento newtoniano bajo las mismas condiciones de flujo. Además, se muestra como la emulsión se desestabiliza bajo una cierta condición de flujo y la estructura inicial se degrada.

Por último, una posible interpretación de los resultados obtenidos se presenta en el Capítulo 4. En este Capítulo se propone que el comportamiento complejo de la emulsión se debe a procesos y modificaciones que ocurren en la microestructura durante el flujo, y a la presencia de una interfaz dinámica [10]. Todo esto tomando como referencia estudios previos realizados sobre emulsiones [11, 12, 13, 14, 15]. Asimismo, se analizan los tiempos característicos de la emulsión, que demuestran que sus propiedades evolucionan con el tiempo para la condición de flujo propuesta.

Capítulo 1

Conceptos básicos sobre Reometría

La reología se aboca al estudio de las propiedades mecánicas de materiales cuando éstos están sujetos a una deformación. La Reometría es una parte de la Reología que se encarga de medir experimentalmente algunas de éstas propiedades. Para entender más a fondo que tipo de propiedades son las que se miden y las técnicas que se utilizan para realizar las mediciones, en este Capítulo se presentan algunos conceptos básicos sobre Reometría. Esto, con el fin de poder entender el tipo de pruebas que se utilizaron para caracterizar la emulsión modelo y las fases que la componen, objeto de este trabajo. Obviamente, la Reometría es un campo muy extenso del conocimiento; por tanto, en esta parte sólo se tratan los temas que se consideran relevantes para entender este trabajo.

Así mismo, al final de este capítulo se describe la forma en que se clasifican cualitativamente los materiales de acuerdo al tipo de comportamiento que presentan cuando están sujetos a una deformación. El flujo ocurre cuando los elementos de un material se están deformando y puntos adyacentes en el fluido tienen un movimiento relativo respecto a otros puntos del mismo material. Las emulsiones típicamente tienen un comportamiento de flujo particular, el cual se conoce como adelgazante o pseudoplástico. Para entender porqué ocurre este tipo de comportamiento, en este Capítulo también se incluye una sección que explica el comportamiento típico de la reología de emulsiones.

1.1 ¿Qué estudia la Reometría?

Cuando se aplica un esfuerzo a un gas o líquido, éste se deforma irreversiblemente. El gas o líquido fluye, pero también presenta cierta resistencia a fluir, la cual se denomina viscosidad. En cambio, cuando se aplica un esfuerzo a un sólido ideal, éste se deforma reversiblemente. Es decir, una vez que se libera al material del esfuerzo el sólido regresa a su forma original y se considera que es puramente elástico. El estudio de las deformaciones de la materia es más simple para sistemas modelo como los fluidos que tienen viscosidad constante o sólidos perfectamente elásticos. Sin embargo, muchos líquidos y sólidos no muestran un comportamiento que se acerque al ideal. Estos materiales, en general, presentan una combinación de propiedades viscosas y elásticas. La Reología es la ciencia que se encarga de estudiar este tipo de materiales, los cuales son llamados fluidos complejos. La Reología estudia la deformación y flujo de materiales complejos, y la relación que se tiene con los esfuerzos sobre el material [8].

La Reometría utiliza una gran diversidad de reómetros para la caracterización de materiales. Una clase de reómetros muy común son aquellos que miden los esfuerzos reológicos de fluidos complejos como función de la rapidez o la frecuencia de deformación. Dependiendo del tipo de flujo generado, los reómetros se pueden dividir cinemáticamente en cortantes y extensionales [16], siendo los primeros los que más frecuentemente se utilizan en el laboratorio para caracterizar un material. A su vez, los reómetros cortantes se pueden dividir en:

- Reómetros que utilizan flujos por arrastre. En este tipo de reómetro el flujo cortante es generado entre dos superficies sólidas, una fija y la otra móvil.
- Reómetros que utilizan flujos por diferencias de presión. En estos el flujo cortante es generado por una diferencia de presión sobre un canal cerrado.

Para generar el flujo cortante, por arrastre o presión, los reómetros utilizan celdas o geometrías de flujo. Las geometrías pueden ser placas paralelas, cilindros concéntricos o también llamada geometría de Couette, cono y placa, tubo capilar o geometría circular de Poiseuille, geometría plana de Poiseuille, etc. La Figura 1.1 muestra algunas de estas

geometrías y la manera en que deforman el fluido. Como se puede observar, cada una de estas geometrías deforma de una manera particular la muestra.

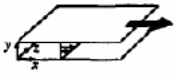
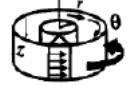
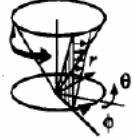

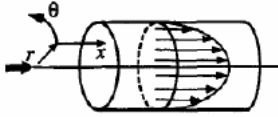
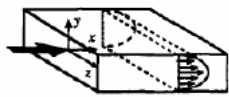
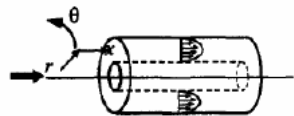
Flujos por arrastre		Coordenadas		
		x_1	x_2	x_3
Placas paralelas		x	y	z
Cilindros concéntricos (flujo de Couette)		θ	r	z
Cono y placa		ϕ	θ	r
Discos paralelos		θ	z	r
Flujos por presión				
Capilar (flujo de Poiseuille)		x	r	θ
Geometría de Poiseuille plana		x	y	z
Flujo axial anular		x	r	θ

Figura 1.1 Geometrías de flujo cortante comunes

Sin embargo, aunque la forma de las geometrías es diferente, el tipo de flujo que producen es cinemáticamente el mismo. Ello se debe a que los flujos generados son viscométricos [17]. Es decir, cada elemento del fluido experimenta un flujo cortante estacionario simple si se aplica una rapidez de corte constante en el tiempo.

Para una geometría dada, si el esfuerzo y la deformación generados son independientes de la posición a través de la muestra, entonces se dice que el flujo es homogéneo [2]. Ejemplos de reómetros que generan flujos homogéneos son la geometría

de Couette y la geometría de cono y placa. En los reómetros con flujos no homogéneos, el esfuerzo no es uniforme; en estos casos, el esfuerzo observado representa alguna función simple de la posición a través de la muestra. Un ejemplo de reómetro no-homogéneo es la geometría de placas paralelas.

Cada geometría tiene sus ventajas y desventajas, dependiendo de lo que se requiera medir. Para caracterizar la emulsión y sus fases, estudiadas en este trabajo, se requería una geometría que midiera las muestras con la más alta precisión en flujo cortante. Después de realizar pruebas con líquidos de calibración de viscosidad similar a la de las muestras de emulsión y de las fases, se encontró que los resultados más precisos se obtenían utilizando la geometría de Couette. El flujo generado por esta geometría es un flujo cortante homogéneo, cuando la distancia de separación entre los cilindros es pequeña [16]. Las siguientes Secciones explican con más detalle este tipo de flujo y los regímenes en los que se puede llevar a cabo. Además en la Sección 1.3 se explica el flujo que se desarrolla en la geometría de Couette y las ecuaciones que se utilizan para determinar el valor de las propiedades de las muestras.

1.2 El flujo cortante simple para caracterizar reológicamente una emulsión

En Reología se usan dos tipos básicos de flujo: el flujo cortante y el flujo extensional [17]. Estos dos tipos de flujo se utilizan como estándares, porque se pueden calcular por ecuaciones y se pueden llevar a cabo experimentalmente. Aquí sólo se tratará el flujo cortante simple, el cual es el tipo de flujo que se utilizó para estudiar la emulsión modelo y sus fases, caracterizadas en este trabajo. Los regímenes para caracterizar tales flujos, se realizaron bajo condiciones de flujos estacionario y oscilatorio. Se utilizó el flujo cortante simple porque es el tipo de flujo que generalmente se presenta en procesos que involucran emulsiones en la industria del petróleo.

Para comprender mejor el flujo cortante podemos considerar un fluido contenido entre dos placas paralelas, una móvil y la otra fija, como el que se muestra en la Figura 1.2. La velocidad de la placa es suficientemente lenta para que podamos suponer que el

fluido se mueve en delgadas capas planas hipotéticas que se deslizan una sobre otra. Si la placa superior se desplaza, ésta ejercerá una fuerza sobre la capa de fluido más cercana. Dependiendo de la fuerza que se aplique por unidad de área (F/A), se producirá una deformación paralela a las capas del fluido. Entonces, la capa más alta del fluido se moverá con la velocidad de la placa superior, mientras que la capa inferior permanecerá esencialmente inmóvil (debido a la condición de no deslizamiento). Las capas intermedias tendrán velocidades intermedias. Por lo tanto, se creará una diferencia de velocidades entre las capas adyacentes. Si dy es la distancia entre las capas y dV su diferencia de velocidades, entonces podemos hablar de un gradiente de velocidades dV/dy . Todas las ecuaciones subsecuentes se desarrollan considerando un flujo laminar.

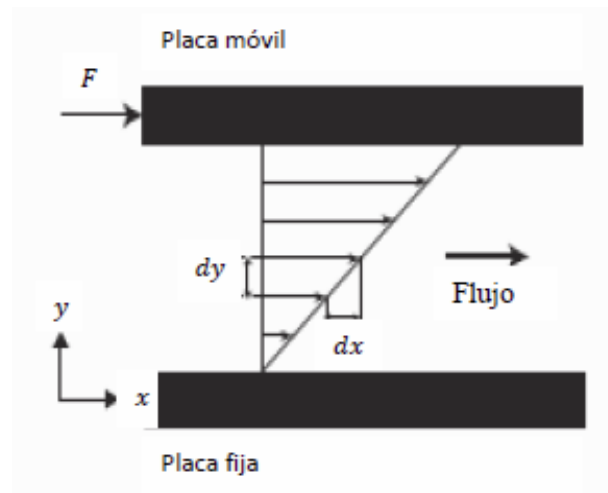


Figura 1.2 Ilustración de la deformación producida entre placas paralelas cuando la placa superior, de área superficial A , se mueve en respuesta a la fuerza F .

El gradiente de velocidades surge de la competencia entre la fuerza aplicada por unidad de área (F/A) y la resistencia interna que presenta el fluido. Esta resistencia es altamente dependiente de la naturaleza del fluido. La ley de viscosidad de Newton establece que:

$$\frac{F}{A} \propto \frac{dV}{dy} \quad (1.1)$$

Esta ecuación se puede reescribir como

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dV}{dy} , \quad (1.2)$$

donde η es la viscosidad y representa la resistencia del fluido al deslizamiento de la placa. El primer término de la Ec. 1.2, la fuerza entre el área se denomina esfuerzo cortante (τ). El área sobre la que actúa el esfuerzo cortante, es paralela a las placas. El desplazamiento de una capa plana sobre la separación entre las placas (dx/dy), es la deformación cortante que actúa en el fluido. Como

$$dV = d\left(\frac{dx}{dt}\right) , \quad (1.3)$$

entonces

$$\frac{dV}{dy} = \frac{d(dx/dy)}{dt} . \quad (1.4)$$

La derivada dV/dy es llamada rapidez de corte ($\dot{\gamma}$), también es conocida como gradiente de velocidad o rapidez de deformación. Sustituyendo la rapidez de corte y el esfuerzo cortante en la Ec. 1.2, se llega a:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} . \quad (1.5)$$

La Ecuación 1.5 implica que la viscosidad tiene unidades de $masa \cdot longitud^{-1} \cdot tiempo^{-1}$. En el Sistema Internacional τ tiene unidades de Pa, $\dot{\gamma}$ tiene unidades de s^{-1} y η se expresa en unidades de Pa·s.

La Ecuación 1.5 es aplicable para describir el comportamiento de flujo de líquidos Newtonianos. Los fluidos Newtonianos se caracterizan por una viscosidad que es función de parámetros termodinámicos como la presión, la temperatura y la concentración. Si fijamos estos parámetros, la viscosidad del material se mantiene constante. Ejemplos de fluidos Newtonianos son el agua, el aire, aceites minerales, etc.

Sin embargo, los fluidos complejos, especialmente dispersiones coloidales como las emulsiones, no obedecen la Ec. 1.5. Esto ocurre porque las dispersiones coloidales contienen partículas dispersas, que pueden ser partículas sólidas, burbujas o gotas. Estas inclusiones dispersas pueden formar estructuras y se orientan o deforman mutuamente bajo un flujo. Debido a ello, estos fluidos exhiben una viscosidad que no es

constante bajo diferentes condiciones en un reómetro. A este tipo de fluidos también se les conoce como fluidos no-Newtonianos. Con frecuencia, la viscosidad de estos fluidos es función de la rapidez de corte. Esto es,

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} . \quad (1.6)$$

La función de la viscosidad puede tomar muchas formas. Para especificar la viscosidad de un fluido no-Newtoniano, es esencial también especificar la rapidez de corte para la cual ésta aplica. Es común para equipo industrial de bombeo y procesamiento industrial emplear valores de rapidez de corte en el intervalo de 1 a 1000 s⁻¹. Para la caracterización de emulsiones, se puede utilizar un intervalo de rapidez de corte más reducido. En este trabajo se utilizó el intervalo de 0.01-10 s⁻¹, debido a limitaciones que presenta el reómetro en valores más altos de rapidez de corte.

1.3 Flujo y funciones viscométricas en la geometría de Couette

La geometría de Couette [16] es una geometría capaz de generar un flujo cortante simple. Esta geometría consiste de un cilindro (bob) que es colocado dentro de otro cilindro hueco exterior (cup), de tal forma que el fluido ocupa el espacio que separa los dos cilindros (gap). De esta forma, una película delgada de la muestra es sometida a una deformación cortante entre los dos cilindros. Si la separación entre los cilindros (gap) es pequeña, la curvatura de los cilindros se puede despreciar y la deformación cortante será la misma que entre placas paralelas. Así, con este arreglo se logra una rapidez de corte o gradiente de velocidades constante a través de la muestra del fluido.

Existen varios arreglos experimentales para la geometría de cilindros concéntricos. En el método de Couette el cilindro exterior gira, mientras el cilindro interior se mantiene fijo y el torque es medido en el cilindro interior, como se muestra en la Figura 1.3. Hoy en día muchos instrumentos comerciales utilizan conceptos de diseño similares.

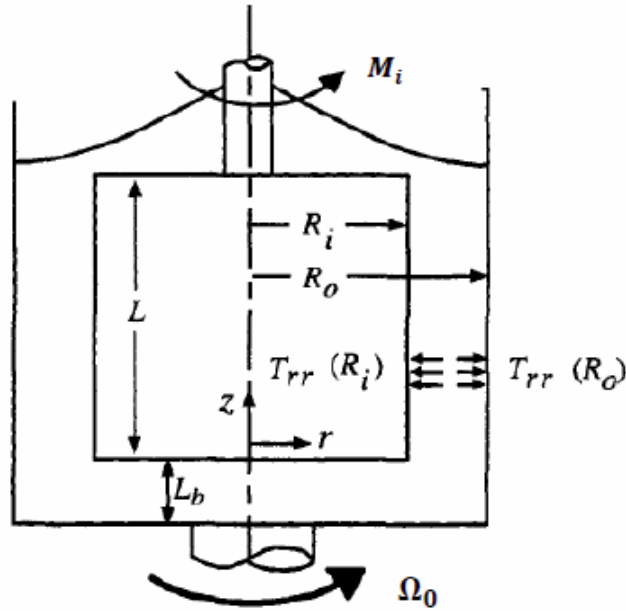


Figura 1.3 Representación de la geometría de Couette o cilindros concéntricos.

Los reómetros comerciales relacionan ecuaciones del esfuerzo cortante — aplicado sobre la muestra— con la medida del torque en el cilindro interior y la rapidez de corte con que se deforma la muestra la relacionan a la velocidad angular con la que gira el cilindro exterior. Cuando se utilizan cilindros concéntricos con un gap pequeño, en donde el cilindro interior es estacionario y el cilindro exterior gira, la rapidez de corte está dada por

$$\dot{\gamma} \cong \frac{2\Omega_0}{1 - \left(\frac{R_i}{R_o}\right)^2} \quad , \quad (1.7)$$

donde Ω_0 es la velocidad angular del cilindro exterior, y R_i y R_o son los radios de los cilindros interior y exterior, respectivamente y $R_i/R_o > 0.9$.

Si medimos el torque M_i (también conocido como par o momentum; en el cilindro interior) podemos calcular el esfuerzo que ejerce el fluido sobre este cilindro. La fuerza de giro F en el cilindro interior es M_i/R_i . El área superficial sobre la que actúa la fuerza F es $2\pi LR_i$, siendo L la altura del cilindro. Entonces el esfuerzo cortante está dado por

$$\tau = \frac{M_i}{2\pi LR_i^2} . \quad (1.8)$$

A este tipo de reómetros —que, por ejemplo, con la geometría de Couette aplican una rapidez de rotación Ω_0 al cilindro exterior y miden el torque resultante M_i en el cilindro interior— se les conoce como reómetros de deformación controlada. El reómetro que se utilizó para caracterizar las muestras de este trabajo es un reómetro de deformación controlada que utiliza un diseño similar al mencionado. En el análisis anterior, se desprecian algunos efectos de la geometría. Por ejemplo, el torque que ocurre en el fondo del cilindro interior de la Figura 1.3, pues también habrá un flujo cortante. Este flujo induce un torque parásito no necesariamente despreciable.

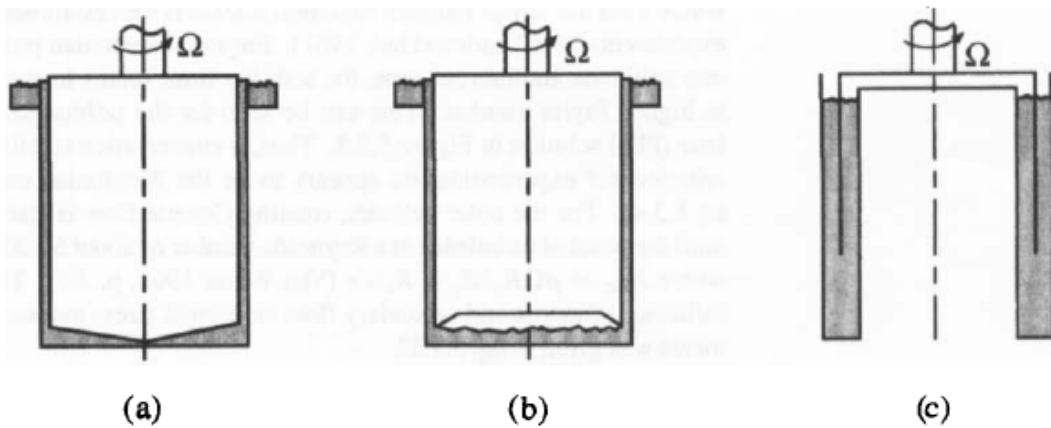


Figura 1.4 Tres diseños diferentes para eliminar los efectos en el fondo de los cilindros: (a) fondo cónico, (b) fondo hueco y (c) doble Couette.

El flujo generado en el fondo de los cilindros depende explícitamente de su forma geométrica. Para minimizar este efecto se utilizan tres diseños diferentes en el fondo del cilindro (Figura 1.4). El primer diseño en la figura (a), muestra un cilindro con fondo cónico. Si se escoge un ángulo apropiado del cono, la rapidez de corte en el fondo se puede igualar con la rapidez de corte del gap de la geometría. En la figura (b) se atrapa aire el fondo hueco, el cual transfiere torque muy pequeño al fluido —que resulta despreciable para la mayoría de las muestras. El otro diseño de la figura (c) es la geometría de doble Couette. En este diseño se minimizan los efectos de la geometría,

porque el torque en el fondo es mucho menor que el torque medido por las caras laterales de la copa. Este último diseño también permite un mejor control de temperatura; pero requiere gaps pequeños para que la rapidez de corte sea la misma dentro y fuera del cilindro rotatorio.

Algunos otros factores que alejan el flujo generado entre cilindros concéntricos del flujo ideal de Couette son:

- El deslizamiento de pared
- Flujos secundarios en valores altos de rapidez de deformación
- La inercia
- La excentricidad
- El calentamiento que ocurre por el corte

Para medir las propiedades reológicas de la emulsión estudiada en este trabajo, el reómetro utilizado con la geometría de Couette con fondo hueco presenta algunas ventajas. Por ejemplo, el tamaño de gap constante, cuya normal a la superficie está sobre el horizonte, reduce la migración o separación de las especies dispersas —que siempre ocurre cuando existe una diferencia de densidad entre los líquidos. Además permite la aplicación de un amplio intervalo de valores para la rapidez de deformación en las pruebas estacionarias y para el intervalo de frecuencias de las pruebas oscilatorias, apropiado para la caracterización de emulsiones.

1.4 El flujo cortante estacionario de una emulsión bajo una deformación continua

El flujo estacionario es aquel en el que el esfuerzo depende sólo de la rapidez de corte impuesta [18]. Las propiedades reológicas de una emulsión que se miden en flujo estacionario muestran cómo cambia el material en respuesta a una deformación continua. Es decir, se miden las propiedades de la emulsión en ciertos valores de rapidez de corte impuestos, cuando se alcanza el estado estacionario, de una manera continua.

La rapidez de corte estacionaria impuesta a un fluido depende de las dimensiones del gap y la velocidad de giro de la geometría que se esté utilizando. La Ecuación 1.7 muestra como se calcula la rapidez de corte para la geometría de cilindros concéntricos, que es la que se utilizó en este trabajo.

El esfuerzo cortante τ es la fuerza por unidad de área que un fluido en movimiento ejerce sobre una superficie. Este esfuerzo ocurre en dirección paralela al flujo. Con base en este esfuerzo y en la Ec. 1.5, se puede definir la viscosidad cortante η como:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} . \quad (1.9)$$

Para un sinnúmero de materiales, después de que un flujo cortante estacionario ha sido impuesto al fluido por un periodo suficientemente largo de tiempo, los esfuerzos cortantes alcanzan valores típicos de un estado estacionario. Así, el estado estacionario se alcanza cuando el esfuerzo depende sólo de la rapidez de corte impuesta. Entonces se puede definir *la viscosidad cortante estacionaria* como la razón del esfuerzo cortante en estado estacionario respecto a la rapidez de corte impuesta.

El flujo cortante en estado estacionario sirvió en este trabajo para caracterizar las propiedades de la emulsión modelo y sus fases, bajo una rapidez de deformación continua. Esto se hizo para distintos valores de rapidez de corte, con valores comprendidos en el intervalo de 0.01 a 10 s⁻¹. La forma en que se realizó este tipo de prueba se explica con mayor detalle en la Sección 2.3, del Capítulo 2. Las propiedades medidas fueron la viscosidad y los esfuerzos. En el Capítulo 3 se muestran el comportamiento observado para la emulsión comparada con el de las fases puras, incluyendo las complejidades propias de un fluido complejo que tiene una microestructura.

1.5 Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud para determinar la viscoelasticidad de una emulsión.

Una forma de explorar la rapidez de reordenamiento estructural de un fluido complejo es imponerle un flujo oscilatorio de pequeña amplitud [16,19]. Este tipo de flujo aplica una pequeña deformación sinusoidal, con toda precisión y control. En particular, es generalmente conveniente aplicar una deformación de pequeña amplitud —se dice que lineal y generalmente se expresa como un porcentaje de d_y , el gap de la celda— la cual no deforma significativamente la microestructura del fluido.

Si la amplitud de deformación γ_0 es pequeña (típicamente $\gamma_0 < 1$), la estructura del fluido no es perturbada demasiado por la deformación. El esfuerzo medido durante la deformación oscilatoria es función de la rapidez de reordenamiento espontáneo de la estructura, o relajación presente en el fluido.

El esfuerzo $\tau(t)$ producido por una deformación de amplitud pequeña es proporcional a la amplitud de deformación aplicada γ_0 . El esfuerzo, al igual que la deformación, varía sinusoidalmente con el tiempo. Sin embargo, el esfuerzo o torque medido no está necesariamente en fase con la deformación. Esto se ilustra en la Figura 1.5 y se expresa matemáticamente como sigue:

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } \omega t \quad (1.11)$$

y

$$\tau = \tau_0 \text{ sen}(\omega t + \delta) \quad (1.12)$$

En las Ecuaciones 1.11 y 1.12, ω representa la frecuencia de oscilación, τ_0 la amplitud del esfuerzo y δ el ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación.

Si descomponemos la onda del esfuerzo en dos ondas de la misma frecuencia (Figura 1.5), una en fase con la deformación y la otra desfasada 90° , tenemos que

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau'_0 \text{ sen } \omega t + \tau''_0 \text{ cos } \omega t. \quad (1.13)$$

Y la fase entre esfuerzo y deformación está dada por

$$\tan \delta = \frac{\tau''_0}{\tau'_0} . \quad (1.14)$$

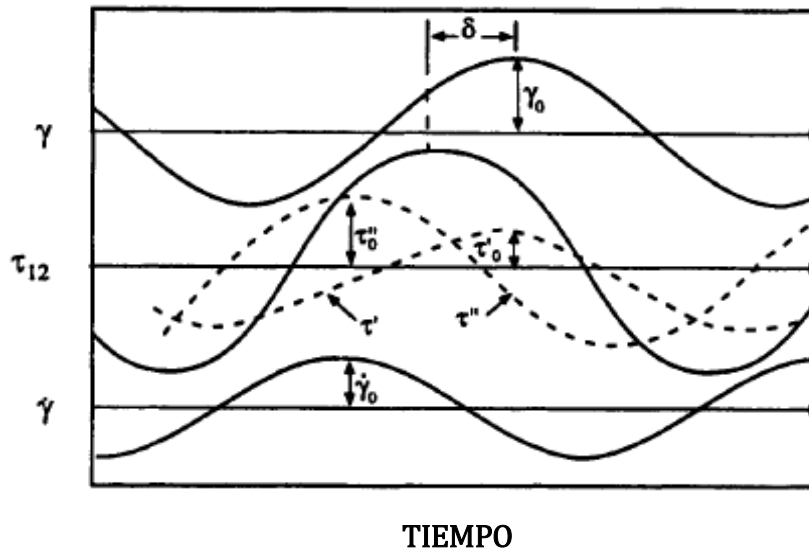


Figura 1.5 Representación de las ondas de deformación (γ), esfuerzo cortante (τ) y rapidez de corte ($\dot{\gamma}$), producidas por una deformación cortante sinusoidal en flujo oscilatorio de pequeña amplitud. Como se puede notar existe un desfase (δ) entre la onda de deformación y la onda del esfuerzo.

De la descomposición del esfuerzo podemos obtener dos módulos:

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (1.15)$$

y

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} . \quad (1.16)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 1.15 y 1.16 en la Ec. 1.13, obtenemos:

$$\tau(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \text{sen}(\omega t) + G''(\omega) \text{cos}(\omega t)] . \quad (1.17)$$

Esta ecuación representa el esfuerzo en flujo oscilatorio de pequeña amplitud. El término G' , llamado módulo de almacenamiento, está en fase con la deformación (γ). Mientras que G'' está en fase con la rapidez de deformación ($\dot{\gamma}$) y es denominado módulo de pérdida. El módulo de almacenamiento representa el almacenamiento de energía

elástica y el módulo de pérdida la disipación viscosa de energía. Los materiales que son llamados viscoelásticos presentan estos dos módulos. De acuerdo con esto, la emulsión de aceite en agua caracterizada en este trabajo es visco-elástica. Como se puede ver en la Figura 1.6, la emulsión presenta un módulo de almacenamiento y un módulo de pérdida. Además, presenta complejidades que no son descritas por un modelo simple, como podría ser el modelo de Maxwell. Como se puede ver en la Figura, un modelo de Maxwell no puede predecir correctamente el comportamiento viscoelástico de la emulsión, particularmente su comportamiento elástico. Mientras que el modelo de Maxwell predice solo un tiempo característico, la emulsión presenta múltiples tiempos característicos. Esto se explica con más detalle en la sección 3.2 del Capítulo 3 y en el Capítulo 4.

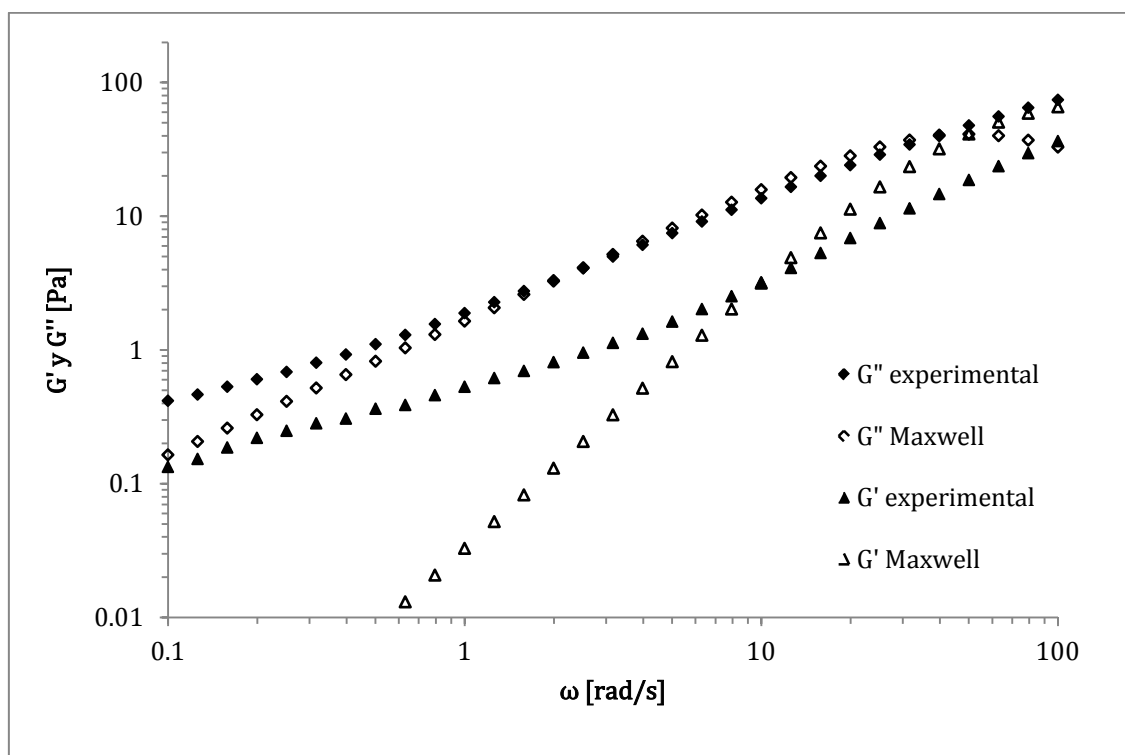


Figura 1.6 Comparación de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de la emulsión, obtenidos experimentalmente, contra un fluido modelado como líquido de Maxwell.

Utilizando las ecuaciones 1.14, 1.15 y 1.16, se llega a que

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} . \quad (1.18)$$

La razón de G''/G' es llamada tangente de pérdida ($\tan \delta$). El valor de $\tan \delta$ es alto ($\gg 1$) para materiales que son más líquidos. Mientras que para materiales más sólidos, es bajo ($\ll 1$).

Otra forma de ver los mismos experimentos es en términos de la rapidez de corte sinusoidal. Esto puede ser más conveniente cuando se trata con líquidos. Con este método se define una viscosidad compleja y se representa como un número complejo. Considerando que la derivada de una deformación pequeña es la rapidez de deformación, se tiene que,

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t . \quad (1.19)$$

Si se descompone nuevamente el esfuerzo en τ' y τ'' , se observa que τ'' estará en fase con la rapidez de deformación. De la relación de estos esfuerzos viscosos respecto a la rapidez de corte y usando las Ecs. 1.15 y 1.16, se obtiene la viscosidad compleja. La parte real de la viscosidad compleja es η' se obtiene de la siguiente forma:

$$\eta' = \frac{\tau''_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} . \quad (1.20)$$

También es posible determinar la parte imaginaria o elástica de la viscosidad compleja, como

$$\eta'' = \frac{\tau'_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} . \quad (1.21)$$

Entonces, la magnitud de la viscosidad compleja es:

$$|\eta^*| = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2} = \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\omega} |G^*| . \quad (1.22)$$

Muchas veces, la viscosidad compleja que presentan algunos materiales tiene valores distintos de la viscosidad que se mide bajo condiciones de flujo estacionario. Este es el caso de las muestras de emulsión y de las fases de este trabajo. La Figura 1.7 muestra la viscosidad obtenida en flujo estacionario y la viscosidad compleja η^* que se obtuvo en las pruebas en flujo oscilatorio. Estos resultados se analizarán con más detalle en el Capítulo 3.

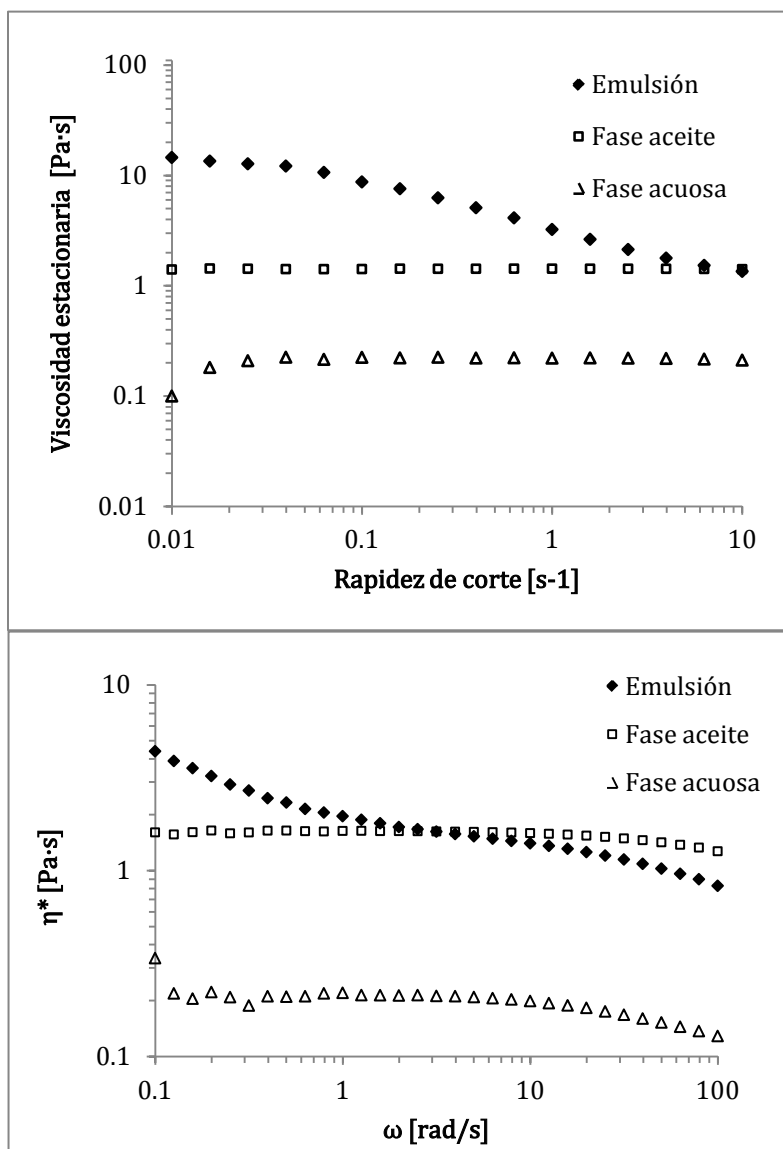


Figura 1.7 Viscosidad estacionaria y viscosidad compleja (η^*) de la emulsión y sus fases.

1.6 Clasificación de fluidos no Newtonianos

En los fluidos Newtonianos, la viscosidad es constante para toda rapidez de corte; pero para fluidos complejos, la viscosidad es función de la rapidez de corte [8]. Esto hace que los fluidos complejos presenten algunas propiedades de flujo interesantes. Una forma de clasificar en forma rápida y aproximada a las propiedades del fluido es mediante las “curvas de flujo”. Las curvas de flujo se obtienen de graficar el esfuerzo

cortante (τ) o la viscosidad (η) contra la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$), como se muestra en la Figuras 1.8 y 1.9. La Tabla 1.1 resume las características de algunos fluidos no Newtonianos.

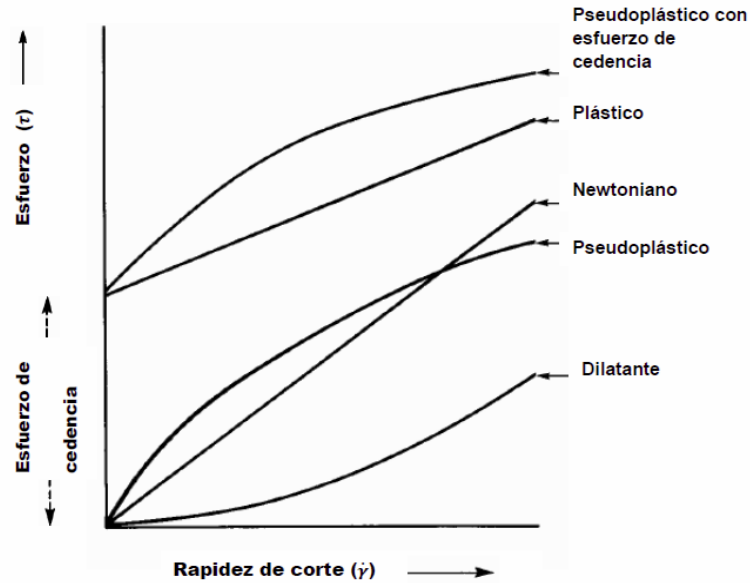


Figura 1.8 Curvas de flujo típicas del esfuerzo cortante contra la rapidez de corte.

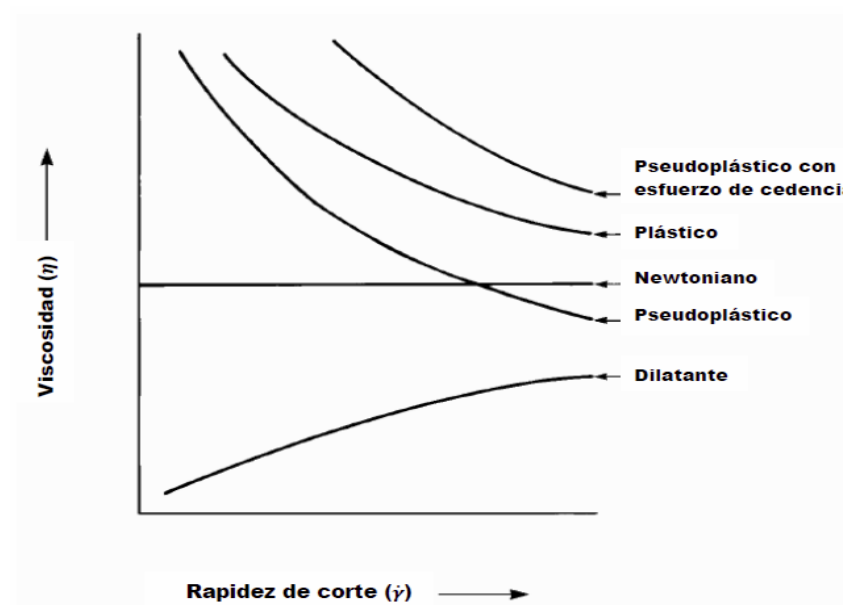


Figura 1.9 Curvas típicas de la viscosidad contra la rapidez de corte.

Tabla 1.1 Clasificación de algunos flujos no Newtonianos.

Clasificación reológica	Descripción	Ejemplos
Pseudoplástico (adelgazante al corte)	Cuando se incrementa la rapidez de corte, la viscosidad disminuye.	Pinturas, suspensiones, espumas, emulsiones. En la pintura, que es una suspensión de partículas de pigmento en un líquido, las partículas pueden alinearse con el flujo inducido. Esto hace que la viscosidad disminuya.
Dilatante (espesante al corte)	Cuando se incrementa la rapidez de corte, la viscosidad aumenta.	Arena de playa mojada, suspensiones concentradas. Un ejemplo es el efecto de aparente secado de arena húmeda cuando se camina en la playa. Inicialmente la arena parece seca y se humedece unos segundos más tarde. Esto ocurre por el denso empaquetamiento de partículas en dispersiones muy concentradas. Con baja rapidez de corte, las partículas se pueden mover pasando la una a la otra. Pero con alta rapidez ellas llegan a estar muy juntas y el fluido no puede llenar (lubricar) el mayor volumen vacío.
Pseudoplástico con esfuerzo de cedencia (plástico)	El flujo pseudoplástico o Newtoniano comienza sólo después de alcanzar un cierto esfuerzo cortante, un esfuerzo de cedencia.	Pasta de dientes, cosméticos, el lodo de pozos petroleros de perforación. En el lodo de pozos petroleros de perforación existe una red entre partículas. Esta red actúa inicialmente como un sólido y ofrece resistencia a un cambio de posición de los elementos del volumen. El flujo sólo ocurre cuando el esfuerzo aplicado excede la resistencia de la red.

Las curvas de las Figuras 1.8 y 1.9 sirven para clasificar cualitativamente el flujo de los materiales. Sin embargo, el comportamiento de algunos materiales, como las emulsiones, podría no estar completamente descrito por una simple categoría. Algunas dispersiones exhiben varios de estos comportamientos en ciertos intervalos de rapidez de corte. Por ejemplo, las emulsiones pueden presentar un comportamiento Newtoniano para valores de rapidez de corte bajos, seguido por un comportamiento pseudoplástico o

adelgazante con valores de rapidez de corte más altos. Todo esto ocurre como resultado de la tendencia de la estructura de la dispersión a modificarse bajo diferentes regímenes de flujo.

La clasificación que se presenta en esta Sección es importante para entender los resultados obtenidos en este trabajo. En los Capítulos posteriores se presentan los resultados obtenidos experimentalmente, los cuales muestran que es posible formar una emulsión con propiedades no newtonianas a partir de dos fluidos que se comportan como newtonianos.

1.7 Reología de emulsiones

Una emulsión es una dispersión de gotas líquidas distribuidas en otro medio líquido. A los fluidos que se utilizan para formar la emulsión se les conoce como fases. Las fases que conforman la emulsión son inmiscibles y cada fluido puede ser newtoniano o no-newtoniano. Las propiedades de la emulsión pueden llegar ser muy diferentes de las propiedades de las fases individuales.

Las propiedades reológicas de una emulsión dependen fuertemente de las propiedades de las fases individualmente, pero principalmente con la fase dispersa. El tamaño, forma, cantidad y deformabilidad de las gotas de fase dispersa, así como las interacciones que ocurren entre ellas, afectan la reología de las emulsiones. Esto no sólo cambia la viscosidad de la emulsión respecto a la viscosidad de las fases, también hace que el comportamiento de la emulsión difiera del caso más simple: el newtoniano.

Un comportamiento típico de las emulsiones es el pseudoplástico o adelgazante al corte (Figura 1.10). Como ya se discutió, este tipo de comportamiento es frecuente en fluidos complejos. En este tipo de flujo, cuando se incrementa la rapidez de corte, la viscosidad de la emulsión disminuye. Tal adelgazamiento puede ser resultado de que las gotas se alinean, estiran o deforman al ser sometidas a una deformación cortante.

A muy baja rapidez de corte, algunas emulsiones se comportan como un fluido newtoniano. Esto es porque el movimiento Browniano de las especies dispersas contrarresta completamente los efectos de orientación producidos por la deformación cortante. Para encima de una cierta rapidez de corte—un valor crítico—, los efectos de la deformación cortante dominan y se observa el flujo adelgazante. En muchas emulsiones el efecto del flujo será reversible, algunas veces después de algún periodo de tiempo [20].

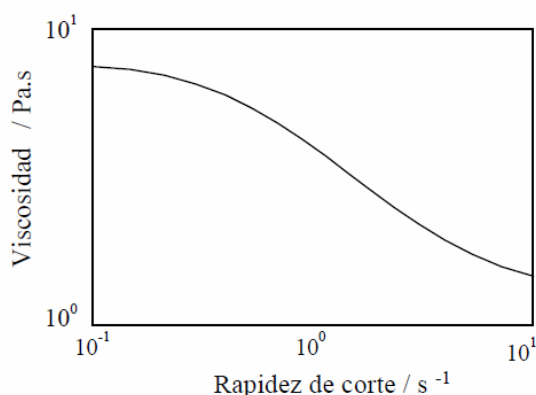


Figura 1.10 Comportamiento adelgazante típico de emulsiones.

Además del comportamiento adelgazante, las emulsiones concentradas pueden tener viscoelasticidad. Si las gotas del fluido son deformables, la emulsión puede mostrar un comportamiento viscoelástico, aunque sus fases sean newtonianas. Esto significa que tendrá propiedades elásticas además de sus propiedades viscosas, y el efecto elástico puede tener su origen en diversos fenómenos físicos. Por ejemplo, algunos autores sugieren que la elasticidad de *una emulsión diluida* se produce por el movimiento Browniano de las gotas [16, 18, 20]. Este movimiento tiende a restaurar la configuración y grado de ordenamiento (del equilibrio inicial) de las gotas que fueron perturbadas por la deformación cortante. También existe visco-elasticidad cuando la deformación de las gotas es significativa, y éstas se observan ahora como listones de fluido. Cuando la tensión interfacial es pequeña, es fácil producir gotas muy deformadas y elásticas. Para emulsiones concentradas, las interacciones entre las gotas, con frecuencia, son las responsables de la elasticidad [16], aunque ahora esa propiedad está asociada a la

muestra de gotas de una forma más compleja. Las propiedades viscoelásticas se pueden estudiar en pruebas de flujo oscilatorio de pequeña amplitud.

La forma en que se acomodan espacialmente los dominios de las fases en una emulsión se conoce como su microestructura. La microestructura está determinada por las propiedades de las fases que conforman la emulsión y por la historia de flujo. Los cambios en la microestructura se reflejan en la reología de la emulsión. A su vez las mediciones reológicas de un material son un indicador indirecto de su microestructura. Muchas veces, las medidas reológicas se combinan con información sobre la estructura del material bajo condiciones de flujo. Esto permite tener conocimiento más completo para caracterizar una emulsión. Un ejemplo de la estructura de una emulsión se presenta en la Figura 1.11. En la fotografía se pueden ver las gotas de aceite dispersas en una fase continua de agua [13]. Para tomar esta fotografía, la emulsión se colocó entre dos placas paralelas con una separación entre las placas de 50 micras.

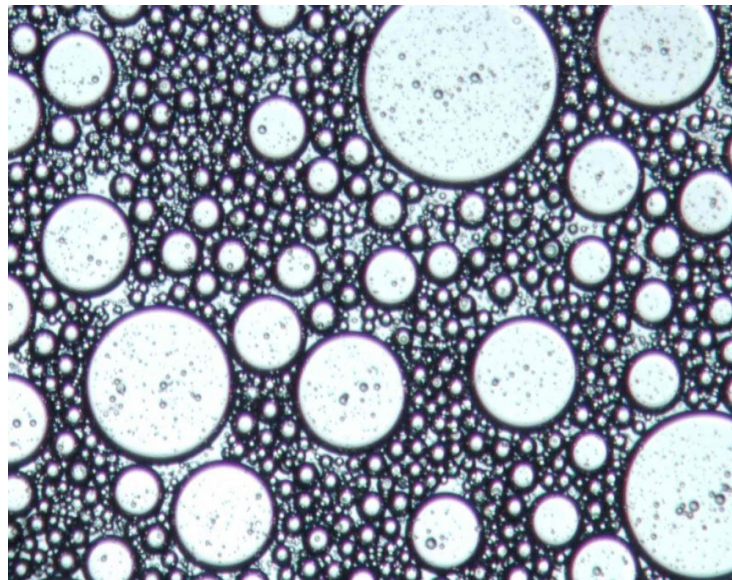


Figura 1.11 Estructura de una emulsión de aceite en agua [13]. Las gotas son de aceite y el fluido de alrededor es una fase acuosa sin que sobre ella se haya aplicado una historia de deformación. La separación de las placas es de aproximadamente 50 micras, y es menor que las gotas grandes presentes. El campo visual tiene una longitud de aproximadamente 1200 micras.

No obstante, aunque la estructura de las emulsiones es importante, el trabajo experimental de esta tesis sólo se limitará a las propiedades de volumen de una emulsión. Se pretende caracterizar una “emulsión modelo” de aceite en agua bajo flujo cortante por medio de mediciones reométricas. Así mismo, comparar las propiedades de la emulsión con las propiedades de los fluidos que la componen y determinar cómo influye la tensión interfacial y el cambio en el área superficial de las gotas, en las propiedades de la emulsión.

Capítulo 2

Experimentación

En este Capítulo se explica la metodología seguida para la caracterización de la emulsión y las fases que la componen. En la primer parte, se describe el equipo experimental usado y la forma de preparación de la emulsión y sus fases. Igualmente, se describen los tipos de pruebas realizadas y los parámetros experimentales involucrados.

2.1 Equipo experimental

El equipo experimental utilizado para caracterizar una emulsión de aceite en agua consistió en un reómetro de deformación controlada y la geometría de Couette. A continuación se describe a grandes rasgos sus principales características y la forma en que funcionan.

2.1.1 El reómetro

Las pruebas reológicas para este trabajo fueron hechas en un reómetro ARES (Advanced Rheometric Expansion System). ARES es un reómetro de deformación controlada compuesto por un motor, un transductor que mide la fuerza normal y/o torque, y un sistema de control ambiental. Los reómetros de deformación controlada emplean el motor para aplicar una deformación cortante conocida a la muestra, y el transductor mide el torque resultante de la muestra en respuesta a la deformación.

En este tipo de reómetro se pueden medir propiedades como la viscosidad cortante estacionaria, la fuerza normal, la viscosidad compleja, el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida, etc., para diversos materiales fluidos. Las mediciones de estas propiedades se pueden hacer en estado estacionario, transitorio y dinámico, usando geometrías como placas paralelas, cono y placa, Couette, torsión rectangular y otras. Para este trabajo todos los experimentos se llevaron a cabo en la geometría de Couette.

2.1.2 La geometría de cilindros concéntricos o de Couette

Cada geometría utilizada en el reómetro tiene constantes particulares de deformación y esfuerzo cortante. En el caso la geometría de cilindros concéntricos o de Couette se tiene una constante de deformación dada por:

$$K_{\gamma} = \frac{2}{1 - \left(\frac{R_B}{R_C}\right)^2}, \quad (2.1)$$

donde R_B es el radio del cilindro interior (16mm) y R_C el radio del cilindro exterior (17mm). Mientras que la constante de esfuerzo está dada por:

$$K_{\tau} = \frac{(100 * G_C)}{(2\pi L R_B^2)}, \quad (2.2)$$

G_C es la constante gravitacional (9.807m/s^2) y L la longitud del cilindro interior (34mm). Con estas constantes se calcula la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) y el esfuerzo cortante (τ) utilizando las siguientes expresiones:

$$\dot{\gamma} = K_{\gamma} \dot{\theta} \quad (2.3)$$

y

$$\tau = K_{\tau} M ; \quad (2.4)$$

donde $\dot{\theta}$ es la velocidad angular aplicada y M es el torque o fuerza rotacional de la muestra en respuesta a la deformación. A partir de las Expresiones 2.3 y 2.4, el reómetro es capaz de determinar las propiedades reológicas del fluido, utilizando las ecuaciones que se desarrollaron en el Capítulo 1.

2.2 Emulsión modelo para simular petróleo en agua

La “emulsión modelo” es una emulsión de aceite en agua, la cual trata de simular el comportamiento que tendría en la realidad una emulsión de petróleo en agua. Esta emulsión es una *emulsión modelo* ya que se reproduce en el laboratorio tantas veces como sea necesario, mientras que una emulsión de petróleo resulta prácticamente imposible de reproducir debido a la complejidad de la fase aceite. La emulsión está formada por una fase acuosa y una fase aceite, mezcladas mecánicamente. En las siguientes secciones se describe con más detalle de que está compuesta cada fase y la forma en que se preparó la emulsión. La forma de preparación es importante porque las propiedades de la emulsión dependen en gran medida de ella.

2.2.1 Los componentes de la emulsión

La emulsión está compuesta por dos fases: una fase acuosa y una fase aceite. Por un lado, la fase acuosa —de la emulsión modelo que se estudió— se preparó mezclando agua desionizada, oxido de polietileno y un alcohol de bajo peso molecular que ayuda a ajustar la densidad de la fase. Estas sustancias se dejaron mezclar durante un periodo de alrededor de 7 días, para formar un líquido acuoso homogéneo de alta viscosidad y densidad controlada. En cambio, la fase aceite es una mezcla de hidrocarburos lineales a la cual se le añadió un polímero para controlar la viscosidad del aceite (de hecho, aumentarla), y un compuesto clorado de alta densidad —un disolvente orgánico. Para este sistema, tanto las viscosidades como sus densidades son ajustables. Si la densidad de cada fase tiene esencialmente los mismos valores, es posible con ello minimizar los procesos de cremación; esto es, se minimiza separación de las fases y se promueve la estabilidad de las mismas.

Las sustancias químicas que se adicionaron a cada fase sirven para lograr que las fases tengan la misma densidad para la temperatura de trabajo, y evitar su separación durante los estudios realizados. Ello incluye el periodo prolongado en el que la emulsión se mantiene a temperatura constante en un horno y corresponde a la etapa de

almacenamiento. Las emulsiones son estables durante este periodo, que en nuestro laboratorio es de varios meses. Para cada lote de las fases preparadas, se determina su densidad con un picnómetro, la cual resultó de aproximadamente 0.950 g/ml para ambas fases a 303.15 K. Las sustancias se mezclaron por un periodo de alrededor de dos semanas antes de preparar la emulsión.

2.2.2 Preparación de la emulsión

Las emulsiones de petróleo y agua pueden prepararse en emulsiones de aceite-en-agua —i. e., de la fase continua es el agua, con pequeñas gotas de aceite— o de agua-en-aceite —caso contrario. La emulsión resultante depende de varios factores como la salinidad del agua, la fracción volumétrica de cada fase, la temperatura de preparación de la emulsión, entre otras [19]. En este trabajo, la emulsión modelo que se utilizó como muestra para realizar las pruebas reológicas es del tipo aceite-en-agua. La proporción de las fases de la emulsión es de 70% para la fase aceite y 30% de fase acuosa.

La emulsión se preparó por agitación mecánica a una temperatura por arriba del punto de fusión de los alcanos utilizados en la preparación de la fase aceite. El trabajo mecánico de agitación se realizó por medio de un homogeneizador Macro Omni ES, el cual es una herramienta capaz de realizar cualquier tipo de homogeneización y dispersión en forma reproducible. Con dicho equipo es posible ajustar parámetros como: la velocidad de giro de las aspas, el tiempo de agitación y el tipo de aspas. En los experimentos aquí reportados, el tipo de agitador que se utilizó fue del tipo rotor-diente de sierra de 10 mm de diámetro (Ver Figura 2.1).

La emulsión se preparó por lotes de 6 g. Como primer paso, para la preparación de las emulsiones, se colocó en un frasco de vidrio 30 % de porcentaje en peso de la fase acuosa y el porcentaje restante de la fase aceite. Posteriormente, el frasco que contenía las fases se colocó en un baño térmico con una temperatura de entre 308K y 315K durante 1 minuto; al finalizar este periodo de tiempo, se retiró el frasco del baño térmico y se procedió al mezclado de las fases por medio de agitación mecánica en el homogeneizador a 3000 rpm durante 5 minutos. Este procedimiento se repitió tres

veces con tres muestras distintas, y finalmente todas estas emulsiones se mezclaron nuevamente en el homogeneizador a 3000 rpm durante 5 minutos más.



Figura 2.1 Homogeneizador “Macro Omni Es” y tipo de agitador que se utilizó para la preparación de la emulsión.

El intervalo de temperaturas de mezclado se fijó entre 308 y 315 K para asegurar que todos los componentes, en especial los hidrocarburos de la fase aceite, se encontraran en forma líquida y completamente miscibles entre sí. Además, porque por arriba de ese intervalo de temperaturas se forma una emulsión inversa: gotas de agua dispersas en aceite [21]. La Figura 2.2 esquematiza el tipo de emulsión que se obtiene de acuerdo con la temperatura en que se realizó el mezclado de las fases.

La emulsión no requirió el uso de ningún surfactante para su formación. Se encontró que con los constituyentes de cada fase no es necesario agregar un surfactante porque las fases se podían mezclar bien y la emulsión se mantenía estable. Con el fin de conocer su estabilidad bajo condiciones estáticas, la emulsión se almacenó en un horno a 303 K por un periodo de por lo menos 3 días antes de ser probada en el reómetro. Su estabilidad se consideró como suficientemente buena cuando una columna vertical de emulsión en un tubo de 8 mm de diámetro y 380 mm de longitud no muestra ninguna separación de fases. La emulsión permaneció estable durante el tiempo de reposo y durante todo el tiempo que toma realizar las mediciones reológicas. También se comprobó que emulsiones sin polímero en las fases o con diferente densidad no son estables y sufren procesos de coalescencia o cremación a las pocas horas e incluso a los

pocos minutos después de que se forman. En cambio la emulsión modelo, con la cual se hicieron las pruebas reológicas, es estable hasta por un periodo de tres meses, con base en el experimento que se realizó en el horno.

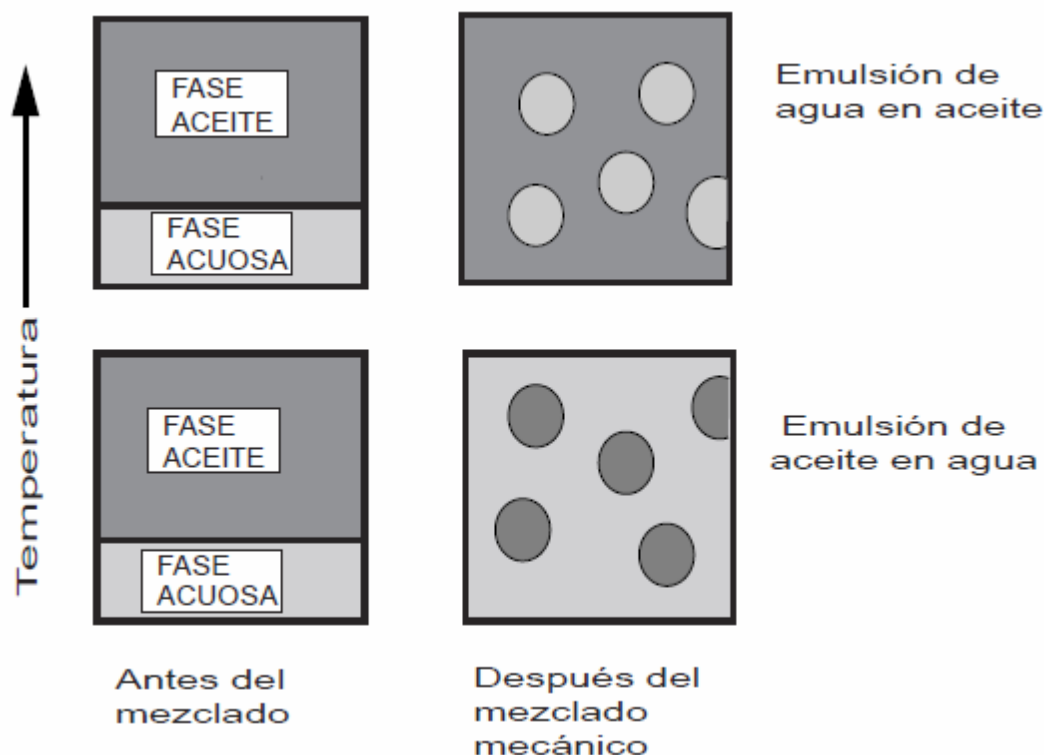


Figura 2.2 Ilustración del tipo de emulsión que se obtiene de acuerdo con la temperatura de preparación. Los círculos representan las gotas de una de las fases dispersas en la otra fase continua.

2.3 Pruebas reológicas en flujo cortante estacionario

La emulsión modelo descrita en la sección anterior así como sus fases, fueron probadas en el reómetro de deformación controlada ARES. Las muestras se estudiaron a una temperatura de 303 K. Debido a que algunas muestras tienen poca viscosidad, en particular la fase acuosa, se decidió utilizar la geometría de Couette para realizar las mediciones con la más alta precisión.

Las muestras fueron sometidas a un barrido de deformación cortante. El intervalo de rapidez de deformación para la prueba fue de $0.1-10 \text{ s}^{-1}$ con cinco medidas

de esfuerzo por década. En esta prueba el motor del reómetro aplica una deformación cortante a la muestra con una rapidez de corte fija, el transductor mide las propiedades del fluido al llegar al estado estacionario durante un periodo de tiempo y entrega una medida promedio, posteriormente el motor incrementa la rapidez de deformación y se repite el proceso de medición. Se comprobó que todos los líquidos alcanzan el estado estacionario en los primeros 5 segundos. Por este motivo se aplicó un retardo de 10 s para cada velocidad de deformación y las mediciones del torque se realizaron durante 5 segundos. En una primera etapa, se hicieron pruebas en flujo cortante estacionario a la fase acuosa y la fase aceite de la emulsión por separado, y posteriormente se estudió la emulsión.

Para evitar la pérdida por evaporación de las muestras, se creó una atmósfera saturada en el aire alrededor de las muestras. Esto se logró colocando cantidades del mismo fluido alrededor de la geometría y aislando la geometría con una trampa. La atmósfera saturada es importante porque las fases de la emulsión, sobre todo la fase acuosa, tienden a perder agua fácilmente. Por esta razón, este procedimiento también se llevo a cabo en las pruebas oscilatorias que se describen a continuación.

2.4 Pruebas dinámicas en flujo cortante oscilatorio

Una característica importante de las emulsiones es su *viscoelasticidad*. Para probar si la emulsión modelo que se trata de caracterizar presenta viscoelasticidad, ésta y sus fases fueron sujetas a un flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud. Estos experimentos también fueron realizados utilizando la geometría de Couette; y a una temperatura de 303 K. Tanto en las pruebas estacionarias como en las pruebas oscilatorias se procuró mantener condiciones isotérmicas. La variación máxima de la temperatura fue tan sólo de ± 0.1 K.

Se realizaron pruebas bajo condiciones de flujo oscilatorio de pequeña amplitud, y para un intervalo de frecuencias de 0.1 s^{-1} hasta 100 s^{-1} . En estas pruebas se aplicó una deformación sinusoidal de amplitud pico constante sobre el intervalo de frecuencias y se midieron las propiedades del fluido en frecuencias seleccionadas.

La amplitud pico de deformación fijada fue del 10 %. Es decir, las pruebas se realizaron en régimen lineal: en la región en que G' y G'' son independientes de la amplitud máxima del esfuerzo de la oscilación. Para encontrar la zona de régimen lineal de la emulsión se realizaron experimentos preliminares de barrido de deformación dinámica. Con estos experimentos se verificó que el régimen lineal se encontraba entre 1 y 100% de deformación. De ahí que se fijara el 10 % de deformación para asegurar el régimen lineal. La ventaja de este régimen es que la amplitud de deformación es lo suficientemente pequeña para no interferir con la microestructura de la emulsión, y por lo tanto las propiedades reológicas se vuelven independientes de la amplitud de deformación.

2.5 Estudio de la estabilidad de la emulsión bajo una condición de flujo

Las propiedades reológicas de una emulsión pueden cambiar con el tiempo. Estos cambios que se observan en las propiedades de toda la dispersión, se deben a procesos que ocurren en la microestructura como resultado de la deformación impuesta [22]. Si las gotas que forman una emulsión están sujetas a una condición de flujo, éstas se moverán y pueden llegar a romperse o formar gotas más grandes. Procesos como estos hacen que las propiedades que se miden en un reómetro de una misma emulsión no sean las mismas para distintos tiempos.

Para estudiar la estabilidad de una emulsión bajo condiciones de flujo se requiere caracterizar su reología en distintos tiempos de corte y observar si sus propiedades evolucionan con el tiempo. Con este propósito la emulsión modelo estudiada, fue sujeta a una secuencia de pruebas reológicas. Las pruebas consistieron en someter una misma muestra de la emulsión a un flujo con rapidez de corte constante y medir sus propiedades en distintos tiempos. La secuencia de pruebas fue hecha también en la geometría de cilindros concéntricos en condiciones isotérmicas a 303 K. Las variaciones en la temperatura fueron de ± 0.1 K como máximo.

La caracterización de la evolución de las propiedades de la emulsión se realizó bajo condiciones de flujo estacionario. La emulsión se sometió a un flujo cortante con rapidez de deformación constante de 1.6 s^{-1} durante 280 minutos y sus propiedades se

midieron cada 20 minutos. Para la medición de las propiedades se llevo a cabo un barrido de deformación en flujo estacionario, el intervalo de rapidez de deformación fue de $0.01-10 \text{ s}^{-1}$, este fue descrito en la sección 2.3 para pruebas reológicas en flujo cortante estacionario.

Las propiedades importantes que se midieron fueron la viscosidad y los esfuerzos. Se eligió medir estas propiedades porque la emulsión modelo simula el comportamiento de una emulsión de petróleo y agua, entonces, los cambios que ocurren en estas propiedades con el tiempo son importantes para entender su comportamiento bajo condiciones de flujo. Los cambios que ocurrieron en estas propiedades son reportados en la sección 3.3, del Capítulo 3 de Resultados.

Para esta secuencia de pruebas también se creó una atmosfera saturada alrededor de la muestra con las fases de la emulsión. Esto fue un aspecto importante para realizar esta prueba, porque ésta se realizó de manera continua y durante un largo periodo de tiempo. De hecho se comprobó que con la ayuda de la atmósfera saturada y la trampa, las pérdidas por evaporación de líquidos en la muestra fueron menores al 10%; utilizando la geometría de Couette.

Las fases que componen la emulsión también fueron caracterizadas con la misma secuencia de pruebas que se realizaron con la emulsión. Pero sus propiedades no cambian significativamente con el tiempo, por lo tanto no son reportados en este texto.

Capítulo 3

Resultados

Las siguientes secciones resumen los resultados obtenidos en la caracterización de la emulsión. En estas secciones se muestran los resultados obtenidos bajo tres condiciones experimentales: flujo estacionario, flujo oscilatorio y la evolución en el tiempo de la reología de la emulsión. En la mayoría de los gráficos se presenta al comportamiento de la emulsión comparado con el de sus fases que la componen, así como los modelos matemáticos de las líneas de tendencia que mejor se ajustan a los datos experimentales [23]. Dichos modelos matemáticos se obtuvieron por medio de un análisis de regresión lineal utilizando Excel. Un análisis de los resultados con base en los posibles fenómenos físicos de las gotas y de la emulsión se presenta en el siguiente Capítulo.

3.1 Los esfuerzos y la viscosidad en flujo cortante estacionario

Con los experimentos realizados bajo condiciones de flujo cortante estacionario se trata de mostrar la respuesta de los líquidos que conforman la emulsión en forma individual, así como la emulsión misma cuando se aplican mayores esfuerzos. Estos experimentos se realizaron en la geometría de Couette y en condiciones isotérmicas a 303 K, como fue descrito en la sección 2.3 de este trabajo.

Los resultados de las pruebas en flujo cortante estacionario se muestran en la Figura 3.1 y la Figura 3.2. En estos gráficos se utilizaron ejes con escala logarítmica, para

permitir una comparación entre la respuesta en las propiedades que presentó la emulsión y las propiedades de sus fases individualmente.

Como claramente se puede observar en la Figura 3.1, bajo condiciones de flujo estacionario y en el intervalo de $0.01-10 \text{ s}^{-1}$, el comportamiento de las fases que componen la emulsión, es esencialmente newtoniano. Es posible notar en este gráfico que la viscosidad de ambas fases permanece constante en todo el intervalo de rapidez de corte estudiado; excepto para valores pequeños de rapidez de corte en la fase acuosa. En el intervalo de una pequeña rapidez de corte, el torque a medir en la fase acuosa es muy pequeño y el transductor del reómetro no tiene la sensibilidad para medirlo con la precisión deseada. Por esta razón, la viscosidad de la fase acuosa presenta algunas variaciones de su valor constante en valores pequeños de rapidez de corte. Pero en general, el comportamiento de las fases es claramente newtoniano. Las viscosidades constantes estacionarias de la fase acuosa y de la fase aceite fueron de 0.22 Pa s y $1.42 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, respectivamente.

Por otro lado, el comportamiento de la viscosidad de la emulsión es no newtoniano, bajo las mismas condiciones de flujo en que se estudiaron sus fases. La viscosidad de la emulsión es función de la rapidez de corte. Como se puede observar en la Figura 3.1, la emulsión presenta una meseta de viscosidad constante de $14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ con valores pequeños de rapidez de corte —en el intervalo de 0.01 a 0.06 s^{-1} — y para velocidades de corte más altas, continúa con un comportamiento adelgazante al corte —en el intervalo de 0.06 a 10 s^{-1} . De hecho, con una rapidez de corte de 10 s^{-1} , la viscosidad de la emulsión disminuyó a $1.35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, mostrando un comportamiento de adelgazamiento sustancial. Con valores cercanos a 10 s^{-1} , la pendiente de la curva de viscosidad se hace menos pronunciada. Es probable, que con valores mayores de rapidez de corte, la curva se acerque a una segunda zona de viscosidad constante, pero sólo contamos con información hasta 10 s^{-1} . La emulsión muestra una viscosidad cercana a la de líquido disperso: el aceite, con valores de rapidez de corte grandes.

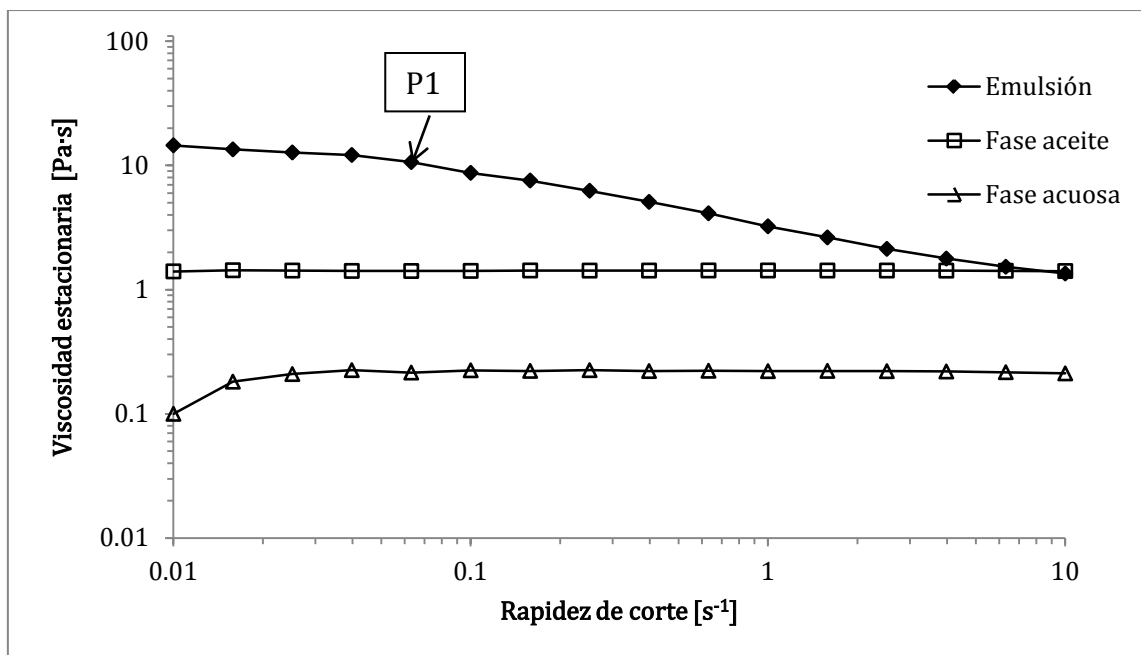


Figura 3.1 Viscosidad de la emulsión, la fase acuosa y la fase aceite en flujo cortante estacionario, medida en la geometría de Couette. El intervalo de rapidez de corte estudiado es de 0.01 a 10 [s^{-1}], y la temperatura de 303 K. En el punto marcado como P1, aproximadamente termina la meseta de viscosidad constante de la emulsión y comienza el adelgazamiento dependiente de la rapidez de corte.

Si se comparan los datos de las viscosidades en estado estacionario, es posible notar que la viscosidad de la emulsión es mucho mayor que la viscosidad de las fases — que corresponde a 64 y 10 veces mayor que la del líquido acuoso y del aceite, respectivamente. Ello, debido a la microestructura que se forma al mezclar las dos fases inmiscibles que conforman la emulsión, como se discutirá posteriormente.

Los esfuerzos medidos bajo condiciones de flujo estacionario también revelan el carácter newtoniano de las fases individuales y el no newtoniano de la emulsión. En la Figura 3.2 se muestra como varía el esfuerzo cortante promedio del volumen de las muestras en respuesta a la rapidez de corte con la que se están deformando los fluidos. En este gráfico además se presentan las ecuaciones de las líneas de tendencia que mejor se ajustan a los datos experimentales. Por estar los ejes en escala logarítmica, las líneas se observan como rectas, pero en realidad son funciones potencia de base real positiva y exponente real. Las ecuaciones de las curvas de ajuste son de la forma

$$\tau = b\dot{\gamma}^m, \quad (3.1)$$

donde m y b son constantes. Si se aplica logaritmo a ambos lados de la ecuación 3.1, se llega a la siguiente ecuación

$$\log(\tau) = \log(b) + m \log(\dot{\gamma}), \quad (3.2)$$

la cual representa la ecuación de una recta con pendiente m . Al comparar las ecuaciones 3.1 y 3.2, es posible notar que el exponente m de ecuación de potencia 3.1, es comparable a la pendiente de la recta descrita por la ecuación 3.2. Con base en esto, se puede proponer que aunque los modelos de ajuste de los gráficos que se presentan en este Capítulo son ecuaciones de potencia, al estar los ejes en escala logarítmica, las curvas que se observan pueden ser comparables, en ciertos intervalos, a líneas rectas que presentan pendientes constantes. Teniendo presente lo anterior, en adelante hablaré de las pendientes de las curvas para referirme al exponente con el que crece o decrece la curva que modela el comportamiento de las propiedades de los fluidos estudiados, en intervalos específicos de rapidez de corte o frecuencias.

Tabla 3.1 Resumen de las ecuaciones de las líneas de tendencia que mejor ajustan los datos experimentales del esfuerzo en flujo estacionario. Las ecuaciones son funciones potencia, de la forma $\tau = b\dot{\gamma}^m$, donde m y b son constantes. De acuerdo con la ecuación 3.2 es posible considerar m como la pendiente de una recta que se ajusta a los datos experimentales.

Emulsión		
Intervalo de rapidez de corte [s ⁻¹]	Modelo que ajusta el esfuerzo de la emulsión	Pendiente (m)
$0.01 \leq \dot{\gamma} \leq 0.06$	$\tau_{1em} = 7.061\dot{\gamma}^{0.842}$	0.842
$0.06 \leq \dot{\gamma} \leq 1.58$	$\tau_{2em} = 3.275\dot{\gamma}^{0.561}$	0.561
$1.58 \leq \dot{\gamma} \leq 10$	$\tau_{3em} = 2.846\dot{\gamma}^{0.670}$	0.670
Fase aceite		
Intervalo de rapidez de corte [s ⁻¹]	Modelo que ajusta el esfuerzo de la fase aceite	Pendiente (m)
$0.01 \leq \dot{\gamma} \leq 10$	$\tau_{aceite} = 1.421\dot{\gamma}^{1.000}$	1.000
Fase acuosa		
Intervalo de rapidez de corte [s ⁻¹]	Modelo que ajusta el esfuerzo de la fase acuosa	Pendiente (m)
$0.01 \leq \dot{\gamma} \leq 10$	$\tau_{acuosa} = 0.218\dot{\gamma}^{1.025}$	1.025

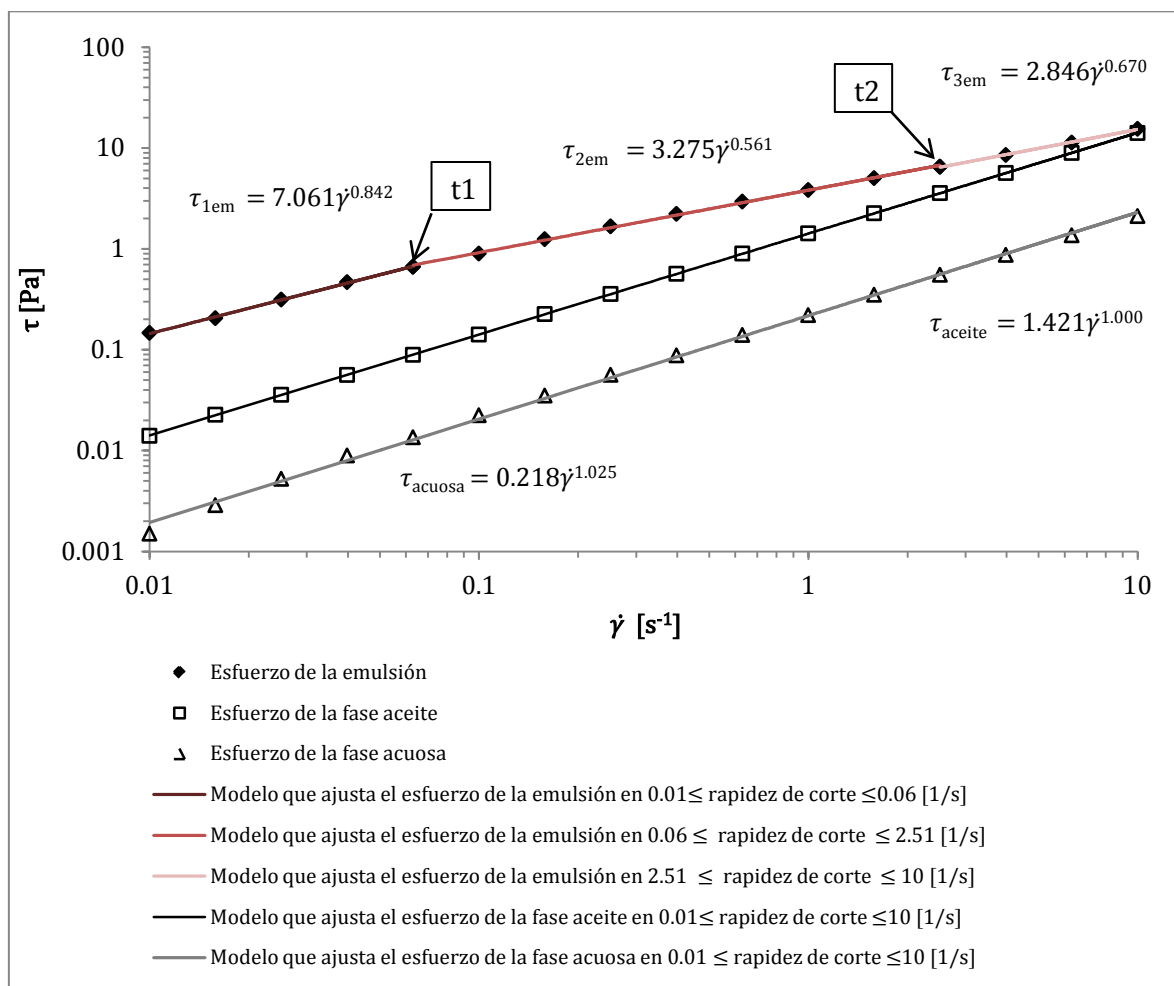


Figura 3.2 Esfuerzo de la emulsión y sus fases bajo condiciones de flujo cortante estacionario. En este experimento se utilizó la geometría de Couette y se mantuvieron condiciones isotérmicas a 303 K. El intervalo de interés estudiado es de 0.01 hasta 10 s^{-1} . Los cambios de pendiente de la curva de la emulsión se señalan como t1 y t2. Los marcadores muestran los datos experimentales del esfuerzo y las líneas representan el modelo matemático de la línea de tendencia que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente.

De acuerdo con la Figura 3.2, tanto el esfuerzo de la fase acuosa como el de la fase aceite, varía linealmente con la rapidez de corte. En la Figura se puede observar que la ecuación de la línea de tendencia que mejor se ajusta a la fase aceite tiene un exponente constante de 1 y para la fase acuosa tiene un exponente de 1.025. Tomando en consideración lo expuesto en el párrafo anterior, las pendientes de las líneas rectas que ajusta los datos del esfuerzo de la fase acuosa y de la fase aceite, estarían dadas por el

exponente de las ecuaciones de potencia. Es decir, por un lado, la fase acuosa presenta valores de esfuerzo desde 0.0015 (en 0.01 s^{-1}) hasta 2.12 Pa (en 10 s^{-1}) y una pendiente constante de 1.025. Mientras que el esfuerzo de la fase aceite aumenta de 0.01 (en 0.01 s^{-1}) a 14.11 (en 10 s^{-1}), con una pendiente constante de 1.000, todo esto en el intervalo de rapidez de 0.01 a 10 s^{-1} .

El comportamiento de la fase aceite es claramente newtoniano, mientras que la fase acuosa se desvía 2.5% del comportamiento newtoniano, esto puede ser atribuido a las condiciones poco reproducibles que se presentan con valores de rapidez de corte pequeños para esta fase. Esta desviación del comportamiento newtoniano de la fase acuosa es poco significativa; por lo tanto, el comportamiento que presentan ambas fases se puede considerar aún como newtoniano, en el intervalo de rapidez de corte en que se realizó el experimento. También se puede advertir claramente que al multiplicar m por b , de los modelos de ajuste del esfuerzo, obtenemos las viscosidades respectivas de los fluidos.

Sin embargo, al mezclar estas fases y formar una emulsión, el comportamiento del esfuerzo de la emulsión difiere claramente del de sus fases por separado. El esfuerzo de la emulsión no varía linealmente con la rapidez de corte. De hecho muestra un comportamiento no lineal, típico de fluidos no newtonianos. De acuerdo con la literatura, la curva del esfuerzo de la emulsión es la de un fluido adelgazante al corte o pseudoplástico. Este esfuerzo aumenta desde 0.15 Pa —en 0.01 s^{-1} — hasta 13.48 Pa —en 10 s^{-1} , pero no lo hace de una manera lineal. A diferencia de los modelos que ajustan el esfuerzo de las fases, el esfuerzo de la emulsión se puede ajustar en intervalos, en los cuales la función potencia que modela el esfuerzo en dicho intervalo presenta un exponente constante. Teniendo en cuenta la ecuación 3.2, en el intervalo de $0.01 \leq \dot{\gamma} \leq 0.06 \text{ s}^{-1}$ los datos del esfuerzo se pueden ajustar a una recta cuya pendiente es de 0.842; pero por arriba de este intervalo, en $0.06 \leq \dot{\gamma} \leq 2.51 \text{ s}^{-1}$, los datos se ajustan a una nueva recta con pendiente de 0.561 y por último, en $2.51 \leq \dot{\gamma} \leq 10 \text{ s}^{-1}$, el valor de la pendiente cambia nuevamente a 0.670. Los cambios de pendiente ocurren en 0.06 s^{-1} (con un esfuerzo de 0.67 Pa) y en 2.51 s^{-1} (con un esfuerzo de 4.17 Pa). Los puntos en que ocurren los cambios de pendiente de la curva del esfuerzo de la emulsión, son señalados como t_1 y t_2 en la Fig. 3.2. Adicionalmente, la Tabla 3.1 resume los modelos matemáticos de las líneas de tendencia que mejor se ajustan a los resultados experimentales.

Si comparamos los esfuerzos que presenta cada fluido en flujo estacionario, se puede notar que la fase acuosa mostró los menores esfuerzos a ser deformada, mientras que la emulsión presentó los mayores esfuerzos. Pero para valores grandes de rapidez de corte, el esfuerzo de la emulsión llega a alcanzar un valor cercano al esfuerzo de la fase aceite. Ello sugiere que, bajo estas condiciones, la contribución al esfuerzo por efectos de tensión superficial es muy baja.

Conocer las propiedades de las fases que componen la emulsión es importante para entender al comportamiento de la emulsión. Esto es porque, como se verá más adelante, las propiedades de la emulsión están muy relacionadas con las propiedades, el acomodo físico y morfología de las fases que la componen.

3.2 Propiedades viscoelásticas en flujo cortante oscilatorio

En las pruebas de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud se estudiaron las propiedades viscosas y elásticas de la emulsión y sus fases. Para ello se realizaron las pruebas descritas en la Sección 2.4. Como se explicó anteriormente, las pruebas en flujo cortante oscilatorio se realizaron en la geometría de Couette, bajo condiciones isotérmicas a 303 K, y en el régimen lineal viscoelástico a una deformación máxima y constante de 10%. En estas pruebas se midió: el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el esfuerzo cortante (τ) y la viscosidad compleja (η^*) de las muestras, en el intervalo de frecuencias de 0.1-100s⁻¹. Para esta sección y las posteriores, también se considera la aclaración hecha en la sección anterior respecto a los modelos de ajuste de los datos experimentales (Ecuaciones 3.1 y 3.2).

Los fluidos complejos presentan generalmente un comportamiento intermedio entre sólidos y líquidos. Por lo tanto, muestran simultáneamente características elásticas y viscosas. Estas características se reflejan en los módulos G' y G'' . Las mediciones de G' y G'' son las más usuales para caracterizar mecánicamente un material. En los experimentos realizados en flujo oscilatorio de pequeña amplitud se observó que tanto la emulsión como sus fases presentan valores para estos dos módulos.

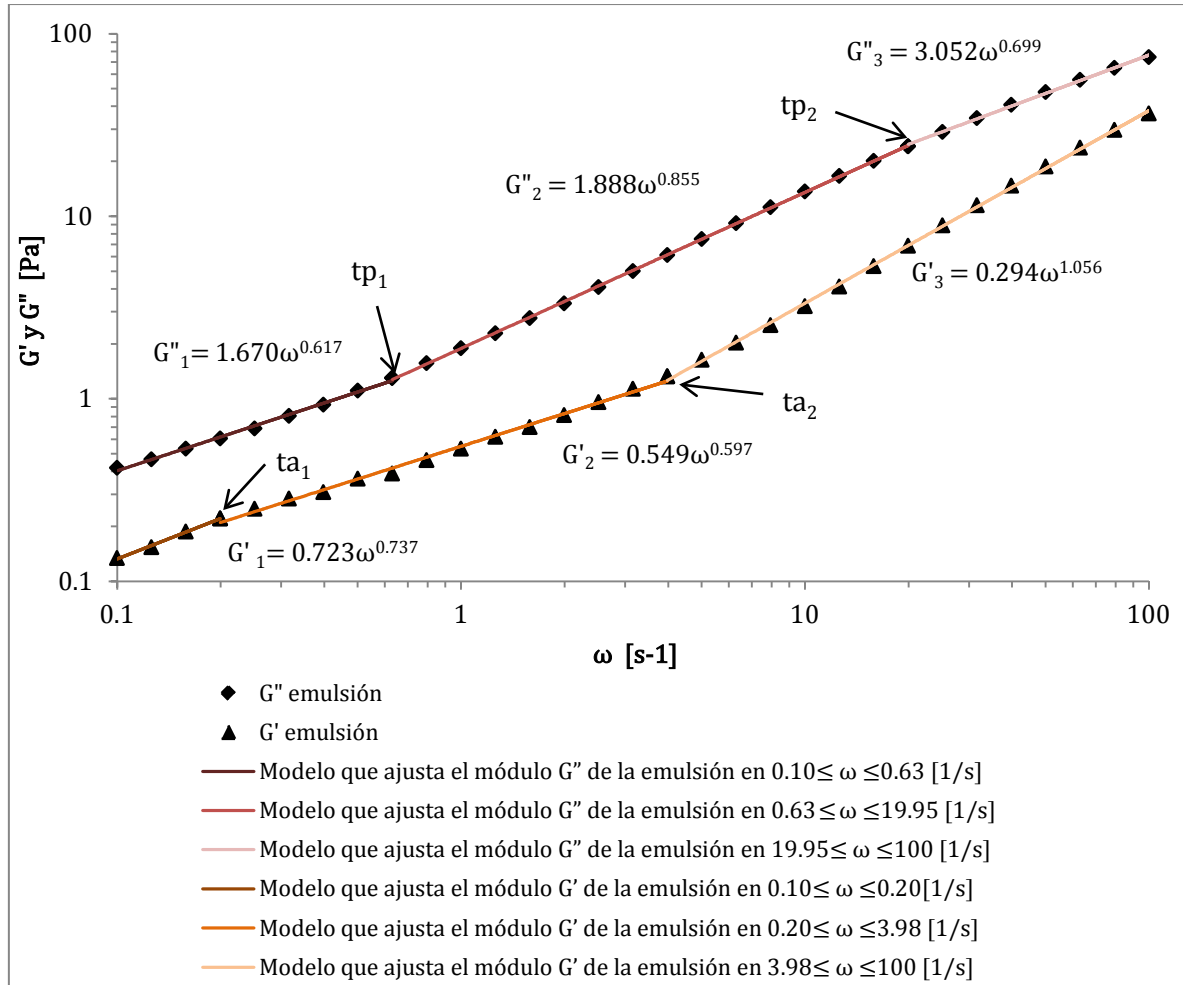


Figura 3.3 Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de la emulsión. Los experimentos se realizaron en la geometría de Couette, a 10% de deformación y a una temperatura constante de 303 K. Los puntos señalados como tp_1 y tp_2 , muestran los puntos en los que la curva de G'' cambia de pendiente. Mientras que ta_1 y ta_2 , muestran los cambios de pendiente para G' . También se presenta en este gráfico el modelo matemático de las curvas que mejor se ajustan a estos módulos.

Los módulos de almacenamiento y pérdida de la emulsión se presentan en la Figura 3.3. Como se puede observar, tanto el módulo de almacenamiento como el módulo de pérdida de la emulsión, presentan comportamientos complejos. Por un lado, la curva del módulo de pérdida no varía linealmente con la frecuencia. En el intervalo de $0.1 \leq \omega \leq 0.63 \text{ s}^{-1}$, los valores de G'' de la emulsión se pueden ajustar a una recta con pendiente de 0.617; posteriormente en $0.63 \leq \omega \leq 19.95 \text{ s}^{-1}$, los datos se ajustan a una recta con pendiente de 0.855, y por último en $19.95 \leq \omega \leq 100 \text{ s}^{-1}$, los datos se ajustan a una recta con una pendiente de 0.699. El primer cambio de pendiente ocurre a una

frecuencia de 0.63 s^{-1} y un módulo de pérdida de 1.3 Pa , este punto se señala como “ tp_1 ” en la figura. El segundo cambio de pendiente ocurre a una frecuencia de 19.95 s^{-1} y un módulo de pérdida de 24.18 Pa , y es señalado como “ tp_2 ”. Por otro lado, la curva del módulo de almacenamiento también muestra varios quiebres o cambios de pendiente. Para esta curva, el primer cambio de pendiente sucede en 0.20 s^{-1} y 0.22 Pa , y el segundo cambio ocurre en 3.98 s^{-1} y 1.33 Pa . Estos puntos son señalados como ta_1 y ta_2 , en la curva de G' . Las pendientes respectivas son de 0.737 , 0.597 y 1.056 . El inverso de los valores de las frecuencias en que ocurren todos estos cambios de pendiente para estas dos curvas, representan tiempos característicos de la emulsión. Estos tiempos característicos se discuten más adelante en el Capítulo 4. En la Tabla 3.2 se presenta un resumen de los modelos matemáticos de las curvas que mejor se ajustan a los módulos de la emulsión en distintos intervalos de frecuencia, así como las pendientes de las rectas que se ajustan a dichos datos.

Tabla 3.2 Resumen de las ecuaciones de las líneas que mejor ajustan los módulos de pérdida y almacenamiento de la emulsión. Los modelos matemáticos se obtuvieron por un análisis de regresión lineal. Las ecuaciones son de la forma $G'' = b\omega^m$ y $G' = b\omega^m$, donde m y b son constantes. . Por estar los ejes en escala logarítmica, el exponente m puede considerarse como la pendiente de una recta, de acuerdo con la ecuación 3.2.

Módulo de pérdida (G'') de la emulsión		
Intervalo de frecuencias [s^{-1}]	Modelo que ajusta el módulo G'' de la emulsión en el intervalo	Pendiente (m)
$0.10 \leq \omega \leq 0.63$	$G''_1 = 1.670\omega^{0.617}$	0.617
$0.63 \leq \omega \leq 19.95$	$G''_2 = 1.888\omega^{0.855}$	0.855
$19.95 \leq \omega \leq 100$	$G''_3 = 3.052\omega^{0.699}$	0.699
Módulo de almacenamiento (G') de la emulsión		
Intervalo de frecuencias [s^{-1}]	Modelo que ajusta el módulo G' de la emulsión en el intervalo	Pendiente (m)
$0.10 \leq \omega \leq 0.63$	$G'_1 = 0.723\omega^{0.737}$	0.737
$0.63 \leq \omega \leq 19.95$	$G'_2 = 0.549\omega^{0.597}$	0.597
$19.95 \leq \omega \leq 100$	$G'_3 = 0.294\omega^{1.056}$	1.056

De acuerdo con los resultados, la emulsión se comporta claramente más como un líquido en el intervalo de frecuencias probado ($0.1-100 \text{ s}^{-1}$). Es decir, su módulo de almacenamiento es más pequeño que su módulo de pérdida. El módulo de pérdida de la emulsión (G'') aumentó de 0.42 Pa (en 0.1 s^{-1}) hasta 74.45 Pa (en 100 s^{-1}). Por su parte, el módulo de almacenamiento (G') varió desde 0.13 (en 0.1 s^{-1}), hasta 36.58 Pa (en 100 s^{-1}). Por consiguiente, la emulsión presenta poca elasticidad comparada con las pérdidas por disipación viscosa que tiene.

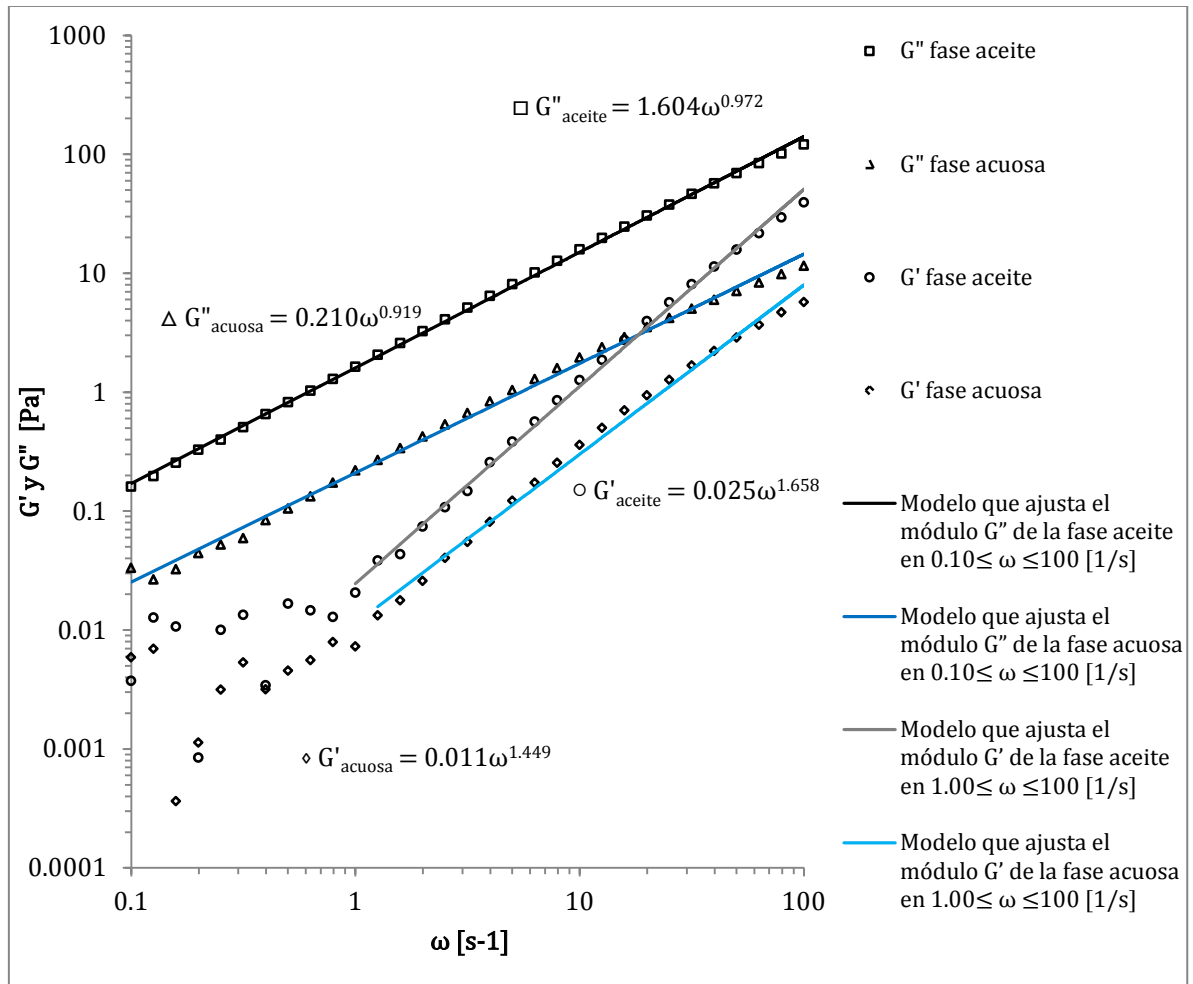


Figura 3.4 Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de las fases. Las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones en que se estudio la emulsión: flujo cortante oscilatorio en la geometría de Couette, a 10 % de deformación y una temperatura de 303 K. Como se puede observar, ambas fases presentaron módulos de almacenamiento y pérdida. A diferencia de lo que ocurre con la emulsión, los módulos de las fases tienden a variar de una manera lineal con la frecuencia de oscilación. El modelo matemático de las líneas de tendencia que mejor se ajustan a los datos, también se muestra en este gráfico.

Tabla 3.3 Resumen de las ecuaciones de las líneas que mejor ajustan los módulos de pérdida y almacenamiento de las fases. Los modelos matemáticos se obtuvieron por un análisis de regresión lineal. Las ecuaciones son de la forma $G'' = b\omega^m$ y $G' = b\omega^m$, donde m y b son constantes. . Por estar los ejes en escala logarítmica, el exponente m se puede considerar como la pendiente de una recta que se ajusta a los valores de los módulos en ciertos intervalos de frecuencias.

Módulo de pérdida de las fases			
Fluido	Intervalo de frecuencias[s ⁻¹]	Modelo matemático que ajusta G''	Pendiente (m)
Fase aceite	$0.10 \leq \omega \leq 100$	$G''_{\text{aceite}} = 1.604\omega^{0.972}$	0.972
Fase acuosa	$0.10 \leq \omega \leq 100$	$G''_{\text{acuosa}} = 0.210\omega^{0.919}$	0.919
Módulo de almacenamiento de las fases			
Fluido	Intervalo de frecuencias[s ⁻¹]	Modelo matemático que ajusta G'	Pendiente (m)
Fase aceite	$1.00 \leq \omega \leq 100$	$G'_{\text{aceite}} = 0.025\omega^{1.658}$	1.658
Fase acuosa	$1.00 \leq \omega \leq 100$	$G'_{\text{acuosa}} = 0.011\omega^{1.449}$	1.449

En cuanto a las fases, los resultados de G' y G'' se muestran en la Figura 3.4. Se observa que las fases también presentan cierta elasticidad. Pero esta elasticidad es claramente menor que la elasticidad de la emulsión. Para frecuencias en el intervalo de $1 \leq \omega \leq 100$, el módulo de almacenamiento de la fase acuosa presentó valores desde 0.0073 (en 1 s⁻¹) hasta 5.73 Pa (en 100 s⁻¹); y para la fase aceite desde 0.02 (en 1 s⁻¹) hasta 39.46 Pa (en 100 s⁻¹). Por debajo de este intervalo de frecuencias, el transductor muestra condiciones poco reproducibles. Las variaciones que se observan en los valores de G' para $\omega < 1\text{s}^{-1}$ son consecuencia de la sensibilidad del reómetro y son poco reproducibles. La Figura 3.4 muestra los modelos que se ajustan a los datos de G' a partir de 1 s⁻¹, donde los datos pueden considerarse más confiables. La Tabla 3.3 muestra las diferentes ecuaciones de las líneas que se ajustan al comportamiento de los módulos de las fases.

Al igual que para la emulsión, para la fase acuosa y la fase aceite predominan las propiedades viscosas sobre las propiedades elásticas. Sólo que en este caso, los módulos de pérdida de las fases, varían linealmente con la frecuencia. Para la fase acuosa, los

valores de G'' se pueden ajustar a una recta con pendiente de 0.919. Los valores que toma esta curva varían desde 0.03 Pa (en 0.1 s^{-1}) hasta 11.56 Pa (en 100 s^{-1}). Mientras que para la fase aceite los valores de G'' varían desde 0.16 Pa (en 0.1 s^{-1}) hasta 121.05 Pa (en 100 s^{-1}), y sus datos se pueden ajustar a una curva con una pendiente de 0.972.

Otra propiedad que se estudió y que es importante para caracterizar la emulsión es el esfuerzo en flujo oscilatorio. La Figura 3.5 muestra una comparación entre el esfuerzo de la emulsión, el de la fase aceite y el de la fase acuosa, después de someter éstas a un flujo cortante oscilatorio. El esfuerzo cortante obtenido en flujo oscilatorio es diferente del que se obtuvo en flujo estacionario. En el Gráfico se observa que tanto el esfuerzo de la emulsión como el esfuerzo de las fases, varían linealmente con la frecuencia de oscilación ω . Esto es porque nos encontramos en el régimen lineal. En el intervalo de 0.1 a 100 s^{-1} , el esfuerzo de la fase acuosa aumentó de 0.003 Pa (en 0.1 s^{-1}) hasta 1.283 Pa (en 100 s^{-1}), el de la fase aceite de 0.016 Pa (en 0.1 s^{-1}) hasta 12.658 Pa (en 100 s^{-1}) y el de la emulsión de 0.044 Pa (en 0.1 s^{-1}) hasta 8.246 Pa (en 100 s^{-1}).

El esfuerzo de la emulsión es mayor que el esfuerzo de sus fases para frecuencias menores a 3.16 rad/s . En dicha frecuencia el esfuerzo que presenta la emulsión es igual al esfuerzo de la fase aceite y por arriba de ella, la emulsión presenta menores esfuerzos que la fase aceite. En el punto de cruce, el esfuerzo de la emulsión y de la fase aceite es de 0.51 Pa ; y utilizando los modelos matemáticos de las curvas es de 0.54 Pa para la emulsión y 0.50 Pa para la fase aceite.

Tabla 3.4 Resumen de las ecuaciones de las líneas que mejor ajustan los esfuerzos en flujo oscilatorio de la emulsión y las fases. Los modelos matemáticos se obtuvieron por un análisis de regresión lineal. Las ecuaciones son de la forma $\tau = b\dot{\gamma}^m$, donde m y b son constantes. De acuerdo con las ecuaciones 3.1 y 3.2, m puede considerarse como la pendiente de una recta que pasa por esos puntos.

Esfuerzo en flujo oscilatorio			
Fluido	Intervalo de frecuencias [s^{-1}]	Modelo matemático que ajusta τ	Pendiente (m)
Emulsión	$0.10 \leq \omega \leq 100$	$\tau_{\text{emulsión}} = 0.218\omega^{0.796}$	0.796
Fase aceite	$0.10 \leq \omega \leq 100$	$\tau_{\text{aceite}} = 0.161\omega^{0.977}$	0.977
Fase acuosa	$0.10 \leq \omega \leq 100$	$\tau_{\text{acuosa}} = 0.021\omega^{0.931}$	0.931

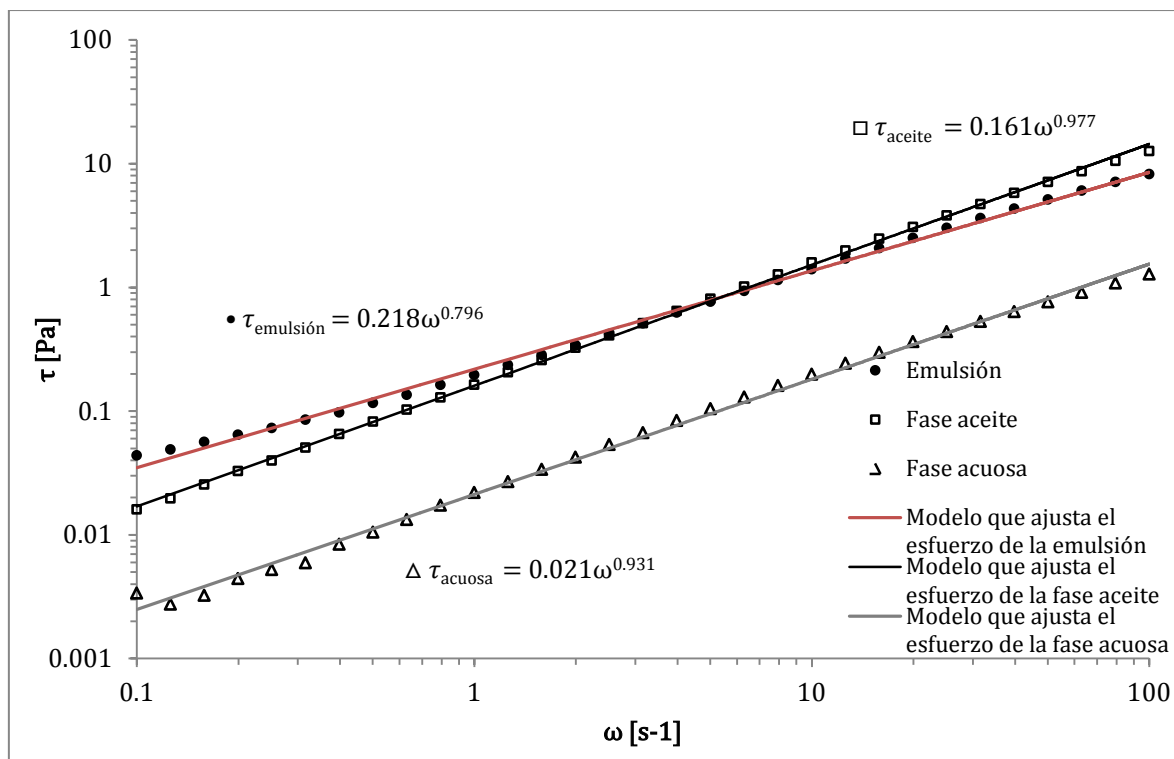


Figura 3.5 Esfuerzo de la emulsión y sus fases en flujo cortante oscilatorio, estudiado en la geometría de Couette, a 10 % de deformación y 303 K. En este gráfico se muestran las ecuaciones que modelan el comportamiento del esfuerzo con la frecuencia, para la emulsión y las fases que la componen. Las tres muestras presentan un comportamiento lineal del esfuerzo con la frecuencia. Además se observa que en 3.16 s^{-1} , ocurre un cruce entre las curvas del esfuerzo de la emulsión y el esfuerzo de la fase aceite.

Finalmente, en la Figura 3.6 se presenta la viscosidad compleja de la emulsión y las fases contra la frecuencia. Esta viscosidad compleja en flujo oscilatorio resultó distinta a la viscosidad que se midió en flujo estacionario. En el gráfico se observa que las fases presentan un ligero adelgazamiento al corte con frecuencias de oscilación grandes. La fase acuosa presenta una viscosidad compleja constante de $0.21 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ —en el intervalo de 0.1 hasta 10 s^{-1} — y disminuye hasta $0.13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ —a una frecuencia de 100 s^{-1} . Por su parte, la fase aceite presentó una viscosidad constante de $1.62 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ —en el intervalo de 0.1 hasta 20 s^{-1} — y, a una frecuencia de 100 rad/s , disminuyó hasta $1.27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Los puntos en que comienza el adelgazamiento de las fases se muestran en la Fig. 3.6, estos son señalados como $t_{0, \text{acuosa}}$ y $t_{0, \text{aceite}}$. El adelgazamiento para la fase acuosa comienza aproximadamente en 10 s^{-1} y para la fase aceite aproximadamente en 20 s^{-1} .

La viscosidad compleja de la fase acuosa se puede aproximar con una curva de tipo exponencial y la de la fase acuosa con un polinomio, como se muestra en la Figura. Hay que señalar que el comportamiento distinto al newtoniano de las fases, ocurre en frecuencias mayores que los valores de rapidez de corte en que se estudiaron las muestras en flujo estacionario. Si se hace $\omega = \dot{\gamma}$, con valores menores a 10 s^{-1} , las fases presentan viscosidad constante, tanto en flujo estacionario como en flujo oscilatorio; y su valor no difiere significativamente en ambos tipos de flujo.

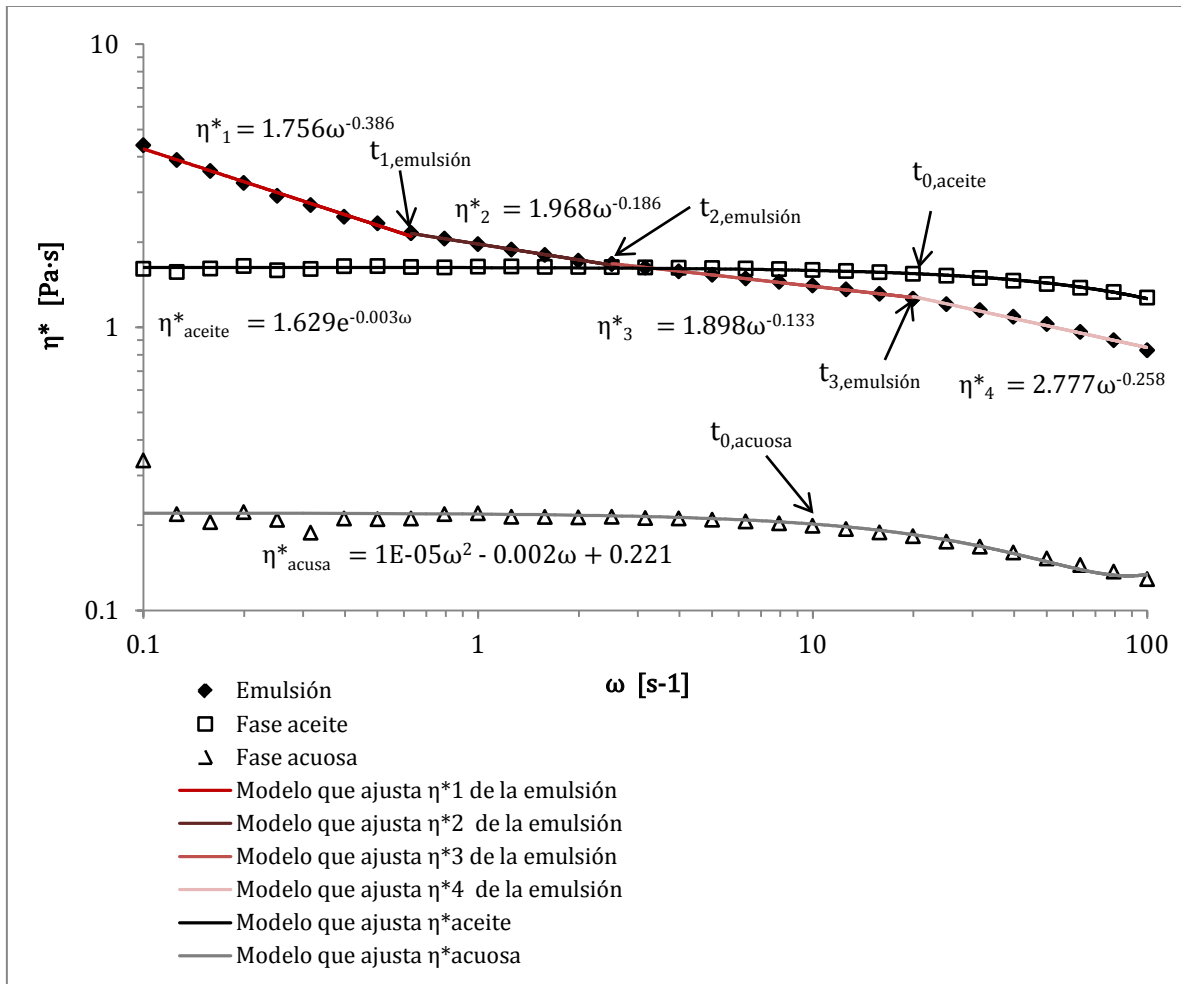


Figura 3.6 Viscosidad compleja en flujo cortante oscilatorio. Las mediciones se realizaron utilizando la geometría de Couette, a 10 % de deformación y 303 K. En el gráfico se observa el adelgazamiento que muestra la fase acuosa y la fase aceite, en frecuencias mayores a 10 s^{-1} . Los puntos en que comienza el adelgazamiento para cada fase son señalados como $t_{0,acuosa}$ y $t_{0,aceite}$. Así mismo, se muestran las ecuaciones de las curvas que se ajustan al comportamiento adelgazante de la emulsión y los puntos en que ocurren los cambios de pendiente. Estos puntos se señalan con $t_{1,emulsión}$, $t_{2,emulsión}$ y $t_{3,emulsión}$.

Tabla 3.5 Modelos matemáticos de las curvas que mejor se ajustan a la viscosidad compleja de la emulsión, la fase acuosa y la fase aceite. La emulsión se modelo en intervalos, la ecuación que modela cada intervalo tiene la forma $\eta^* = b \omega^m$, donde m se puede considerar la pendiente de una recta, por estar los ejes de los gráficos en escala logarítmica. Para la emulsión, la línea de tendencia que mejor se ajustó a los datos es exponencial y para la fase aceite es un polinomio.

Ecuaciones que modelan la viscosidad compleja de la emulsión		
Intervalo de rapidez de corte [s ⁻¹]	Modelo que ajusta la η^* de la emulsión	Pendiente (m)
$0.10 \leq \omega \leq 0.63$	$\eta^*_1 = 1.756\omega^{-0.386}$	-0.386
$0.63 < \dot{\gamma} \leq 2.51$	$\eta^*_2 = 1.968\omega^{-0.186}$	-0.186
$2.51 < \dot{\gamma} \leq 19.95$	$\eta^*_3 = 1.898\omega^{-0.133}$	-0.133
$19.95 < \dot{\gamma} \leq 100$	$\eta^*_4 = 2.777\omega^{-0.258}$	-0.258
Ecuación que modela la viscosidad compleja de la fase aceite		
Intervalo de rapidez de corte [s ⁻¹]	Modelo que ajusta la viscosidad compleja de la fase aceite	
$0.10 \leq \omega \leq 100$	$\eta^*_{aceite} = 1.629e^{-0.003\omega}$	
Ecuación que modela la viscosidad compleja de la fase acuosa		
Intervalo de rapidez de corte [s ⁻¹]	Modelo que ajusta la viscosidad compleja de la fase acuosa	
$0.10 \leq \omega \leq 100$	$\eta^*_{acusa} = 1E-05\omega^2 - 0.002\omega + 0.221$	

En cambio, para la emulsión ocurren cambios más notables entre su viscosidad en flujo estacionario y su viscosidad en flujo oscilatorio. Mientras que la región adelgazante de la emulsión en flujo estacionario se puede modelar con una recta con pendiente constante, en flujo oscilatorio ocurren múltiples cambios de pendientes. Es posible dividir la curva de η^* de la emulsión en intervalos, en los cuales los datos se ajusten a curvas con pendientes constantes. Al hacer esto, se obtiene que a bajas frecuencias la viscosidad de la emulsión comienza a caer con una pendiente de -0.386. Después continúa con una zona en la que la pendiente se hace más pequeña, de hecho podría parecer una zona de viscosidad compleja casi constante. En esta zona la pendiente se hace de -0.186 y posteriormente cambia a -0.133. Por último, a altas frecuencias el valor de la viscosidad compleja comienza nuevamente a disminuir rápidamente, con una

pendiente de -0.258. Los cambios de pendiente para esta curva ocurren en: 0.63 s^{-1} y $2.15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 2.51 s^{-1} y $1.67 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, y por último en 19.95 s^{-1} y $1.26 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Estos puntos se señalan respectivamente, en la Fig. 3.6, como $t_{1,\text{emulsión}}$, $t_{2,\text{emulsión}}$ y $t_{3,\text{emulsión}}$. En todo el intervalo de frecuencias estudiado, el valor de la viscosidad compleja de la emulsión disminuyó desde $4.40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ —en 0.1 s^{-1} — hasta $0.83 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ —en 100 s^{-1} .

El valor de la viscosidad compleja de la emulsión es mayor que la viscosidad de las fases en frecuencias menores a 3.16 s^{-1} . En esta frecuencia, la viscosidad de la emulsión es la misma que la de la fase aceite. La viscosidad medida experimentalmente en esta frecuencia, para ambos fluidos, es de $1.62 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Utilizando los modelos correspondientes, se obtiene una viscosidad de $1.63 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ para la emulsión y $1.61 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ para la fase aceite, lo que demuestra que los modelos matemáticos calculados se ajustan de buena manera a los resultados experimentales. Para frecuencias mayores a 3.16 s^{-1} , la viscosidad compleja de la fase aceite presenta valores más grandes que la viscosidad compleja de la emulsión. La frecuencia en la que las curvas de viscosidad compleja se cruzan, es la misma que en la que ocurre el cruce para las curvas de esfuerzo.

3.3 Evolución en el tiempo de las propiedades reológicas de la emulsión

Las emulsiones son estables generalmente para tiempos muy largos. Sin embargo, cuando se estudia su estabilidad bajo condiciones de flujo, éstas presentan un comportamiento complejo, como lo demuestran los resultados obtenidos en este trabajo. Veamos.

La Figura 3.7 muestra el comportamiento de la emulsión después de ser sometida a flujo cortante en la geometría de Couette a 303 K y medir sus propiedades en distintos tiempos. En este gráfico se puede ver claramente que la viscosidad de la emulsión cambia significativamente dependiendo de cuánto tiempo se le imponga el flujo cortante a la muestra. Este flujo, como se mencionó anteriormente, es un flujo con una rapidez de corte constante de 1.6 s^{-1} y cada 20 minutos se aplicó un flujo cortante estacionario para medir la viscosidad en el intervalo de rapidez de corte de 0.01 a 10 s^{-1} . La curva más alta

es la de la viscosidad de la emulsión en un tiempo cero; es decir, se midió la viscosidad de la emulsión bajo condiciones de flujo estacionario, antes de ser sometida al flujo con rapidez de corte constante de 1.6 s^{-1} . Conforme la muestra es deformada por periodos de tiempo más largos, la viscosidad de la emulsión disminuye. La viscosidad inicial de las curvas varía desde 14.52 hasta $1.64 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, para 0 y 280 minutos, respectivamente.

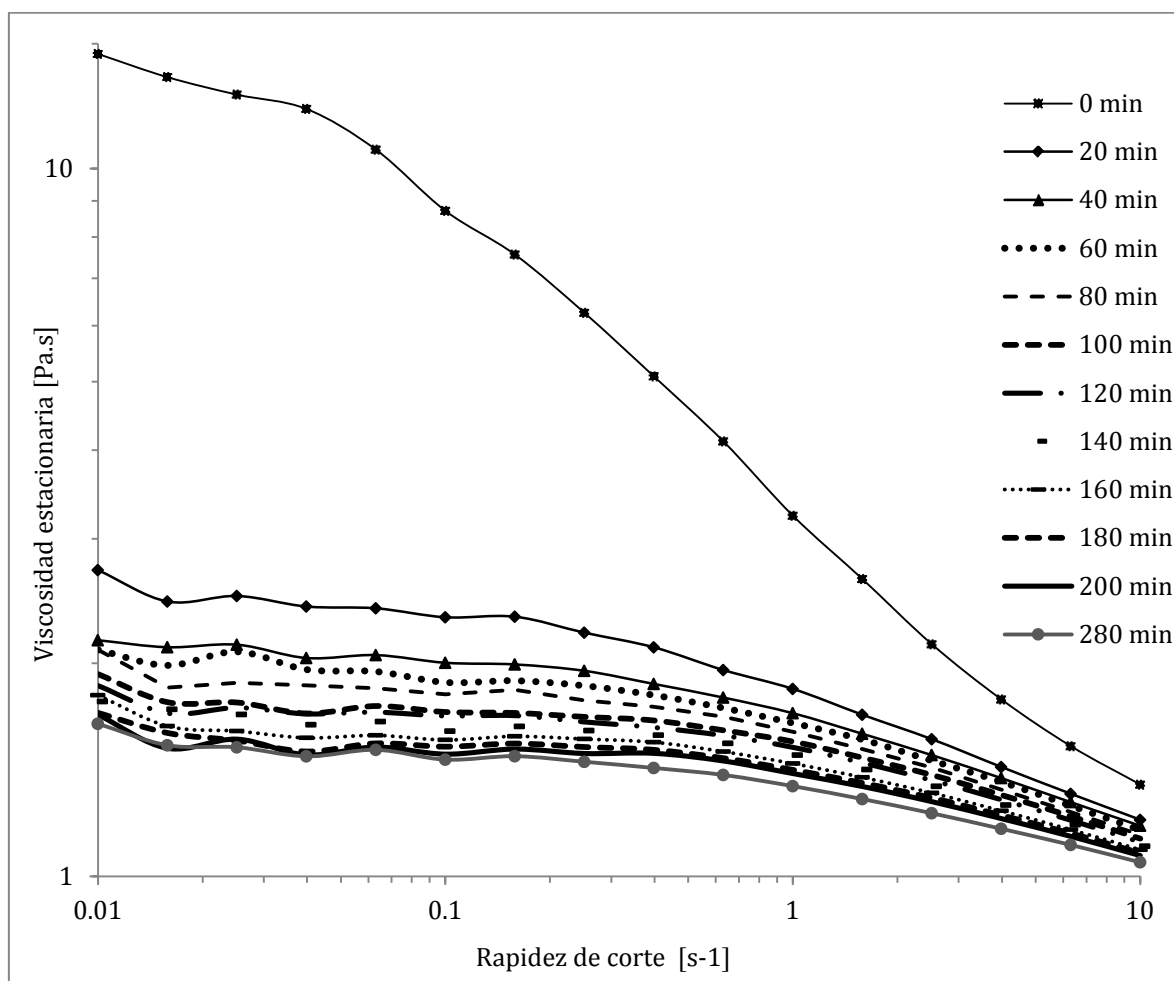


Figura 3.7 Comportamiento de la viscosidad en flujo cortante estacionario de la emulsión de aceite en agua para distintos tiempos de corte. Para esta secuencia de pruebas se sometió, de manera continua, una misma muestra de emulsión a un flujo con rapidez de corte constante de 1.6 s^{-1} y cada 20 minutos se midió su viscosidad en flujo cortante estacionario en el intervalo de 0.01 a 10 s^{-1} . En el gráfico se reporta la viscosidad medida desde 0 hasta 280 minutos. La secuencia de pruebas fue hecha en la geometría de Couette y se mantuvieron condiciones isotérmicas de 303 K .

En general, para todas las curvas existe una primera región de viscosidad constante seguida por una región adelgazante. La región de viscosidad constante se expande al incrementar el tiempo de corte. Entonces, la rapidez de corte en que comienza el adelgazamiento de las curvas para distintos tiempos también cambia. Los valores de rapidez de corte en que comienza el adelgazamiento para las distintas curvas, sirvieron para calcular tiempos característicos de la emulsión. Para tiempos mayores a 200 minutos, la viscosidad de la emulsión deja de cambiar, incluso las curvas llegan a traslaparse.

El comportamiento de la viscosidad dependiente del tiempo de corte es muy particular de esta emulsión. Las propiedades de sus fases no cambian notablemente con el tiempo. Sin embargo, cuando estas fases forman una emulsión, suceden estos cambios debido a los procesos que ocurren en la microestructura, como se discutirá en el Capítulo 4.

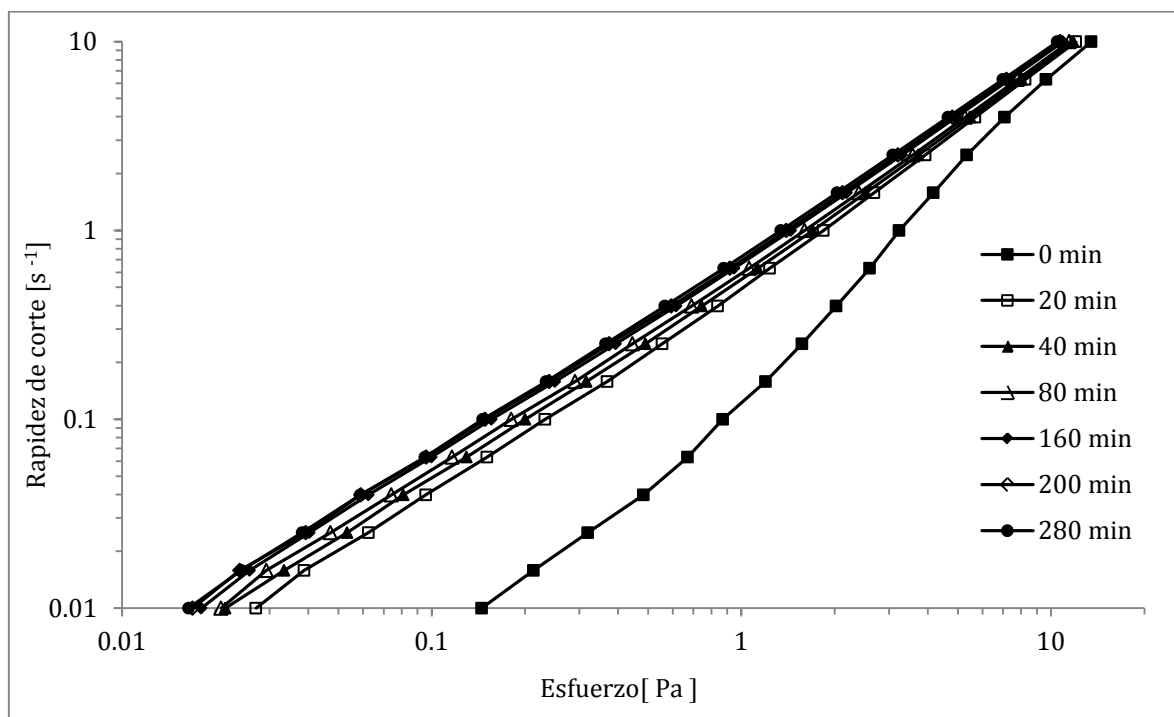


Figura 3.8 Evolución en el tiempo del esfuerzo de la emulsión. Para este experimento se sometió la emulsión a un flujo con rapidez de corte constante de $1.6 s^{-1}$ en la geometría de Couette y se midió los esfuerzos en distintos tiempos, desde 0 hasta 280 minutos. Durante el experimento se mantuvieron condiciones isotérmicas de 303 K. El esfuerzo reportado en este gráfico, se midió bajo condiciones de flujo estacionario en el intervalo de 0.01 a $10 s^{-1}$.

Con los esfuerzos sucede algo parecido que con la viscosidad (Ver Figura 3.8). Los esfuerzos de la emulsión disminuyen al incrementar el tiempo que se le somete al flujo cortante de 1.6 s^{-1} . Para cuestiones de visualización se han intercambiado los ejes. En un tiempo cero, en el que no se ha sometido a flujo, la emulsión presenta los mayores esfuerzos. En este tiempo, el esfuerzo no crece de manera lineal con la rapidez de corte. Al incrementar el tiempo de corte los esfuerzos disminuyen y crecen de manera lineal con la rapidez de corte. El cambio más significativo de la magnitud de los esfuerzos ocurre entre el tiempo cero y el tiempo de 20 minutos. Después de 40 minutos los esfuerzos cambian poco. Los cambios se notan más con una rapidez de corte pequeña. En valores grandes de rapidez de corte, los esfuerzos de la emulsión tienden a ser muy cercanos.

Todo lo anteriormente expuesto muestra que bajo una condición de flujo, como la propuesta en este trabajo, la emulsión evoluciona estructuralmente y muestra un comportamiento complejo. Esto se refleja en los cambios que se observan en sus propiedades, como son la viscosidad y los esfuerzos.

Capítulo 4

Discusión de resultados

Los resultados de las pruebas reológicas hechas en este trabajo mostraron que la emulsión tiene el comportamiento de un fluido complejo. Su comportamiento es adelgazante al corte y presenta propiedades viscoelásticas. Existen numerosos estudios acerca de dispersiones no Newtonianas formadas por constituyentes newtonianos [14]. De acuerdo con estos estudios, el comportamiento no newtoniano de una emulsión se debe a la microestructura que se forma al mezclar dos líquidos inmiscibles. En este caso, al mezclar la fase acuosa y la fase aceite, las cuales se acomodan de tal modo que la fase aceite queda en forma de gotas dispersas en la fase continua acuosa.

La emulsión modelo es un emulsión concentrada. Las gotas de aceite corresponden al 70% de la mezcla. Debido a la concentración y a la forma de preparar la emulsión, se forman muchas gotas. Estas gotas se mueven e interaccionan entre ellas al estar sometidas a una condición de flujo, lo que se conoce como interacción hidrodinámica. En emulsiones concentradas, la presencia de muchas gotas puede tener gran efecto en su movilidad. Como consecuencia, cambios en la microestructura afectarán las propiedades reológicas de la emulsión.

Aunque el objetivo de esta tesis es la caracterización de una emulsión de aceite en agua mediante mediciones reométricas, la microestructura servirá para tratar de explicar porqué ocurren los fenómenos observados en las mediciones reológicas. En este Capítulo se presenta una interpretación de los resultados con base en el posible efecto de la microestructura y la tensión interfacial, sobre las propiedades macroscópicas de la emulsión.

4.1 El efecto de la microestructura sobre las propiedades macroscópicas de la emulsión en flujo cortante estacionario

De acuerdo con los resultados presentados en el Capítulo 3, es posible formar una emulsión con propiedades no newtonianas a partir de dos fluidos que se comportan como newtonianos en cierto intervalo de rapidez de corte. Los resultados muestran un comportamiento adelgazante de la emulsión, cuyas fases que se comportan como newtonianas en el intervalo de 0.01 a 10 s^{-1} .

Al someter la emulsión a un tipo de flujo, las gotas que la conforman se moverán y deformarán. En este caso, el flujo es cortante y estacionario. Es decir, medimos las propiedades de la emulsión (viscosidad o esfuerzo) en ciertos valores constantes de rapidez de corte. El flujo cortante que se desarrolla entre los cilindros de la geometría de Couette, que se utilizó para realizar las pruebas de este trabajo, hace que la emulsión se deforme y por consecuencia las gotas también se deformen e interaccionen. Estos procesos que ocurren en la microestructura hacen que el comportamiento reológico de la emulsión difiera del comportamiento que tienen sus fases por separado.

Como se observa en la Figura 3.1, del Capítulo 3, la viscosidad de la emulsión es mucho mayor, que la que tienen las fases por separado. Esto se debe a la gran cantidad de gotas presentes y las interacciones que ocurren entre ellas [8]. La presencia de muchas gotas aumenta la resistencia al flujo de la emulsión, debido al incremento del área interfacial y por consecuencia, de la formación de una película más delgada entre las fases.

Si deformamos la emulsión de manera muy lenta, la viscosidad de la emulsión se mantiene constante. Pero si la empezamos a deformar con valores de rapidez de corte mayores a 0.06 s^{-1} , la viscosidad comienza a disminuir. Una posible explicación de esto es que, cuando la emulsión está en reposo las gotas se mueven aleatoriamente. Si se aplica una deformación cortante a la emulsión con muy baja rapidez de corte, las gotas se moverán para mantener su distribución aleatoria. Lo que implica una alta viscosidad. Sin embargo, cuando la emulsión es deformada más rápidamente, las gotas se alinean y deforman en dirección del flujo (Figura 4.1). Esto hace que las gotas se puedan mover

más fácilmente. Entonces, la emulsión presenta una menor resistencia al flujo y su viscosidad disminuye [16, 20].

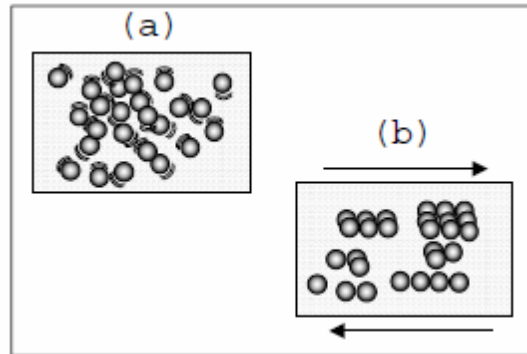


Figura 4.1 Ilustración del movimiento de las gotas en una emulsión en reposo (a) y durante la aplicación de una deformación cortante (b).

El esfuerzo cortante estacionario de la emulsión (ver Figura 3.2) es la respuesta que presenta el sistema ante un esfuerzo externo aplicado, el cual trata de deformar la muestra. El esfuerzo que se midió en esta prueba es un esfuerzo promedio del volumen de la muestra que se colocó en la geometría. Este esfuerzo está relacionado con la viscosidad de la emulsión; por lo tanto, a una rapidez de corte de 0.06 s^{-1} la curva del esfuerzo cambia de pendiente. De hecho, como se observa en la Figura 3.2 del Capítulo 3, ocurren dos cambios de pendiente en la curva del esfuerzo de la emulsión. Con deformaciones lentas, el esfuerzo aumenta rápidamente. Pero con valores de rapidez de corte de $0.06 \leq \dot{\gamma} \leq 2.51 \text{ s}^{-1}$, la pendiente de la curva del esfuerzo disminuye; y posteriormente con valores mayores a 2.51 s^{-1} aumenta nuevamente la tasa de crecimiento del esfuerzo. Además como es de esperar, el esfuerzo requerido para una misma velocidad de corte sobre la emulsión es mayor que el de las fases. Esto debe estar relacionado con las interacciones hidrodinámicas y con los cambios en la microestructura durante el flujo.

4.2 El efecto de la tensión interfacial en las propiedades viscoelásticas de la emulsión

La imposición de una deformación oscilatoria a la emulsión muestra que ésta tiene valores diferentes de cero para el módulo elástico y el de pérdida, lo que indica que tiene propiedades viscoelásticas. Esto quiere decir que exhibe características viscosas y elásticas cuando es sujeta a una deformación. Estas propiedades se ven reflejadas en los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''), presentados en el Capítulo de Resultados.

El módulo de almacenamiento G' es prueba de que la emulsión tiene elasticidad. En emulsiones concentradas, como la emulsión que se caracterizó, las gotas son responsables de la elasticidad. Esta elasticidad se debe a que la superficie interfacial total de las gotas es una propiedad dinámica, la cual permite el almacenamiento de energía interfacial [19]. A esta energía por unidad de superficie, presente en la interfase entre dos fluidos, se le conoce como tensión interfacial [24,8]. La presencia de la tensión interfacial es responsable de que las gotas deformadas se relajen y regresen a su forma esférica, debido a que la interfaz se comporta como una lámina elástica [11]. Otros autores señalan que en altas concentraciones las gotas de la emulsión interaccionan y forman una red. Ésta se comporta como un sólido débil, lo que produce elasticidad [16].

Las fases que componen la emulsión también presentan una débil elasticidad. Esta elasticidad es menor que la elasticidad de la emulsión, como se refleja en sus módulos de almacenamiento G' de la Figura 4.2. La elasticidad que presentan los líquidos puros se puede deber al polímero que se agregó en la preparación de las fases.

Una peculiaridad de la curva G' de la emulsión es que, a diferencia de sus fases, presenta diferentes quiebres o cambios de pendientes en dos frecuencias distintas (ver Figura 3.3). Algunos artículos [11,12] proponen que el inverso de la frecuencia en que se observa una especie de “hombro” o cambio de pendiente en G' , representa un tiempo de relajación característico de la emulsión. Éste está relacionado con el tiempo de relajación de las gotas que forman la emulsión, es decir, el tiempo que les lleva a las gotas regresar a su forma esférica después de ser deformadas. En el caso de la emulsión

estudiada en este trabajo, ocurre más de un cambio de pendiente en la curva del módulo de almacenamiento de la emulsión. Esto puede ocurrir, porque nuestra emulsión no tiene una distribución de tamaños de gotas homogénea. Es decir, el tamaño de las gotas no es el mismo, sino que existen gotas de diferentes diámetros dentro de una misma muestra de la emulsión, desde 7 hasta 200 μm de diámetro [13]. Es posible que por esta razón, aparezcan los tiempos característicos, τ_{a1} y τ_{a2} , que se observa en la curva de G' de la emulsión (ver Figura 3.3), debido a que las gotas se relajan en distintos tiempos dependiendo de su tamaño [25].

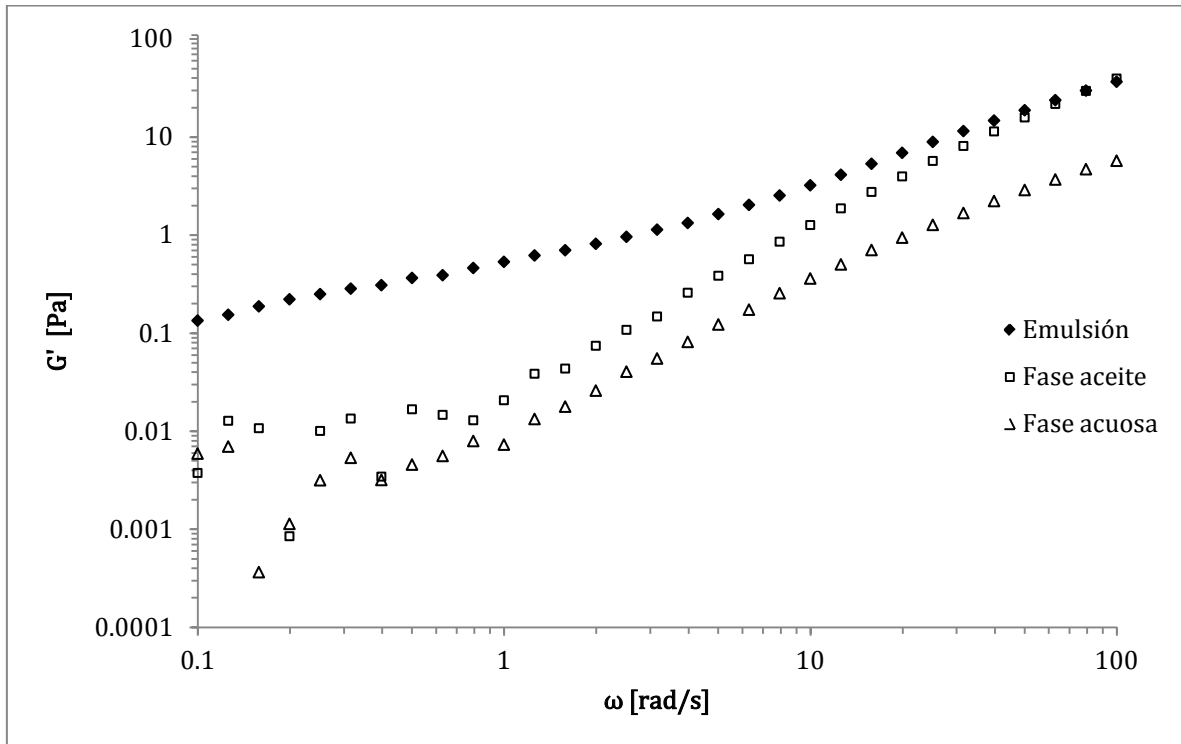


Figura 4.2 Comparación de los módulos de almacenamiento (G') de la emulsión y sus fases. Los experimentos se realizaron en la geometría de Couette, a 10% de deformación y en condiciones isotérmicas de 303 K.

Por otro lado, el módulo de pérdida G'' de la emulsión también presenta un comportamiento complejo. En la Figura 3.3 se observa que esta curva presenta dos tiempos característicos, en los cuales la curva cambia de pendiente; mientras que para las fases G'' se comporta de manera lineal con la frecuencia. El que el módulo de pérdida

(G'') sea mayor, tanto para la emulsión como para las fases, significa que estos sistemas se comportan más como líquidos que como sólidos [18]. La cantidad de energía que pierden por disipación viscosa durante el ciclo de deformación es mayor que la energía que pueden almacenar.

La Figura 4.3 muestra la comparación de los módulos de pérdida (G'') de la emulsión y sus fases. Como se puede ver la emulsión tiene un módulo de pérdida menor que la fase aceite en frecuencias de oscilación altas. Este hecho implica que las pérdidas por disipación viscosa de la emulsión son menores que las pérdidas de la fase aceite, en ese intervalo de frecuencias, pues en gran medida tales pérdidas dependen de la viscosidad del medio continuo.

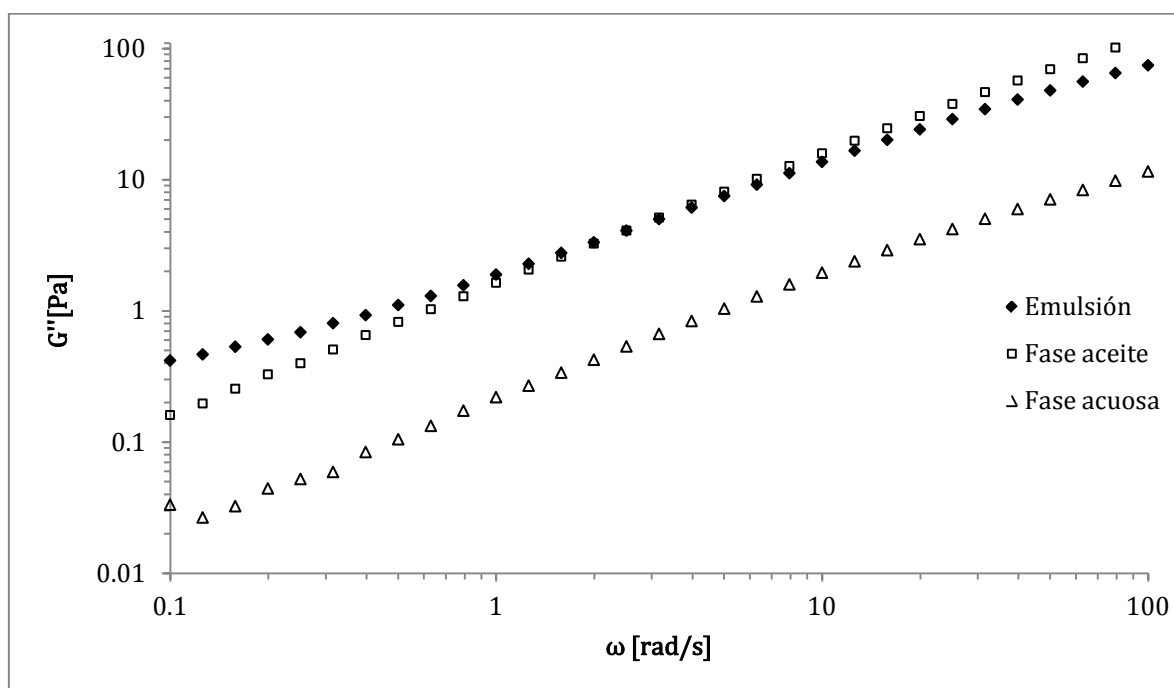


Figura 4.3 Comparación de los módulos de pérdida (G'') de la emulsión y sus fases, contra la frecuencia. Los experimentos se realizaron en la geometría de Couette, a 10% de deformación y en condiciones isotérmicas de 303 K.

El esfuerzo y la viscosidad de la emulsión y sus fases, son dos propiedades que dependen del tipo de flujo. Estas dos propiedades difieren, sobre todo para la emulsión,

para los casos de flujo oscilatorio y flujo estacionario. El esfuerzo y la viscosidad de la emulsión con flujo oscilatorio son menores que los que presenta la fase aceite por separado, en el intervalo de frecuencias de 3.16 a 100 rad/s (ver Figuras 3.5 y 3.6). Esto tiene que ver con la forma en que se está deformando la muestra. En flujo oscilatorio, las deformaciones son pequeñas, mientras que en el caso de flujo estacionario, las deformaciones pueden llegar a ser muy grandes y pueden afectar la microestructura. Por lo tanto, el volumen de la emulsión y su microestructura se deforman de manera distinta, y por consecuencia los resultados son diferentes.

En flujo oscilatorio, la fase aceite y la fase acuosa presentan adelgazamiento, a diferencia de la viscosidad constante mostrada en flujo estacionario. El comportamiento no newtoniano de las fases en flujo oscilatorio puede atribuirse a los polímeros presentes en ellas. Además hay que considerar que las pruebas en flujo oscilatorio se hicieron en un intervalo de frecuencias más grande.

4.3 Procesos de coalescencia que modifican las propiedades reológicas de la emulsión bajo una condición de flujo y sus tiempos característicos

La reología de la emulsión estudiada es fuertemente influida por la historia de flujo. Las propiedades reológicas de la emulsión cambian en el tiempo y dependen de la historia de deformaciones previa. Estos cambios observables a nivel macroscópico en las pruebas reológicas se deben a los procesos y modificaciones que ocurren en la microestructura [22].

Méndez y Geffroy [13] encontraron que los cambios en la emulsión de aceite en agua se deben a procesos de coalescencia de gotas. La coalescencia es la fusión de gotas dispersas para formar una gota de mayor tamaño con superficie total menor que la suma de las superficies individuales. La coalescencia ocurre por la condición de flujo que se le impone a la emulsión. Al imponer un flujo cortante, las gotas de aceite de la emulsión estarán en movimiento y llegarán a coalescer, hasta que la microestructura llega a degradarse. Lo que significa que eventualmente la emulsión mostrará una fase de aceite separada de otra de agua.

Los cambios en la microestructura se reflejan en las mediciones de la viscosidad y de los esfuerzos, como puede verse en las Figuras 3.7 y 3.8 del Capítulo 3. En estas Figuras, la emulsión presenta las mayores viscosidades y los mayores esfuerzos en el tiempo cero, es decir, antes de aplicar un flujo con rapidez de corte constante. Al someter la emulsión a un cortante mecánico de esfuerzos pequeños se incrementan los procesos de coalescencia. Para que la estructura no se modifique, se requiere que los procesos de coalescencia y ruptura de gotas tengan tasas comparables. Pero en la rapidez de corte aplicada, los procesos de ruptura de gotas son despreciables y por ende, los procesos de coalescencia alteran la distribución y tamaños de gotas conforme transcurre el tiempo de corte [8]. Las gotas se hacen más grandes y se reduce el área interfacial. Como consecuencia de ello, al existir una menor área entre las fases, la viscosidad de la emulsión disminuye.

El comportamiento de la emulsión, conforme transcurre el tiempo de corte, es aún adelgazante (ver Figuras 3.7). Todas las curvas presentan una primera región de viscosidad constante y una región de adelgazamiento. No obstante, para las distintas curvas (desde 0 hasta 280 minutos) cambia la viscosidad y la rapidez de corte en que comienza el adelgazamiento. En este punto de transición, donde se pasa de la región de viscosidad constante a la región de adelgazamiento al corte, es posible asignar un valor constante para la viscosidad hasta alcanzar una rapidez de corte crítica $\dot{\gamma}_c$. Esta viscosidad y rapidez de corte crítica se encuentran en el punto de cruce de líneas rectas extrapoladas de la región de viscosidad constante y la región adelgazante. La Tabla 4.1 reporta los datos obtenidos de $\dot{\gamma}_c$ y η_c para los distintos tiempos de la secuencia de pruebas.

El inverso de $\dot{\gamma}_c$ representa tiempos característicos de la emulsión. La Figura 4.4 muestra como varían estos tiempos característicos para distintos tiempos de corte. Esta distribución señala que cuando la emulsión ya ha sido deformada previamente, le toma un menor tiempo a las gotas ordenarse y deformarse en la dirección del flujo, ocasionando que la viscosidad disminuya. Lo anterior ocurre porque, a tiempos largos de corte, existe menor cantidad de gotas, debido a los procesos de coalescencia que dominan para la rapidez de corte aplicada.

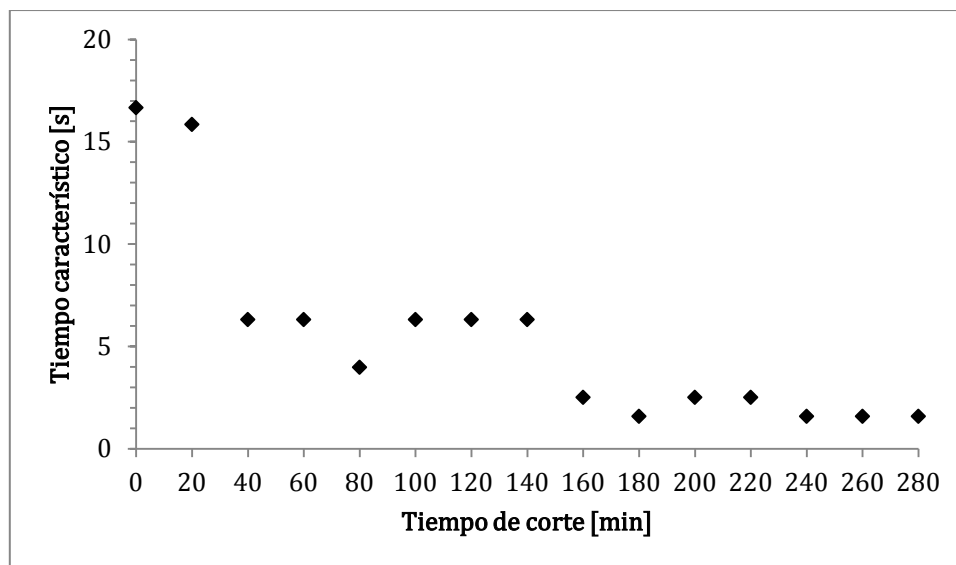


Figura 4.4 Distribución de tiempos característicos de la emulsión. Representan el tiempo en que termina la región de viscosidad constante y comienza el adelgazamiento, para las curvas a distintos tiempos.

Tabla 4.1 Viscosidad y rapidez de corte crítica determinadas por la intersección de dos líneas rectas que pasan por la región de viscosidad constante y la región adelgazante de las curvas de viscosidad para distintos tiempos de corte.

Tiempo de corte (min)	$\dot{\gamma}_c$ (s^{-1})	η_c (Pa·s)
0	0.0600	10.6313
20	0.0631	2.3923
40	0.1584	1.9933
60	0.1584	1.8894
80	0.2512	1.7732
100	0.1584	1.7021
120	0.1584	1.6875
140	0.1584	1.6294
160	0.3981	1.5481
180	0.631	1.4701
200	0.3981	1.4925
220	0.3981	1.4672
240	0.631	1.4247
260	0.631	1.4138
280	0.631	1.3914

Los esfuerzos de la emulsión son otra propiedad que evoluciona en el tiempo (ver Figura 3.8). En el tiempo cero la microestructura no ha sido alterada, y la emulsión presenta los mayores esfuerzos al ser deformada. Pero debido a la condición de flujo impuesta, donde la coalescencia es el fenómeno dominante, la estructura de la emulsión comienza a degradarse. La distribución de tamaños de la población de gotas cambia, como resultado los esfuerzos que presenta la emulsión disminuyen y se comportan linealmente con la rapidez de corte. Al igual que la viscosidad, el cambio más notable en la magnitud de los esfuerzos ocurre entre el tiempo cero y el tiempo de veinte minutos. Después de 40 minutos de corte los esfuerzos ya no varían tan significativamente.

Estos cambios, observados en las propiedades de la emulsión, muestran el comportamiento que tendría un sistema de petróleo y agua. Entonces, conocer cómo cambian las propiedades de una emulsión de aceite en agua resulta de gran importancia en la industria del petróleo. Pero cabe señalar, que las mediciones macroscópicas reológicas hechas aquí sólo nos dan un promedio de las propiedades de toda la dispersión. Muy útil será ampliar este conocimiento, en cuanto a la reología, con modelos de la microestructura y su evolución temporal.

Conclusiones

En este trabajo se estudió una emulsión modelo de aceite en agua, con una concentración de 70% en peso de aceite. Lo anterior porque en la industria del petróleo estas emulsiones son de gran importancia. Especial interés tendrá la reología de estas emulsiones, pues la extracción y transporte de hidrocarburos requieren conocer su comportamiento bajo condiciones de flujo, así como bajo condiciones estáticas.

Con el fin de conocer la estabilidad de la emulsión bajo condiciones estáticas, ésta se almacenó en tubos de 8 mm de diámetro y 380 mm de longitud, dentro de un horno a 303 K. Por medio de este experimento se observó que la emulsión modelo estudiada en este trabajo, es muy estable bajo estas condiciones de almacenamiento. La estabilidad de la emulsión se determinó de acuerdo con el tiempo en que la columna vertical de emulsión dentro del tubo permanecía homogénea, es decir, sin presentar separación de fases. La emulsión permaneció estable hasta por periodos de 3 meses.

Por otro lado, para estudiar el comportamiento de la emulsión bajo condiciones de flujo, se empleo un flujo cortante simple en condiciones isotérmicas a 303 K. Para generar este tipo de flujo y medir las propiedades de las muestras, se utilizó un reómetro de deformación controlada con la geometría de Couette. Se encontró que la geometría de Couette fue opción más adecuada para caracterizar las propiedades de la emulsión modelo y las fases que la componen, por las siguientes ventajas que presenta:

- El gap es pequeño (1mm), por lo que se puede considerar que desarrolla un flujo cortante homogéneo entre los cilindros.
- Se pudieron medir bien las muestras menos viscosas, como lo es la fase acuosa. La muestra se mantuvo en el gap, sin escurrimientos.

- Se perdió menor cantidad de muestra por evaporación en pruebas largas. Con la ayuda de una trampa y una atmósfera saturada, las pérdidas por evaporación de las muestras fueron menores al 10%.
- Se cubrió bien el intervalo de rapidez de corte medido en pruebas estacionarias y el intervalo de frecuencias de las pruebas oscilatorias.

La emulsión modelo, su fase acuosa y su fase aceite, se estudiaron por separado bajo condiciones de flujo estacionario y bajo flujo oscilatorio. Con estas pruebas, se encontró que las fases que componen la emulsión tienen un comportamiento esencialmente newtoniano en el intervalo de rapidez de corte de $0.01-10 \text{ s}^{-1}$, en tanto que la emulsión despliega el comportamiento de un fluido complejo en ese mismo intervalo. La fase acuosa y la fase aceite presentaron viscosidades constantes de 0.22 y $1.42 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, respectivamente, bajo condiciones de flujo estacionario. En contraste, la emulsión formada a partir de estas fases, presenta un comportamiento de adelgazamiento al corte. La viscosidad de la emulsión resultó ser mayor que la viscosidad de la fase aceite, la emulsión presenta una meseta de viscosidad constante de $14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ con valores pequeños de rapidez de corte y a partir de 0.06 s^{-1} su viscosidad comienza a disminuir hasta $1.35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (con una rapidez de corte de 10 s^{-1}). Además, en los estudios hechos en flujo oscilatorio se halló que la emulsión es un fluido viscoelástico, porque presenta valores de módulo de pérdida G'' (relacionado con las propiedades viscosas de la emulsión), así como valores de módulo de almacenamiento G' (relacionado con las propiedades elásticas de la emulsión).

En sí mismas las propiedades viscoelásticas de la emulsión tienen un comportamiento difícil de predecir por modelos matemáticos. Los resultados revelan que tanto G' como G'' presentan múltiples tiempos característicos, como se mostró en el Capítulo 3. Ambos módulos tienen un comportamiento muy complejo y particular para esta emulsión. No existe entrecruzamiento entre G' y G'' en el intervalo de frecuencias de $0.1-100 \text{ s}^{-1}$, pero sus curvas sí presentan varios cambios de pendiente. Las frecuencias en que ocurren dichos cambios de pendiente, representan tiempos característicos de la emulsión y fueron analizados en el Capítulo 4. Asimismo, los resultados indican que la

emulsión muestra una menor elasticidad comparada con las pérdidas por disipación viscosa que tiene.

La fase acuosa y la fase aceite, también mostraron propiedades viscoelásticas. Bajo condiciones de flujo oscilatorio, las fases muestran cierta elasticidad, pero esta elasticidad es claramente menor que la elasticidad de la emulsión en el intervalo de interés. Incluso, bajo estas mismas condiciones de flujo, aparece un ligero comportamiento adelgazante de las fases, pero este ocurre por arriba de 10 s^{-1} . Todos estos fenómenos pueden ser producidos por el polímero presente en las fases. No obstante, aún es posible considerar un comportamiento newtoniano de las fases en el intervalo de interés de $0.01\text{-}10 \text{ s}^{-1}$.

Las otras propiedades que se estudiaron en flujo oscilatorio fueron la viscosidad compleja y los esfuerzos. Los valores de la viscosidad compleja de las muestras se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que la viscosidad medida en condiciones de flujo estacionario, pero sus valores no son exactamente iguales. Mientras que los esfuerzos llegan a ser totalmente distintos, bajo las dos condiciones experimentales de flujo estudiadas.

Otra conclusión importante que se desprende de este trabajo es que la “emulsión modelo” se desestabiliza bajo una condición de flujo estacionario. La condición de flujo propuesta en este trabajo fue un flujo cortante con rapidez de corte constante de 1.6 s^{-1} durante 280 minutos. La viscosidad y los esfuerzos de la emulsión se midieron cada 20 minutos. Los resultados demuestran que las propiedades reológicas de la emulsión evolucionan (o cambian), hasta que la emulsión llega a degradarse o separarse. En las Figuras 3.7 y 3.8 del Capítulo 3, se observa cómo la viscosidad y los esfuerzos medidos en flujo estacionario disminuyen al aumentar el tiempo en que la emulsión es deformada en cortante.

El tiempo en que comienza el adelgazamiento para las curvas de viscosidad (Figura 3.7) después de largos periodos de corte, también cambia. Los valores de rapidez de corte en que ocurren estos cambios fueron utilizados en el Capítulo 4 para determinar tiempos característicos de la emulsión. Por ser un fluido complejo, que

presenta una microestructura dinámica, la emulsión tiene tiempos característicos grandes, del orden de segundos (Figura 4.4).

Es precisamente la microestructura y los fenómenos asociados con ella, como la presencia de una interfaz dinámica, a la que puede atribuirse la compleja reología de la emulsión estudiada en este trabajo. La microestructura de esta emulsión está formada por gotas de aceite dispersas en una fase continua acuosa. Bajo una condición de flujo estacionario, la microestructura inicial de la emulsión se modifica. La distribución y el tamaño de las gotas varían en función del tiempo; como consecuencia, el área superficial de las gotas también cambia, lo que repercute directamente en la viscosidad y los esfuerzos.

Aunque en este trabajo sólo se estudiaron las propiedades reológicas de volumen de la emulsión, existen estudios recientes, hechos por Méndez y Geffroy [13], a esta misma emulsión que han mostrado que los cambios en sus propiedades macroscópicas se deben a procesos de coalescencia de gotas. La coalescencia es la forma en que la tensión interfacial relaja la microestructura. La coalescencia hace que las gotas se fusionen para formar gotas más grandes, reduciendo el área superficial de las gotas, y es la causa más probable de que la viscosidad y los esfuerzos de la emulsión disminuyan con el tiempo. Todo esto se discutió en el Capítulo 4.

Por último, se puede concluir que conocer el comportamiento reológico de emulsiones de aceite en agua, puede tener gran impacto en la industria del petróleo. La amplia diversidad de procesos que involucran emulsiones en esta industria requiere entender y dominar los fenómenos que gobiernan su comportamiento. En este sentido, el conocimiento de la reología de emulsiones como la caracterizada en este trabajo permitirá tener mayor certeza en las propiedades de emulsiones de este tipo y por consecuencia un manejo más optimizado de éstas.

Particularmente, la emulsión modelo estudiada sirve para tener una comprensión general del comportamiento reológico de una emulsión de petróleo en agua. En este caso, esta emulsión resultó ser más viscosa que la fase aceite; por tanto, no sería conveniente usarla para el transporte de crudos. Sin embargo, sí resulta valiosa para conocer el comportamiento que presentaría una emulsión formada por petróleo y agua,

por ejemplo durante la extracción o recuperación de petróleo, y en la producción de emulsiones de combustóleo. Pero aún se requiere hacer más estudios para entender las complejas propiedades de las emulsiones de este tipo, así como para conocer el efecto que tendría en las propiedades de la emulsión cambios en la temperatura, por ejemplo. También será muy útil encontrar modelos que relacionen la microestructura con las propiedades reológicas de la emulsión.

Referencias

- [1] http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/perspectiva_crudo_2010_2025.pdf
- [2] <http://imp.mx/petroleo/?imp=ref>
- [3] http://www.sener.gob.mx/webSener/res/85/Refinacion_Web.pdf
- [4] [http://waterworld.com/index/display/article-display/0543153832/articles/waterworld/industrial-watwer/water-reuse/2011/1/changing-water-needs-in-offshore-oil.html?cmpid=\\$trackid](http://waterworld.com/index/display/article-display/0543153832/articles/waterworld/industrial-watwer/water-reuse/2011/1/changing-water-needs-in-offshore-oil.html?cmpid=$trackid)
- [5] L. L. Schramm. *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, USA, 1992.
- [6] A. Diego, M. A. Martínez, G. A. Tamayo, E. Alarcón y C. Meléndez. Desarrollos en la tecnología para la combustión de emulsiones de agua en combustóleo mexicano. *Boletín IIE mayo-junio*, 118-125, (2001).
- [7] A. Diego, R. Ocampo, M. A. Martínez, G. A. Tamayo y E. Alarcón. Emulsiones agua en combustóleo para reducir las emisiones de partículas quemadas en calderas. *Boletín IIE septiembre-octubre*, (1997).
- [8] L. L. Schramm. *Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications*. WILEY-VCH Verlag GnbH & Co. KGaA, Germany, 2005.
- [9] R. C. Dante, E. Geffroy and A. E. Chávez. Viscoelastic models for Mexican heavy crude oil and comparison with a mixture of heptadecane and eicosane Part I. *Fuel*, (2006).
- [10] I. Vinckier, J. Mewis and P. Moldenaers. Elastic Recovery of immiscible blends Part 2: Transient flow histories. *Rheol. Acta*, **38**: 198-205, (1999).
- [11] C. L. Tucker and P. Moldenaers. Microstructural evolution in polymer blends. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **34**:177-210, (2002).
- [12] D. Graebing, R. Muller and J. F. Paliarne. Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids. *Macromolecules*, **26**:320-329, (1993).

- [13] M. Méndez y E. Geffroy. ¿Por qué es importante el estudio de las emulsiones en la industria del petróleo?. *Cien preguntas y cien respuestas sobre materiales*. Editorial Terracota, México, 2011.
- [14] P. Van Puyvelde, A. Vananroye, R. Cardinaels and P. Moldenaers. Review on morphology development of immiscible blends in confined shear flow. *Polymer*, **49**: 5363-5372, (2008).
- [15] K. B. Migler. String Formation in Sheared Polymer Blends: Coalescence, Breakup, and Finite Size Effects. *Physical Review Letters*, **86**: 1023-1026, (2001).
- [16] C. W. Macosko. *Rheology: principles, measurements and applications*. Wiley-VCH, USA, 1994.
- [17] F. A. Morrison. *Understanding Rheology*. Oxford University Press, USA, 2001.
- [18] R. G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, USA, 1999.
- [19] F. Leal-Calderon, V. Schmitt and J. C. Bibette. *Emulsions Science: Basic Principles*. Springer Science+Business Media, USA, 2nd edition, 2007.
- [20] H. A. Barnes. *A Handbook of Elementary Rheology*. Cambrian Printers, England, 2000.
- [21] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg and B. Lindman. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons, England, 2nd edition, 2002.
- [22] C. Lacroix, M. Grmela and P. J. Carreau. Morphological evolution of immiscible polymer blends in simple shear and elongational flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **86**:37-59, (1999).
- [23] L. Chao. *Introducción a la Estadística*. Editorial Continental, México, 1985.
- [24] M. A. Álvarez, J. A. Díaz y J. L. Pérez. Análisis de la sensibilidad a las vibraciones del método de medición de tensión superficial mediante gota suspendida. *Revista Mexicana de Física*, **56**:334-338, (2010)
- [25] Chr. Friedrich, W. Gleinser, E. Korat, D. Maier and J. Wesse. Comparison of sphere-size distributions obtained from rheology and transmission electron microscopy in PMMA/PS blends. *J. Rheol.*, **39**: 1411-25, (1995)