

Emulsions with heavy crude oil in presence of nanoparticles

Stephanie Riaza ¹, Farid B. Cortés ² & Julián Otalvaro ³

¹ Ing. de petróleos Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, Facultad de Minas

² PhD., Profesor Asociado Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, Facultad de Minas,

³ Ing. Biológico.- Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, Facultad de Minas

Grupo de yacimientos de hidrocarburos, Facultad de Minas, Departamento de Química y Petróleos, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

Recibido para revisar: 16-October-2014, Aceptado: 17-11-2014, Versión final: 30-Noviembre-2014.

ABSTRACT

A study about the use of silica nanoparticles in crude oils from the Castilla field and the effects on stability, drop size and emulsion viscosity was carried out. The interest in the use of this type of nanoparticles is created by the inversion effect that these produce in the W/O emulsion at high water cuts upper than 48%. The emulsion is transformed in W/O/W being the latter the least viscous due to the water is the external phase and it allows to the crude oil slides easily on any surface. In this study, two types of naturally emulsified crude oil with different water cuts and a synthetic emulsion were used. This kind of behavior created by nanoparticles over the emulsion could be an alternative solution to the viscosity, fluidity and mobility problems that affect the extraction and transportation in heavy crude oil.

Key words: Emulsions; Heavy oil; Drop size; Viscosity; Nanoparticles

Emulsiones con crudo pesado en presencia de nanopartículas

RESUMEN

Se realizó un estudio sobre el uso de nanopartículas de sílice en crudos provenientes del campo Castilla y su efecto en la estabilidad, tamaño de gota y viscosidad de la emulsión. El interés por el uso de este tipo de nanopartículas se crea a partir del efecto de inversión que éstas producen en la emulsión W/O cuando se tienen altos cortes de agua superiores a 48% en peso. La emulsión se transforma en W/O/W siendo esta última menos viscosa debido a que el agua es la fase externa y permite al crudo deslizarse fácilmente sobre cualquier superficie. Para este estudio se utilizaron dos tipos de crudo emulsionados naturalmente con diferente corte de agua y una emulsión sintética. Este tipo de comportamiento creado por las nanopartículas sobre la emulsión podría ser una solución alternativa a los problemas de viscosidad, fluidez y movilidad que afectan la extracción y transporte en crudo pesado.

Palabras claves: Emulsiones; Crudo pesado; Tamaño de gota; Viscosidad; Nanopartículas

1. INTRODUCCIÓN

Las reservas de crudos livianos en el mundo vienen en declive, razón por la cual la industria ha fijado su interés en los crudos pesados que hoy día representan un gran porcentaje de las reservas mundiales. Sin embargo, en el proceso de producción de este tipo de crudos es común observar la formación de emulsiones tipo agua en aceite (W/O) por el alto esfuerzo de cizalla producido en los accesorios de las tuberías (válvulas de estrangulamiento, codos etc.), aumentando el área interfacial de las dos fases agua y aceite. De igual manera la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos y

moléculas con propiedades ambifílicas (asfaltenos, ácidos nafténicos, etc.), forman capas viscoelásticas que estabilizan la emulsión y frenan el proceso de coalescencia [1]. Las emulsiones estables poseen altas viscosidades ocasionando pérdidas de carga del sistema, problemas en la extracción, transporte y aumento de los costos de operación.

El uso de pequeñas partículas sólidas para la estabilización de emulsiones y espumas, es ampliamente conocido debido al trabajo pionero realizado por Ramsden y Pickering, quienes utilizaron partículas de 10 nm de diámetro y observaron que podían adsorberse sobre una interfase aceite/agua estabilizando emulsiones [2-13]. Las

investigaciones realizados por Averyard et al. [14] también han contribuido al entendimiento de las emulsiones estabilizadas mediante sólidos. Estos estudios han permitido concluir que existen factores importantes que influyen en la efectividad de las partículas para la estabilización de las emulsiones, como la forma y el tamaño [15], concentración, humectabilidad de la partícula, pH y la salinidad de la fase acuosa entre otras. [16-21],

Las emulsiones “Pickering” se constituyen de una fase continua y una fase dispersa (gotas envueltas por partículas sólidas finas). Las partículas sólidas finas tienen alto potencial de adsorción debido a su gran superficie específica, y su vez las gotas tienen la capacidad de extracción de la fase continua. Los espacios creados entre las partículas finas en la interfase proporcionan canales de transferencia de masa. Por lo tanto, las emulsiones de Pickering son una combinación de adsorción y procedimientos de extracción. [31]

Las partículas coloidales “partículas de superficie activas” o (SAPs) y las emulsiones “Pickering” han sido utilizadas ampliamente en la elaboración de alimentos y servicios farmacéuticos [22-24]. Los estabilizadores utilizados son partículas coloidales con tamaños del orden de micras que logran taponar las gargantas de los poros de las rocas sedimentarias en el reservorio. El uso de nanopartículas cuyo tamaño es menor a las partículas coloidales (incluso en dos órdenes de magnitud) ha despertado un interés en este tipo de estabilizadores sólidos por sus rasgos de tamaño potencialmente útiles para ciertos procesos de recuperación de petróleo. Las nanopartículas consolidan las gotas de las emulsiones y son lo suficientemente pequeñas para pasar por los poros a través de la roca del yacimiento. También permanecen estables a pesar de las duras condiciones de presión y temperatura, sus efectos de adsorción son irreversibles sobre las superficies de las gotas. [26,34]

Estudios realizados por Tiantian Zhang et al. [28] Emplearon suspensiones acuosas con nanopartículas de sílice con superficie modificada. Las emulsiones de aceite-agua O/W fueron muy estables con un tamaño de gota promedio entre 2 y 4 micras, a temperatura ambiente y a temperatura elevada. Un modelamiento para caracterizar el equilibrio y la estabilidad de las emulsiones sugiere la formación de una capa interfacial compacta de las nanopartículas en la superficie de la gota, formando una capa esférica e impidiendo la coalescencia entre gotas cuando estas se aproximan, lo cual produce emulsiones altamente estables. Cada nanopartícula en la emulsión puede experimentar fuerzas de repulsión electrostática, de Van der Waals, atracciones capilares y fuerzas de atracción. La monocapa de nanopartículas sobre la superficie de la gota alcanza el equilibrio solo cuando las interacciones entre las nanopartículas están equilibradas. [26,31]

Impulsados por la necesidad de mejorar la producción de petróleo pesado, Duy Nguyen et al. [33] Investigaron las propiedades de emulsión del PVA (alcohol polivinílico) para generar emulsiones de aceite en agua

(O/W) y lograr una reducción significativa de la viscosidad. Se prepararon emulsiones (O/W) con crudo pesado canadiense de API = 12 ° y un corte de agua del 25%, caracterizando la emulsión mediante los efectos del peso molecular del PVA y grado de hidrólisis, la concentración de emulsionante y el método de mezclado sobre la estabilidad de la emulsión. Para PVAs con alto peso molecular las muestras menos hidrolizadas inducen emulsiones más estables, lo que concuerda con la reducción del tamaño de partícula y una reducción en la tensión interfacial, además con el aumento de la concentración de polímero de 700 ppm a 1000 ppm se obtuvieron emulsiones más estables debido a las gotas más pequeñas. Por otro lado, para un grado similar de hidrólisis, el aumento del peso molecular mejora la estabilidad de la emulsión. Estos resultados indican que a mayor peso molecular del PVA en la interfase de aceite-agua se producen más repulsiones entre las gotas de aceite. El método de mezclar demostró ser un factor crítico para la estabilidad. De los PVAs ensayados, el PVA con el peso molecular más alto (146 kg / mol) y el más bajo grado de hidrólisis (87%) se encontró que era el más eficaz. [33]

Debido a las características de las emulsiones Pickering al ser las únicas de estructura trifásica sólido-aceite-agua, se hace interesante y práctico explorar sus nuevos campos de aplicación. [31]

En este estudio se muestra el comportamiento de emulsiones con crudo pesado de castilla en presencia de nanopartículas síliceas, y se analiza su capacidad de estabilizar o invertir la emulsión de acuerdo al contenido de agua y concentración de nanopartículas, de igual manera se compara el tamaño de gota y la viscosidad de la emulsión. Las nanopartículas actúan como estabilizadoras a bajos cortes de agua 4% y 20%, pero en el corte de 48% la naturaleza hidrófila de las nanopartículas invierte la emulsión W/O y se obtiene un sistema de emulsión múltiple W1/O/W2, Siendo esta última menos viscosa al ser el agua la fase externa y permite al crudo deslizarse fácilmente sobre cualquier superficie.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación De Emulsiones

El crudo Castilla 80 y 114 tienen una gravedad API de 16 y 12°, respectivamente a 25°C, y contenido de agua naturalmente emulsionada de 4% y 48% respectivamente. Todas las relaciones porcentuales de cortes de agua y de adición de nanopartículas son en peso a peso.

Ante la dificultad para medir el volumen de crudo, se toma su equivalente en peso. Después de tener las proporciones definidas, se agita durante 2 minutos a 16000 rpm, para lograr una muestra homogénea y estable. Se usaron 3 diferentes grupos de emulsiones para el estudio. Las nanopartículas fueron provistas por Petroraza SAS. Cada grupo se preparó con una serie de variables, como se muestra en el siguiente esquema:

Tabla 1. Grupos de emulsiones a preparar y sus diferentes variables de estudio

Emulsiones		
Crudo castilla 80- API=16°- fw=4%		Crudo castilla 114- API 12- fw=48%
GRUPO 1: Natural fw=4%	GRUPO 2: Sintética fw=20%	GRUPO 3: Natural Fw=48%
Nanopartículas de sílice % peso: 0, 0.05, 0.2, 0.5 Previamente disueltas en crudo	Salmuera: 1% peso KCl [Nanopartículas de sílice % peso: 0, 0.05, 0.2, 0.5 Previamente disueltas en crudo	[Nanopartículas de sílice % peso: 0, 0.05, 0.2, 0.5 Previamente disueltas en crudo

Todas las muestras de un grupo se prepararon simultáneamente y sus propiedades se compararon en el tiempo para evaluar el efecto independiente de diferentes condiciones de operación.

2.2. Medición de viscosidades

Para medir la viscosidad de las emulsiones se utiliza un viscosímetro rotacional FUNGILAB Modelo SMART R. Las medidas se realizaron por triplicado para garantizar mayor precisión en las medidas.

La precisión de la medida de viscosidad es de ±1%. Se utiliza una termo-cupla para determinar la temperatura exacta a la que se encuentra el fluido durante la lectura. La medición de temperatura tiene una precisión de ±0.2°C. La viscosidad de las muestras se mide a temperatura ambiente (26 °C). Si se conoce la viscosidad aproximada del fluido se

puede buscar en tablas del equipo [69] la mejor combinación de husillo/velocidad. Las velocidades de rotación varían entre 0.3 y 100 RPM y se cuenta con 7 husillos diferentes, diferenciados por su diámetro.

2.3. Medición del tamaño de gota

El tamaño de la gota de emulsión se midió con un equipo que consiste en una cámara Panasonic Lumix FZ35 conectada a un microscopio óptico.

La imagen se procesa en el software para digitalizar imágenes Get Data Graph Digitalizer, y se realiza el análisis estadístico para la distribución de tamaños con el software STATGRAPHICS.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1. GRUPO 1 (fw=4%):

3.2. Análisis de viscosidad:

Se realizó la medida de viscosidad para la emulsión W/O de 4/96 a temperatura ambiente (26%), los resultados se encuentran en la tabla 5 de los anexos. En el corte más bajo de agua que es 4%, se presenta para todas las concentraciones de nanopartículas, una reducción de viscosidad en las primeras 4 horas debido al efecto de estabilización que realizan las nanopartículas. Contrario a lo que ocurre en la emulsión base sin nanopartículas, cuya viscosidad siempre tiene tendencia creciente, de igual manera a mayor contenido de nanopartículas aumenta la viscosidad porque se tiene mayor concentración de sólidos.

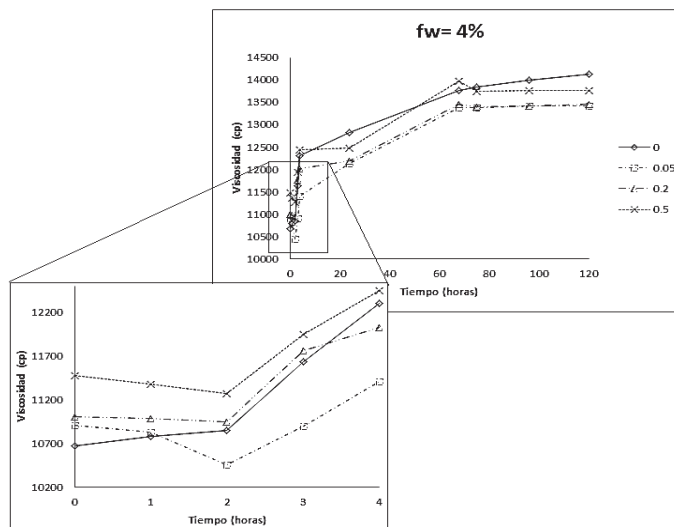


Figura 1. Cambios de viscosidad para 4% contenido de agua a diferentes concentraciones de nano partícula

Al hacer el seguimiento en los días, la viscosidad de la emulsión aumenta debido a la coalescencia entre gotas y para todas las concentraciones de nanopartícula se estabiliza en un valor constante. La concentración de 0.05 % en peso estabilizo

en un menor valor la viscosidad. Lo anterior indica que el efecto de inversión de emulsiones no se logra a bajos cortes de agua.

2.1.2. Micrografías de la emulsion

A continuación se reportan todas las micrografías tomadas durante varios días para el corte de agua de 4% y

un total de 96 horas estudiadas y para 4 diferentes concentraciones de nanopartículas.

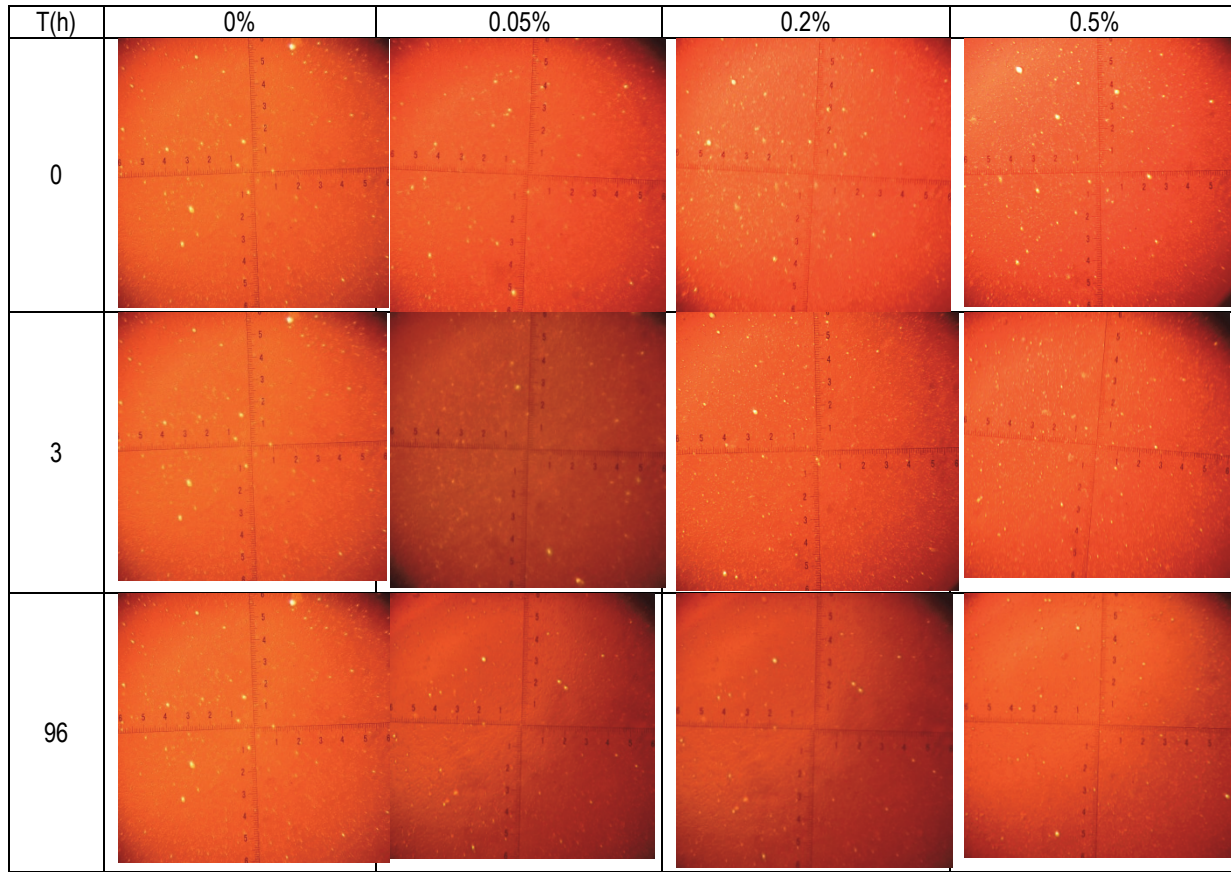


Figura 2. Micrografías para analizar cambios de tamaño de gota en el tiempo a diferentes concentraciones para 4% contenido de agua

Debido al bajo contenido de agua presente en la emulsión, es difícil distinguir a simple vista los efectos de la nanopartícula, solo al tener mayor cantidad de agua se hace visible la estabilización de la emulsión en reducción de tamaños, por lo anterior se presenta un análisis estadístico del tamaño de gota para corroborar los cambios de tamaño de gota y la estabilización de la emulsión.

2.1.1. Análisis estadístico del tamaño de gota:

Para cada imagen reportada, utilizando el software Get Data y el programa estadístico Stat graphics, se obtuvo una distribución estadística de los diámetros de gota en la emulsión.

Se muestran los análisis básicos que corresponden al conteo o número total de gotas en la imagen, el promedio es el diámetro que mejor representa el conjunto de datos, la varianza como medida de dispersión de los datos y la desviación estándar indica que tan alejados están los tamaños de gota respecto a al promedio. También se muestran el valor mínimo, máximo y rango que permite tener una idea de la dispersión de tamaños, cuanto mayor es el rango, mas contraste tenemos en los tamaños de gota. Se presentan los estadísticos básicos para el corte de

agua de 4% a las 96 horas de estudio en los anexos (figuras 21-24 y tablas 8-11). La siguiente tabla muestra un resumen del tamaño medio de gota para cada concentración de nanopartícula, así mismo como el porcentaje de reducción en el tamaño de gota, respecto a la concentración de nanopartícula

Tabla 2. Resumen de tamaños promedio de gota en 3 tiempos representativos para fw=4%

fw= 4%			
% Redu	Diámetro (µm)	Tiempo (horas)	[nano] %wt
0	2,757	0	0
0	5,962	3	0
0	9,013	96	0
16,5	2,302	0	0,05
16,8	4,962	3	0,05
25,8	6,691	96	0,05
35,3	1,784	0	0,2
43,6	3,363	3	0,2
19,8	7,229	96	0,2
42,3	1,590	0	0,5
64,4	2,120	3	0,5
14,0	7,752	96	0,5

En la tabla anterior se observa la disminución de tamaño de gota debido al incremento de concentración de nanopartícula, se puede ver que la mayor reducción se da a una concentración de 0,5% wt a las 3 horas de estudio donde en comparación con la emulsión sin nanopartículas disminuye su tamaño en un 64,4%.

2.1.2. Análisis de Viscosidad Vs Tamaño de Gota

El aumento en la viscosidad de la emulsión se debe principalmente a dos factores, el de agregación de sólidos (nanopartículas) a la mezcla lo cual produce un mayor esfuerzo cortante del fluido y el de coalescencia entre las gotas es decir la tendencia de las gotas a juntarse formando una gota de mayor tamaño, este último fenómeno se evidencia en el aumento de tamaño de gota en el tiempo. A continuación se ilustra el comportamiento de la viscosidad vs el tamaño de gota variando la concentración de nanopartículas o el tiempo, este grupo de emulsiones agua en crudo, corresponden a un sistema naturalmente emulsionado proveniente del pozo castilla 80, con gravedad API 16.

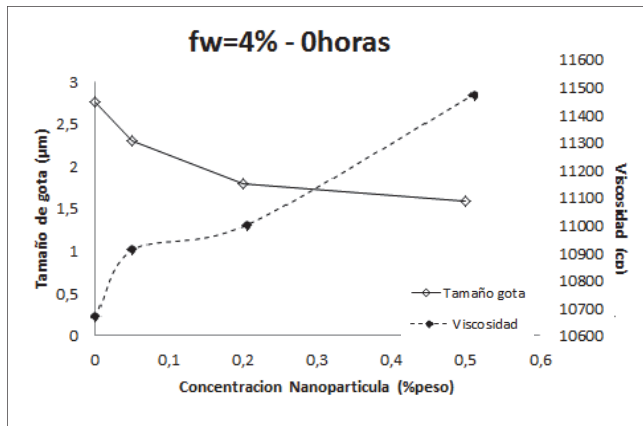


Figura 3. Cambio de tamaño de gota con respecto a la viscosidad en tiempo cero para un fw=4%.

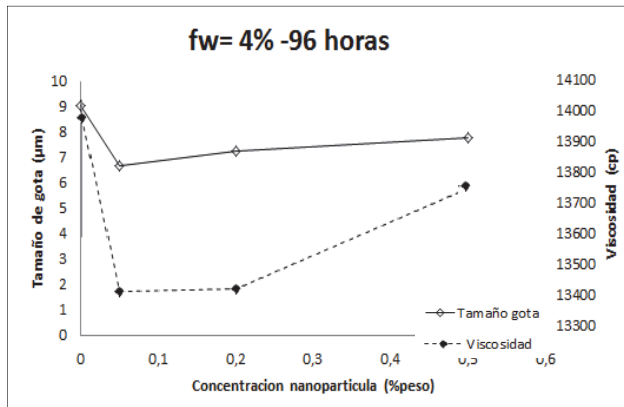


Figura 4. Cambio de tamaño de gota con respecto a la viscosidad en el tiempo final para un fw=4%.

En un tiempo inicial a bajos cortes de agua las nanopartículas cumplen su función de estabilizar la

emulsión debido a una reducción en el tamaño de gota pero al mismo tiempo se están agregando partículas sólidas al sistema y esto conlleva a un ligero incremento en la viscosidad de la emulsión.

Al observar la emulsión en el tiempo final señalamos que la viscosidad disminuye hasta cierto punto el cual corresponde a la concentración óptima de nanopartículas. A esta concentración 0.05% el aumento en la viscosidad de la emulsión es menor y se estabiliza en un periodo más corto de tiempo. Para concentraciones mayores observamos que el sistema se satura y no logra estabilizar la emulsión, por el contrario, existe un aumento en la viscosidad y el tamaño de gota. Este comportamiento inusual es debido a la baja cantidad de agua del sistema y al contenido de sólidos, esto sugiere que las nanopartículas actúan mejor en emulsiones con cortes de agua superiores donde si logran estabilizar.

2.1.3. Análisis cambio de diámetro respecto al tiempo y concentración de nanopartículas

En la figura 5 podemos observar el un comparativo del tamaño de gota respecto a la concentración de nanopartícula en diferentes tiempos. Es evidente la tendencia similar en el tiempo 0 y 3 horas donde el tamaño de gota se reduce proporcionalmente a la concentración de nanopartículas, pero a las 96 es decir cuando el sistema ha alcanzado su equilibrio se observa una desestabilización de la emulsión a concentraciones mayores de 0.05% debido a que para este bajo corte de agua, la concentración optima es de 0.05% y una mayor cantidad de nanopartículas sobresaatura el sistema.

En la figura 6 se observa que para todas las concentraciones de nanopartícula tenemos la misma tendencia creciente en el tamaño de gota. Cabe notar notar que a la concentración más baja correspondiente a 0.05% de nanopartícula se estabiliza más rápido el tamaño de gota, es decir, se logra contrarrestar el efecto de coalescencia. A concentraciones superiores el tamaño de gota aumenta en mayor proporción en el tiempo.

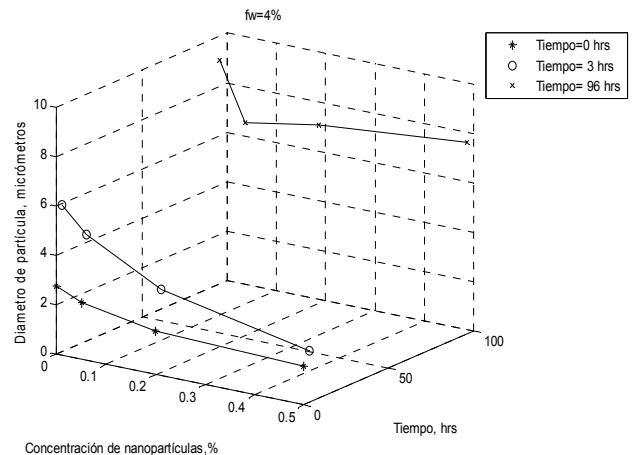


Figura 5. Cambio de diámetro de gota en la emulsión de fw= 4% para tiempos constantes y concentración de nanopartícula variable

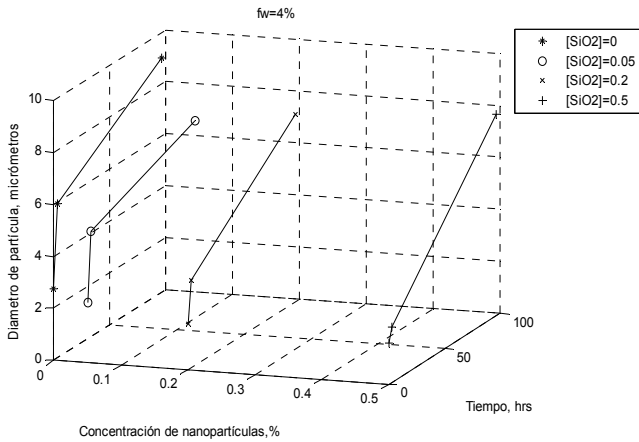


Figura 6. Cambio de diámetro de gota en la emulsión de fw= 4% para concentración de nanopartícula constante y tiempo variable

2.2. GRUPO 2 (fw=20%)

2.1.1. Análisis de viscosidad:

Se realizó la medida de viscosidad para la emulsión preparada con corte de agua 20%, los resultados se muestran en la tabla 6 en los anexos, se midió a temperatura ambiente 26°C. En las primeras 4 horas la viscosidad aumento drásticamente sin embargo a partir del segundo día se estabilizo la medida de la viscosidad, en particular a una concentración de 0,2 wt% de nanopartícula. Las concentraciones evaluadas de nanopartículas se estabilizaron en menos tiempo que sin presencia de ellas.

2.1.2. Micrografías de la emulsion

A continuación se reportan todas las micrografías tomadas durante varios días para el corte de agua de 20% y un total de 96 horas estudiadas y para 4 diferentes concentraciones de nanopartículas.

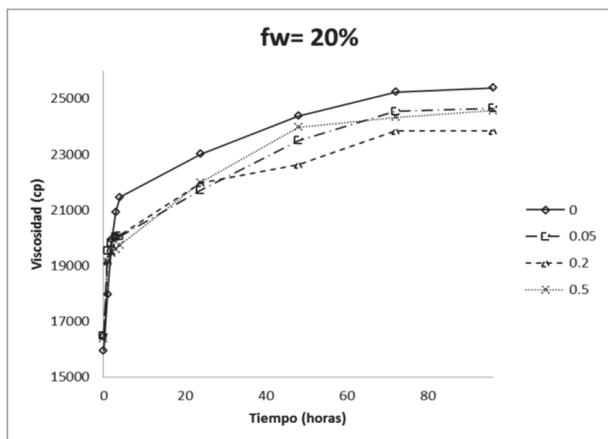


Figura 7. Cambios de viscosidad para 20% contenido de agua a diferentes concentraciones de nano partícula

2.2.3. Análisis estadístico del tamaño de gota:

Se presentan los estadísticos básicos para la emulsión sintética con contenido de agua de 20% a las 96 horas de estudio en los anexos. (Tablas 15-18, Figuras 22-25). La siguiente tabla corresponde al resumen del tamaño medio de gota para cada concentración de nanopartícula, así mismo como el porcentaje de disminución del tamaño de gota respecto a la concentración de nanopartícula.

Tabla 3. Resumen de tamaños promedio de gota en 3 tiempos representativos para fw=20%

fw= 20%			
% Reduc.	Diámetro (µm)	Tiempo (horas)	[nano] %wt
0	14,637	0	0
0	16,517	3	0
0	19,479	96	0
15,4	12,385	0	0,05
12,8	14,407	3	0,05
20,6	15,466	96	0,05
44,3	8,148	0	0,2
29,6	11,633	3	0,2
33,5	10,957	96	0,2
60,2	5,832	0	0,5
54,2	7,559	3	0,5
56,9	11,399	96	0,5

En la tabla anterior se observa la disminución de tamaño de gota debido al incremento de concentración de nanopartícula y la mayor reducción se da a una concentración de 0,5% wt para el tiempo inicial donde en comparación con la emulsión sin nanopartículas disminuye su tamaño en un 60,2%.

2.2.3.1. Análisis de Viscosidad Vs Tamaño de Gota

Este grupo de emulsiones corresponden a una emulsión sintética preparada a partir del crudo castilla 80 mencionado anteriormente, también de gravedad 16 API

Para un corte de agua del 20 wt% tenemos un aumento en viscosidad hasta una concentración de nanopartículas igual al 0,2 wt%, a partir de este punto la viscosidad disminuye, esto indica que para concentraciones superiores a esta, el efecto de reducción en la viscosidad debido a la disminución en el tamaño de gota es prevaleciente al efecto ocasionado por ingreso de sólidos al sistema, por tanto la viscosidad disminuye en este rango de concentraciones. Si el tamaño de gota de la emulsión desciende al aumentar la concentración de la nanopartícula, indicando que la emulsión está siendo estabilizada.

La emulsión en su estado estable a las 96 horas de estudio corrobora el comportamiento esperado del tiempo inicial, es decir que a una concentración de óptima de 0,2% se presenta un mínimo en la viscosidad debido al efecto de las nanopartículas sobre la reducción del tamaño de gota pero a concentraciones mayores a 0,2 el sistema se satura y las nanopartículas aumentan la viscosidad del sistema por ser partículas sólidas que ingresan a él, es por ello que se ve un incremento en el tamaño de gota a esta concentración.

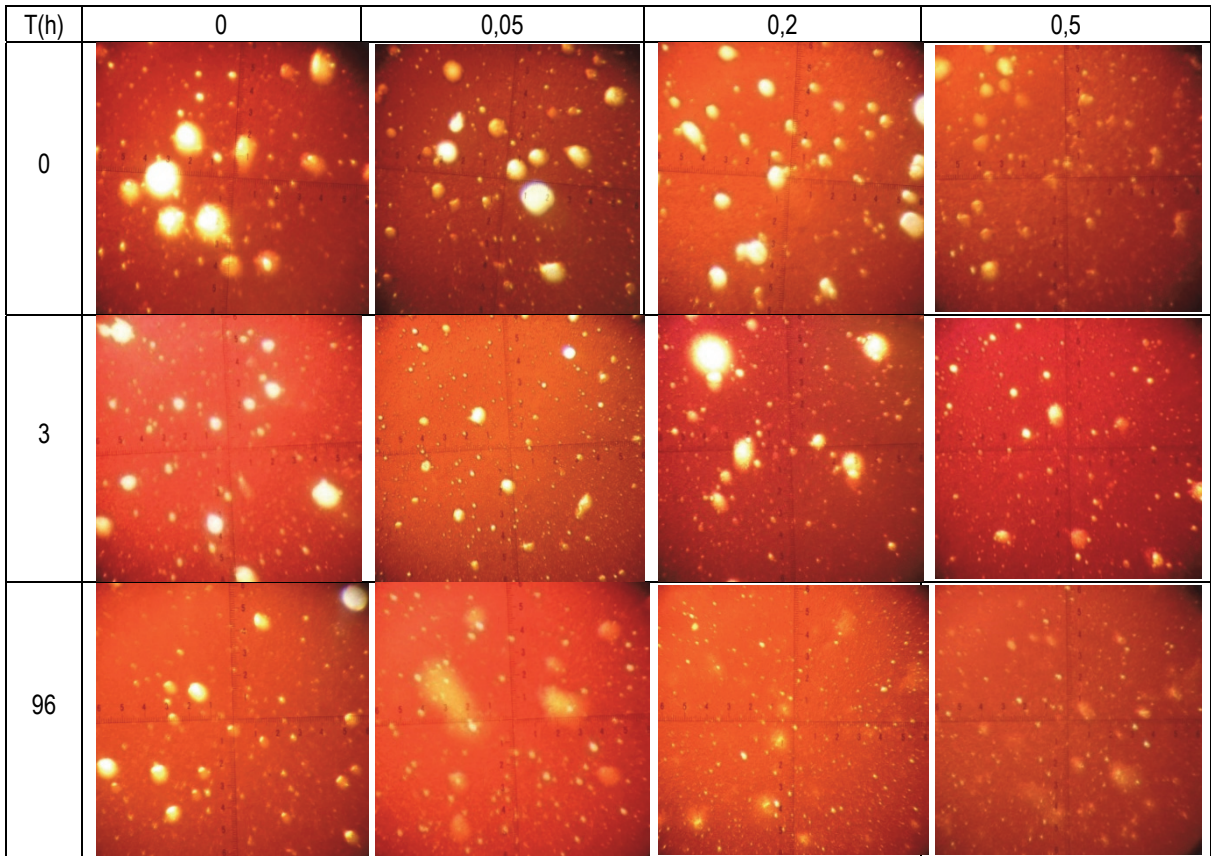


Figura 8. Micrografías para analizar cambios de tamaño de gota en el tiempo a diferentes concentraciones para 20% contenido de agua

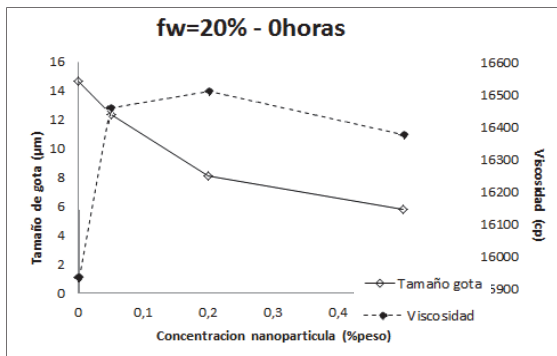


Figura 9. Cambio de tamaño de gota con respecto a la viscosidad en tiempo cero para un fw=20%.

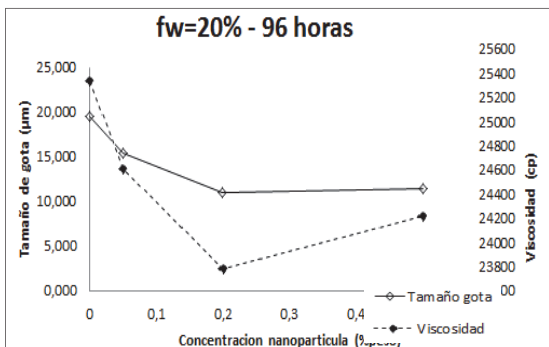


Figura 10. Cambio de tamaño de gota con respecto a la viscosidad en el tiempo final para un fw=20%.

2.2.5. Análisis cambio de diámetro respecto al tiempo y concentración de nanopartículas

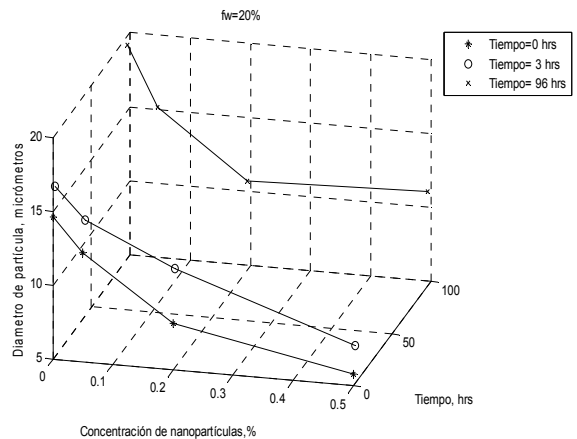


Figura 11. Cambio de diámetro de gota en la emulsión de fw= 20% para tiempos constantes y concentración de nanopartícula variable.

Para este corte de agua las nanopartículas tienen el efecto esperado de estabilizar la emulsión y en todos los tiempos se observa una disminución del tamaño de gota al incrementar la concentración de nanopartículas.

Comparando el comportamiento de las emulsiones en el tiempo con diferentes concentraciones, se observa que para una concentración nula de nanopartículas, el tamaño de gota

tiende a seguir incrementándose, mientras que con una concentración de 0.5 la variación entre el tamaño a las 3 horas y a las 96 horas es mínima, lo cual indica un gran efecto de la concentración de las nanopartículas en la estabilidad en la emulsión.

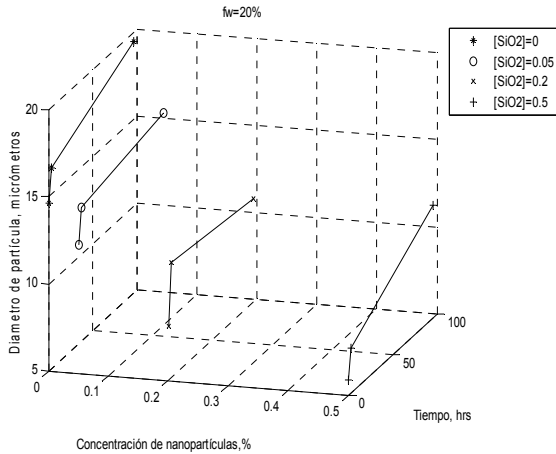


Figura 12. Cambio de diámetro de gota en la emulsión de fw= 20% para concentración de nanopartícula constante y tiempo variable.

2.3. GRUPO 3

2.3.1. Análisis de viscosidad:

Este grupo de emulsiones provienen del pozo castilla 114, es un fluido naturalmente emulsionado con un alto corte de agua de 48% y presenta un importante fenómeno al adicionarle nanopartículas hidrófilas como las que utilizamos en este estudio, incluso a bajas concentraciones se da una emulsión múltiple inversa (w/o/w), es decir el sistema pasa de ser w/o a ser w₁/o/w₂, pero además de esto la superficie de la fase aceite queda cubierta por una capa de nanopartículas, lo cual la hace deslizable a las superficies, por ello solo es posible analizar el cambio de tamaño de gota con concentración de nanopartículas, debido a que por reología se imposibilita medir la viscosidad de dicha emulsión a consecuencia de que se desliza el husillo.

Solo fue posible medir la viscosidad sin presencia de nanopartículas, se realizó la medida de viscosidad a temperatura ambiente 25°C, los resultados se encuentran en la tabla 10 de los anexos.

Tenemos una tendencia de la viscosidad a aumentar con el tiempo debido a que la emulsión no tiene nanopartículas y se presenta el fenómeno de coalescencia en las gotas de la emulsión interna w₂/o, lo que conlleva a este aumento en la viscosidad. Para el análisis de viscosidad teniendo presencia de nanopartículas, nos apropiamos del comportamiento de la viscosidad para el corte de agua de 20% y basados en el estudio previo realizado, en el tamaño de gota y las micrografías obtenidas se espera una reducción notoria en la viscosidad, la cual será mayor entre mayor cantidad de nanopartículas se tengan.

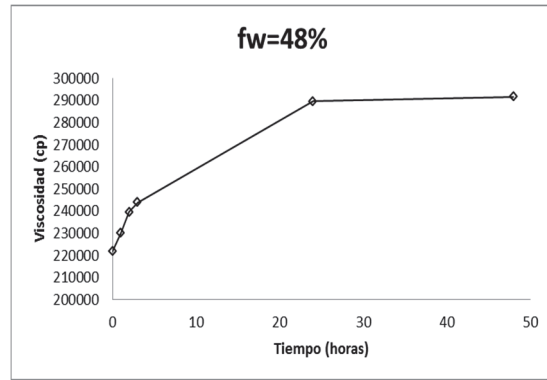


Figura 13. Cambios de viscosidad con el tiempo para emulsión con 48% agua, sin nanopartículas

2.3.2. Micrografías de la emulsión

Debido al alto contenido de agua en la emulsión se hace más notorio el efecto de estabilización de las nanopartículas, y su correspondiente disminución en el tamaño de gota.

2.3.3. Análisis estadístico del tamaño de gota:

Se presentan los estadísticos básicos correspondientes a la emulsión natural con contenido de agua de 48% a las 96 horas de estudio en los anexos. (Tablas 19-22, Figuras 26-29). Es importante aclarar que al presentarse el fenómeno de transformación de la emulsión de w/o a w₁/o/w₂, el tamaño de gota que se analizó fue el correspondiente a la emulsión interna, a causa de que la emulsión completa es de tamaño macroscópico. La siguiente tabla corresponde al resumen del tamaño medio de gota para cada concentración de nanopartícula.

Así mismo como el porcentaje de disminución del tamaño de gota respecto a la concentración de nanopartícula.

Tabla 4. Resumen de tamaños promedio de gota en 3 tiempos representativos

fw= 48%			
% Reduc.	Diámetro (µm)	Tiempo (horas)	[nano] %wt
0	16,383	0	0
0	17,715	3	0
0	26,778	48	0
26,3	12,079	0	0,05
23,9	13,486	3	0,05
41,1	15,770	48	0,05
43,4	9,266	0	0,2
24,4	13,384	3	0,2
46,9	14,219	48	0,2
73,3	4,371	0	0,5
50,9	8,695	3	0,5
65,9	9,122	48	0,5

En la tabla anterior se observa la disminución de tamaño de gota debido al incremento de concentración de nanopartícula y la mayor reducción se da a una concentración de 0,5% wt para el tiempo inicial donde en comparación con la emulsión sin nanopartículas disminuye su tamaño en un 73.3%.

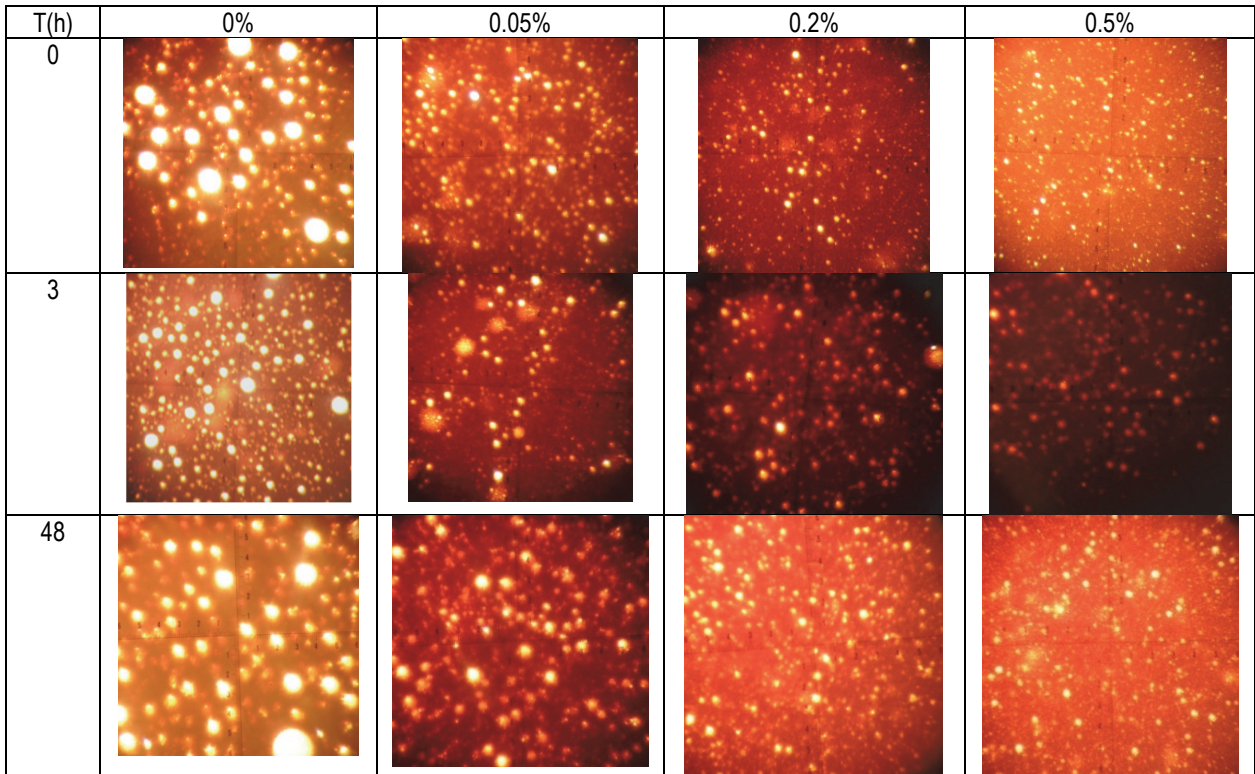


Figura 14. Micrografías para analizar cambios de tamaño de gota en el tiempo a diferentes concentraciones para 48% contenido de agua

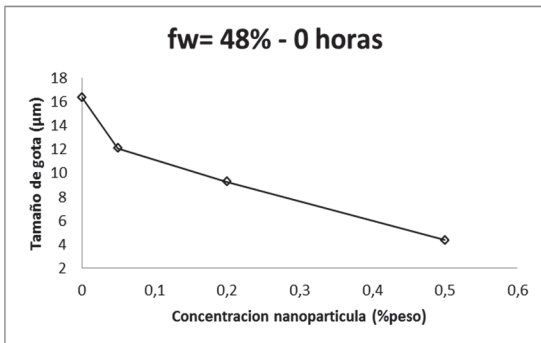


Figura 15. Cambio del tamaño de gota con concentración para un corte de agua 48% en el tiempo inicial.

En la figura 15 y 16 se observa un decremento en el tamaño de diámetro de la gota al aumentar concentración de nanopartícula, Esto se debe a que el agua que se encuentra dispersa en la emulsión w_1/o pasa a convertirse en la fase externa w_1 de la emulsión $w_1/o/w_2$, este fenómeno es proporcional a la concentración de nanopartícula adicionada quedando menor cantidad de agua en la emulsión interna w_2 , al tener menor proporción de agua las gotas disminuyen su tamaño.

2.3.4. Análisis cambio de diámetro respecto al tiempo y concentración de nanopartículas

En las figura 17 se evidencia una reducción del tamaño de gota de la emulsión interna con el aumento de concentración de nanopartículas, aunque esta disminución no es muy grande debido a que la emulsión interna no se estabiliza, por el contrario esta reducción en el tamaño de

gota es debida a la transferencia de agua que ocurre desde la fase interna hacia la fase externa de la emulsión inversa.

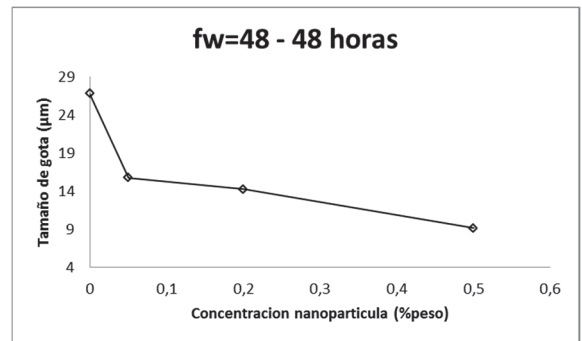


Figura 16. Cambio del tamaño de gota con concentración para un corte de agua 48% en el tiempo final.

En la figura 18 se puede notar la diferencia de comportamiento de tamaño de gota entre la emulsión sin y con nanopartículas, en la emulsión sin nanopartículas las gotas tienden a unirse como resultado del fenómeno de coalescencia, pero al añadirle las nanopartículas se crea una emulsión múltiple inversa $w_1/o/w_2$ y el cambio de tamaño de gota registrado corresponde a la emulsión interna. Si observamos la emulsión múltiple en el tiempo, el aumento en tamaño de gota dentro la emulsión internase debe al efecto de coalescencia aunque no es influyente dado que el aumento es mínimo, esto indica estabilidad en la emulsión interna.

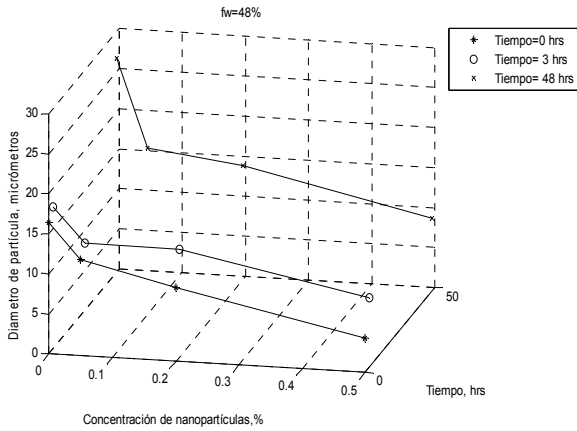


Figura 17. Cambio de diámetro de gota en la emulsión de fw= 48%

2.4. Análisis de corte de agua vs tamaño de gota

En la figura 19 se observa que el tamaño de gota crece según el contenido de agua en la emulsión que no ha sido tratada con nanopartículas, lo cual indica una relación directa entre el contenido de agua y tamaño de gota, es decir que a mayor contenido de agua tendremos gotas más grandes. Al adicionarle nanopartículas, estabilizamos la emulsión y por ende el tamaño de gota disminuye, sin embargo, para todas las concentraciones siempre las emulsiones de fw=4% mostraron un rango de tamaños inferior a los otros cortes de agua. Para la mayor concentración de nanopartículas se puede observar que el tamaño de gota de la emulsión de fw=48% es menor que el de fw=20% en el tiempo inicial e incluso en el equilibrio. Esto debido al cambio de tipo de emulsión presente en este alto corte de agua, la emulsión interna conformada por w2/o tiene un tamaño de gota menor que la emulsión con fw=20% debido

a que gran parte de este contenido inicial de agua paso a ser pertenecer a la fase externa w1.

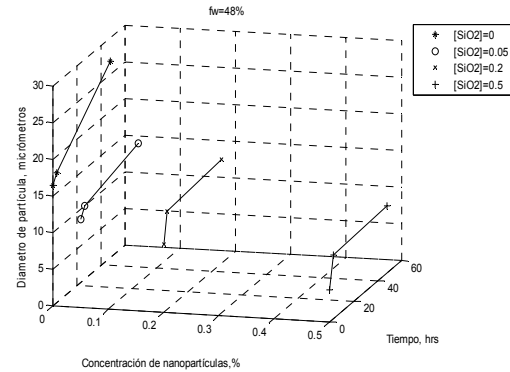


Figura 18. Cambio de diámetro de gota en la emulsión de fw= 48% para concentración de nanopartícula constante y tiempo variable.

2.5. Análisis de corte de agua vs viscosidad

En la figura 20 se presenta la variación de la viscosidad en el tiempo para diferentes cortes de agua y se puede analizar que todos los grupos de emulsiones estudiados tienen una relación directamente proporcional entre el porcentaje de agua y la viscosidad. En la primera imagen superior izquierda, se presentan las viscosidades para los 3 cortes de agua sin presencia de nanopartículas, y para el resto de concentraciones solo se pueden comprar las emulsiones con fw=4% y fw=20% teniendo en cuenta que no se pudo realizar la medida de viscosidad a fw=48%. Todas las viscosidades se midieron en iguales condiciones de medida.

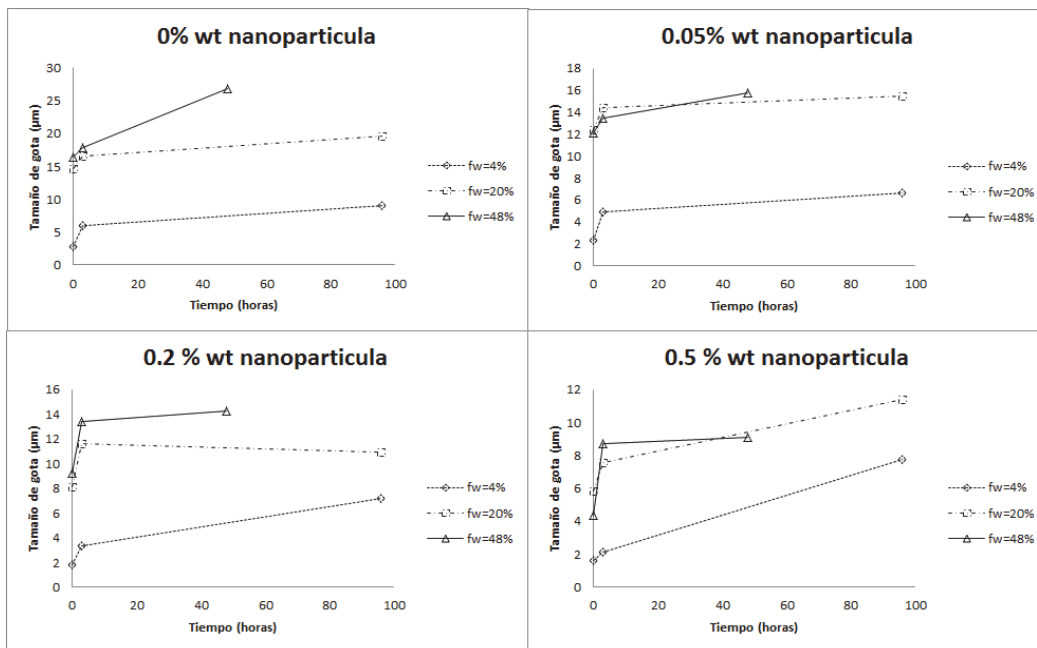


Figura 19. Comportamiento del tamaño de gota en el tiempo para cada concentración de nanopartículas, variando su corte de agua

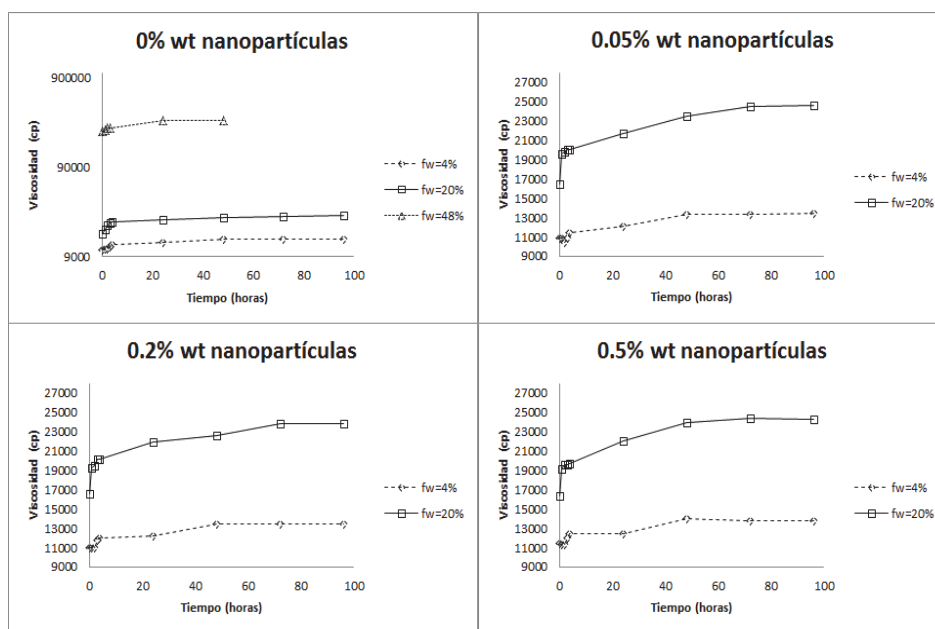


Figura 20. Comportamiento de la viscosidad en el tiempo para cada concentración de nanopartículas, variando su corte de agua.

3. CONCLUSIONES

La nanotecnología utiliza partículas de tamaño menor a 100 nanómetros, para este estudio se analizó el efecto de nanopartículas silíceas para la estabilidad e inversión de emulsiones con crudo pesado de castilla y su relación en el tamaño de gota y viscosidad. En los 3 grupos de emulsiones estudiadas existe un comportamiento similar, en cuanto al tamaño promedio de gota este disminuye en todos los cortes de agua cuando se aumenta la concentración de nanopartícula, igualmente existe un ligero incremento en la viscosidad debido a un aumento en el contenido de sólidos. La viscosidad puede aumentar debido a dos efectos fundamentales, el incremento de sólidos en el sistema, o por el fenómeno de coalescencia es decir la tendencia de las gotas a juntarse formando una gota más grande. Analizando la viscosidad y el tamaño de gota en el tiempo se observa que fenómeno de coalescencia produce un aumento en el tamaño de del mismo y en la viscosidad. Además la viscosidad y el tamaño de gota aumentan proporcionalmente con el contenido de agua.

Se concluye que existe una relación directamente proporcional entre la viscosidad y el tamaño de gota. Para los cortes de fw=4% y fw=20% se encontró una concentración óptima de nanopartícula en la cual la emulsión se estabiliza en menor tiempo, y se observó un comportamiento inusual de aumento de viscosidad al seguir aumentando la concentración de nanopartículas debido a la baja cantidad de agua del sistema y al contenido de sólidos, esto sugiere que las nanopartículas actúan mejor en emulsiones con cortes de agua superiores donde si logran estabilizar.

El efecto de las nanopartículas varía según el corte de agua, a bajos cortes 4% y 20% éstas estabilizan la emulsión, pero con el corte de agua 48% la naturaleza hidrófila de las nanopartículas invierte la emulsión w/o y se obtiene un sistema de emulsión múltiple $w_1/o/w_2$. Con el aumento en la

concentración de nanopartículas, una mayor fracción de agua pasa a convertirse en la fase externa w_1 aumentando ésta en contenido, lográndose un deslizamiento más eficiente de la emulsión sobre superficies lisas.

El efecto logrado al invertir la emulsión es de gran interés en la industria petrolera puesto que es una buena alternativa para solucionar problemas de transporte de crudo pesado en las líneas de superficie, igualmente las emulsiones o/w presentan una menor viscosidad y al tener el agua en la fase externa es esta quien entra en contacto con las superficies, teniendo un efecto de deslizamiento para el crudo.

REFERENCIAS

- [1] Troner A. de Souzaa, Agnes de P. Scheer, Marcia Cristina Khalilb, et al., 2012. Emulsion inversion using solid particles. Jr. Journal Petroleum Engineering, 96-97
- [2] P.M. Kruglyakov. Hydrophile-Lipophile. 2000. Balance of Surfactants and Solid Particles. Elsevier Science, Amsterdam.
- [3] B.P. Binks. 2002. Particles as surfactants—similarities and differences, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 7, 21–42.
- [4] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint. 2003. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. Adv. Colloid Interface Sci. 100–102, 503–546.
- [5] T.N. Hunter, R.J. Pugh, G.V. Franks, et al. 2008. The role of particles in stabilizing foams and emulsions. Adv. Colloid Interface Sci. 137, 57–81.
- [6] István Budaia,b, Orsolya Z. Nagy c, George Kaptay. 2003. Inversion of a liquid Bi/Al metallic emulsion stabilized by solid SiC particles.
- [7] S.E. Friberg. 2005. Emulsion stabilization by solid particles a two-layer approach: spherical particles, J. Dispersion Sci. Technol. 26, 647–654.
- [8] L.G. Torres, R. Iturbe, et al. 2007. Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology, Colloids Surf. A 302, 439–448.
- [9] H.A. Wege, S. Kim, et al. 2008. Long-term stabilization of foams and emulsions with in-situ formed microparticles from hydrophobic cellulose, Langmuir 24, 9245–9253.
- [10] C.O. Fournier, L. Fradette, P.A. Tanguy. 2009. Effect of dispersed phase viscosity on solid-stabilized emulsions, Chem. Eng. Res. Des. 87, 499–506.
- [11] Y. Zhu, S.M. Zhang, et al. 2010. High internal phase emulsions prepared with poly(urethane urea) aqueous nanodispersion at different temperatures. J. Polym. Sci. A 48, 4356–4360.

[12] S. Kubowicz, J. Daillant, M. Dubois, et al. 2010. Mixed-monolayer-protected gold nanoparticles for emulsion stabilization, *Langmuir* 26, 1642–1648.

[13] Á. Detrich, A. Deak, E. Hild, et al. 2010. Langmuir and Langmuir–Blodgett films of bidisperse silica nanoparticles, *Langmuir* 26, 2694–2699.

[14] Andreas Hannisdal, Marit-Helen, et al. 2003. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids

[15] B.P. Binks, S.O. 2001. Lumsdon, *Langmuir* 17, 4540.

[16] B.P. Binks, S.O. 2000. Lumsdon, *Langmuir* 16, 2539.

[17] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 3007.

[18] B.P. Binks, C.P. Whitby. 2004. *Langmuir* 20, 1130.

[19] N.P. Ashby, B.P. Binks. 2000. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 5640.

[20] G. Gu, Z. Zhou, et al. 2003. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 215, 141.

[21] D.E. Tambe, M.M. Sharma, J. 1993. *Colloid Interface Sci.* 157, 244.

[22] S.U. Pickering, J. 1997. *Chem. Soc.* 9, 2001.

[23] B.P. Binks, T.S. Horozov. 2005. *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

[24] Yoshimune Nonomura. 2009. Phase inversion of the Pickering emulsions stabilized by plate-shaped clay particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 330, 463–466

[25] Fangda Qui. 2010. Experimental Study Of Solvent Based Emulsion Injection To Enhance Heavy Oil Recovery. Office of Graduate Studies of Texas A&M University..

[26] Tiantian Zhang, Andrew Davidson, et al. 2010. Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA.

[27] Aranberri, B.P. Binks, et al. 2009. Emulsiones estabilizadas por nanopartículas para formación de productos agroquímicos. Surfactant and colloid group, university of Hull, UK. *Ibero American journal of polymer*, Vol 1.

[28] Tiantian Zhang, Matthew R. Roberts, et al. 2009. Foams and Emulsions Stabilized With Nanoparticles for Potential Conformance Control Applications. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 20-22, The Woodlands. Texas

[29] Catherine P. Whitby, Daniel Fomasiero, John Ralston. 2010. Structure of oil-in-water emulsions stabilised by silica and hydrophobised titania particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 342, 205-209.

[30] A.M. Al-Sabagh a, Mostafa M. Emara b, et al. 2011. Formation of water-in-diesel oil nano-emulsions using high energy method and studying some of their surface active properties *Egyptian Journal of Petroleum (EPRI)*. Volume 20, 17-23.

[31] Dengwei Liu, Yongjun He. 2011. Separation procedure using the droplets of oil-in-water Pickering emulsions as médium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 380, 341-344

[32] Bernard P. Binks, Catherine P. Whitby. 2005. Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 253, 105-115

[33] Duy Nguyen, and Vittoria Balsamo. 2012. Emulsification of Heavy Oil in Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol): A Method for Reducing Apparent Viscosity of Production Fluids. Energy Services Division, Nalco, An Ecolab Company, *Energy fuels* 27, 1736-1747

[34] Zhenhuan Zhao, Wenxialiu n, et al. 2013. Phase inversion of TiO2 nanoparticle stabilized emulsions of alkenyl succinic anhydride. *Chemical Engineering Science*, volume 87, 246-257

[35] G.W. Lee, T.F. Tadros, 1982. *Colloids and Surfaces* 5, 105–115.

[36] H. Sagitani. 1992. In *Organized Solutions*, in: S.E. Friberg, B.Lindman (Eds.), Marcel Dekker, New York, pp. 259–271.

1. ANEXOS:

Tabla 5. Cambios de viscosidad en el tiempo para fw=4%, a diferentes concentraciones de nanopartículas (0, 0.05, 0.2, 0.5) durante 96 horas (Husillo R5)

hora	% nano	Viscosidad (cp)	torque	rpm
0	0	10670	80	30
	0,05	10913	81,8	30
	0,2	11003	82,5	30
	0,5	11474	86,2	30
1	0	10785	80,5	30

	0,05	10834	81	30
	0,2	10988	82	30
	0,5	11376	85	30
2	0	10852	79	30
	0,05	10456	81	30
	0,2	10946	83	30
	0,5	11271	82	30
3	0	11634	75	30
	0,05	10900	81	30
	0,2	11765	60	20
	0,5	11951	58,3	20
4	0	12297	85	20
	0,05	11406	81	30
	0,2	12025	83	30
	0,5	12449	65	20
24	0	12824	62	20
	0,05	12137	61	20
	0,2	12190	61	20
	0,5	12482	62	20
48	0	13764	64	20
	0,05	13376	67	20
	0,2	13462	65	20
	0,5	13968	69	20
72	0	13845	65	20
	0,05	13389	60	20
	0,2	13390	62	20
	0,5	13750	65	20
96	0	13985	74	20
	0,05	13423	70	20
	0,2	13428	69	20
	0,5	13755	70	20
120	0	14123	69	20
	0,05	13427	67	20
	0,2	13458	66	20
	0,5	13765	65	20

Tabla 6. Cambios de viscosidad en el tiempo para fw=20% , a diferentes concentraciones de nanopartículas (0, 0.05, 0.2, 0.5) durante 96 horas para fw=20% (Husillo R5)

hora	% nano	Viscosidad (cp)	torque	rpm
0	0	15948	79	20
	0,05	16472	84	20
	0,2	16524	83	20
	0,5	16390	82	20
1	0	17965	55	12
	0,05	19547	58	12
	0,2	19196	59	12
	0,5	19130	58	12
2	0	19953	53	12
	0,05	19817	62	12
	0,2	19427	57	12
	0,5	19546	58	12
3	0	20916	62,5	12
	0,05	20055	60	12
	0,2	20097	62	12
	0,5	19592	57	12
4	0	21465	63	12
	0,05	20060	62	12
	0,2	20100	57	12
	0,5	19741	59	12
24	0	23019	69	12
	0,05	21710	65	12
	0,2	21968	66	12
	0,5	22000	64	12
48	0	24380	73	12
	0,05	23500	70	12
	0,2	22629	67	12
	0,5	23982	72	12
72	0	25234	71	12
	0,05	24549	73	12
	0,2	23836	73	12
	0,5	24334	75	12
96	0	25387	72	12
	0,05	24661	71	12
	0,2	23841	69	12
	0,5	24267	74	12

Tabla 7. Cambios de viscosidad en el tiempo sin nanopartículas para fw=48% (Husillo R7)

Hora	Viscosidad (cp)	torque	rpm
0	221678	70	12
1	230165	72	12
2	239564	68	12
3	243930	73	12
24	289654	87	12
48	291604	79	12

Muestra fw=4% con concentración de nanopartícula 0%

Tabla 8. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=4% SiO2=0% t=96h	
Conteo	211
Promedio	9,01293
Varianza	19,6607
Desviación Stan.	4,43404
Mínimo	3,93209
Máximo	32,8756
Rango	28,9435

Muestra fw=4% con concentración de nanopartícula 0,05%

Tabla 9. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=4% SiO2=0.05% t=96 h	
Conteo	146
Promedio	6,69067
Varianza	9,86941
Desviación Stan.	3,14156
Mínimo	3,12619
Máximo	27,3791
Rango	24,2529

Muestra fw=4% con concentración de nanopartícula 0,2%

Tabla 10. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=4% SiO2=0.2% t=96h	
Conteo	86
Promedio	7,22912
Varianza	5,89109
Desviación Stan.	2,42716
Mínimo	4,3157
Máximo	15,1753
Rango	10,8596

Muestra fw=4% con concentración de nanopartícula 0,5%

Tabla 11. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=4% SiO2=0.5% t=96h	
Conteo	159
Promedio	7,7518
Varianza	5,25297
Desviación Stan.	2,29194
Mínimo	2,26414
Máximo	14,5138
Rango	12,2497

Muestra fw=20% con concentración de nanopartícula 0%

Tabla 12. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=20% SiO2=0% t=96h	
Conteo	54
Promedio	19,4789
Varianza	166,478
Desviación Stan.	12,9026
Mínimo	5,59234
Máximo	53,6239
Rango	48,0316

Muestra fw=20% con concentración de nanopartícula 0.05%

Tabla 13. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=20% SiO2=0.05% t=96h	
Conteo	86
Promedio	15,4655
Varianza	53,3675
Desviación Stan.	7,30531
Mínimo	8,72574
Máximo	63,3094
Rango	54,5837

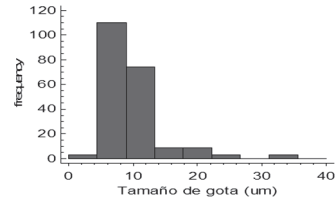


Figura 21. Distribución de tamaño de gota Para fw=4%, SiO2= 0% y en el tiempo cero.

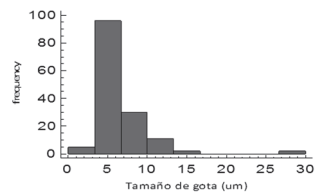


Figura 22. Distribución de tamaño de gota Para fw=4%, SiO2= 0.05% y en 96 horas.

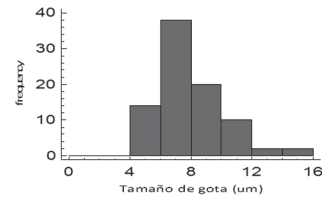


Figura 23. Distribución de tamaño de gota Para fw=4%, SiO2= 0.2% y en 96 horas.

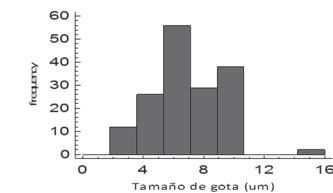


Figura 24. Distribución de tamaño de gota Para fw=4%, SiO2= 0.5% y en 96 horas.

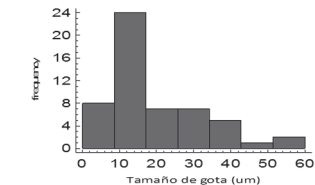


Figura 25. Distribución de tamaño de gota Para fw=20%, SiO2= 0% y en 96 horas.

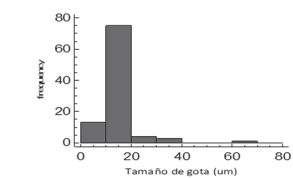


Figura 26. Distribución de tamaño de gota Para fw=20%, SiO2= 0.05% y en 96 horas.

Muestra fw=20% con concentración de nanopartícula 0.2%

Tabla 14. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=20% SiO2=0.2% t=96 h	
Conteo	77
Promedio	10,957
Varianza	20,824
Desviación Stan.	4,56333
Mínimo	6,72876
Máximo	30,1255
Rango	23,3967

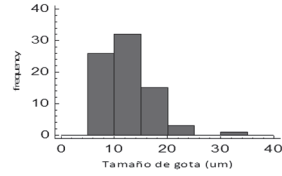


Figura 27. Distribución de tamaño de gota Para fw=20%, SiO2= 0.2% y en 96 horas.

Muestra fw=20% con concentración de nanopartícula 0.5%

Tabla 15. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=20% SiO2=0.5% t=96 h	
Conteo	84
Promedio	11,399
Varianza	13,9125
Desviación Stan.	3,72994
Mínimo	2,31865
Máximo	15,4411
Rango	13,1224

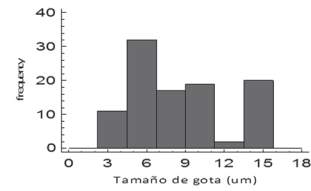


Figura 28. Distribución de tamaño de gota Para fw=20%, SiO2= 0.5% y en 96 horas.

Muestra fw=48% con concentración de nanopartícula 0%

Tabla 16. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=48% SiO2=0% t=48h	
Conteo	53
Promedio	26,7778
Varianza	121,568
Desviación Stan.	11,0258
Mínimo	7,68244
Máximo	55,6977
Rango	48,0152

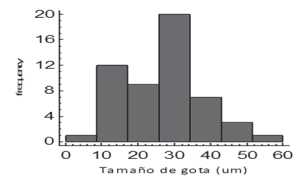


Figura 29. Distribución de tamaño de gota Para fw=48%, SiO2= 0% y en 48 horas.

Muestra fw=48% con concentración de nanopartícula 0.05%

Tabla 17. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=48% SiO2=0.05% t=48 h	
Conteo	104
Promedio	15,7701
Varianza	28,2951
Desviación Stan.	5,31931
Mínimo	6,51694
Máximo	28,8406
Rango	22,3237

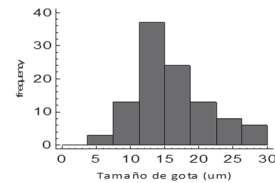


Figura 30. Distribución de tamaño de gota Para fw=48%, SiO2= 0.05% y en 48 horas.

Muestra fw=48% con concentración de nanopartícula 0.2%

Tabla 18. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=48% SiO2=0.2% t=48h	
Conteo	145
Promedio	14,2192
Varianza	19,4934
Desviación Stan.	4,41513
Mínimo	2,30669
Máximo	28,8173
Rango	26,5106

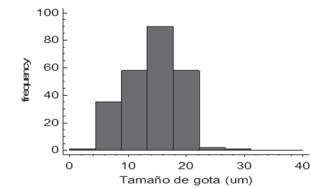
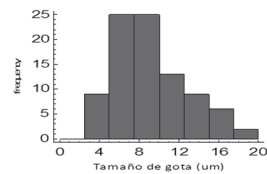


Figura 31. Distribución de tamaño de gota Para fw=48%, SiO2= 0.2% y en 48 horas.

Muestra fw=48% con concentración de nanopartícula 0.5%

Tabla 19. Estadísticos básicos.

MUESTRA fw=48% SiO2=0.5% t=48 h	
Conteo	89
Promedio	9,12156
Varianza	13,2327
Desviación Stan.	3,63767
Mínimo	3,84995
Máximo	18,5028
Rango	14,6528



Para fw=48%, SiO2= 0.5% y en 48 horas

Figura 32. Distribución de tamaño de gota