

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS FORMADOS POR CRUDO, AGUA Y SÓLIDOS

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por los Brs. Padrón P., Alida del C.,
Zúñiga G., Percy J.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS FORMADOS POR CRUDO, AGUA Y SÓLIDOS

TUTORES: Prof. Carlos Morales
Prof. José A. Sorrentino

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por los Brs. Padrón P., Alida del C.,
Zúñiga G., Percy J.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

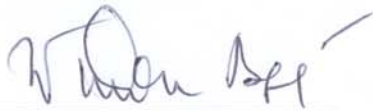
Caracas, 2005

Caracas, Junio de 2005

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Alida del C. Padrón P. y Percy J. Zúñiga G, titulado:

“Aplicación de la técnica de microscopia óptica para la caracterización de sistemas dispersos formados por crudo, agua y sólidos”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**.



Prof. Wadou Baré
(Jurado)



Prof. Francisco Yanez
(Jurado)



Prof. José A. Sorrentino
(Tutor Académico)



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transporte
Tel. (58) 0212- 6053175 Fax: (58) 0212-6053178

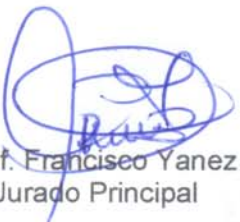
ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA


Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de las Bachilleres **Alida Padrón Pereira, CI: 14.518.339** y **Percy Zúñiga Guzmán, CI: 15.167.968**, cuyo título es "Aplicación de la técnica de microscopía óptica para la caracterización de sistemas dispersos formados por crudo, agua y sólidos, queremos dejar constancia del nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: **Veinte puntos (20)**.

Así mismo, hemos decidido concederle **MENCIÓN HONORÍFICA** como un reconocimiento a un importante esfuerzo para la incorporación de la microscopía óptica asistida por análisis digital de imágenes en la caracterización de desechos petroleros, lo cual representa una herramienta de gran valor en la determinación del estado de la dispersión, llegando a niveles de detalles que otras técnicas no pueden lograr.

Dado en Caracas, a los dieciséis días del mes de junio del año dos mil cinco.


Prof. Francisco Yanez
Jurado Principal


Prof. José Berrentino
Tutor Académico


Prof. Baré Wadou
Jurado Principal

DEDICATORIA

A mi querida Madre que me ha enseñado a luchar por la vida con todo su empeño, cariño y dedicación, la que no conforme con darme la existencia, entrega su vida en un acto callado de abnegación y sacrificio para que sus hijos logren todas sus metas propuestas. No existen palabras para describir cuán importante es en mi vida y lo orgullosa que estoy de ella. A ese ser tan especial que encierra el más bello sentimiento que Dios nos ha dado: el amor; con todo mi corazón y cariño le dedico este trabajo.

A mi Padre que se ha ido, su recuerdo sigue vivo en mi corazón, mi pensamiento, es más que una memoria porque su imagen está viva y desde el cielo vigila mis pasos cada día. ¡Que Dios te tenga en su gloria!

Alida Padrón

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso y perfecto, omnipresente siempre en mi vida, que con su luz me ha iluminado y ha hecho de mí la persona que soy, a ese ser supremo a quien siempre le hablo en silencio y me escucha, me acompaña en mis tristezas y mis alegrías, me da esas ganas de vivir y luchar por mis objetivos, por darme amor, sabiduría, salud, perseverancia, creencia, valor, por darme esa fe infinita hacia él y a Jesucristo su hijo, a ti padre celestial todo lo que soy y seré, hágase siempre tu voluntad.

A mis Padres Mercedes Victoria Guzmán de Zúñiga y Percy Zúñiga Minaya, por darme la vida y todo el amor posible, sus enseñanzas, sus consejos, su motivación y sus deseos de superación permitieron trazarme metas en la vida que hasta el día de hoy sigue la lista, sus valores y principios inculcados a través de los años han logrado que sea la persona que soy, por su inmensa dedicación al trabajo para brindarme todo lo que no tuvieron, por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas para darme su incondicional, no serían suficiente todas las páginas de este trabajo para definir la gran admiración que siento por ustedes padres amados, a ustedes le dedico mi vida.

A mi hermano Edwar José Zúñiga Guzmán, a esa personita que desde muy pequeño tuve que velar por su cuidado, y que siempre fue mi motivación para hacer lo que hacía y así poder ser un ejemplo, porque simplemente es mi mejor amigo, con el que siempre compartí momentos muy bonitos y espero siempre hacerlo, a ese futuro Doctor Zúñiga mi hermano amado te dedico este humilde trabajo.

A mi tía Carmen Cárdenas, a quien le debo muchísimas cosas, por sus sabios consejos, por sus valores enseñados, por su cuidado, por su infinito cariño y amor que sentía por mí, no sería el hombre que soy si tu no hubieses estado conmigo, por eso te dedico este trabajo y espero que siempre estés conmigo, sobretodo el día de mi graduación porque así siempre lo quise, que Dios te tenga en su gloria tía amada.

Percy Zúñiga

AGRADECIMIENTOS

A nuestra Ilustre Universidad Central de Venezuela por habernos brindado la oportunidad de estudiar en sus aulas, ser parte de la inmensa familia de los que orgullosamente nos podemos llamar Ucevistas!!!, y de esta forma convertirnos en profesionales. También a todas esas personas que en ella laboran y que de una u otra forma ayudaron a nuestra formación como ingenieros.

A nuestros profesores y tutores, Dr. José Ángel Sorrentino y M.sc. Carlos Morales quienes dedicaron su tiempo y nos orientaron de una manera excepcional en la realización de este trabajo, su gran inteligencia y creatividad nos permitieron resolver los diversos problemas presentados durante el desarrollo del trabajo especial, por su calidad humana la cual nos hizo sentir como en familia y trabajar de una forma amena y productiva, además de darnos todo el apoyo posible para poder llevar a cabo todas nuestras metas, por tantos detalles le estaremos eternamente agradecidos.

A nuestros profesores y jurados, Prof. Francisco Yáñez y el Dr. Wadou Baré quienes con un alto nivel fueron los responsables de corregir el trabajo, y que aportaron sabios consejos y sugerencias para cumplir con algunos de los objetivos planteados en este trabajo especial. Muchas gracias!!!

A todos nuestros excelentes profesores; Robinsón Arcos, Amelia Estévez, Samir Marzuka, Berenice Blanco, José Francisco Fernández, Jhonny Vásquez, Leonardo Oropeza, José Hernández, Froilan Lozada, Jesús Hernández, quienes construyeron los pilares principales de nuestra formación como ingenieros, sus conocimientos brindados han sido los que hoy en día nos han permitido llegar hasta el final de la carrera y que aparte de ser profesores fueron buenos amigos y consejeros. Son ustedes los que hacen que la Universidad Central de Venezuela sea la mejor!!!!!!

A nuestros amigos José Antonio Arias, Yefrenck Castro, Luis Castillo, Michel Meza, Daniel DaCosta, Milanyela Hernández, José Ramón López, Ángel Da Silva, Marvin Ricaurte, Sohira Rojas, Miguel Dell`Uomini, Juan Rojas, Víctor Chang, Patricia Velásquez, Eduardo López, Deniter Díaz, Luis Orta, Yessyka López, Isiangel

Pérez, Cesar Bermúdez, Familia Soto, Sra. Ana de Dios García, Verónica del Carmen de Pezo, quienes son las piezas más importantes de todo lo que hemos logrado, su amor, su compañía, su colaboración, esos granitos que pusieron a lo largo de estos años se ha convertido en un pilar, sin ustedes no se hubiesen logrados algunas metas importantes para nosotros, 500 páginas de reconocimiento no bastarían para agradecerles tanto, esperamos que estas pocas palabras expresen aunque sea un poco nuestros inmensos agradecimientos.

A Maria Bustamante, Iraida Rojas, Kisbeth Escobar, Miguel Peinado, Yumaiti Ortega y Héctor Torres, por su valiosa colaboración durante la realización de este trabajo, en el cual aportaron mucho y que cuando necesitamos su ayuda nos la brindaron incondicionalmente. A todos ustedes muchas gracias!!!

Que Dios los bendiga a todos!!!!

**Padrón P., Alida del C.
Zúñiga G., Percy J.**

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS FORMADOS POR CRUDO, AGUA Y SÓLIDOS

**Tutores: Prof. José A. Sorrentino y Prof. Carlos Morales. Tesis. Caracas, U.C.V.
Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2005, 148 p.**

Palabras Clave: Microscopía Óptica, Fosas de Producción, Sistemas Dispersos, Emulsiones W/O, Partículas – Determinación del tamaño.

Resumen: Un gran número de técnicas basadas en una extensa variedad de principios científicos han encontrado uso en la medición de tamaños de gotas. Técnicas como microscopía electrónica, difracción láser, sedimentación, resonancia magnética nuclear, técnicas acústicas y electroacústicas, ofrecen la posibilidad de realizar tales mediciones. Sin embargo, muchas de éstas se encuentran limitadas, por lo que se dificulta su aplicación en el estudio de sistemas dispersos que presentan características fuera del alcance de estas técnicas.

En este trabajo se propone un método de caracterización de sistemas dispersos formados por crudo, agua y sólidos provenientes de las fosas de producción Acema-100, Guara-2 y Merey-31, ubicadas en el Distrito San Tomé, Estado Anzoátegui, utilizando la técnica de microscopía óptica con análisis de imagen, con el fin de determinar la distribución de tamaños de partículas, específicamente, de gotas y sólidos, además de determinar la cantidad de agua y sedimento contenidos en estos residuos. Por otro lado, también se realizó la caracterización por técnicas estándares ASTM en la cual se determinó la cantidad de agua por destilación y la cantidad de sedimento por extracción.

En tal sentido, se desarrolló un procedimiento de análisis de imagen con la ayuda del microscopio Nikon ME-600 y el programa Image Pro Plus de Media Cybernetics, el cual permite contar automáticamente las partículas de interés, basándose en la diferencia de colores de tales partículas con respecto al crudo que es la fase continua. Los resultados obtenidos por este análisis no son completos, por lo que se realizaron una serie de correcciones en las curvas de distribución de tamaños, ya que fueron separadas, en primera instancia, las partículas que se encontraban aglomeradas, los diámetros equivalentes fueron corregidos en función del espesor de la película de muestra, y por último, se estimó la cantidad de partículas que no fueron vistas por el microscopio, debido a un límite de enfoque que no permitía el estudio en los diferentes estratos de las muestras.

Se elaboró un programa en Microsoft Visual Basic que enlaza Image Pro Plus con Microsoft Excel en un ambiente de Windows, capaz de realizar automáticamente el análisis de imagen y la manipulación de los datos para la obtención de los resultados, con el fin de agilizar y minimizar el tiempo de estudio empleado para realizar una caracterización aplicando la técnica de microscopía óptica.

Los resultados obtenidos por microscopía óptica reportaron que los residuos provenientes de la fosa Acema-100 presentan una distribución de tamaños de gotas polidispersa, y donde el 17,4% (volumen) se encuentra en gotas no aglomeradas (libres), 12,2% en gotas aglomeradas y un 17,4% en gotas con diámetros menores a 1,5 μm o mayores a 90 μm , siendo este porcentaje determinado al comparar con la cantidad de agua obtenida por destilación que fue 47,1%.

El material de la fosa Guara-2 presenta una distribución polidispersa de tamaños de gotas y sólidos con un comportamiento bimodal y donde el 18,8% está en gotas libres, 14,3% en gotas aglomeradas y un 6,9% en gotas con diámetros menores a 1,5 μm o mayores a 110 μm , siendo la cantidad de agua obtenida por destilación 40,0%, la cantidad de sólidos obtenida por microscopía es de 1,4% y por extracción 1,7%, en donde un 0,3% corresponde a partículas con diámetros menores a 1,5 μm .

Por último, para el material de la fosa Merey-31 se obtuvo una distribución aproximadamente log-normal de tamaños tanto de gotas como de sólidos, ésta posee un 8,6% en gotas libres, 4,8% en gotas aglomeradas y un 8,7% en gotas con diámetros menores a 1,5 μm o mayores a 90 μm , la cantidad de agua obtenida por destilación es de 22,1%, y la cantidad de sólidos obtenida es de 0,59% por microscopía y 0,67% por extracción, con un 0,08% correspondiente a partículas con diámetros menores a 1,5 μm .

Los resultados obtenidos mediante la caracterización por microscopía óptica resulta una importante ayuda para estudiar diversos sistemas dispersos, en especial los formados por crudo, agua y sólidos, permitiendo conocer parámetros de estudio que no pueden ser determinados por otras técnicas utilizadas para la medición de tamaños de partículas, además de proporcionar al ingeniero criterios precisos para tomar decisiones en cuanto al manejo de variables en procesos químicos, tratamientos o control de calidad, abriendo así una gama de posibilidades de usos y aplicaciones para esta técnica que ha evolucionado mucho en los últimos años gracias al desarrollo de programas que permiten realizar análisis digitales de imágenes.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pag.
Índice de Figuras	xiv
Índice de Tablas	xvii
CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo general.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 FOSAS DE PRODUCCIÓN.....	6
2.2 SISTEMAS DISPERSOS.....	7
2.2.1 Emulsiones.....	7
2.2.1.1 Propiedades de las emulsiones.....	9
2.2.1.1.1 Conductividad.....	9
2.2.1.1.2 Viscosidad.....	9
2.2.1.1.3 Tamaños de partículas.....	10
2.2.1.1.4 Estabilidad de una emulsión.....	10
2.2.1.1.5 Formulación de emulsiones.....	13
2.2.2 Suspensiones.....	14
2.2.2.1 Estabilidad de las suspensiones.....	14
2.2.2.2 Viscosidad.....	15
2.2.2.3 Características físicas de las suspensiones.....	16
2.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS.....	18
2.3.1 Partículas regulares.....	18
2.3.2 Partículas irregulares.....	18
2.3.3 Representación de los datos.....	22
2.3.4 Tipos de distribución de tamaños de partículas.....	24
2.3.5 Diámetros equivalentes promedio.....	26
2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	28

2.3.6 Técnicas de observación.....	28
2.3.6.1 Campo claro.....	28
2.3.6.2 Campo oscuro.....	29
2.3.6.3 Luz polarizada.....	30
2.3.6.4 Contraste de fase.....	31
2.3.6.5 Contraste de interferencia diferencial.....	32
2.3.6.6 Fluorescencia.....	33
2.3.7 Aberraciones ópticas.....	34
CAPITULO III. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS.....	38
CAPITULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
4.1 CARACTERIZACIÓN POR MÉTODOS ESTÁNDAR.....	44
4.1.1 Determinación del contenido de agua por destilación.....	44
4.1.2 Determinación de la cantidad de sedimentos por extracción.....	45
4.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....	45
4.2.1 Pruebas exploratorias.....	45
4.2.2 Preparación de muestras.....	45
4.2.3 Aplicación del programa Image Pro Plus.....	46
4.2.3.1 Adquisición de fotos.....	46
4.2.3.2 Análisis de imagen.....	46
4.2.4 Manipulación de datos.....	50
4.2.4.1 Determinación de la distribución de tamaños de partículas.....	50
4.2.4.2 Determinación de los diámetros equivalentes promedio...	51
4.2.4.3 Determinación de la cantidad de agua y sólidos.....	51
4.2.4.4 Determinación de la cantidad de gotas de agua aglomeradas.....	52
CAPITULO V. ANÁLISIS DE DATOS.....	53
5.1 Preparación de las muestras.....	54
5.2 Análisis de las muestras.....	59
5.2.1 Cantidad de fotos.....	55

5.2.2 Cantidad de muestras estudiadas y aumentos empleados.....	59
5.2.3 Separación de gotas aglomeradas.....	65
5.2.4 Corrección del diámetro de las partículas en función del espesor..	67
5.2.5 Corrección de la cantidad de partículas en función del espesor.....	70
5.2.6 Efecto de todas las correcciones.....	73
5.2.7 Automatización de procedimientos.....	75
CAPITULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	76
6.1 Determinación de la distribución de tamaños de gotas.....	77
6.2 Determinación de la distribución de tamaños de sólidos.....	88
6.3 Determinación de la cantidad de agua y sedimentos mediante la aplicación de microscopía óptica.....	97
6.4 Determinación de la cantidad de agua y sedimentos mediante la utilización de técnicas estándar.....	99
6.5 Comparación de los resultados obtenidos por las técnicas estándar y microscopía óptica	100
CAPITULO VII. CONCLUSIONES.....	108
CAPITULO VIII. RECOMENDACIONES.....	111
CAPITULO IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
CAPITULO X. APÉNDICES.....	116

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura N° 1. Clasificación de los depósitos de crudo según la actividad petrolera	6
Figura N° 2. Estados de equilibrio en la sedimentación.....	11
Figura N° 3. Acercamiento de gotas: (a) Adhesión, (b) Coalescencia (c) Encapsulamiento.....	12
Figura N° 4. Curva de densidad de distribución.....	23
Figura N° 5. Curva de distribución acumulada.....	24
Figura N° 6. Tipos de densidad de distribución.....	25
Figura N° 7. Esquema de configuración del microscopio con iluminación campo claro.....	28
Figura N° 8. Esquema de configuración del microscopio con iluminación campo oscuro.....	29
Figura N° 9. Esquema de configuración del microscopio con iluminación polarizada.....	30
Figura N° 10. Esquema de configuración para la microscopía por contraste de fase.....	31
Figura N° 11. Esquema de configuración del microscopio para el contraste de interferencia diferencial.....	32
Figura N° 12. Esquema de la configuración de microscopía de fluorescencia.....	33
Figura N° 13. Aberración esférica usando luz roja monocromática.....	34
Figura N° 14. Aberración cromática usando luz blanca.....	35
Figura N° 15. Aberración coma.....	36
Figura N° 16. Aberración astigmatismo.....	36
Figura N° 17. Aberración de curvatura de campo.....	37
Figura N° 18. Equipo de microscopía.....	39
Figura N° 19. Microscopio Nikon MED-600.....	40
Figura N° 20. Opciones para la selección de las técnicas de observación.....	41
Figura N° 21. Equipo de destilación.....	42
Figura N° 22. (a) Equipo de extracción, (b) Extractor Soxhlet.....	42
Figura N° 23. a) Foto original. b) Foto con la mascara para las gotas (azul) y los sólidos (verde).....	47
Figura N° 24a. Foto original obtenida por el microscopio.....	48
Figura N° 24b. Foto del segundo conteo de las gotas como aglomeraciones.....	49
Figura N° 24c. Foto del tercer conteo con las gotas separadas.....	49
Figura N° 24d. Foto del tercer conteo de las gotas contenidas en toda la imagen..	50
Figura N° 25. Preparación de muestras a) con cubreobjetos y b) sin cubreobjetos	55

Figura N° 26. Desestabilización de la dispersión del material de la fosa Acema-100 luego de 30 minutos de preparación.....	55
Figura N° 27. Desestabilización de la dispersión del material de la fosa Acema-100 a) muestra original b) Dilución con Xileno al 50% V/V	56
Figura N° 28. Desprendimiento de agua en la preparación de muestras del material de la fosa Guara-2.....	56
Figura N° 29. Desprendimiento de agua en la preparación de la muestra de la fosa Guara-2.....	57
Figura N° 30. a) Marcas realizadas con marcadores al portaobjetos y cubreobjeto b) Muestra lista para ser colocada en el microscopio óptico.....	57
Figura N° 31. Tornillo micrométrico y macrométrico del microscopio Nikon MED-600.....	58
Figura N° 32. Foto con los enfoques de las marcas azules a) y b) marcas verdes realizadas en el portaobjetos.....	58
Figura N° 33. Fotos tomadas con un aumento de 50X, para el material de las fosas (a) Acema-100, b) Guara-2 y (c) Merey-31.....	60
Figura N° 34. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Acema-100 empleando el aumento de 20X.....	63
Figura N° 35. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Guara 2 empleando el aumento de 20X.....	63
Figura N° 36. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Merey-31 empleando el aumento de 20X.....	64
Figura N° 37. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Merey-31 empleando aumentos de 5X, 10X y 20X.....	65
Figura N° 38. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100 con y sin aglomeraciones.....	67
Figura N° 39. Ilustración del efecto de la corrección del diámetro de las gotas en función del espesor.....	68
Figura N° 40. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100 con y sin la corrección del diámetro de las gotas en función del espesor.....	70
Figura N° 41. Ilustración de las sub-películas de muestra determinadas con el microscopio.	71
Figura N° 42. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100 con y sin la corrección de la cantidad de partículas en función del espesor.....	72
Figura N° 43. Efecto de todas las correcciones realizadas en la distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100.....	74
Figura N° 44. Distribución de tamaños de gotas para el material de la fosa Acema-100.....	78
Figura N° 45. Distribución de tamaños de gotas para el material de la fosa Guara-2.....	80
Figura N° 46. Distribución de tamaños de gotas para el material de la fosa Merey-31.....	82

Figura N° 47. Distribución de tamaños de gotas en número para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31.....	83
Figura N° 48. Distribución de tamaños de gotas en área para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31.....	85
Figura N° 49. Distribución de tamaños de gotas en volumen para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31.....	87
Figura N° 50. Distribución de tamaños de sólidos para el material de la fosa Guara-2.....	89
Figura N° 51. Distribución de tamaños de sólidos para el material de la fosa Merey-31.....	90
Figura N° 52. Distribución de tamaños de sólidos en número para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31.....	92
Figura N° 53. Distribución de tamaños de sólidos en área para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31.....	94
Figura N° 54. Distribución de tamaños de sólidos en volumen para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31.....	96
Figura N° 55. Fracción volumétrica de crudo y agua estimada por microscopía óptica para el material de la fosa Acema-100.....	97
Figura N° 56. Fracción volumétrica de crudo y agua estimada por microscopía óptica para el material de la fosa Guara-2.....	97
Figura N° 57. Fracción volumétrica de crudo y agua estimada por microscopía óptica para el material de la fosa Merey-31.....	98
Figura N° 58. Cantidad de crudo, agua y sólidos obtenidos por técnicas estándar (destilación y extracción) para el material de la fosa Acema-100...	99
Figura N° 59. Cantidad de crudo, agua y sólidos obtenidos por técnicas estándar (destilación y extracción) para el material de la fosa Guara-2.....	99
Figura N° 60. Cantidad de crudo, agua y sólidos obtenidos por técnicas estándar (destilación y extracción) para el material de la fosa Merey-31.....	100
Figura N° 61. Diagrama comparativo de los resultados obtenidos de la caracterización realizada por la técnica de microscopía óptica y técnicas estándar para el material de la fosa Acema-100.....	101
Figura N° 62. Diagrama comparativo de los resultados obtenidos de la caracterización realizada por la técnica de microscopía óptica y técnicas estándar para el material de la fosa Guara-2.....	101
Figura N° 63. Diagrama comparativo de los resultados obtenidos de la caracterización realizada por la técnica de microscopía óptica y técnicas estándar para el material de la fosa Merey-31.....	102
Figura N° 64. Distribución de tamaños de gotas en volumen para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31.....	104
Figura N° 65. Distribución de tamaños de sólidos en volumen para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31.....	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Fracción de contribución de las partículas de la mezcla de cuatro esferas con diámetros relativos 1, 2, 3 y 4 del total de esferas en la mezcla.....	21
Tabla N° 2. Tamaños de gotas de diferentes muestras del material de la Fosa Acema-100.....	61
Tabla N° 3. Tamaños de gotas de diferentes muestras del material de la Fosa Guara-2.	61
Tabla N° 4. Tamaños de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Merey-31.....	62
Tabla N° 5. Tamaños de gotas aglomeradas del material de la Fosa Acema-100 después de su respectiva separación.....	66
Tabla N° 6. Corrección de los tamaños de gotas por el espesor de la muestra del material de la fosa Acema-100.	69
Tabla N° 7. Tamaños de las gotas con y sin la corrección de la cantidad de gotas del material de la fosa Acema-100.....	72
Tabla N° 8. Corrección de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100.	73
Tabla N° 9. Diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Acema-100. ...	79
Tabla N° 10. Diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Guara-2	79
Tabla N° 11. Diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Merey-31	81
Tabla N° 12. Tamaños de gotas para cada fracción acumulada en número.....	81
Tabla N° 13. Tamaños de gotas para cada fracción acumulada en área.....	84
Tabla N° 14. Tamaños de gotas para cada fracción acumulada en volumen.....	86
Tabla N° 15. Diámetros promedios equivalentes de sólidos de la fosa Guara-2.....	88
Tabla N° 16. Diámetros promedios equivalentes de sólidos de la fosa Merey-31.....	88
Tabla N° 17. Tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en número.....	91
Tabla N° 18. Tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en área.....	93
Tabla N° 19. Tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en volumen.....	95
Tabla N° 20. Comparación de tiempos y condiciones necesarias para realizar la caracterización por técnicas estándares y microscopía óptica.....	106

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante los años de operaciones de producción petrolera en Venezuela, una importante cantidad de residuos han sido depositados en las denominadas fosas de producción. Estos residuos están conformados por una combinación de dos tipos de sistemas dispersos; emulsiones y suspensiones, los cuales se encuentran muy estabilizados debido a las sustancias químicas que contienen y a las condiciones climáticas a las que han sido sometidos durante años. Este tipo de residuos presenta un fuerte impacto sobre el ambiente, ya que la mezcla de fluidos se encuentra en contacto directo con el suelo y expuesta a la atmósfera sin recibir tratamiento alguno. En los próximos años se espera que entren en vigencia normas internacionales con el fin de disminuir el impacto ambiental causado por estos depósitos; por tal razón, es indispensable establecer procedimientos necesarios para el saneamiento de estas fosas.

Para proceder con un tratamiento adecuado de estas fosas es necesario el estudio del comportamiento de la dispersión, por eso es imprescindible conocer el estado de las variables fisicoquímicas que influyen en la separación de las fases. En tal sentido, la realización de una caracterización de los residuos provenientes de las fosas, es la base del estudio de la tecnología de diseño y operación de los equipos necesarios para su separación.

Las diferentes técnicas estándares que se aplican actualmente para caracterizar este tipo de material no son capaces de proporcionar información suficiente en términos del estado de la dispersión formada, por lo que no permiten el conocimiento de este factor tan importante que está relacionado con la estabilidad de dicho material y por ende con la separación de las fases.

Para realizar una caracterización más detallada es necesario aplicar técnicas basadas en fenómenos físicos que, mediante análisis estadístico, permitan determinar la distribución de tamaños de partículas de la dispersión. Entre las técnicas más avanzadas usadas para este análisis se encuentran la sedimentación, la microscopía óptica y electrónica, los medidores acústicos y electroacústicos, los contadores de orificio (contador Coulter) y la difracción láser. Sin embargo, la sedimentación posee

grandes limitaciones en cuanto al tipo de fluido, si el mismo es muy viscoso entonces el tiempo de sedimentación será muy grande dejando sin aplicación la ley de Stokes.

La técnica de microscopía electrónica, aunque posee una resolución capaz de ver partículas por debajo de $0,2 \mu\text{m}$, tiene ciertos problemas en cuanto a la preparación de las muestras, ya que éstas deben ser congeladas trayendo consigo posibles daños a la estructura de la muestra que se esté analizando.

La utilización de medidores acústicos y electroacústicos tienen limitaciones en cuanto al rango de los tamaños de partículas que tiene la muestra, pues si éstas son muy pequeñas provocan atenuaciones en la medida que no permiten determinar su tamaño real.

Los contadores de orificio presentan problemas en cuanto al rango de tamaños de partículas, ya que si éste es muy grande provocará que se tapen los orificios, además este método se ve limitado por fenómenos de sedimentación, el cual provoca la precipitación de las partículas antes de que pase por el orificio de medición y en el caso aceite como la fase continua, la conductividad eléctrica es muy baja, lo que limita la aplicación de la técnica.

Por otro lado, la difracción láser es una de las técnicas más nuevas y eficientes en cuanto a su rango de aplicabilidad, sin embargo, presenta ciertas limitaciones por las características del material a estudiar, puesto que si la muestra es muy opaca, entonces la luz que incide sobre ésta se atenúa o se absorbe en la muestra trayendo consigo la imposibilidad de medición. Además, esta técnica no es capaz de distinguir entre las diferentes partículas que se encuentran dispersas (gotas de agua y sólidos), limitando el conocimiento completo acerca del estado de la dispersión.

En consecuencia, la aplicación de la técnica de microscopía óptica y análisis de imágenes resulta apropiada, ya que permite visualizar la dispersión directamente en su estado original sin provocar daños a la misma. Aunque para muestras opacas tiene en parte los mismos problemas que la difracción láser, esta técnica permitirá determinar la distribución de tamaños de partículas tanto de gotas como sólidos, así como también las posibles interacciones entre ellas, es decir, si presentan aglomeraciones entre gotas, entre sólidos o entre ambos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterización del material proveniente de las fosas Acema-100, Merey-31 y Guara-2 ubicadas en el distrito San Tomé, en términos de su distribución de tamaños de partículas (gotas y sólidos), aprovechando al máximo la información obtenida por microscopía óptica acoplada a un sistema de análisis digital de imágenes.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar un procedimiento general para la manipulación de las muestras a ser analizadas en términos de sus características como dispersión mediante microscopios ópticos.
- Desarrollar los métodos de análisis digital de imágenes, aprovechando la potencialidad del programa de análisis de imágenes disponible, para describir con más detalle las características de la dispersión (por ejemplo, aglomeraciones de partículas).
- Determinar la distribución de tamaños de partículas (gotas y sólidos), así como la cantidad agua y sedimentos de los residuos petroleros mediante la utilización de la técnica de microscopía óptica.
- Montaje y puesta en marcha de los equipos de caracterización estándar para la determinación de la cantidad de agua según la norma ASTM D-4006, y cantidad de sedimentos según la norma ASTM D-473.
- Comparar la cantidad de agua y sedimentos determinados por los métodos estándares con la obtenida a partir de la aplicación de microscopía óptica.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. FOSAS DE PRODUCCIÓN

Las fosas son depósitos de hidrocarburo, agua y sedimentos, conformados en su mayoría, por desechos de perforación y producción de las áreas operacionales de PDVSA. Se encuentran ubicadas cerca de la estación de producción, en donde se almacena crudo fuera de especificaciones. Algunas fosas de producción son de gran tamaño, en las que se encuentra depositado un volumen considerable de crudo recuperable, éstas son llamadas macrofosas de producción. En el caso de pozos petroleros, en los cuales se generan cortes de suelos; ripsos y efluentes líquidos que, por lo general, son acumulados en fosas abiertas a la atmósfera en las cercanías del pozo, éstas se conocen como fosas de perforación.

En la Figura N° 1 se muestra en forma esquemática, la disposición del crudo en las fosas de producción.

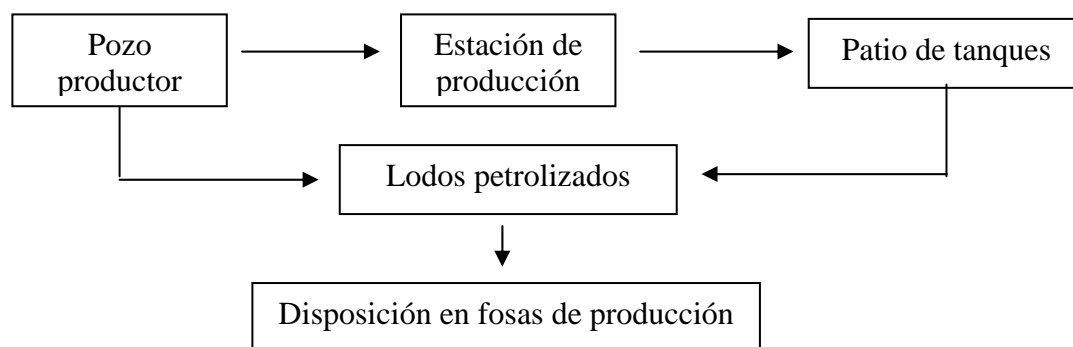


Figura N° 1. Clasificación de los depósitos de crudo según la actividad petrolera

En Venezuela existen aproximadamente 12 mil fosas en proceso de eliminación y contienen alrededor de 9 millones de barriles de petróleo oxidado, 70 millones de barriles de agua y 50 millones de barriles de sedimentos y lodos. Con el fin de disminuir el impacto ambiental causado por estos depósitos, la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, dentro de su política de investigación destinada a ejercer un rol de liderazgo en la manipulación de sistemas multifásicos, ha decidido hacer parte importante de su actividad científica, el estudio del problema de tratamiento del material contenido en esas fosas.

2.2 SISTEMAS DISPERSOS

Se llama dispersión a un sistema polifásico en el cual una fase se encuentra en forma fragmentada (fase dispersa) dentro de otra (fase continua). Existen varios tipos de sistemas dispersos y cada uno tiene una denominación particular. (Salager, 1999)

Se considerarán las dispersiones cuya fase continua es un líquido, por lo tanto, una dispersión de gas en un líquido es una *espuma*, mientras que una dispersión de un líquido en otro líquido inmiscible con él es una *emulsión*, y por último una dispersión de un sólido en un líquido se llama *suspensión* (Salager, 1999). Las espumas no serán objeto de estudio en este trabajo, ya que el material proveniente de las fosas de producción están conformados por una emulsión y una suspensión.

2.2.1 EMULSIONES

Una emulsión es una dispersión de finas gotas de un líquido en otro líquido inmiscible con él. El líquido presente como pequeñas gotas es la fase dispersa o interna, mientras que el líquido que lo rodea es la fase continua o externa. Las emulsiones algunas veces son clasificadas de acuerdo al tamaño de las gotas dispersas; considerándose como macroemulsión cuando el rango de las gotas es de 10 a 150 micras y como microemulsión o micela cuando el tamaño de gotas varía de 0,5 a 50 micras.

Una tercera sustancia o agente emulsificante debe estar presente para estabilizar la emulsión. El típico emulsificador es un agente tensoactivo o surfactante. Las moléculas del surfactante son anfífilas, es decir, una parte de su molécula es hidrofílica o soluble en agua y la otra es lipofílica o soluble en aceite. Los surfactantes estabilizan las emulsiones por su migración a la interfase aceite-agua y la formación de una película interfacial alrededor de las gotas. Las moléculas de surfactantes se alinean ellas mismas en la interfase con su parte polar hidrofílica en la fase acuosa y con la no polar hidrofóbica en la fase aceite. Esta película estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- Reduce las fuerzas de tensión superficial que se requiere para la coalescencia de las gotas.
- Forman una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- Si el surfactante es polar, alineado en la superficie de las gotas de agua, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras.

Un segundo mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsificadores son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsificantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser humedecidos por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física.

Los agentes emulsificadores son numerosos y pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Compuestos naturales de superficie activa, tales como asfaltenos y resinas conteniendo ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, compuestos de sulfuro, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, compuestos de corrosión (por ejemplo sulfuro de hierro y óxidos), parafinas, asfaltenos precipitados.
- Químicos añadidos, tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes.

Existen principalmente dos *tipos de emulsiones* agua-aceite que son conocidas como aceite en agua (o/w) y agua en aceite (w/o). Las emulsiones o/w se refieren a aceite disperso en el agua y las emulsiones w/o se refieren a agua dispersa en el aceite.

El tipo de emulsión formada depende fundamentalmente de la naturaleza del agente emulsificante, estando también influenciado por el método de preparación de la emulsión, así como por la proporción relativa de aceite y agua presente. Una regla

empírica predice que surfactantes predominantemente solubles en aceite forman emulsiones w/o y surfactantes solubles en agua producen emulsiones o/w.

También pueden ocurrir emulsiones múltiples o complejas (o/w/o ó w/o/w). Las emulsiones o/w/o se refieren a emulsiones consistentes en gotas de aceite dentro de gotas de agua que están dispersas en fase continua de aceite. Las emulsiones w/o/w tienen gotas de agua dispersas en gotas de aceite que a su vez están dispersas en fase continua de agua. (Schramm, 1992)

2.2.1.1 Propiedades de las emulsiones

Entre las propiedades más importantes que permiten caracterizar las emulsiones se encuentran: la conductividad, la viscosidad, el tamaño de partículas, la estabilidad y la formulación.

2.2.1.1.1 Conductividad

La conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas. En efecto, la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos. Por lo tanto, en general una emulsión de fase continua agua posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica posee una baja conductividad. (Salager, 1999)

2.2.1.1.2 Viscosidad

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse (Salager, 1999). Desde el punto de vista de su comportamiento reológico, los fluidos pueden clasificarse en: newtonianos y no newtonianos. En los primeros, la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación se mantiene

constante a distintos esfuerzos de corte y no varía con el tiempo de aplicación del esfuerzo.

Entre los fluidos no newtonianos se debe distinguir aquellos fluidos en que la viscosidad varía con el esfuerzo de corte aplicado, pero no varía con el tiempo de aplicación; y aquellos en que la viscosidad varía con el tiempo durante el cual permanece aplicado el esfuerzo. Esta última característica no determina en sí una clase de fluido distinta, sino que establece el comportamiento adicional de ciertos fluidos ya clasificados como no newtonianos. (UTN, 2004)

2.2.1.1.3 Tamaños de partículas

En las emulsiones ordinarias a veces se habla de diámetro promedio de gotas, sin embargo, las propiedades de las emulsiones no dependen sólo del diámetro promedio, y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaños de partículas. Esta propiedad será desarrollada con más detalle en la sección 2.3.

2.2.1.1.4 Estabilidad de una emulsión

Es relativamente fácil decir que una emulsión se ha roto, pero es difícil definir experimentalmente un valor de su estabilidad. La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de partículas con el tiempo. (Salager, 1999)

En general, la estabilidad de una emulsión se relaciona con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna y la externa. (Salager, 1999)

Los mecanismos involucrados en el rompimiento de emulsiones son: sedimentación, floculación, coalescencia e inversión de fases. Sin embargo, el mayor

problema encontrado en los estudios experimentales de los procesos de rompimiento de emulsiones es la dificultad de aislar estos mecanismos que a continuación se presentan, ya que en la mayoría de los casos éstos pueden ocurrir simultáneamente, o también secuencialmente en cualquier orden. (Méndez, 1992)

Sedimentación: es la agregación de las gotas bajo la influencia de la gravedad o la centrifugación, como consecuencia de una diferencia de densidad apreciable entre las fases continua y dispersa. Cuando la fuerza de gravedad excede el movimiento térmico de las gotas, se desarrolla un gradiente de concentración en el sistema, en el que las gotas más grandes se mueven a mayor velocidad hacia la superficie (si la densidad de la fase dispersa es menor que la de la continua), o hacia el fondo (si la densidad de la fase dispersa es mayor que la de la continua). En los casos extremos, las gotas se concentran en la superficie (“creaming”) o en el fondo (sedimentación). En ninguna de estas situaciones, las gotas pierden su individualidad y el proceso es reversible. (Santana, 2004)

El término “creaming” proviene de la palabra inglesa “cream” que significa crema o nata; la formación de un sedimento, o de una nata en un sistema emulsionado, es una consecuencia directa de la diferencia de densidades entre las gotas y la fase continua. Sin embargo, otros parámetros también pueden considerarse como influyentes en la formación de "creaming", siendo el tamaño promedio de gotas y la distribución de tamaños los más importantes. (Méndez, 1992) En la Figura N° 2 se pueden observar los posibles estados de equilibrio para una emulsión en este aspecto.

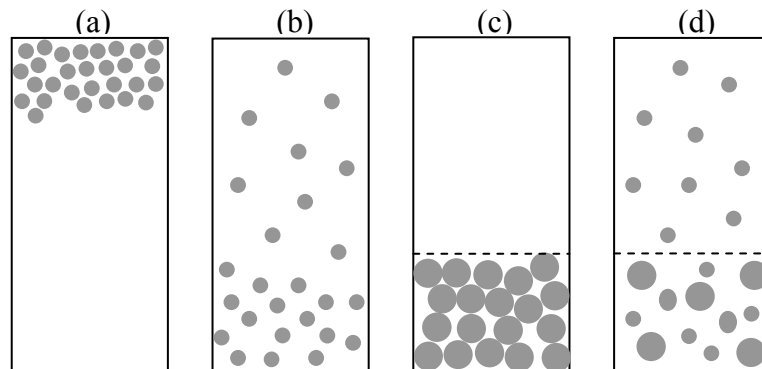


Figura N° 2. Estados de equilibrio en la sedimentación

El caso (a) representa un arreglo de gotas pequeñas de densidad menor que la de la fase continua, formando una nata (creaming); el caso (b) representa pequeñas gotas donde la fuerza gravitacional está opuesta a una fuerza difusional en proporciones semejantes; el caso (c), representa la situación para gotas grandes de mayor densidad que la de la fase continua, donde la sedimentación predomina; y por último, en el caso (d) se presenta la situación para emulsiones polidispersas en donde se forma un estrato sedimentado de gotas de diferentes tamaños. (Méndez, 1992)

Floculación: está definida como la agregación de gotas para formar arreglos tridimensionales en forma de racimos (flóculos) que no ocasionan cambios en el diámetro promedio, debido a que cada gota conserva su identidad individual. (Méndez, 1992)

El tipo de floculación dependerá de la magnitud de las interacciones entre las gotas; para interacciones débiles, la estabilidad termodinámica dependerá del contenido de fase dispersa, el mismo tendrá un valor crítico por debajo del cual la floculación no ocurrirá. Cuando las interacciones son fuertes, el proceso ocurre aún con bajos contenidos de fase interna. (Méndez, 1992)

Coalescencia: el proceso de coalescencia en una emulsión implica la unión de varias gotas para formar otras más grandes, lo que finalmente conduce a la separación de las fases. Para que se produzca la coalescencia, es necesario que la película líquida interfacial que rodea las gotas, así como la monocapa de surfactante adsorbida sobre la superficie de las mismas sufran un completo deterioro. La coalescencia es un proceso irreversible, difícil de explicar teóricamente. Éste, es monitoreado a través del diámetro promedio de las gotas. (Santana, 2004)

En el caso que las gotas estén formadas por el mismo líquido, o al menos, por líquidos miscibles, resulta la coalescencia por la destrucción de la película de líquido que se forma entre las gotas que están en contacto. En caso de que no sean gotas formadas por el mismo líquido, podría producirse adhesión o encapsulamiento como se observa en la Figura N° 3. (Méndez, 1992)

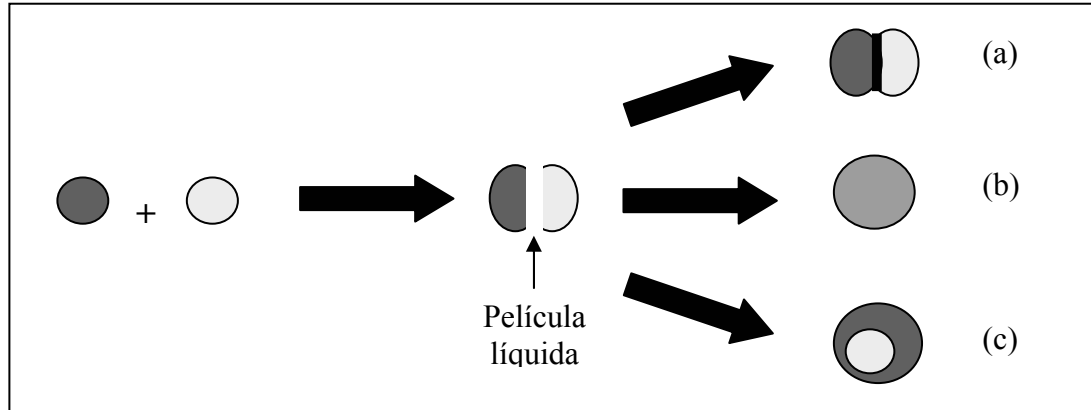


Figura N° 3. Acercamiento de gotas: (a) Adhesión, (b) Coalescencia (c) Encapsulamiento

Inversión de fases: es el proceso en el cual las fases externa e interna de una emulsión cambian sus roles. Las investigaciones iniciales postularon que la inversión toma lugar como consecuencia de la dificultad de las gotas en empacarse por encima de un cierto valor de contenido de fase dispersa; sin embargo, trabajos posteriores demostraron la invalidez de la generalización postulada en esta teoría. El factor concentración fue descartado como el más importante, tomando su lugar el tipo y la concentración del agente emulsificante, cualquier cambio en la fisico-química del sistema, puede producir la inversión debido a un cambio en la afinidad o balance hidrofílico-lipofílico del surfactante. (Salager, 1999)

2.2.1.1.5 Formulación de emulsiones

La formulación determina de manera única el comportamiento de fase del sistema, al igual que todas las propiedades al equilibrio. La formulación fisicoquímica de un sistema surfactante, aceite-agua, se ajusta mediante la manipulación de variables capaces de afectar la afinidad neta del surfactante por una u otra fase. Son variables de formulación la temperatura, la concentración de electrolitos en solución acuosa a la longitud de la cadena hidrofóbica del surfactante, entre otros.

En la condición óptima se observará la formación de un sistema trifásico microemulsión – agua – aceite. Cuando la formulación se acerca a la óptima, la

tensión interfacial disminuye y la solubilización aumenta, estos sistemas no forman emulsiones, pues luego de dispersar las fases éstas coalescen y se separan inmediatamente. (Gil, 2001)

2.2.2 SUSPENSIONES

Una suspensión es un tipo de dispersión donde un sólido se encuentra disperso en una fase líquida continua. La fase sólida dispersada a veces es llamada fase interna (dispersa) y la fase continua es la fase externa.

Originalmente, las dispersiones se subdividieron en liofóbicas y liofílicas (si el medio de dispersión es acuoso, entonces se usan los términos hidrofóbicos e hidrofílicos. Las suspensiones liofílicas son formadas espontáneamente cuando se unen dos fases, porque esta dispersión es termodinámicamente más estable que cuando se encuentran separados originalmente. Las suspensiones liofóbicas que incluyen todas las suspensiones de petróleo no se forman espontáneamente con el contacto de las fases porque ellas son termodinámicamente inestables comparados con las fases separadas. Las dispersiones pueden formarse con energía mecánica, dando algo de agitación con un mezclador de hélice o un generador del ultrasonido. La suspensión resultante puede tener una estabilidad considerable como una dispersión metaestable.

2.2.2.1 Estabilidad de las suspensiones

Las suspensiones liofóbicas son inestables termodinámicamente, pero pueden ser relativamente estables en el sentido cinético, y esto es crucial para entender la estabilidad en términos de definir claramente un proceso. Una consecuencia de las partículas con tamaños pequeños en muchas suspensiones, es un aumento de la estabilidad de la dispersión. En la definición de la estabilidad de una suspensión, se debe considerar la estabilidad contra dos procesos: sedimentación y agregación. La sedimentación resulta de la diferencia de densidad con la fase continua, la agregación

es la agrupación de dos o más partículas, juntas sólo en ciertos puntos, y donde virtualmente no ocurren cambios en el área superficial total.

La agregación algunas veces es referida a floculación y coagulación, pero en las suspensiones estos términos frecuentemente se toman como dos tipos diferentes de agregación. En la agregación las especies mantienen su identidad, pero pierden su independencia cinética porque el agregado se mueve como una sola unidad. Un sistema podría ser cinéticamente estable con respecto a la agregación, pero inestable con respecto a la sedimentación.

Los encuentros entre partículas en una suspensión pueden ocurrir frecuentemente debido al movimiento Browniano, sedimentación, o una combinación de éstos. La estabilidad de una suspensión depende de cómo y cuándo las partículas interactúan entre sí. La causa principal de las fuerzas repulsivas es la repulsión electrostática entre objetos cargados. Las principales fuerzas de atracción entre los objetos son las fuerzas de Van Der Waals.

2.2.2.2 Viscosidad

La viscosidad de una suspensión es muy importante. Una viscosidad alta puede ser la razón de que una suspensión sea muy resistente al flujo, o se puede formular si esa propiedad es la deseada. La descripción más sencilla aplica al comportamiento newtoniano en el flujo laminar. El coeficiente de viscosidad, η , es dado en términos del esfuerzo de corte, τ y la velocidad de corte, γ , como se muestra en la ecuación:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \qquad \text{Ec. 1}$$

donde η tiene unidades de mPa.s. Muchas dispersiones coloidales, incluyendo suspensiones concentradas, no cumplen con la ecuación de comportamiento newtoniano. Para fluidos no newtonianos el coeficiente de viscosidad no es una constante sino que ésta depende de la velocidad de corte;

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Ec. 2}$$

Las suspensiones son frecuentemente pseudoplásticas; a medida que la velocidad de corte aumenta, la viscosidad disminuye. Estrictamente hablando la definición de un fluido es válida solo para materiales que tienen un esfuerzo de deformación cero. Por lo común, los fluidos no newtonianos se clasifican con respecto a su comportamiento en el tiempo, es decir, pueden ser dependientes del tiempo o independientes del mismo.

2.2.2.3 Características físicas de las suspensiones

Tamaño de partícula. No todas las suspensiones exhiben la opacidad con la que son asociadas generalmente. Una suspensión puede ser transparente si las partículas son suficientemente pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz con que se visualiza. Si los tamaños de las partículas son de 15 nm de diámetro, regularmente las suspensiones pueden ser transparentes. Si los tamaños de partículas son menores de 1 μm de diámetro, se formará una suspensión coloidal. Si las partículas son mucho más grandes, entonces la fase sólida llegará a ser distinguible. Las suspensiones acuosas también pueden exhibir colores diferentes debido a su forma de dispersar la luz.

Las partículas sólidas en suspensión generalmente tienen diámetros grandes como 0,2 μm y algunas más grandes que 50 μm . La estabilidad de la suspensión no es necesariamente función del tamaño de partícula, aunque es posible que haya un tamaño único que caracterice la suspensión. Esto es muy común, pero generalmente inapropiado para caracterizar una suspensión en términos de un tamaño dado porque inevitablemente existe una distribución de tamaños.

En algunas suspensiones, una distribución de tamaños de partículas conformada en su mayoría por partículas de tamaños pequeños representa una suspensión más estable. En tales casos, los cambios en la curva de distribución de tamaño con el tiempo producen una medida de la estabilidad de la suspensión. La

distribución de tamaños de partículas también tiene una influencia importante sobre la viscosidad. Por interacciones electrostáticas y estéricamente en las partículas, las suspensiones tienen una viscosidad más alta, dada por una concentración elevada de partículas pequeñas. La viscosidad también tiende a ser elevada cuando el tamaño de partícula es relativamente homogéneo. (Schramm, 1996)

Forma de la partícula. La forma de la partícula es un parámetro importante que influye en el comportamiento de la partícula. Esta propiedad física interactúa de una manera compleja y contribuye para el práctico desempeño del sistema. Si la distribución de tamaños de partículas de la dispersión contiene partículas de tamaños similares se puede describir con una sola medida. De acuerdo con la definición de forma de partícula ésta es una cualidad que puede ser descrita solo por partículas de regular forma como esferas y cubos. En muchos casos, la medición de una característica de la partícula no es suficiente para describir la forma de la misma. Para tener una descripción completa de la forma de la partícula es necesario hacer un análisis morfológico. (Kissa, 1999)

2.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS

Teóricamente, es posible definir el tamaño en términos de una característica geométrica (como el volumen, la longitud, la superficie, el área proyectada) o en términos de una propiedad física medida que depende del tamaño (como la velocidad de sedimentación, coeficiente de difusión, ángulo de difracción de la luz), pero es común referirse el tamaño de la partícula a una dimensión de longitud.

Sin embargo, un sistema de partículas está constituido por unidades elementales que no poseen el mismo tamaño, por lo que se suele hablar de una distribución de tamaños de partículas, la cual es una propiedad intensiva de una dispersión, o más precisamente de las gotas y sólidos que la componen. Ésta permite describir la geometría de una dispersión a través de análisis estadísticos del conjunto de partículas. Las propiedades de tales sistemas comúnmente caen dentro de la clase que pertenece a la partícula individual, en donde se encuentra el tamaño y forma de la partícula, su volumen y su área superficial. (Sorrentino, 2002)

El tamaño de la partícula puede ser medido utilizando distintas características como son: longitud, área proyectada, área superficial, volumen, velocidad de sedimentación, interferencia de campos y otros. En lo que respecta a la forma de la partícula, éstas se pueden clasificar en regulares e irregulares. (Svarovsky, 1988)

2.3.1 Partículas regulares

Las partículas regulares son aquellas que tienen una forma geométrica conocida y pueden ser definidas por dos parámetros, el tipo de forma y la dimensión principal que la caracteriza, por ejemplo, para una partícula de forma esférica, la medida principal es el diámetro. (Svarovsky, 1988)

2.3.2 Partículas irregulares

Las partículas irregulares no poseen una forma conocida, por lo que pueden ser descritas mediante el diámetro equivalente que se refiere al tamaño de una esfera

que tiene la misma propiedad medida que la partícula real, por ejemplo, si el volumen de la partícula es medido, entonces el diámetro equivalente de una esfera con ese volumen es calculado y reportado como el tamaño de la partícula. Entre los principales tipos de diámetros equivalentes se tienen:

Diámetro del área proyectada. x_A : del área proyectada medida, A_p , se obtiene el diámetro equivalente, x_A , del área proyectada:

$$A_p = \frac{\pi}{4} \cdot x_A^2 \quad \text{Ec. 3}$$

Diámetro de volumen, x_V : el volumen, V , de la partícula irregular es medido y el diámetro volumen equivalente, x_V , es calculado de la definición de volumen:

$$V = \frac{\pi}{6} \cdot x_V^3 \quad \text{Ec. 4}$$

Diámetro de superficie. x_S : si la superficie externa, S , de la partícula es medida, el diámetro de superficie equivalente, x_S , es calculado:

$$S = \pi \cdot x_S^2 \quad \text{Ec. 5}$$

Sin embargo, este no es un método para medir la superficie externa de cada partícula, por lo que es comúnmente obligatorio emplear el teorema de Cauchy's, que para partículas convexas la proporción entre la superficie externa y el área proyectada es 4:

$$\frac{S}{A_p} = 4 \quad \Rightarrow \quad x_S \approx \overline{x_A} \quad \text{Ec. 6}$$

Diámetro de superficie – volumen. x_{SV} : si la proporción superficie – volumen, S_V , es conocida, el diámetro superficie – volumen equivalente (diámetro de superficie

específica equivalente, x_{sv}) es definido como el diámetro de una esfera que tiene el mismo valor de S_v :

$$S_v = \frac{\pi \cdot x_s^2}{\pi \cdot x_v^3 / 6} = 6 \cdot \frac{x_s^2}{x_v^3} = \frac{6}{x_{sv}} \quad \Rightarrow \quad x_{sv} = \frac{x_v^3}{x_s^2} \quad \text{Ec. 7}$$

Normalmente, la conducta de colectividades grandes de partículas es más importante que las características de una sola partícula. Sin embargo, las colectividades de partículas casi nunca tienen una sola clasificación según su tamaño, sino que son típicamente una mezcla particular con diferentes formas y tamaños.

Para establecer una distribución de tamaños de partículas se tienen dos criterios: el primero establece cómo es definido el tamaño de cada partícula individual, el método de medición no importa, éste define si una partícula dada pertenece a algún intervalo de tamaño o clase de tamaño según el principio de medida usado. El segundo criterio establece cómo es contabilizada la cantidad de partículas determinada, esto denota si las cantidades relativas son basadas en el número, volumen, masa o superficie de las partículas, cada una de las cuales está relacionada con una dimensión diferente:

- *Fracción del número total de las partículas:* determina qué fracción del número total de partículas corresponde a las partículas de cada clase o tamaño.
- *Fracción de la longitud total de las partículas:* determina la fracción de la longitud total de las partículas que corresponde a las partículas de cada clase o tamaño.
- *Fracción del área o superficie total de las partículas:* determina la fracción del área o superficie total de las partículas que corresponde a las partículas de cada clase o tamaño.
- *Fracción del volumen o masa total de las partículas:* determina la fracción del volumen total que es ocupado por las partículas de cada clase o tamaño.

Dependiendo del método de medición, estas fracciones pueden calcularse en lo que se refiere al número de partículas, su área total proyectada o su volumen total (o masa). Se toman como ejemplo cuatro esferas de diámetros correspondientes a una progresión aritmética (1, 2, 3, 4). La partícula de diámetro 4 representa 25% del número de partículas, 40% de la longitud total, 53% del área total proyectada y 64% del volumen total; mientras la partícula de diámetro 1, corresponde a 1% del volumen, 3% del área proyectada, 10% de la longitud, pero un 25% del número. Los cálculos realizados se resumen en la Tabla N° 1:

Tabla N° 1. Fracción de contribución de las partículas de la mezcla de cuatro esferas con diámetros relativos 1, 2, 3 y 4 del total de esferas en la mezcla.

Diámetro relativo de partícula	Número	Fracción del numero total	Longitud	Fracción de la longitud total	Área proyectada relativa	Fracción del área total proyectada	Volumen relativo	Fracción del volumen total
1	1	25%	1	10%	1	3,3%	1	1%
2	1	25%	2	20%	4	13,3%	8	8%
3	1	25%	3	30%	9	30,0%	27	27%
4	1	25%	4	40%	16	53,3%	64	64%
Total	4	100%	10	100%	30	100%	100	100%

De la comparación anterior, es evidente que es extremadamente importante aclarar si una distribución dada es una distribución del número, una distribución del área o una distribución de volumen, porque los típicos valores reportados como la moda y mediana del tamaño (x_{50}) son dependientes de la distribución a las que pertenecen. Este hecho lleva a la necesidad de definir símbolos en índice. De ahora en adelante, el índice “r” se referirá al método de cuantificación (0 para la distribución de número, 1 para la distribución de longitud, 2 para el área o distribución de la superficie y 3 para el volumen o distribución de masa), de esta manera, por ejemplo el $x_{50,3}$ se referirá a la mediana del tamaño de la distribución de volumen. (Sorrentino, 2002)

2.3.3 Representación de los datos

Una buena presentación general del tamaño de las partículas es una curva de distribución, en la que el intervalo del diámetro de las partículas, o su equivalente, se divide en un número apropiado de intervalos de clase de cierta amplitud seleccionada, y se expresa una medida de partículas (que puede ser número, longitud, superficie o volumen) que se encuentran en cada intervalo de clase, preferiblemente como porcentaje del total. Las curvas de distribución más utilizadas son la curva de densidad de distribución y la curva de distribución acumulada.

La *curva de densidad de distribución* representa la fracción de partículas por unidad de tamaño, la cual se obtiene dividiendo la fracción de partículas (o frecuencia de clase) entre el tamaño del intervalo. Para representar los datos de la cantidad relativa de partículas que pertenecen a cada clase de tamaño en función del tamaño de la partícula, \bar{x}_i , una nueva variable debe introducirse y es llamada densidad de distribución, $fr(\bar{x}_i)$:

$$fr(\bar{x}_i) = \frac{\Delta Fr(\bar{x}_i)}{\Delta x_i} = \frac{d}{dx_i} Fr(\bar{x}_i) \Rightarrow \Delta Fr(\bar{x}_i)_{x_1}^{x_2} = \int_{x_1}^{x_2} fr(\bar{x}_i) \cdot dx_i \quad \text{Ec. 8}$$

Representando gráficamente $fr(\bar{x}_i)$ en función de x_i permite calcular el área bajo la curva entre dos valores de tamaño, x_1 y x_2 , la cual corresponde a la cantidad de partículas que pertenecen a este intervalo. La curva de densidad de distribución es típicamente como se muestra en la Figura N° 4, en donde la moda es el punto crítico correspondiente al tamaño de partícula para el cual la curva presenta un máximo. (Sorrentino, 2002)

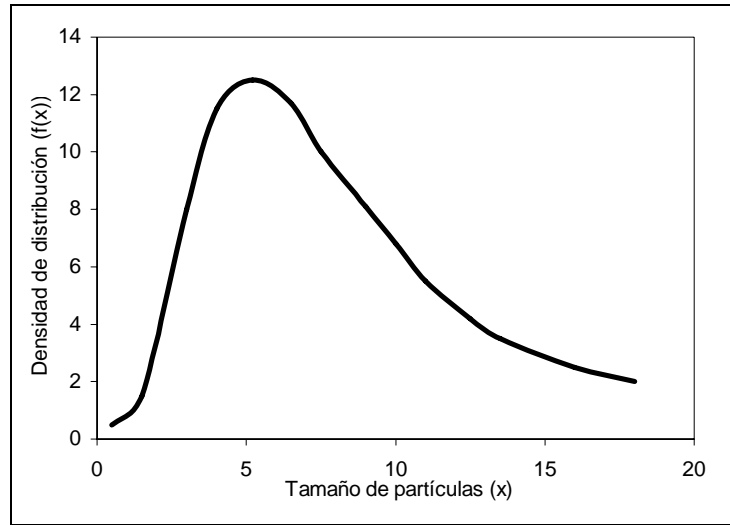


Figura N° 4. Curva de densidad de distribución.

La *curva de distribución acumulada* es una representación de la fracción o porcentaje de las partículas que se encuentran por debajo o por encima de cierto tamaño. Una vez obtenidos los datos acumulados de la cantidad relativa de partículas que pertenecen a cada rango de tamaño, se puede decir que $Fr(\bar{x}_i)$ representa la cantidad relativa de partículas más grandes (o más pequeñas) que x_i .

$$Fr(x_i) = \sum_0^{x_i} \Delta F(\bar{x}_i) = \sum_0^{x_i} fr(\bar{x}_i) \cdot dx_i \quad \bar{x}_i = \sqrt{x_{i,\min} \cdot x_{i,\max}} \quad \text{Ec. 9}$$

$$Fr(x_i) = \int_0^{x_i} dF(\bar{x}_i) = \int_0^{x_i} fr(\bar{x}_i) \cdot dx_i \quad \text{Ec. 10}$$

Como una regla para la nomenclatura de la integral, el límite 0 de la integral debe interpretarse como x_{\min} y el límite ∞ de la integral debe interpretarse como x_{\max} . La función $Fr(\bar{x}_i)$ es la distribución acumulada de partículas y es típicamente como se muestra en la Figura N° 5, en donde la mediana corresponde al tamaño de partícula para el cual se presenta el 50% de las partículas. (Sorrentino, 2002)

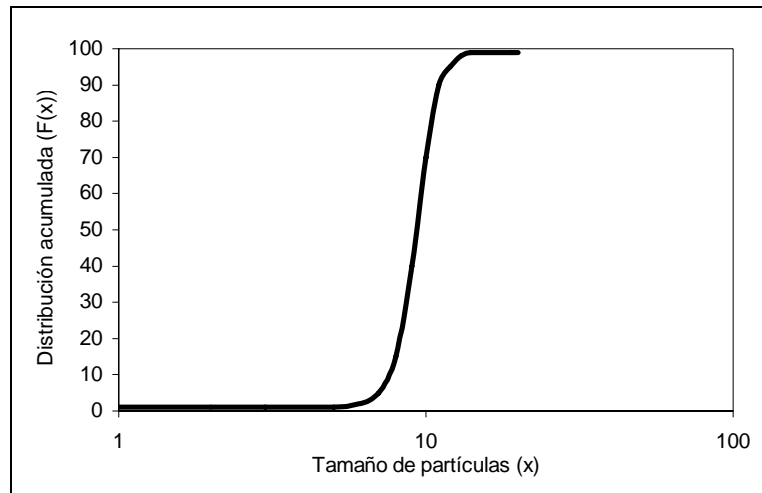


Figura N° 5. Curva de distribución acumulada.

2.3.4 Tipos de distribución de tamaños de partículas

La distribución de tamaños de partículas es la representación de la cantidad de partículas de cada tamaño que hay en una mezcla. Según la característica que se utilice para definir cuántas partículas pertenecen a cada tamaño, existen cuatro tipos de densidades de distribución (Sorrentino, 2002):

- *Densidad de distribución en número ($f_0(x)$):* se cuenta el número de partículas correspondientes a cada tamaño y se divide entre el número total de las mismas.
- *Densidad de distribución en longitud ($f_1(x)$):* se suma la longitud de las partículas de un cierto tamaño y se divide entre la longitud total de todas ellas.
- *Densidad de distribución en área o superficie ($f_2(x)$):* se suma la superficie externa de las partículas de cierto tamaño y se divide entre la superficie total de todas las partículas.
- *Densidad de distribución en volumen o masa ($f_3(x)$):* se suma el volumen de las partículas que pertenecen a cierto tamaño y se divide entre el volumen total de todas las partículas.

Por lo tanto existen cuatro tipos de distribuciones acumuladas:

- *Distribución acumulada en número ($F_0(x)$):* fracción en número de partículas más que pequeñas que x .
- *Distribución acumulada en longitud ($F_1(x)$):* fracción en longitud de partículas más que pequeñas que x .
- *Distribución acumulada en área o superficie ($F_2(x)$):* fracción en superficie de partículas más que pequeñas que x .
- *Distribución acumulada en volumen o masa ($F_3(x)$):* fracción en volumen de partículas más que pequeñas que x .

Una representación gráfica de los tipos de densidad de distribución se muestra en la Figura N° 6, donde se observa claramente que los valores como la moda y mediana del tamaño son diferentes para cada distribución, lo que corresponde a una dependencia de las distribuciones a las que pertenecen, como se mencionó anteriormente (Tabla N° 1)

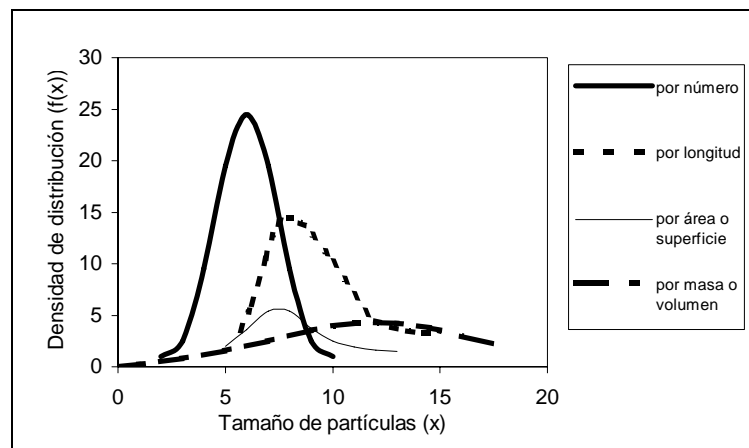


Figura N° 6. Tipos de densidad de distribución.

A pesar de que existen ecuaciones de transformación entre un tipo de distribución y otra (Sorrentino, 2002), éstas deben evitarse, sobre todo si las partículas no son completamente esféricas, es decir, si hay variaciones de forma. Sin embargo, se tiene que la densidad de distribución por definición es:

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(x) \cdot dx = 1 \quad \text{Ec. 11}$$

Por lo tanto, se debe utilizar aquella distribución que represente mejor el proceso estudiado.

2.3.5 Diámetros equivalentes promedio

Al combinar la forma de definir el tamaño de la partícula individual con una manera específica de calcular el promedio ponderado, pueden obtenerse promedios cuyo significado físico puede ser de gran utilidad.

Diámetro medio volumétrico: Si el aparato de medición determina el tamaño de una partícula como el diámetro de la esfera de igual volumen, x_v , cada partícula tiene un volumen igual a $\pi/6 \cdot x_v^3$. El diámetro medio volumétrico, \bar{x}_v , equivale al diámetro de aquella partícula cuyo volumen multiplicado por el número de partículas equivale al volumen de la muestra. (Sorrentino, 2002)

$$\bar{x}_v^3 = \frac{\int_0^{\infty} x_v^3 \cdot f_0(x_v) dx_v}{\int_0^{\infty} \frac{1}{x_v^3} \cdot f_3(x_v) dx_v} \quad \text{Ec. 12}$$

Diámetro medio superficial: si el aparato de medición determina el tamaño de una partícula como el diámetro de la esfera de igual superficie, x_s , cada partícula tiene una superficie igual a $\pi \cdot x_s^2$. El diámetro medio superficial, \bar{x}_s , equivale al diámetro de aquella partícula cuya superficie multiplicada por el número de partículas equivale a la superficie de la muestra. (Sorrentino, 2002)

$$\bar{x}_s^2 = \frac{\int_0^{\infty} x_s^2 \cdot f_0(x_s) dx_s}{\int_0^{\infty} \frac{1}{x_s^2} \cdot f_2(x_s) dx_s} \quad \text{Ec. 13}$$

Diámetro medio superficie-volumen: Si una mezcla hipotética de partículas del mismo tamaño que contiene la superficie total y el volumen total de la mezcla sustituye la mezcla real de las partículas, entonces estas partículas del mismo tamaño tendrían un diámetro medio superficie-volumen, \bar{x}_{sv} . Subsecuentemente solo dos propiedades pueden ser fijadas, esta mezcla no tiene el mismo número de partículas que la mezcla verdadera. Si se dispone de dos distribuciones de tamaño de partícula, una que contenga el volumen equivalente y otra que contenga la superficie equivalente, el cálculo de $x_{s,v}$ es más sencillo, y un factor de forma (ψ) no es necesario. (Sorrentino, 2002)

$$\bar{x}_{sv} = \frac{\bar{x}_V^{-3}}{\bar{x}_S^{-2}} \quad \text{Ec. 14}$$

Cuando las partículas son sólidas y presentan formas diferentes a una esfera, y sólo se dispone de una distribución de tamaños $f_r(x_i)$, entonces se hace necesario el uso de un factor de forma (ψ_{sv}) que defina mejor las características de las partículas que se están midiendo. (Sorrentino, 2002)

$$\bar{x}_{sv} = \psi_{sv} \cdot D_{3,2} \quad \text{Ec. 15}$$

El $D_{3,2}$ es el valor estimado de \bar{x}_{sv} suponiendo que las partículas son esféricas a partir de la distribución existente (Sorrentino, 2002):

$$D_{3,2} = \frac{\int_0^{\infty} x_i^3 \cdot f_o(x_i) dx_i}{\int_0^{\infty} x_i^2 \cdot f_o(x_i) dx_i} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \frac{1}{x_i} \cdot f_3(x_i) dx_i} \quad \text{Ec. 16}$$

$$D_{3,2} = \int_0^{\infty} x_i \cdot f_2(x_i) dx_i$$

2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

El microscopio, es un instrumento óptico destinado a observar una imagen aumentada de objetos minúsculos o detalles muy pequeños de los mismos, la combinación de sus lentes produce el efecto de que lo que se observa aparezca con dimensiones extraordinariamente aumentadas, haciéndose perceptible lo que no lo es a simple vista.

2.4.1 Técnicas de observación

A continuación se describen las técnicas más usadas en la microscopía óptica actual para mejorar el contraste de las muestras. (Amigó, 2005; Davidson, 2005)

2.4.1.1 Campo claro

La Figura N° 7 muestra un esquema de la configuración de un microscopio con iluminación campo claro, en donde la luz pasa a través de un filtro central y anular antes de entrar al condensador, esta luz se difunde por el fondo de la muestra, y la ilumina con una alta luz desde el filtro anular. Los colores del filtro en este diagrama son verdes en el centro y rojo en la sección anular.

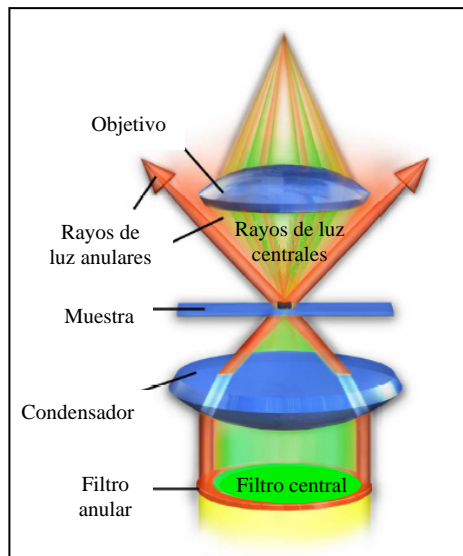


Figura N° 7. Esquema de configuración del microscopio con iluminación campo claro.

Este es el método básico de operación del microscopio óptico de reflexión y es suficiente para la observación de la mayoría de las muestras, siempre que posean un contraste inherente o diferencias en color. La superficie de la muestra está posicionada perpendicularmente con respecto al eje óptico del microscopio y se utiliza luz blanca.

2.4.1.2 Campo oscuro

En este tipo de iluminación la luz no pasa a través del centro del objetivo sino que pasa por el exterior y es reflejada hacia la muestra por un espejo cóncavo. Para conseguir esto, se coloca un disco con una abertura anular en el camino de luz de manera que produzca un anillo de luz. En el esquema de la configuración de un microscopio con iluminación campo oscuro, mostrado en la Figura N° 8, este disco se posiciona debajo del condensador para eliminar iluminación de la muestra, luego el condensador produce un cono hueco de iluminación que golpea la muestra en ángulos oblicuos, y parte de la luz reflejada, refractada y difractada por la muestra entra de frente a la lente del objetivo.

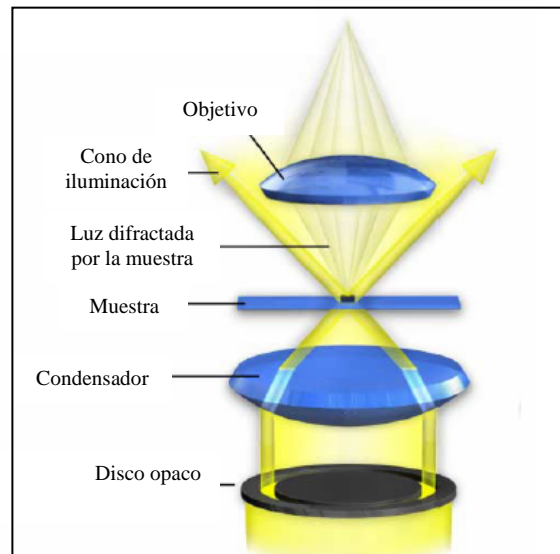


Figura N° 8. Esquema de configuración del microscopio con iluminación campo oscuro.

Este tipo de iluminación da un contraste inverso del obtenido mediante la técnica de campo claro. De esta manera, las partes de la muestra que aparecen claras con una técnica aparecen oscuras en la otra y viceversa. Generalmente, se obtiene la misma resolución con ambas técnicas, pero las particularidades que ofrecen un contraste pobre con iluminación con campo claro aumentan el contraste considerablemente con campo oscuro.

2.4.1.3 Luz polarizada

La luz polarizada se obtiene por la interposición de un polarizador en frente de la lente objetiva del microscopio y la colocación de un analizador (filtro) detrás de la misma.

La Figura N° 9 muestra un esquema de configuración de un microscopio con este tipo de iluminación, en este caso la luz blanca que atraviesa el polarizador es concentrada por el condensador hacia la muestra, los rayos de luz que surgen de la muestra interfieren cuando son recombinados en el analizador, aquí se sustraen algunas de las longitudes de onda de luz blanca, produciendo así una variedad de tonos y colores.

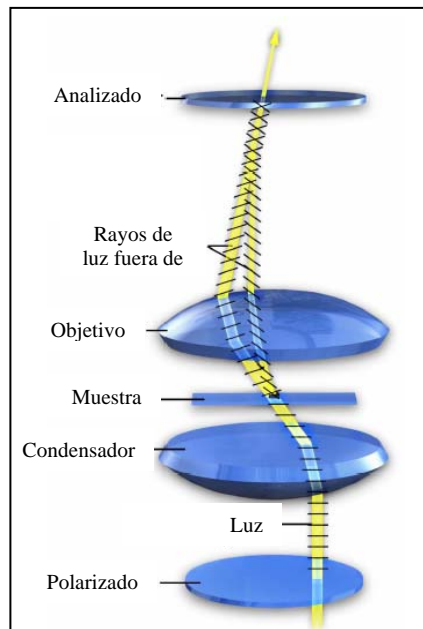


Figura N° 9. Esquema de configuración del microscopio con iluminación polarizada.

2.4.1.4 Contraste de fase

Las irregularidades superficiales de las muestras producen diferencias de fase en las ondas de luz reflejada, incluso aunque la imagen posea un brillo uniforme. La microscopía por contraste de fase hace que estas variaciones de fase sean visibles por la transformación de diferencias de fase en diferencias de intensidad que pueden ser detectadas por el ojo humano.

Un esquema de configuración para la microscopía por contraste de fase se muestra en la Figura N° 10, y se observa que la luz que atraviesa el anillo de fase se concentra primero por el condensador hacia la muestra, luego la luz no desviada entra en el objetivo y avanza por el plato de fase antes de la interferencia al plano focal trasero del objetivo.

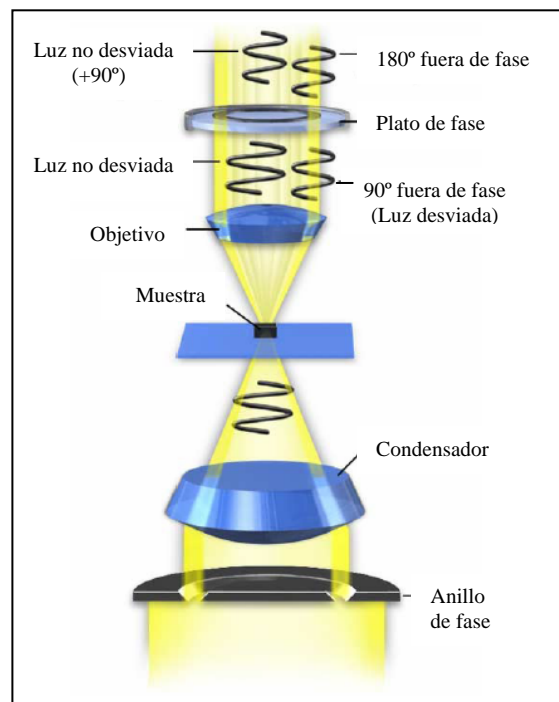


Figura N° 10. Esquema de configuración para la microscopía por contraste de fase.

2.4.1.5 Contraste de interferencia diferencial.

El contraste interferencial produce imágenes de apariencia tridimensional debido a que un lado de la muestra aparece más claro que el otro.

Esta técnica se esquematiza en la Figura N° 11, mostrando que la luz se polariza en un solo plano de vibración por el polarizador, ésta se separa en dos haces de luz por medio de un prisma de Wollaston. Uno de ellos se refleja en una particularidad de la muestra y el otro al lado, siendo esta separación pequeña, del orden del poder de resolución. Luego, la luz pasa a través del condensador y la muestra antes de que la imagen se reconstruya por el objetivo. De esta manera, cuando los dos haces se recombinan mediante un segundo prisma encima del objetivo, el cambio de fase introducido es convertido en una diferencia de amplitud y por lo tanto de color.

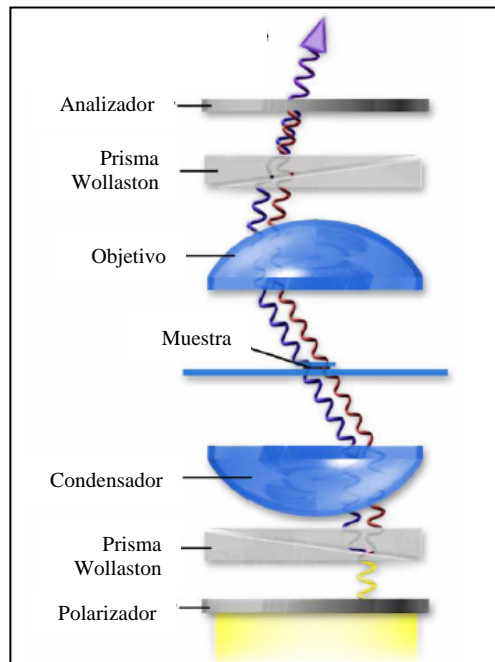


Figura N° 11. Esquema de configuración del microscopio para el contraste de interferencia diferencial.

2.4.1.6 Fluorescencia

Esta técnica se basa en la propiedad de algunos materiales de emitir radiación electromagnética en forma de luz como resultado de la absorción de luz de otra fuente. De acuerdo con la ley de Stokes, la longitud de onda de la radiación emitida es siempre más larga que la de la onda absorbida. Esta diferencia es la base para una posible discriminación de los haces emitido y reflejado en fluorescencia.

En el esquema de la configuración de microscopía de fluorescencia, Figura N° 12, se observa que la luz se concentra por el lente colector antes de atravesar el campo de apertura y diafragma. El filtro pasa sólo las longitudes de onda con la excitación deseada, que son reflejadas a través del objetivo para iluminar la muestra. La longitud de onda fluorescente más larga emitida por la muestra pasa a través del objetivo y del espejo antes de pasar finalmente por el filtro de emisión.

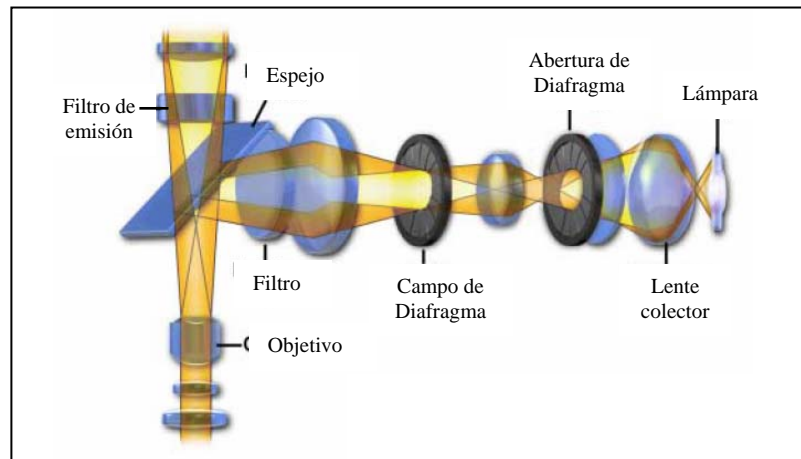


Figura N° 12. Esquema de la configuración de microscopía de fluorescencia.

Para la observación por fluorescencia son necesarios filtros adecuados para seleccionar las longitudes de onda de las ondas emitidas y reflejadas respectivamente. Un primer filtro deja pasar únicamente las longitudes de onda apropiadas de la fuente de luz, mientras que un segundo se encarga de la separación de la luz emitida de la reflejada.

2.4.2 Aberraciones ópticas

Los microscopios son plagados comúnmente por los errores del lente que tuercen la imagen por una variedad de mecanismos asociados a los defectos que resultan de la geometría esférica de las superficies del lente.

De las tres clases principales de los errores de lente, dos se asocian a la orientación de frentes de onda y de planos focales con respecto al eje óptico del microscopio. Éstos incluyen los errores del eje como la aberración cromática y esférica, y los errores principales fuera de errores del eje manifestados como el coma, astigmatismo, y curvatura de campo. (Amigó, 2005; Olympus Corp, 2005)

Aberración esférica: es un defecto óptico producido por la distinta refracción que sufren los rayos luminosos al pasar por zonas próximas al eje de la lente o zonas cercanas a los bordes. Esto tiene como resultado la formación por cada zona de la lente de la imagen de un punto a diferentes distancias de la misma, por lo que no existe un plano de imagen bien definido, y la muestra no puede ser enfocada correctamente, ya que una fuente del punto de la luz aparece como punto rodeado por un halo o una serie brillante de anillos de la difracción.

Este defecto se produce tanto para luz monocromática como policromática, resultando en ésta última además, una imagen más complicada por la asociada a la aberración cromática. Un ejemplo de aberración esférica se muestra en la Figura N° 13 usando luz roja monocromática.

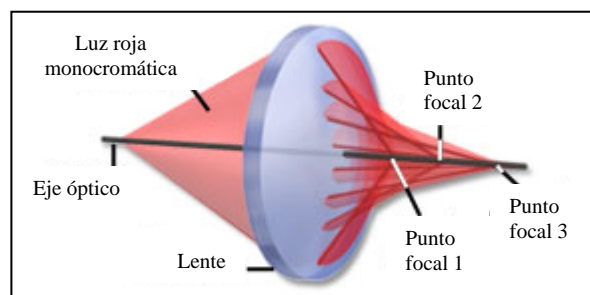


Figura N° 13. Aberración esférica usando luz roja monocromática.

Aberración cromática: es un defecto óptico que proporciona una imagen rodeada de franjas que varían de color de acuerdo con el enfoque. Está producida por el aumento del índice de refracción de la lente con la disminución de la longitud de onda de la luz que los atraviesa, propiedad denominada “dispersión”.

De esta manera, véase Figura N° 14, cuando se utiliza una lente convexa simple con iluminación por luz policromática (como la luz blanca), las ondas de frecuencia mayor (azul y violeta) producirán una imagen más cercana de la cara de salida de la lente, mientras que las de menor (rojo) la producirán más alejada, obteniéndose una imagen rodeada de halos coloreados y con falta de nitidez y claridad.

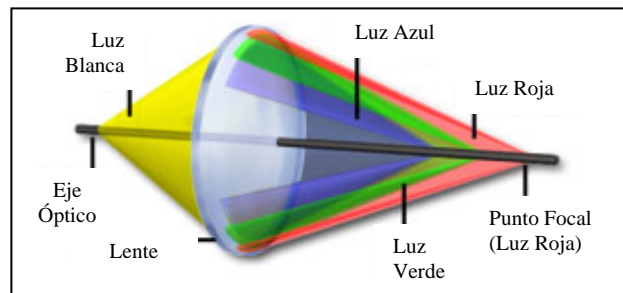


Figura N° 14. Aberración cromática usando luz blanca.

Coma: es manifestada por una raya de luz que emana de un punto enfocado en la periferia del campo de vista. A menudo se considera la aberración más problemática debido a la asimetría que produce en las imágenes.

La forma distinta exhibida por las imágenes que sufren de la aberración del coma es el resultado de las diferencias de la refracción por los rayos de luz que pasan en varias zonas de la lente, pues el ángulo incidente llega a ser más oblicuo (ver Figura N° 15). La forma de “cometa” puede tener su “cola” que apunta hacia el centro del campo de vista o hacia afuera, dependiendo si la aberración tiene un valor positivo, cuando los rayos periféricos producen la imagen mucho más grande, o negativo, cuando los rayos periféricos producen la imagen más pequeña.

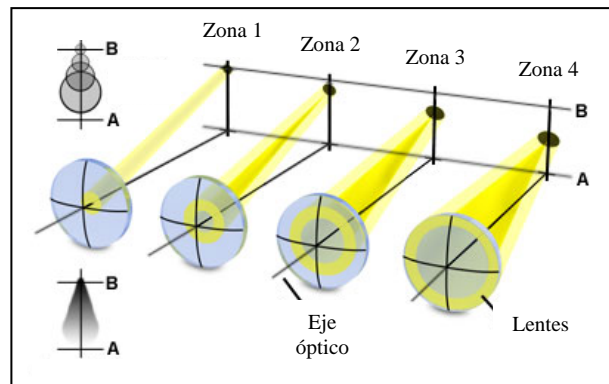


Figura N° 15. Aberración coma.

Astigmatismo: es manifestada por la imagen fuera de eje de un punto de la muestra que aparece como una línea o elipse en vez de un punto. Dependiendo del ángulo de los rayos de luz que entran en la lente, la imagen de la línea se puede orientar de dos diversas direcciones, véase la Figura N° 16, meridional o ecuatorial.

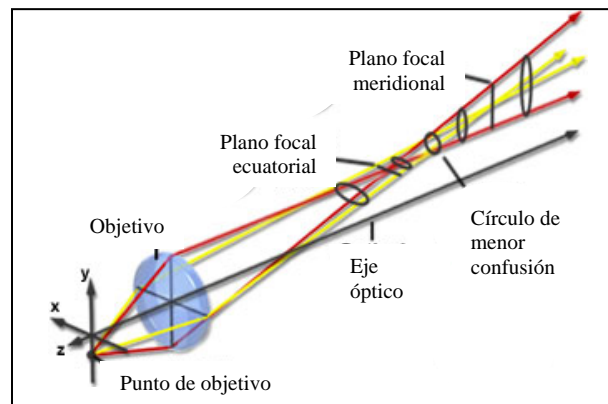


Figura N° 16. Aberración astigmatismo.

Curvatura de campo: es el resultado natural de emplear las lentes que han curvado superficies. Cuando la luz se enfoca a través de una lente curvada, el plano de imagen producido por esa lente será curvado, según lo ilustrado en la Figura N° 17. La imagen se puede enfocar sobre la gama entre los puntos A y B para producir un foco agudo en los bordes o en el centro. La curvatura del campo produce un plano de imagen que tiene la forma de una superficie esférica cóncava, que se asemeja a una superficie convexa de la lente.

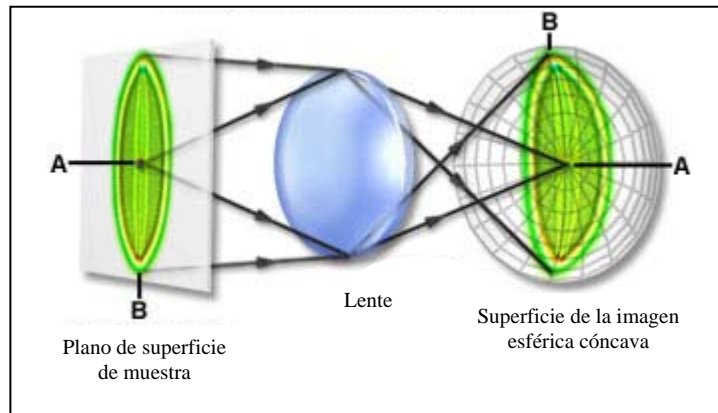


Figura N° 17. Aberración de curvatura de campo.

CAPÍTULO III

DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS

3. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS

Equipo de microscopía.

El equipo de microscopía está conformado por un microscopio óptico Nikon MED-600, un computador, una cámara captadora de imágenes CCD, una platina motorizada y el programa Image Pro Plus (Ver Figura N° 18).



Figura N° 18. Equipo de microscopía.

Microscopio

El microscopio óptico está conformado por tres sistemas:

- El sistema mecánico que está constituido por piezas en las que van instaladas las lentes que permiten el movimiento para el enfoque. La parte mecánica del microscopio comprende: el pie, el tubo, el revólver, el asa, la platina, el carro, el tornillo macrométrico y el tornillo micrométrico.
- El sistema óptico comprende un conjunto de lentes dispuestos de tal manera que produce el aumento de las imágenes que se observan a través de ellas. Está formado por los objetivos y los oculares.
- El sistema de iluminación comprende las partes del microscopio que reflejan, transmiten y regulan la cantidad de luz necesaria para efectuar la observación

a través del microscopio. Comprende el espejo, el condensador y el diafragma.

Cámara captadora de imágenes CCD

Esta cámara permite tomar fotos de las imágenes que son observadas en el microscopio para transmitir los datos obtenidos a un computador donde posteriormente son analizadas.

Platina motorizada

Esta base motorizada está destinada a mover la muestra mediante un servomecanismo gobernado por el computador en función de lo que desee el analista o también según como se programe su movimiento en direcciones establecidas o al azar. Ésta viene complementada con un joystick que permite realizar estos movimientos de una manera precisa.

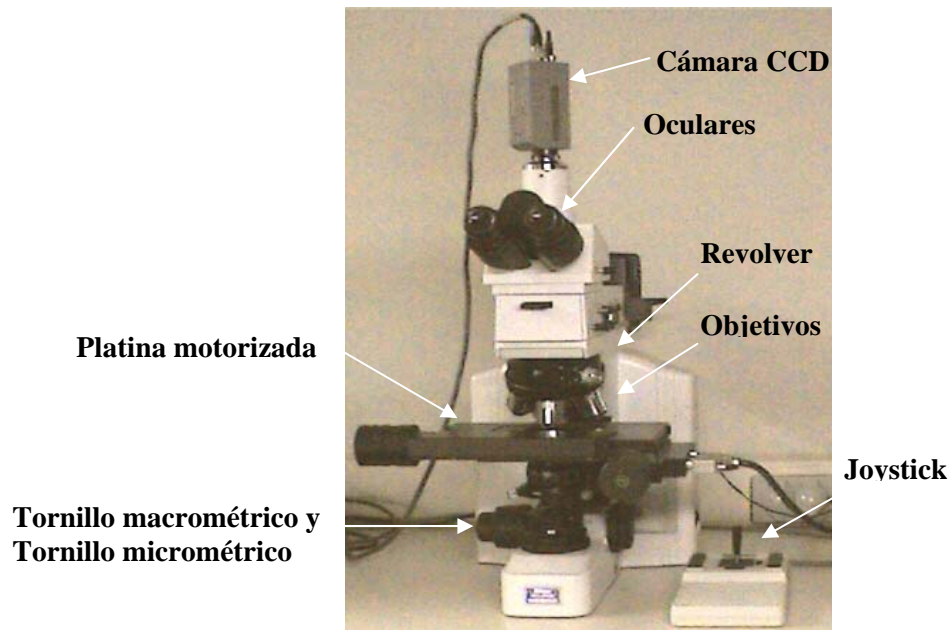


Figura N° 19. Microscopio Nikon ME600

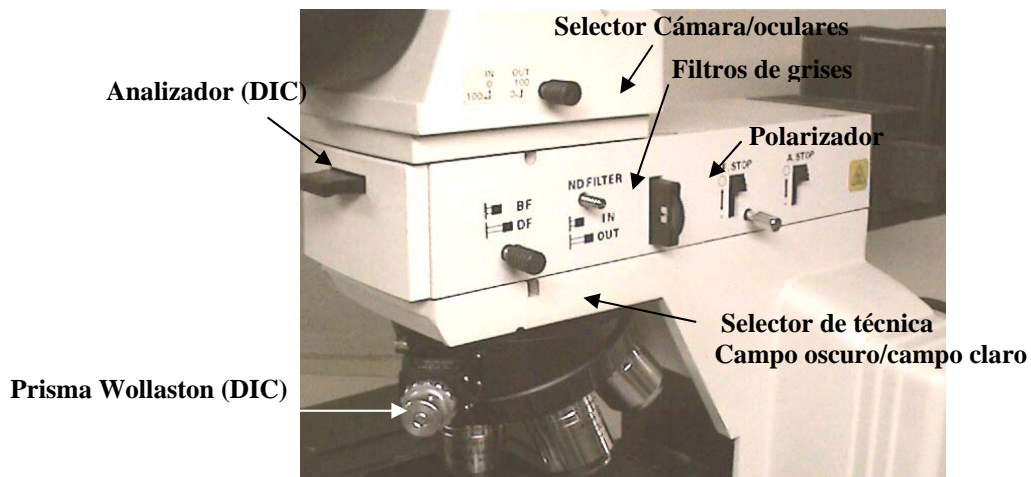


Figura N° 20. Opciones para la selección de las técnicas de observación.

Image Pro Plus (Media Cybernetic).

El programa de análisis de imágenes usado fue Image Pro Plus (Media Cybernetics), cuya licencia fue adquirida por el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Entre las características más importantes de Image Pro Plus se tienen:

- Captura fácilmente imágenes desde video, cámaras CCD, scanner, CD de fotos, instrumentos científicos y colección de imágenes guardadas en bases de datos.
- Procesa imágenes asegurando alta calidad, precisión y resultados constantes.
- Realiza simples mediciones geométricas, así como para complejas relaciones de estructura y función.
- Examina, compara y visualiza sus datos para alcanzar máximos resultados.

Equipo de destilación.

El equipo de destilación consta de un balón de vidrio, un condensador de reflujo, un calentador, y una trampa de vidrio graduada. El balón, la trampa y el condensador deben estar acoplados de tal manera que no existan fugas.

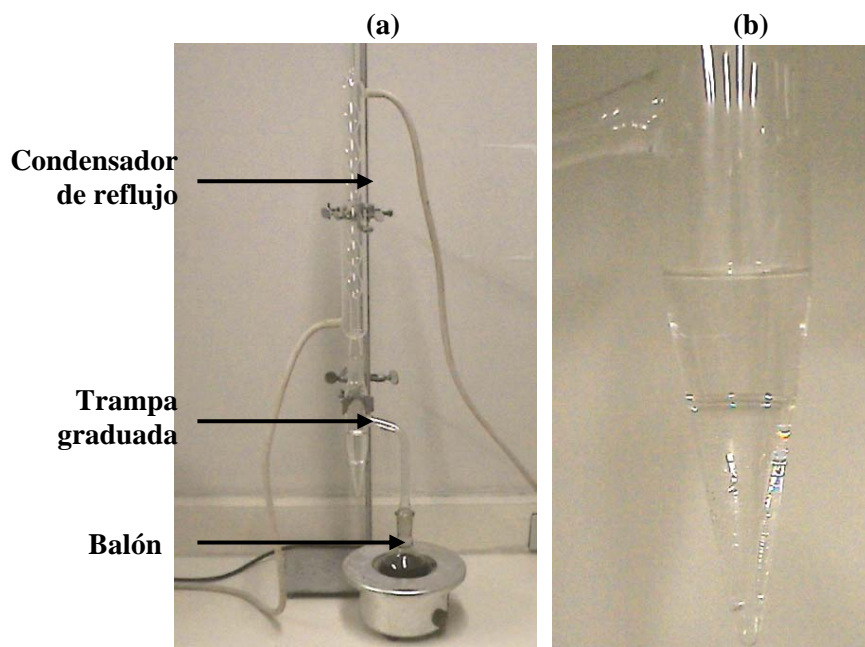


Figura N° 21. (a) Equipo de destilación. (b) Trampa graduada.

Equipo de extracción.

El equipo de extracción soxhlet consta de un extractor soxhlet, un balón de vidrio, un condensador de reflujo, un calentador y un dedal de papel.

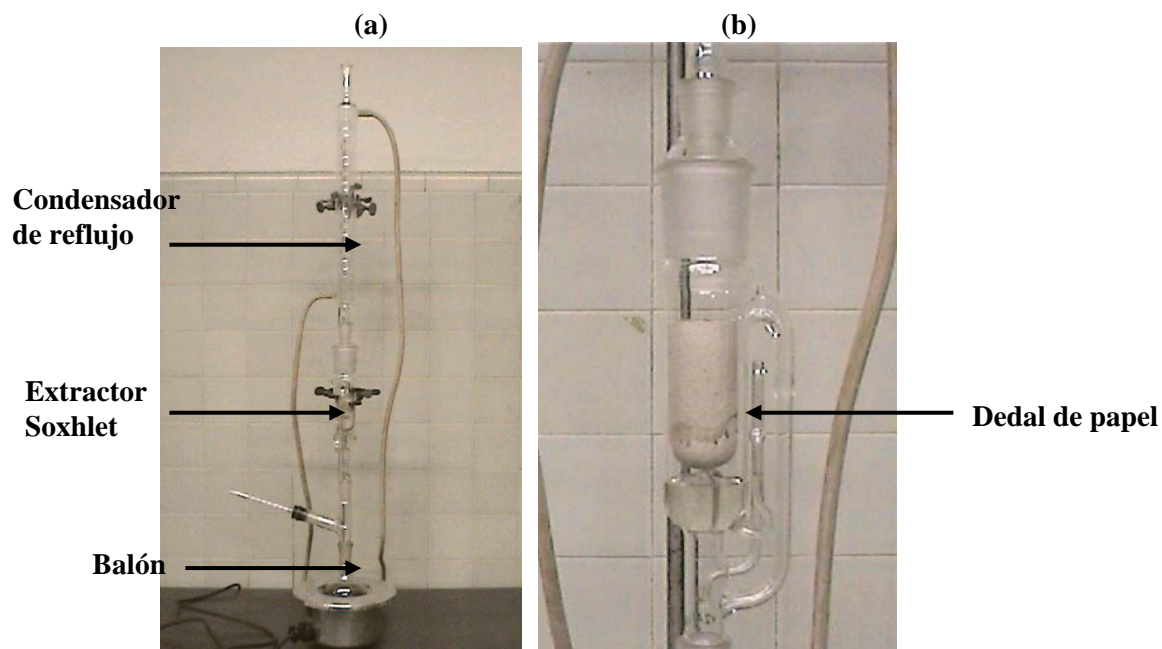


Figura N° 22. (a) Equipo de extracción, (b) Extractor Soxhlet.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proceso de caracterización se realizó en dos partes, la primera consiste en determinar ciertas propiedades de los residuos petroleros por técnicas estándares aplicadas a crudos en general, como la cantidad de agua por destilación y cantidad de sedimento por extracción.

La segunda parte se refiere a la aplicación de la técnica de microscopía óptica para obtener una información más detallada en términos de la dispersión que conforman a los residuos petroleros en estudio.

4.1 CARACTERIZACIÓN POR MÉTODOS ESTÁNDARES

4.1.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA POR DESTILACIÓN

El contenido de agua se determinó mediante la Norma ASTM D-4006 “Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation”. Para ello, se agregaron 10 ml de las muestras diluidas en 100 ml de xileno en un balón de 250 ml de capacidad. Los componentes del equipo de destilación fueron ensamblados como se muestran en la Figura N° 21, con los equipos y las instalaciones del Laboratorio de Fisicoquímica de la Escuela de Ingeniería Química, y se contó con la colaboración del Laboratorio de Refinación y de Bioquímica, para el montaje del equipo de extracción.

El procedimiento de destilación se basó en calentar la mezcla hasta la ebullición del xileno y el agua contenida en las muestras, al condensar se depositaron en una trampa graduada en donde fueron separados continuamente por decantación y el xileno fue recirculado al balón; finalmente, las gotas de agua adheridas a los lados de la trampa fueron removidas con una varilla de vidrio y transferidas a la capa de agua para leer su volumen. Cabe acotar que la cantidad empleada de cada muestra fue establecida de manera de obtener menos de 15 ml del agua de las mismas, para evitar errores de apreciación en la sección graduada de la trampa.

4.1.2 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE SEDIMENTOS POR EXTRACCIÓN

Se determinó el contenido de sedimento mediante la Norma ASTM D-473 “Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by Extraction Method”. Para ello, se pesó una cantidad determinada de muestra (aproximadamente 10 g.) y se colocó en un dedal de material celuloso previamente pesado. El equipo de extracción se ensambló como se muestra en la Figura N° 22.

Se calentaron 100 ml de xileno contenidos en un balón de 250 ml hasta su ebullición, al condensar éste se depositó dentro del dedal con la muestra ubicado en el equipo soxhlet a una velocidad de 2 a 5 gotas/s. El proceso de extracción se terminó cuando el solvente salía del dedal prácticamente sin cambios en su color natural (transparente); seguidamente, se desmontó el equipo y se secó el dedal en una estufa para evaporar todo el xileno. Finalmente, se pesó el dedal para determinar la fracción en peso de los sólidos en la muestra, la fracción en volumen de los mismos fue determinada suponiendo que la gravedad específica del sedimento es igual a 2, según la norma empleada.

4.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA.

4.2.1 PRUEBAS EXPLORATORIAS

Se realizó una serie de pruebas preliminares con el fin de adquirir adiestramiento en el uso del Microscopio Nikon MED-600 y de todos sus componentes, así como también para determinar las condiciones óptimas de la preparación de cada una de las muestras a analizar.

4.2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se manipularon las muestras de acuerdo a las características propias de cada una. En general, para la preparación de las mismas se empleó una aguja con el fin de proporcionar una pequeña cantidad de muestra, y así obtener una película lo suficientemente fina que permita el paso de la luz a través de ella para ser analizadas

en el microscopio óptico. Se elaboró un instructivo general de preparación de muestras del material de fosas para análisis en microscopios ópticos (Ver Apéndice A).

4.2.3 APLICACIÓN DE PROGRAMA IMAGE PRO PLUS.

4.2.3.1 ADQUISICIÓN DE FOTOS.

Una vez preparadas las muestras se realizó un barrido del área de las mismas para llevar a cabo el análisis de imagen con la ayuda del programa Image Pro Plus (IPP) y su aplicación Stage Pro para la captura de imágenes, además de la cámara CCD (Charge Couple Device) y del microscopio Nikon MED-600. La técnica de observación utilizada para realizar la caracterización por microscopía óptica fue campo claro aplicando luz transmitida, ya que fue la técnica que ofreció la calidad de imagen adecuada para realizar los análisis.

Se emplearon diferentes objetivos con el fin de realizar el análisis a distintos aumentos (5X, 10X y 20X). Una vez iniciado el programa IPP se definió el área de barrido de la platina motorizada por medio de la aplicación Stage Pro, la cual permitió, además, realizar la calibración de la imagen de acuerdo al objetivo a utilizar, seleccionar el área de barrido de la muestra y establecer la cantidad de fotos para analizar.

Es importante destacar que se realizaron cuatro réplicas de muestras para cada fosa analizada, cada una con 100 fotos máximo, de acuerdo al objetivo empleado.

4.2.3.2 ANÁLISIS DE IMÁGENES.

Se realizó la calibración de la escala de medición de cada foto de acuerdo al objetivo utilizado y se seleccionaron las partículas deseadas para el análisis (gotas o sólidos) definiendo parámetros en función de la tonalidad de colores que presentan éstos en las fotos tomadas, como se muestra en el ejemplo de la Figura N° 23.

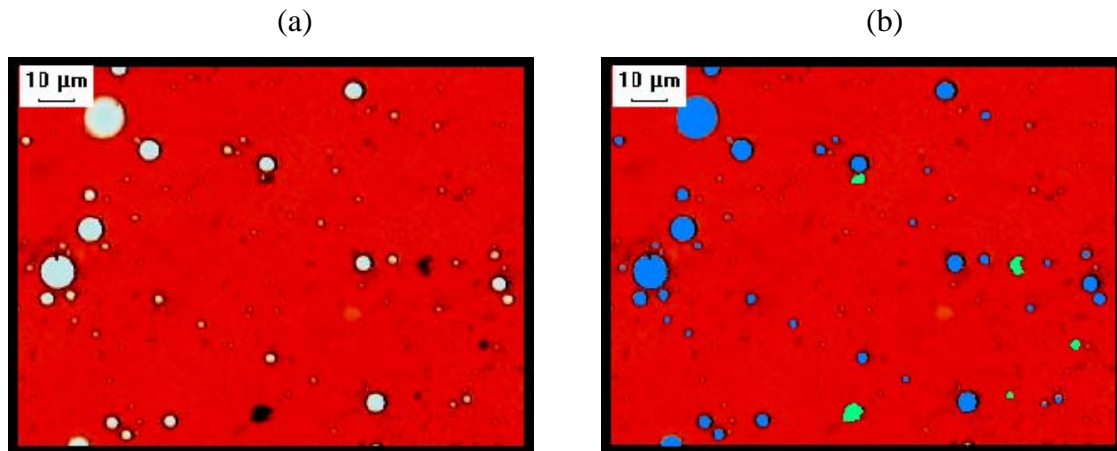


Figura N° 23. a) Foto original. b) Foto con la máscara de color azul para las gotas y verde para los sólidos.

Los datos escogidos para determinar la distribución de tamaños de partículas de las muestras y su estado como dispersión fueron el área de las partículas y el centro de masa de cada una, datos que se exportaron a una hoja de cálculo de Microsoft Excel luego del conteo.

Es importante resaltar que se realizaron tres conteos diferentes de las gotas contenidas en cada foto analizada; el primero se caracteriza por contar todas las gotas en su estado original, sólo se basa en diferenciar los colores de las gotas con el color oscuro de la fase continua de crudo, este conteo se realiza con el fin de identificar las gotas que se encuentran aglomeradas, además, no toma en cuenta las gotas que fueron seccionadas por los bordes de la foto. En el segundo conteo se realizó la separación de las gotas que se encontraban aglomeradas en el primer conteo, basándose en el leve cambio de colores apreciados en los bordes de las gotas, así como también en el cambio de la curvatura que presentan las gotas aglomeradas, este conteo tampoco toma en cuenta las gotas presentes en los bordes. Por último, se realizó un conteo de todas las partículas que se encuentran en cada foto, es decir, incluyendo las que se encontraban seccionadas en los bordes de las fotos.

En la Figura N° 24 se muestra un ejemplo de los diferentes conteos realizados, (a) se presenta la imagen original; (b) se muestra el primer conteo realizado donde se observa, por ejemplo, que la gota marcada con el número 20 está conformada por cinco gotas y su forma no es parecida al área proyectada de una esfera, por lo que se puede considerar que es una aglomeración; (c) se ilustra el segundo conteo realizado donde, por ejemplo, la gota que era la número 20 en el primer conteo fue separada en las gotas número 7, 21, 28, 34 y 40; (d) en esta figura se presenta el tercer conteo realizado tomando en cuenta las gotas ubicadas en los bordes, ya que están incompletas, es decir, seccionadas por el borde de la foto, por ejemplo, la gota número 5 que se encuentra en el borde superior derecho de la imagen.

Se elaboró un instructivo para la aplicación de las herramientas del programa Image Pro Plus para la adquisición y análisis de imágenes (Ver Apéndice B), adicionalmente, se realizó una macro en este programa (ver Apéndice C) con el fin de automatizar los distintos conteos requeridos.

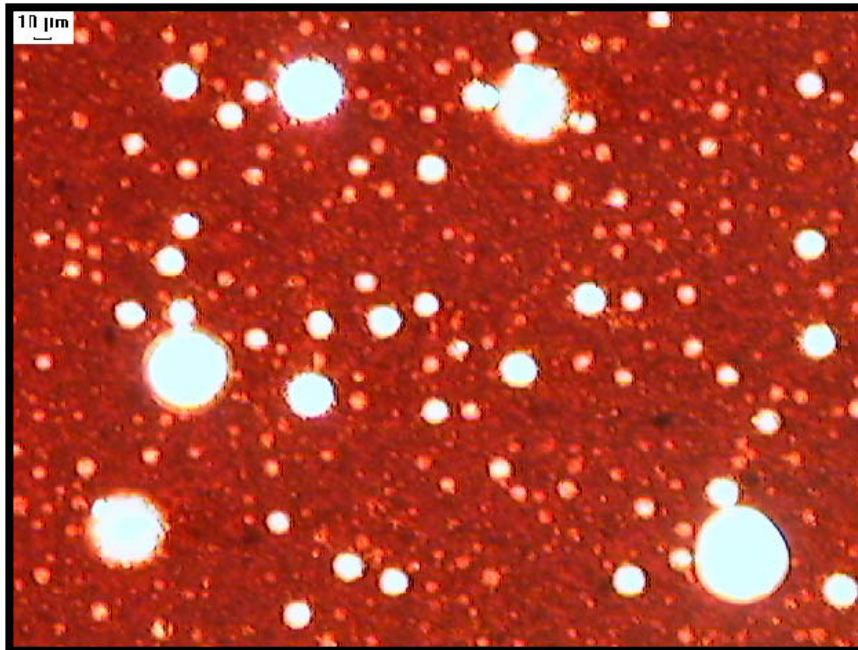


Figura N° 24a. Foto original obtenida por el microscopio.

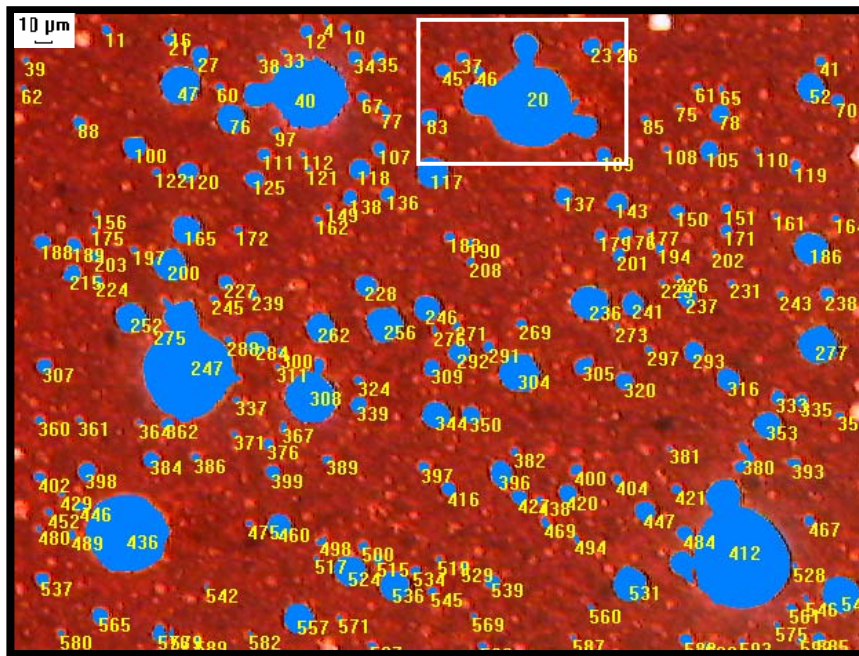


Figura N° 24b. Foto del segundo conteo de las gotas como aglomeraciones

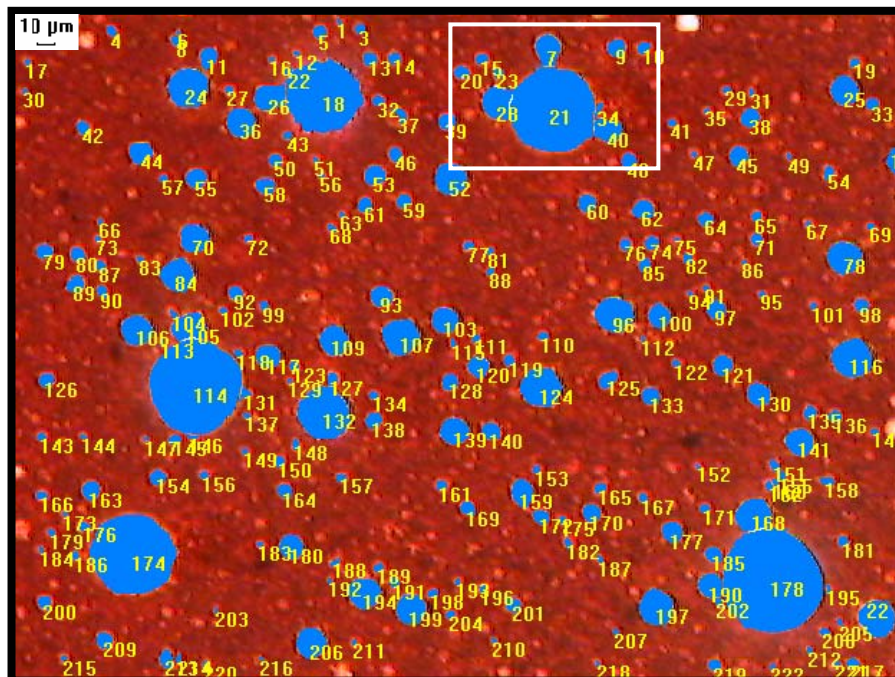


Figura N° 24c. Foto del tercer conteo con las gotas separadas

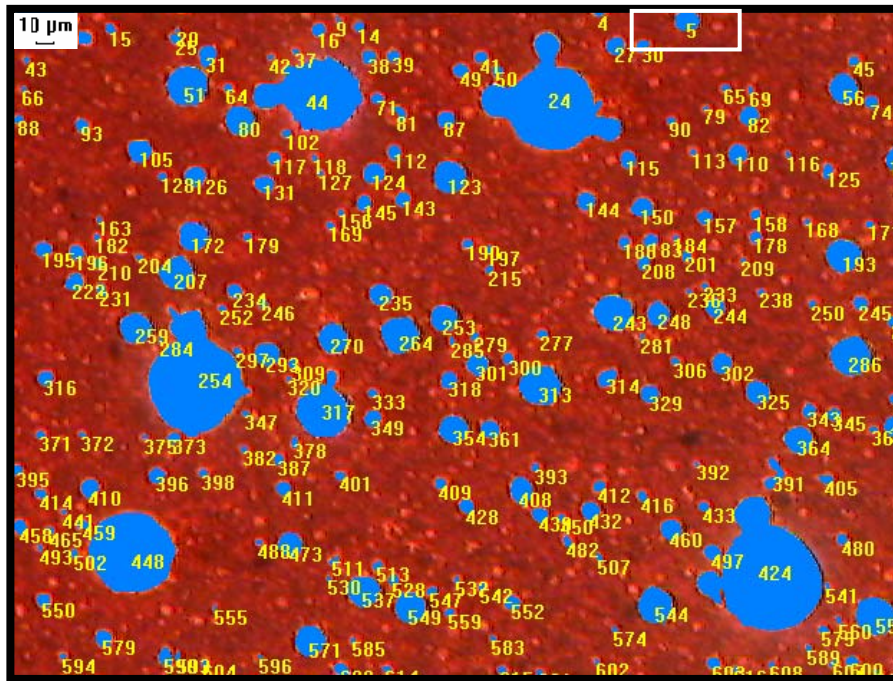


Figura N° 24d. Foto del tercer conteo de las gotas contenidas en toda la imagen

4.2.4 MANIPULACIÓN DE DATOS.

Una vez obtenidos los datos se procesó la información para obtener los resultados necesarios para caracterizar el material de las fosas, tales como la distribución de tamaños de partículas (gotas y sólidos), los diámetros equivalentes promedio, la cantidad relativa de las mismas y la cantidad relativa de gotas que se encontraban aglomeradas.

4.2.4.1 DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS.

A partir de los datos de área de cada una de las partículas, obtenidos en el segundo conteo realizado, se determinó el diámetro equivalente de cada una de las mismas y el total de éstos fueron clasificados en intervalos de diámetros en los que fue dividido el campo total de tamaños de las muestras. Se determinaron los datos acumulados de la cantidad relativa de partículas y de área de las mismas que

pertenecen a cada intervalo de tamaño para obtener las curvas de distribución acumulada en número $F_0(x)$, área $F_2(x)$ y en volumen $F_3(x)$.

4.2.4.2 DETERMINACIÓN DE LOS DIÁMETROS EQUIVALENTES PROMEDIOS.

A partir de las curvas de distribución de tamaños de partículas en número se determinaron los diámetros equivalentes promedios, entre ellos, el diámetro medio volumétrico, diámetro medio superficial y el diámetro medio superficial volumétrico, empleando las ecuaciones 12, 13 y 14, respectivamente.

4.2.4.3 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE AGUA Y SÓLIDOS.

La fracción en área de las partículas se determinó relacionando el área total de las mismas con el área total de estudio, para este procedimiento se contabilizó el área de las partículas obtenidas en el tercer conteo realizado y se relacionó con el área total de estudio que se determinó usando el ancho y el largo de cada foto de acuerdo con el aumento empleado. La fracción en volumen de las partículas se determinó relacionando el volumen total de las mismas con el volumen total de estudio, para esto se calculó el volumen equivalente de las partículas a partir del área obtenida del segundo conteo.

Es importante resaltar que para calcular el volumen total de estudio fue necesario determinar el espesor de la película de muestra analizada, para ello se hicieron unas marcas con unos marcadores en los lados del cubreobjetos y portaobjetos que estarían en contacto con la muestra, y con ayuda del tornillo micrométrico del microscopio se determinó la distancia entre ambas marcas. Finalmente, con el valor del espesor de la muestra y el área total de estudio se determinó el volumen de estudio y con ello la fracción en volumen de gotas y sólidos.

4.2.4.4 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE GOTAS DE AGUA AGLOMERADAS.

La fracción en área de las gotas que se encuentran aglomeradas se determinó relacionando el área total de las mismas con el área total de estudio. Para contabilizar el área de estas gotas primero fue necesario identificarlas, para ello se comparó la información de los centros de masa de cada gota obtenidos en el primer y segundo conteo realizado, es decir, las gotas cuyos centros de masa obtenidos en el segundo conteo y que no se encontraban en los datos obtenidos en el primero, fueron consideradas como las gotas que estaban aglomeradas. La fracción en volumen de estas partículas se determinó relacionando el volumen total de las mismas con el volumen total de estudio.

La distinción de las gotas que se encontraban aglomeradas se realizó en función de sus centros de masa con el fin de automatizar esta operación. Se elaboró una macro en Microsoft Excel (Ver Apéndice D) para determinar la distribución de tamaños de partículas, la cantidad relativa de las gotas y sólidos, así como también la fracción de gotas aglomeradas.

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE DATOS

5. ANÁLISIS DE DATOS

En este capítulo se presenta una compilación de experiencias que permitieron definir y establecer los parámetros necesarios para optimizar los resultados.

5.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Este fue el punto más crítico e importante del procesamiento de análisis de la imagen por medio del microscopio óptico, ya que de esto depende la calidad de la imagen para obtener la mayor cantidad de información de la muestra.

Se realizaron pruebas para estudiar el comportamiento de las muestras ante diferentes condiciones, entre ellas, la exposición a la luz del microscopio, la cantidad de muestra empleada, el uso de cubreobjetos y el espesor de la película de la muestra.

Para la preparación de las muestras es necesario obtener una película lo suficientemente fina capaz de permitir el paso de la luz a través de ella además, se debe manipular en lo más mínimo, fundamentalmente para evitar alterar sus características originales; en tal sentido, se estudiaron dos maneras de preparar las muestras, una empleando cubreobjetos y la otra sin ellos.

Cuando se prepararon las muestras sin cubreobjetos, fue necesario distribuir manualmente la muestra en el portaobjeto, pero esto resultó poco apropiado, ya que depende fundamentalmente de la capacidad del analista en proporcionar una película de muestra uniforme, además con esta técnica se limita la medición del espesor de la película formada. Al utilizar los cubreobjetos para preparar las muestras se logró obtener mejores imágenes de las mismas permitiendo la medición del espesor de la película; sin embargo, la presión que el cubreobjeto ejerce sobre la muestra puede cambiar las características originales de la misma alterando los resultados, pero esto depende de la muestra estudiada y de lo susceptible que pueda ser ante este método.

A continuación se presentan dos fotos de una misma muestra que ilustran el efecto de emplear o no cubreobjetos en su preparación.

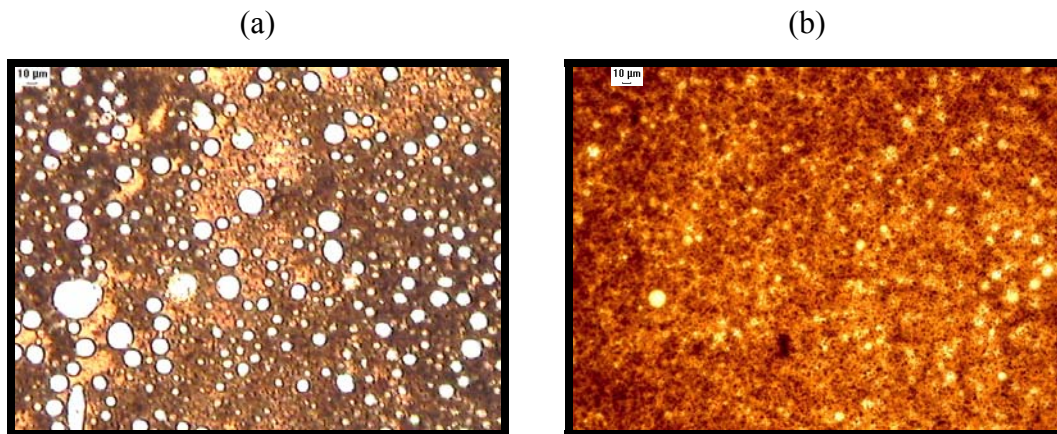


Figura N° 25. Preparación de muestras a) con cubreobjetos y b) sin cubreobjetos.

Es importante resaltar que realizando las pruebas a las muestras del material de la fosa Acema-100 se comprobó que pasados 30 minutos luego de colocada la muestra en el portaobjetos ocurre una desestabilización de la dispersión, tanto con la luz emitida por el microscopio como sin ésta (ver Figura N° 26), lo que limita el tiempo de estudio para las muestras de esta fosa. Este fenómeno resulta bastante interesante por lo cual se recomienda ser estudiado a fondo para definir qué variables provocan tal cambio en el estado de la dispersión.

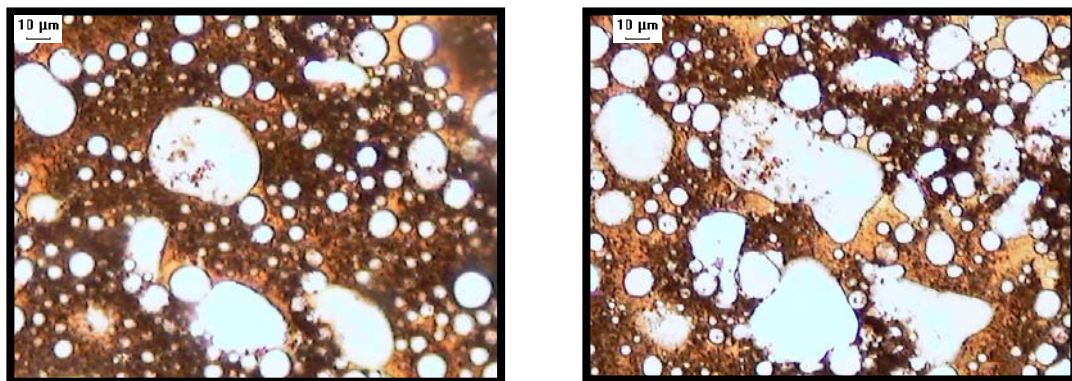


Figura N° 26. Desestabilización de la dispersión del material de la fosa Acema-100 luego de 30 minutos de preparación.

La gran cantidad de manchas oscuras amorfas presentes en las muestras de la fosa Acema-100 que se presumen son asfaltenos, no permitían obtener fotos con buena calidad de imagen en donde se pudieran identificar las fases presentes. Por esta

razón, se realizó una dilución con xileno el cual es un solvente conocido por disolver este tipo de compuestos en una proporción de 50% en volumen, sin embargo, este solvente alteró de una forma significativa el estado de la dispersión como se muestra en la Figura N° 2, trayendo consigo aparentemente la coalescencia de las gotas presentes en la muestra, evitando la aplicación de la caracterización por microscopía óptica.

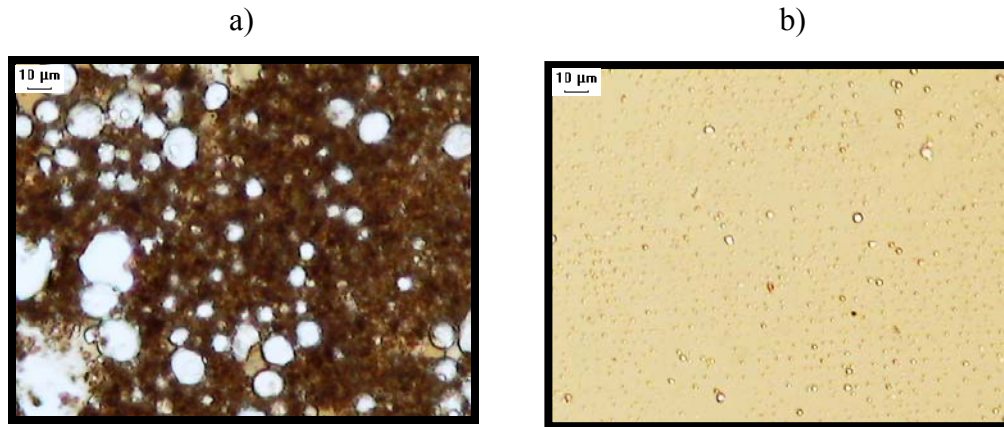


Figura N° 27. Desestabilización de la dispersión del material de la fosa Acema-100
a) muestra original. b) Dilución con Xileno al 50% V/V.

Por otra parte, durante la preparación de muestras del material de la fosa Guara-2 ocurre un desprendimiento de agua cuando es manipulada ya sea con materiales como vidrio, madera, metal o plástico, lo que dificulta su correcta preparación para el análisis. Tal fenómeno puede ser debido a la coalescencia de gotas de agua emulsionadas en la muestra o a la presencia de agua libre contenida en el crudo como “supergotas”. (Ver Figura N° 28).

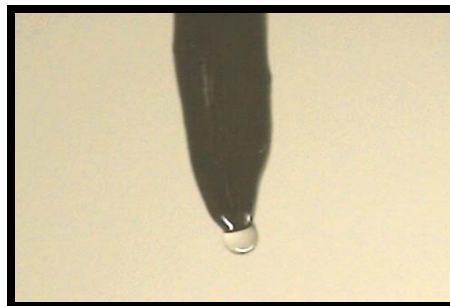


Figura N° 28. Desprendimiento de agua en la preparación de muestras del material de la fosa Guara-2.

En consecuencia, se presentó un gran problema para la preparación de estas muestras, no sólo por su manipulación, sino también por la presencia de posibles “supergotas” que se desprenden de la muestra una vez colocadas en el portaobjetos como se observa en la Figura N° 29. Esto dificultaba la completa observación del agua contenida en las muestras por medio del microscopio, por lo que los resultados obtenidos por esta técnica tienen un sesgo asociado a la incapacidad de poder determinar el volumen de agua contenido en estas gotas, ni tampoco determinar su tamaño.

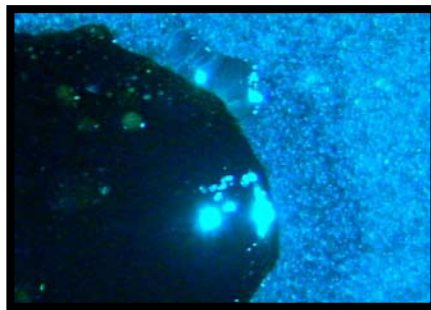


Figura N° 29. Desprendimiento de agua en la preparación de la muestra de la fosa Guara-2.

Para determinar la fracción en volumen de agua, se desarrolló un método que permitiera medir el espesor de la película de muestra colocada en el portaobjetos, para ello se realizaron marcas en las partes que están en contacto con la muestra tanto el portaobjetos como cubreobjetos con marcadores de diferentes colores como se muestra en la Figura N° 30. Una vez realizadas las marcas se colocó el cubreobjetos sobre la muestra de tal forma que las marcas queden cruzadas y tener con ello una referencia en el momento de medir el espesor de la película de muestra.

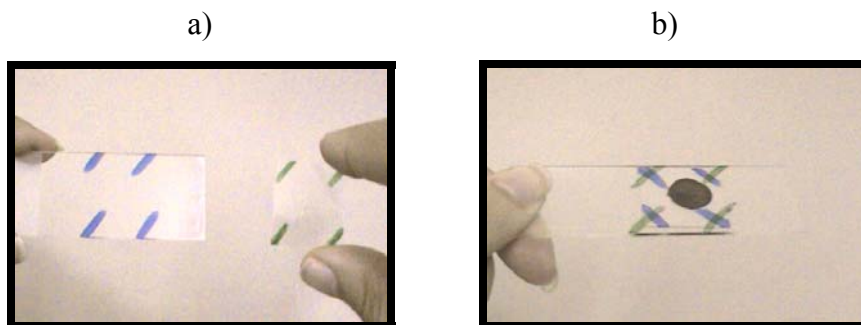


Figura N° 30. a) Marcas realizadas con marcadores al portaobjetos y cubreobjetos.
b) Muestra lista para ser colocada en el microscopio óptico.

La medición del espesor de la película de la muestra se realizó mediante el uso del tornillo micrométrico que posee el microscopio óptico Nikon MED-600 para realizar los enfoques (Ver Figura N° 31), el cual posee una escala de medición que permite tener conocimiento de los movimientos realizados con el mismo.



Figura N° 31. Tornillo micrométrico y macrométrico del microscopio Nikon MED-600

Fue necesario conocer la escala de la medida del tornillo micrométrico, para esto se usó como referencia un portaobjetos con espesor conocido, se realizaron unas marcas con un marcador verde y azul (Ver Figura N° 32), para marcar la parte inferior y superior del mismo. Seguidamente, se determinó la escala de medición del tornillo micrométrico relacionando la cantidad de giros efectuados, específicamente la cantidad de micrómetros recorridos cuando se enfocan las marcas realizadas, y el espesor del portaobjetos utilizado.

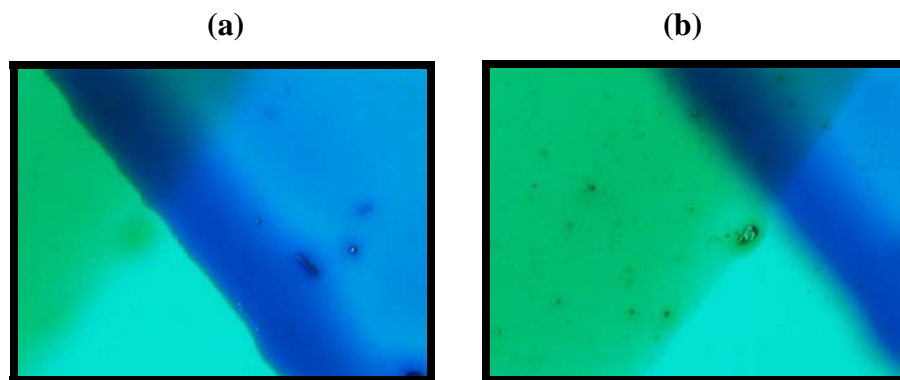


Figura N° 32. Foto con los enfoques de las marcas azules a), y b) marcas verdes realizadas en el portaobjetos.

El espesor de la película de muestra fue medido, enfocando las imágenes realizadas en las cuatro esquinas del cubreobjetos y portaobjetos para obtener un espesor promedio de la película de muestra.

5.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

5.2.1. CANTIDAD DE FOTOS

Para todas las muestras preparadas se tomó la mayor cantidad de fotos que se podían obtener de acuerdo al aumento empleado, estableciendo 100 fotos como máximo, de manera de cubrir la mayor área posible de la muestra. Es importante resaltar que el área de barrido de las muestras y el número de fotos a tomar están directamente relacionados con la cantidad de muestra preparada, por lo que a mayor área de muestra distribuida en el portaobjetos mayor será la cantidad de fotos a tomar.

Una vez tomadas las fotos, se seleccionaron sólo las que se consideraron representativas para el análisis de imagen, es decir, aquellas fotos que no poseían información suficiente no fueron consideradas para el análisis, como por ejemplo, las fotos que estaban muy oscuras y no permitían observar las gotas y sólidos, aquellas fotos que se encontraban deterioradas por ejercer mucha presión en el momento de colocar los cubreobjetos y las fotos en donde aparecía una cantidad muy reducida de partículas (gotas y sólidos) debido a los bordes de la muestra que no contenían suficiente área de la misma.

5.2.2. CANTIDAD DE MUESTRAS ESTUDIADAS Y AUMENTOS EMPLEADOS

El microscopio Nikon MED-600 cuenta con cinco tipos diferentes de objetivos 5X, 10X, 20X, 50X y 100X, a medida que el aumento empleado es mayor (por ejemplo 100X) se podrán observar las partículas más pequeñas de la muestra, mientras que a un aumento menor (5X) se observan las partículas más grandes, por lo tanto, la realización del estudio con diferentes aumentos permitió la observación de un amplio rango de tamaños de partículas de las muestras estudiadas.

Aun cuando la preparación de las muestras fue llevada a cabo en las condiciones más óptimas para su análisis, el máximo aumento que se logró utilizar para analizar las mismas fue el de 20X, ya que para aumentos superiores a éste (50X y 100X) no fue posible hacer un enfoque adecuado que permitiera obtener una imagen de alta calidad. En las fotos mostradas en la Figura N° 33 se puede apreciar que a un aumento de 50X las imágenes obtenidas para las tres fosas poseen una baja calidad de imagen, por lo que es casi imposible diferenciar las tonalidades de los colores de las gotas y sólidos de la fase continua de crudo. En consecuencia, los aumentos empleados en el análisis de imagen de las muestras fueron 5X, 10X y 20X.

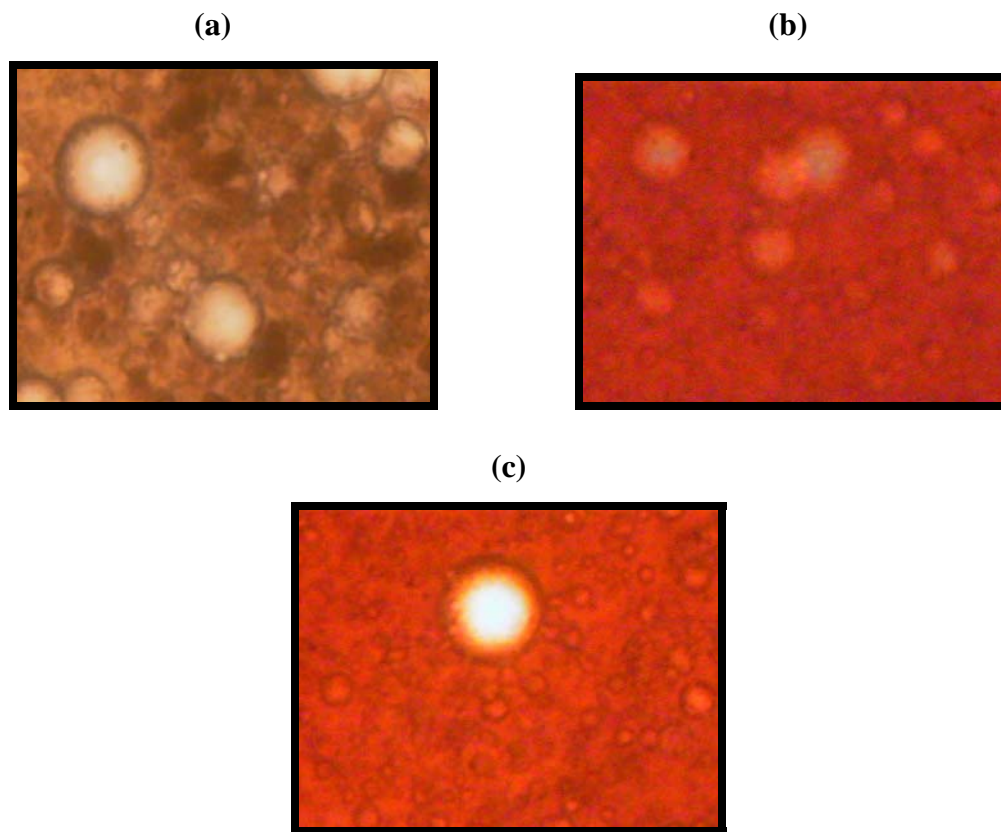


Figura N° 33. Fotos tomadas con un aumento de 50X, para el material de las fosas (a) Acema-100, b) Guara-2 y (c) Merey-31

A continuación se presenta el estudio realizado para las cuatro réplicas de muestras con el fin de estudiar la repetitividad y reproducibilidad de los resultados de las tres fosas analizadas.

En la tabla N° 2 se muestra la diferencia que presentan los tamaños de gotas para cada fracción acumulada en área, obtenida de las curvas de distribución de tamaños de gotas, de las cuatro muestras del material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31, a las cuales se les aplicó un proceso de análisis de imagen con el aumento de 20X. Es importante resaltar que el tamaño equivalente usado fue el de la esfera que proyecta un área del mismo tamaño que la partícula observada en el microscopio, por lo que todas las distribuciones serán referidas al tamaño x_A . El microscopio permite tanto el conteo de partículas, $F_0(x_A)$, como la determinación de la fracción de área $F_2(x_A)$.

Tabla N° 2. Tamaños de gotas de diferentes muestras del material de la Fosa Acema-100.

Fracción acumulada de área	Tamaño de gotas [μm]				Desviación Estándar [μm]
	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D	
$x_{99,2}$	102,5	100,8	70,7	77,9	16,1
$x_{90,2}$	48,9	54,2	53,6	58,2	3,8
$x_{80,2}$	36,5	41,1	37,3	41,2	2,5
$x_{50,2}$	21,8	22,3	23,5	20,2	1,4
$x_{20,2}$	11,2	11,4	12,1	10,3	0,7
$x_{10,2}$	7,8	7,9	8,7	7,1	0,7
$x_{01,2}$	2,5	2,4	2,4	2,1	0,2

Tabla N° 3. Tamaños de gotas de diferentes muestras del material de la Fosa Guara-2.

Fracción acumulada de área	Tamaño de gotas [μm]				Desviación Estándar [μm]
	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D	
$x_{99,2}$	111,5	78,3	71,5	88,4	17,5
$x_{90,2}$	59,4	63,4	56,5	51,2	5,2
$x_{80,2}$	38,1	49,9	37,4	37,5	6,2
$x_{50,2}$	14,2	18,4	15,8	16,1	1,7
$x_{20,2}$	6,8	9,1	7,8	7,9	0,9
$x_{10,2}$	4,5	5,6	5,1	5,0	0,5
$x_{01,2}$	1,8	1,8	1,9	1,8	0,1

Tabla N° 4. Tamaños de gotas de diferentes muestras del material de la Fosa Merey-31.

Fracción acumulada de área	Tamaño de gotas [μm]				Desviación Estándar [μm]
	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D	
$X_{99,2}$	116,4	115,3	92,7	93,6	13,1
$X_{90,2}$	91,3	96,1	76,9	84,3	8,4
$X_{80,2}$	61,2	79,8	50,6	46,9	12,5
$X_{50,2}$	28,4	33,9	20,7	26,7	5,5
$X_{20,2}$	9,8	13,4	9,6	7,7	2,4
$X_{10,2}$	6,1	6,7	6,5	4,6	1,1
$X_{01,2}$	2,1	2,0	2,1	1,8	0,2

Analizando los datos de las Tablas N° 2, 3 y 4, se puede decir que entre las cuatro muestras analizadas de cada fosa existen diferencias que pueden representar una cierta heterogeneidad, sin embargo, estas diferencias no superan el 17% para la fosa Acema-100, el 18% para la fosa Guara-2 y el 14% para la fosa Merey-31. Aunque estos valores de desviación estándar tienden a estar en las partículas más grandes, en los tamaños pequeños no superan el 10%, por lo que, se considera que los resultados obtenidos son representativos de la muestra principal o matriz tomada de cada fosa.

A continuación se presentan las curvas de distribución de tamaños de gotas en área de las cuatro muestras del material de las Fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31 analizadas con el aumento de 20X.

En las Figuras N° 34, 35 y 36, se observa que las distribuciones de tamaños de gotas de las cuatro muestras de cada fosa presentando tendencias un tanto diferentes, evidenciando en cierto modo la heterogeneidad de la muestra principal, tal situación se presenta para los aumentos de 5X y 10X y son mostrados en el Apéndice E.

En vista de que se puede decir que las cuatro muestras analizadas del material de cada fosa son representativas de sus muestras originales, se ilustrarán los siguientes casos con una de las cuatro.

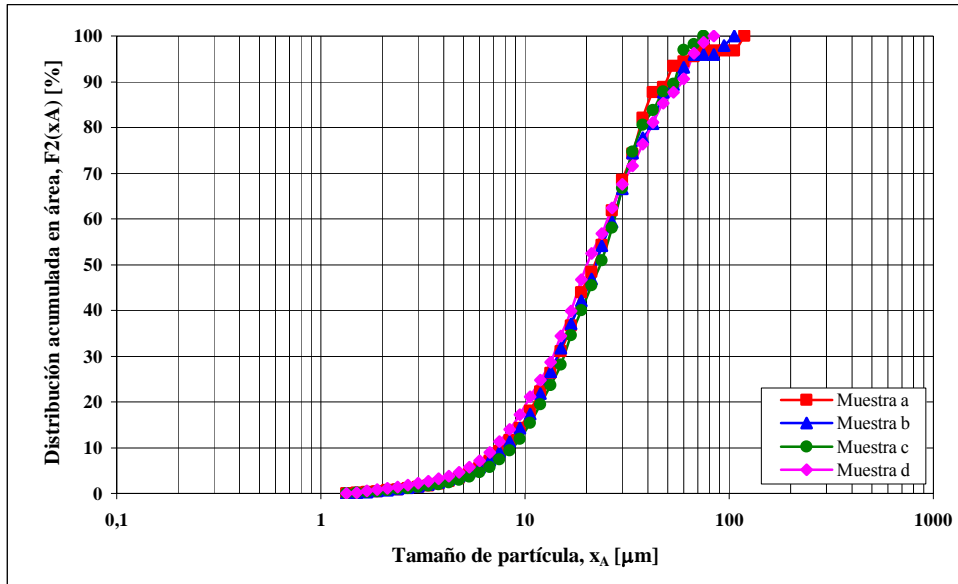


Figura N° 34. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Acema-100 empleando el aumento de 20X.

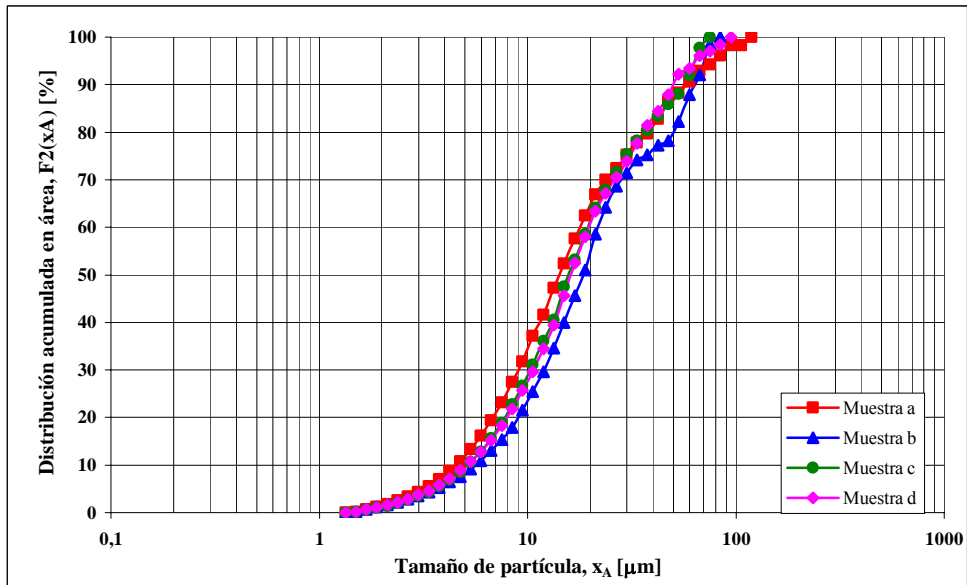


Figura N° 35. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Guara 2 empleando el aumento de 20X.

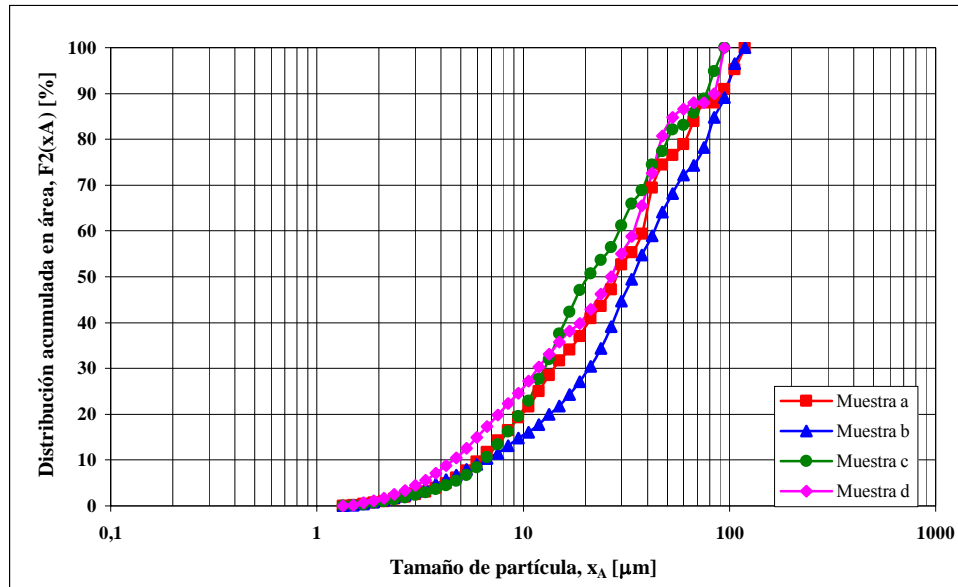


Figura N° 36. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Mery-31 empleando el aumento de 20X.

Como se mencionó anteriormente, los aumentos empleados en el análisis de imagen de las muestras fueron 5X, 10X y 20X, la Figura N° 37 ilustra las curvas de distribución de tamaños de gotas para una de las muestras del material de la fosa Mery-31 a los diferentes aumentos y una con la combinación de ellos (para el material de las fosas Acema-100 y Guara-2 se muestran en el Apéndice F, así como también la distribución de tamaños de sólidos de cada una).

Se puede observar en la Figura N° 37 que cada aumento empleado abarca un rango de tamaños de partículas limitado, esto hizo necesaria la representación de una distribución de tamaños de partículas que combine los resultados de estos aumentos, y de esta forma lograr abarcar un rango más amplio de tamaños que el que puede apartar cada aumento por separado.

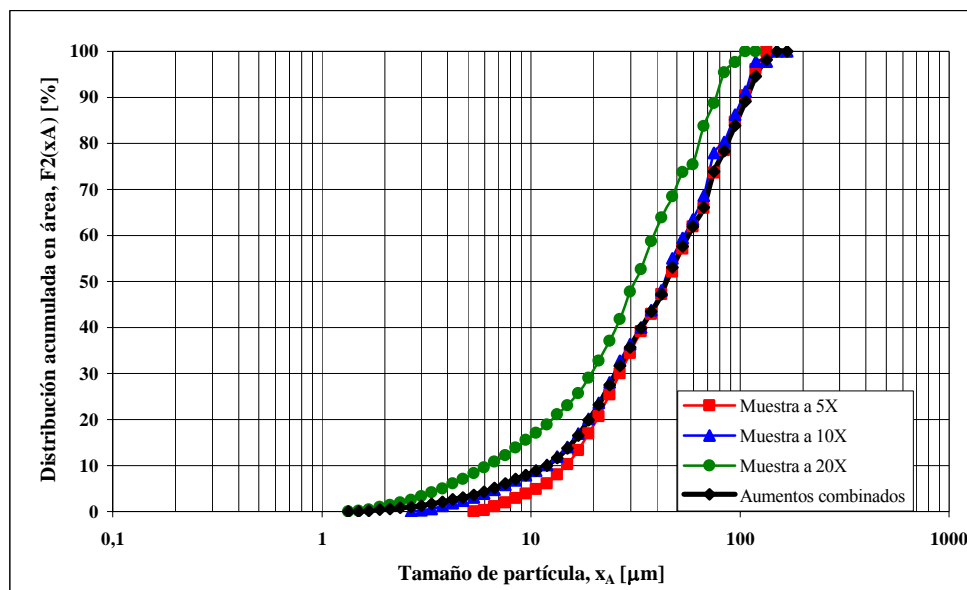


Figura N° 37. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Merey-31 empleando aumentos de 5X, 10X y 20X

La combinación de los aumentos se realizó basando sus resultados en la misma área de estudio, por lo que fue posible establecer el criterio de que los distintos aumentos son capaces de analizar las mismas partículas y así fraccionar el rango de tamaños entre ellos. El límite del rango de tamaños para cada aumento fue determinado de acuerdo a la cantidad de partículas de cierto tamaño que es capaz de observar, es decir, todas las partículas de tamaños pequeños serán vistas con el aumento de 20X, el cual abarcará un rango hasta el tamaño en el cual el aumento de 10X sea capaz de observar más partículas mayores o iguales a ese tamaño, y así este aumento abarcará el rango hasta el tamaño tal que el aumento de 5X sea capaz de estudiar más partículas de ese tamaño en adelante.

5.2.3. SEPARACIÓN DE GOTAS AGLOMERADAS

Existe un conjunto de gotas que se encuentran aglomeradas y si no son separadas serán analizadas como una única gota, generando errores en los resultados. Para los sólidos no se realizó tal procedimiento debido a que el color de éstos no permitía observar en que parte de su morfología existía una división que pudiera ser separada con ayuda del programa de análisis de imagen (Ver Figura N° 24c).

A continuación se muestra la diferencia que presentan los tamaños de gotas para cada fracción acumulada en área, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas, con y sin aglomeraciones, de una muestra del material de la fosa Acema-100 una vez realizada la combinación de los distintos aumentos.

Tabla N° 5. Tamaños de gotas aglomeradas del material de la Fosa Acema-100 después de su respectiva separación.

Fracción acumulada de área	Tamaños de gotas [μm]		% Error
	Original	Corregida	
$x_{99,2}$	176,9	121,1	46,1
$x_{90,2}$	119,8	76,8	56,1
$x_{80,2}$	91,4	56,1	62,9
$x_{50,2}$	33,2	27,5	20,7
$x_{20,2}$	14,6	13,1	11,4
$x_{10,2}$	9,7	9,1	0,6
$x_{01,2}$	3,6	3,4	0,6

Analizando los datos tanto de la Tabla N° 5 y las curvas de distribución de gotas mostradas en la Figura N° 38 se observa que existe una diferencia entre los tamaños de las gotas cuando son separadas las aglomeraciones, lo que significa que sin esta separación los tamaños de gotas de las muestras serían sobreestimados, siendo ésto una debilidad de otras técnicas de medición de tamaños de partículas, ya que no son capaces de realizar tal procedimiento y arrojar datos en los cuales estas aglomeraciones de gotas son consideradas como una sola partícula.

Las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de las fosas Merey-31 y Guara-2, con y sin aglomeraciones se muestran en el Apéndice G.

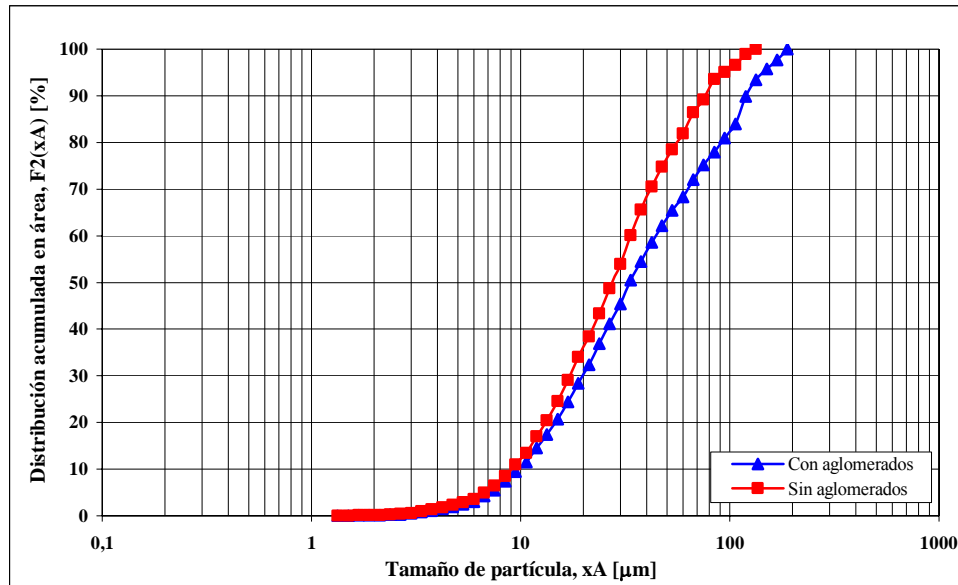


Figura N° 38. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100 con y sin aglomeraciones.

La técnica de microscopía permite realizar la separación de estas gotas que se encuentran aglomeradas y con ello determinar la curva de distribución del verdadero tamaño de las gotas. En este caso se puede observar el comportamiento particular que tienen las muestras analizadas, el cual es la cantidad de gotas que se encuentran aglomeradas. Esto puede ser un indicativo de la alta estabilidad que presenta la dispersión ya que a pesar de que estas gotas se encuentran muy unidas entre sí, no ocurre el proceso de coalescencia. Por otro lado, la corrección que se obtiene en la curva de distribución de gotas se ve reflejada en una disminución en los tamaños de las gotas como se puede apreciar en la Figura N° 38, presentando diferencias mayores al 50% como se observa en la Tabla N° 5.

5.2.4. CORRECCIÓN DEL DIÁMETRO DE LAS PARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL ESPESOR.

Una vez realizada la corrección por gotas aglomeradas, se tienen los datos del área de todas las partículas y se determinó el diámetro de cada una y su volumen suponiendo que todas eran esferas. Debe tomarse en cuenta que esto no es del todo cierto, porque cuando se trataban de gotas cuyos diámetros eran mayores al espesor

se estaba sobreestimando su tamaño, ya que al estar aplastadas por el cubreobjetos se obtiene mayor área proyectada de las mismas. Para corregir esto, fue necesario suponer que el volumen formado por las gotas con diámetros mayores al espesor era de elipsoides y no de esferas (Ver Figura N° 39), y a partir de este volumen fue recalculado el diámetro de las esferas de estas gotas, es decir, el tamaño original de las mismas como si no se encontraran aplastadas.

Es importante resaltar que esta corrección no fue realizada para los sólidos de las muestras de cada material de las fosas, ya que en ningún caso el tamaño de los mismos sobrepasó el espesor de la película de las muestras.

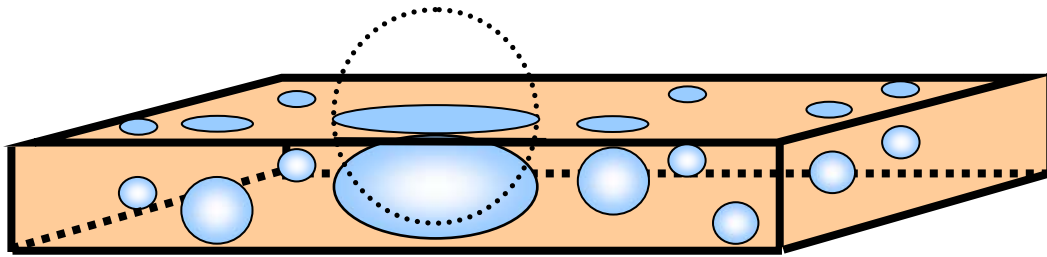


Figura N° 39. Ilustración del efecto de la corrección del diámetro de las gotas en función del espesor.

Se puede decir que la técnica de microscopía tiene una desventaja en cuanto a la preparación de las muestras ya que éstas deben ser aplastadas para obtener una película fina que permita el paso de la luz, por lo que se aplastan las gotas grandes aumentando su área proyectada obteniéndose con ello tamaños de gotas sobreestimados.

A pesar de esto, la misma técnica puede dar soluciones a sus fallas, si se corrigen adecuadamente los tamaños de las gotas según lo descrito anteriormente a partir del espesor de la película de muestra para dar sus dimensiones originales. A continuación se muestra la diferencia que presentan los tamaños de gotas para cada fracción acumulada de área, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas, con la corrección del diámetro y sin ésta, de una muestra del material de la fosa Acema-100, una vez realizada la combinación de los distintos aumentos y separadas las aglomeraciones.

Si se observa en conjunto la Tabla N° 6 y la figura N° 40 se puede notar que la diferencia entre los tamaños de las gotas se comienzan a hacer notables a partir del valor de espesor determinado (29,5 μm) ya que es a partir de aquí donde se realiza la corrección de las gotas grandes presentes en la muestra. Es importante realizar esta corrección porque sin ella se estarían sobreestimando los tamaños grandes de las gotas en más del 20%, y mientras mayor sea la diferencia existente entre el diámetro de estas gotas y el espesor, más sobreestimado estaría su tamaño.

Tabla N° 6. Corrección de los tamaños de gotas por el espesor de la muestra del material de la Fosa Acema-100.

Fracción acumulada de área	Tamaños de partículas [μm]		% Error
	Sin corregir	Corregida	
$x_{99,2}$	121,1	74,1	63,4
$x_{90,2}$	76,8	54,6	40,6
$x_{80,2}$	56,1	44,4	26,4
$x_{50,2}$	27,5	27,3	0,7
$x_{20,2}$	13,1	13,2	0,5
$x_{10,2}$	9,1	9,1	0
$x_{01,2}$	3,4	3,4	0

A continuación se muestra una representación de la distribución de tamaños de gotas, con y sin la corrección realizada a partir del diámetro, de la misma muestra del material de la fosa Acema-100 (para material de las fosas Merey-31 y Guara-2 se muestran en el Apéndice H) una vez realizada la combinación de los distintos aumentos y la separación de las aglomeraciones.

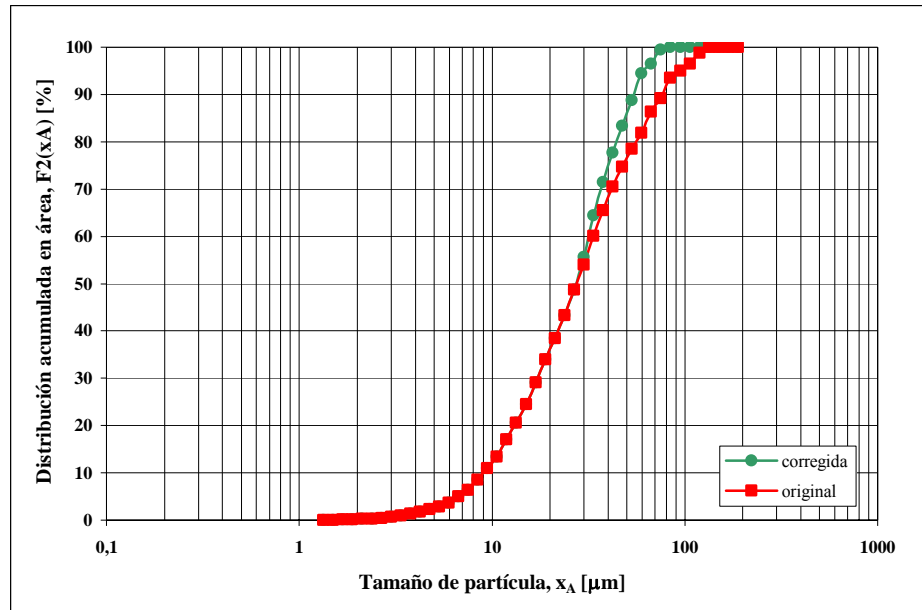


Figura N° 40. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100 con y sin la corrección del diámetro de las gotas en función del espesor.

5.2.5. CORRECCIÓN DE LA CANTIDAD DE PARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL ESPESOR.

Cuando se realiza el procedimiento de análisis de imagen de la muestra en el microscopio se hace en dos dimensiones (ancho y largo), sin embargo, estas muestras tienen un volumen y con ello un espesor de película de muestra, como se ha mencionado anteriormente, por ende, existe un error asociado a la cantidad de gotas pequeñas que se puede observar en el microscopio; este problema se solucionó realizando una estimación de la cantidad de gotas que no fueron vistas, para ello se determinó el espesor máximo de enfoque en el microscopio para las muestras estudiadas (Ver Figura N° 41).

Con este espesor máximo de enfoque se determinó en cuántas sub-películas se encuentra dividido el espesor de la muestra. Todas las partículas observadas con tamaños menores al espesor máximo de enfoque se multiplicaron por el número de sub-películas obtenido, de modo que cada sub-película no vista sólo contiene estas partículas y así se logró estimar el número total de partículas que se encuentran en el volumen total de la muestra estudiada.

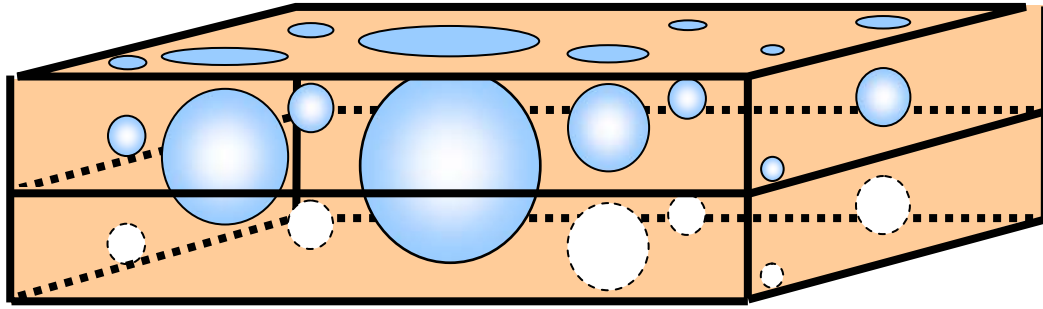


Figura N° 41. Ilustración de las sub-películas de muestra determinadas con el microscopio.

Es importante mencionar que fue necesario suponer que tanto la distribución de tamaño de partículas como la cantidad de las mismas eran similares en todas las sub-películas que fueron estimadas. Este procedimiento no se realizó para las partículas sólidas debido a que sus características opacas permitieron su análisis en todo el volumen de la muestra.

Es importante resaltar que esta corrección no sólo modifica la cantidad total de las partículas en la muestra sino que, además, corrige la distribución de tamaños de las gotas porque se están incluyendo más partículas de las analizadas hasta el momento. A continuación se muestra la diferencia que presentan los tamaños de las mismas para cada fracción acumulada en área, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas, con la corrección de la cantidad de partículas en función del espesor y sin ella, de la muestra del material de la fosa Acema-100 una vez realizada la combinación de los distintos aumentos, la separación de las aglomeraciones y la corrección del diámetro de las gotas en función del espesor.

Se observa en la Tabla N° 7 que la diferencia entre los tamaños de las gotas para las mismas fracciones acumuladas supera el 10%, por lo que se puede apreciar el cambio ocurrido para la fracciones acumuladas de las gotas pequeñas, es importante mencionar que el espesor máximo de enfoque para esta muestra fue de 15 μm , y como el espesor de la película de la muestra es 29,5 μm , se estudiaron dos sub-películas. Se observa que los valores de tamaños de las gotas para cada fracción acumulada en área disminuyeron.

Tabla N° 7. Tamaños de las gotas con y sin la corrección de la cantidad de gotas del material de la Fosa Acema-100.

Fracción acumulada de área	Tamaños de partículas [μm]		% Error
	Sin corregir	Corregida	
$x_{99,2}$	74,1	73,7	0,5
$x_{90,2}$	54,6	53,3	2,5
$x_{80,2}$	44,4	42,2	5,2
$x_{50,2}$	27,3	24,3	12
$x_{20,2}$	13,2	11,5	14,8
$x_{10,2}$	9,1	8,2	10,9
$x_{01,2}$	3,4	3,1	9,7

A continuación se muestra la distribución de tamaños de gotas, con la corrección de la cantidad de gotas y sin ella, de la misma muestra del material de la fosa Acema-100 (para material de las fosas Merey-31 y Guara-2 se muestran en el Apéndice I).

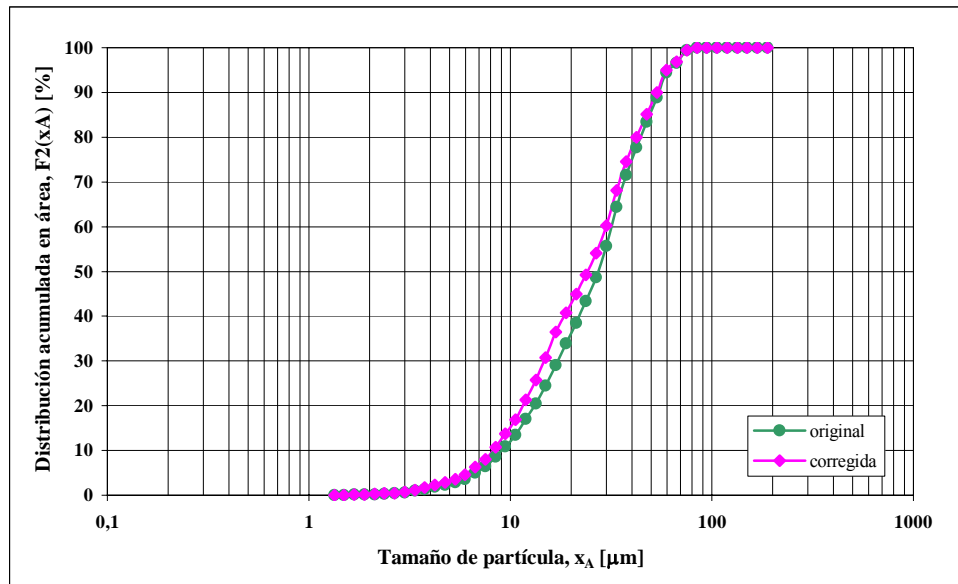


Figura N° 42. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100 con y sin la corrección de la cantidad de partículas en función del espesor.

En la Figura N° 42 se observa cómo la curva de distribución de tamaños de gotas corregida se desplaza hacia valores más pequeños, esto debido a que se duplicó la cantidad de partículas menores al espesor máximo de enfoque ($15\ \mu\text{m}$) aumentando así la fracción acumulada en área de gotas menores o iguales a cada tamaño, comparando con la curva de distribución de tamaños de gotas sin corregir.

5.2.6. EFECTO DE TODAS LAS CORRECCIONES.

A continuación se muestra la diferencia que presentan los tamaños de gotas para cada fracción acumulada en área, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas con los datos tomados una vez terminado el análisis de imagen con el Image Pro Plus y luego de realizar todas las correcciones planteadas, anteriormente, para la fosa Acema-100.

Tabla N° 8. Corrección de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100.

Fracción acumulada de área	Tamaños de partículas [μm]		% Error
	Original	Corregido	
$x_{99,2}$	176,9	73,7	140
$x_{90,2}$	119,8	53,3	124
$x_{80,2}$	91,4	42,2	117
$x_{50,2}$	33,2	24,3	37
$x_{20,2}$	14,6	11,5	27
$x_{10,2}$	9,7	8,2	19
$x_{01,2}$	3,6	3,1	16

En la Tabla N° 8, se puede apreciar que realizando la separación de las gotas aglomeradas, corrigiendo su tamaño en función del espesor y la cantidad de gotas en todo el volumen de muestra, permiten obtener una distribución de tamaños más depurada de las muestras.

A continuación se muestra una representación de la distribución de tamaños de gotas, con las distintas correcciones realizadas a los datos originales, de la misma

muestra del material de la fosa Acema-100 (para material de las fosas Merey-31 y Guara-2 se muestran en el Apéndice J).

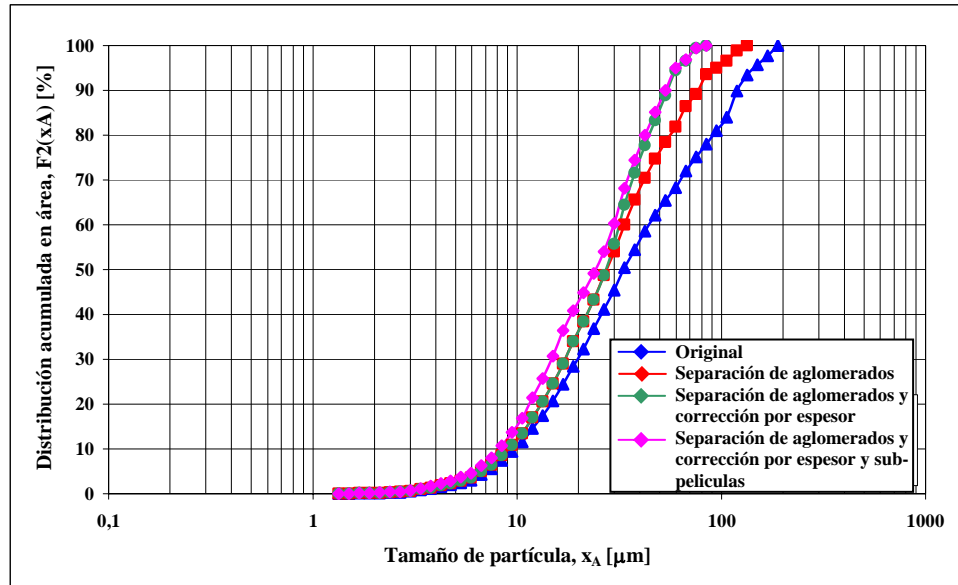


Figura N° 43. Efecto de todas las correcciones realizadas en la distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-10.

En la Figura N° 43 se observa de una forma más ilustrativa los distintos efectos de las correcciones realizadas en la curva de distribución de tamaños de gotas, obtenida mediante la técnica de microscopía y la aplicación de análisis de imagen. Como se puede apreciar los cambios más pronunciados ocurren en los tamaños de gotas más grandes, esto se debe, fundamentalmente al proceso de separación de partículas aglomeradas y al arreglo de los tamaños de gotas grandes con el espesor, debido a la presencia de una cantidad considerable de gotas de tamaños grandes.

Sin embargo, también se hace notar una limitación muy importante de la técnica de microscopía óptica presentada en este trabajo, la cual se evidencia en todas las distribuciones de tamaño de gota realizada, y ésta es su incapacidad de observar partículas que tengan tamaños menores a $1,5 \mu\text{m}$, tal problema no pudo ser solucionado en este trabajo debido a que es de origen técnico relacionado con el enfoque logrado con los aumentos del microscopio y la resolución ofrecida por la cámara CCD. Sin embargo, un tratamiento adicional de las imágenes que pueden

obtenerse en aumentos mayores podría disminuir un poco el límite inferior de detección pero no más que el límite de resolución del microscopio.

5.2.7. AUTOMATIZACIÓN DE PROCEDIMIENTOS

El número de partículas (específicamente gotas) arrojados por el análisis de imagen en ocasiones sobrepasaba los veinte mil datos, por lo que se hacía muy laborioso realizar de forma manual todos los cálculos necesarios para obtener los resultados, en tal sentido se realizó una serie de macros tanto en el programa Image Pro Plus como en Microsoft Excel para automatizar la manipulación de datos hasta obtener los resultados particulares de cada muestra. En el caso de los sólidos como se mencionó anteriormente sólo se realizó el conteo del área proyectada y se determinó el diámetro equivalente de tales partículas sin efectuar ninguna corrección, por lo que, la medición de partículas y la manipulación de datos fueron más directa.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos una vez realizada la caracterización en términos de la dispersión de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31, aplicando la técnica de microscopía óptica con un procedimiento de análisis de imagen; y de la caracterización por métodos estándar para determinar la cantidad de agua y sedimentos. Se presentan tres tipos de distribución acumulada de tamaños tanto para gotas como para sólidos, la distribución en número $F_0(x_A)$, la distribución en área $F_2(x_A)$, y la distribución en volumen $F_3(x_A)$ que se logró determinar con ayuda del espesor de la película de muestra, así como la curva de densidad de distribución para cada caso.

Las distribuciones F_0 y F_2 son resultados directos, mientras que F_3 es calculada suponiendo que las partículas son esferas, que es válido para las gotas, pero introduce cierto error en los sólidos, pues no se tomó en cuenta el factor de forma.

6.1 Determinación de la distribución de tamaños de gotas

Es importante mencionar que la distribución de tamaños de gotas para Acema-100 tiene cierto error asociado a la cantidad de partículas estudiadas, ya que la presencia de una cantidad importante de partículas que se presume son asfaltenos (aproximadamente 44% del área total de las muestras) dificultaban el conteo de las gotas (Ver Figura N° 27a), aún y cuando fueron excluidas del análisis de imagen las fotos con alto contenido de los mismos.

En la Figura N° 44 se puede observar cómo el material de la fosa Acema-100 presenta una distribución de tamaños de gotas que se distribuye aproximadamente entre 1,5 μm y 80 μm , además se presenta un comportamiento bimodal que se aprecia mejor en las curvas de densidad de distribución en área y volumen, tales valores de modas son aproximadamente 15 μm y 30 μm . La curva de densidad de distribución en número muestra que la mayoría de las gotas se encuentran por debajo de 10 μm , pero ésta presenta una amplia distribución de tamaños, por lo que se puede decir que es una distribución de tamaños polidispersa en cuanto al número de gotas.

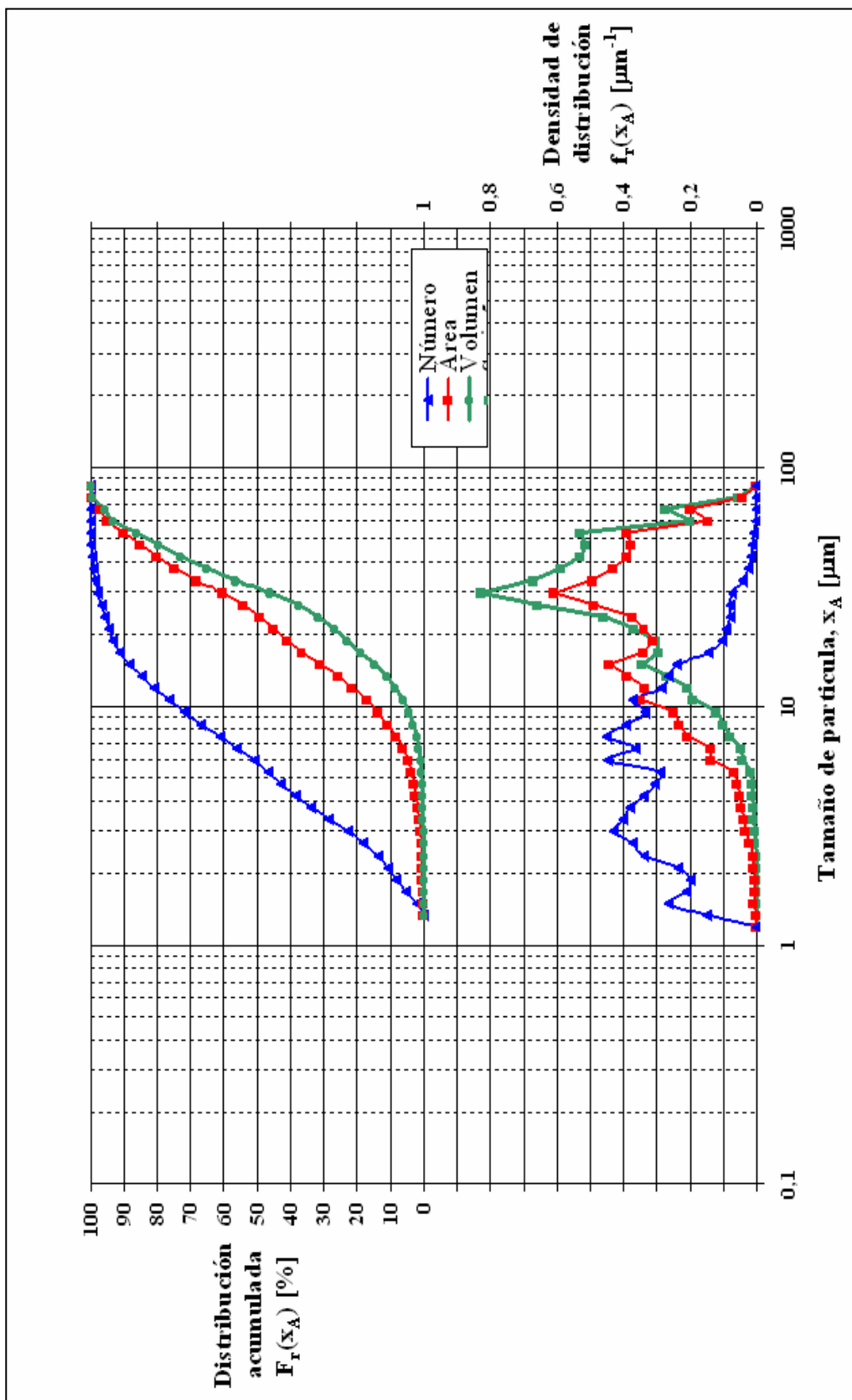


Figura N° 44. Distribución de tamaños de gotas para el material de la fosa Acema-100

A continuación se presentan los diámetros promedios equivalentes (Sorrentino, 2002) del material de la fosa Acema-100, obtenidos a partir de los datos de la curva de distribución de tamaños de gotas.

Tabla N° 9. Diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Acema-100.

\bar{x}_S (μm)	\bar{x}_V (μm)	\bar{x}_{SV} (μm)
15,4	19,1	29,4

En la Figura N° 45 se observa cómo el material de la fosa Guara-2 presenta un amplio rango de distribución de tamaños de gotas que se distribuye aproximadamente entre 1,5 μm y 100 μm , además presenta un comportamiento bimodal que se observa con más detalle en las curvas de densidad de distribución de área y volumen tales valores de modas de aproximadamente 10 μm y 60 μm . La curva de densidad de distribución en número muestra cómo la mayoría de las partículas se encuentran por debajo de 10 μm . Todas las curvas presentan una amplia distribución de tamaños, por lo que esta fosa posee una distribución polidispersa de tamaños de gotas.

A continuación se presentan los diámetros promedios equivalentes de la fosa Guara-2, obtenidos a partir de los datos de la curva de distribución de tamaños de gotas.

Tabla N° 10. Diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Guara-2

\bar{x}_S (μm)	\bar{x}_V (μm)	\bar{x}_{SV} (μm)
9,6	14,1	30,3

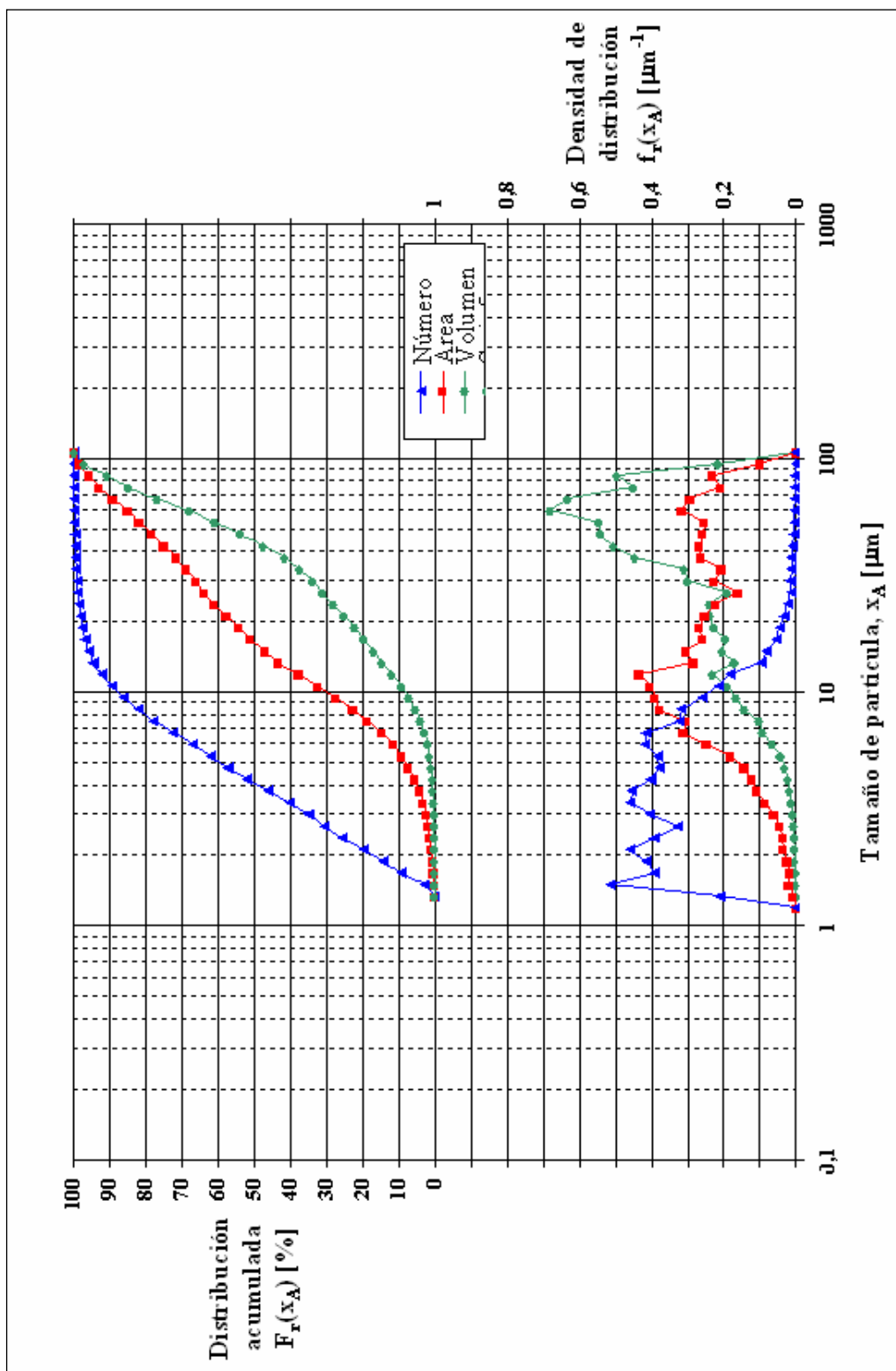


Figura N° 45. Distribución de tamaños de gotas para el material de la fosa Guaara-2

En la Figura N° 46 se muestran las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Merey-31, la cual presenta una distribución monomodal en área y volumen y se puede apreciar que el 50% de las partículas se encuentran por debajo de 3,2 μm para la distribución en número, 27 μm en área y 32 μm en volumen. Las modas en las curvas de densidad de distribución de área y volumen se encuentra en lados opuestos a la obtenida por número, esto se debe principalmente a la existencia de una mayor cantidad de gotas pequeñas y cuya moda es aproximadamente 1,7 μm y por otro lado refiriéndose a las curvas en área y volumen que representan la existencia de mayor área y volumen en las gotas de tamaños grandes y cuya moda aproximadamente es 41 μm .

A continuación se presentan los diámetros promedios equivalentes de la fosa Merey-31, obtenidos a partir de la curva de distribución de tamaño de gotas.

Tabla N° 11. Diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Merey-31

\bar{x}_s (μm)	\bar{x}_v (μm)	\bar{x}_{sv} (μm)
10,3	15,3	34,1

A continuación se presentan los tamaños de gotas para cada fracción acumulada en número, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31 (Ver Figura N° 47).

Tabla N° 12. Tamaños de gotas para cada fracción acumulada en número.

Fracción acumulada de número	Tamaño de gotas [μm]		
	Acema-100	Guara-2	Merey-31
$x_{99,2}$	36,6	29,7	42,1
$x_{90,2}$	16,1	10,8	14,6
$x_{80,2}$	11,6	7,9	7,7
$x_{50,2}$	5,8	4,1	3,2
$x_{20,2}$	2,8	2,1	1,9
$x_{10,2}$	2,1	1,7	1,6
$x_{01,2}$	1,3	1,4	1,4

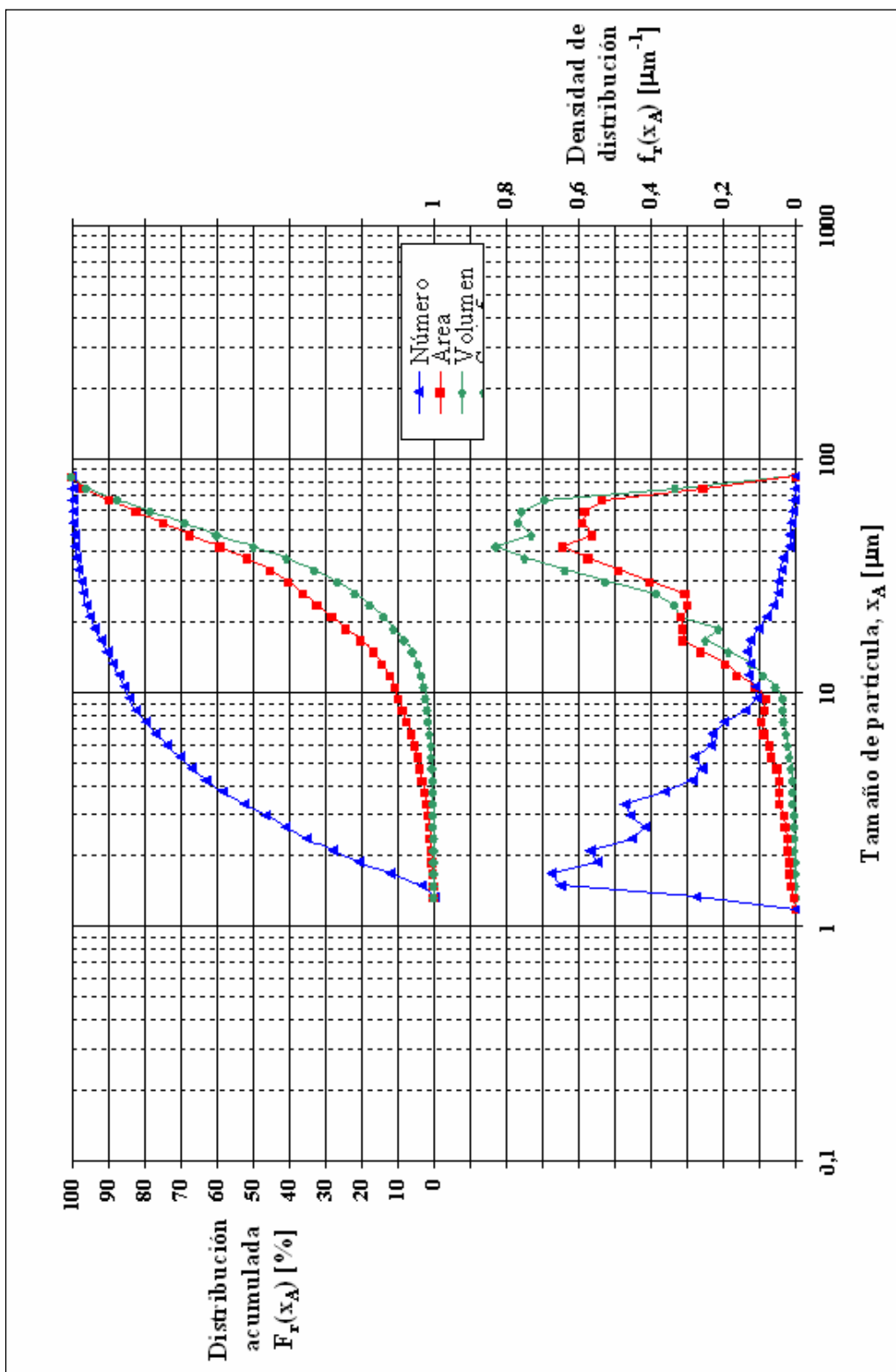


Figura N° 46. Distribución de tamaños de gotas para el material de la fosa Merrey-31

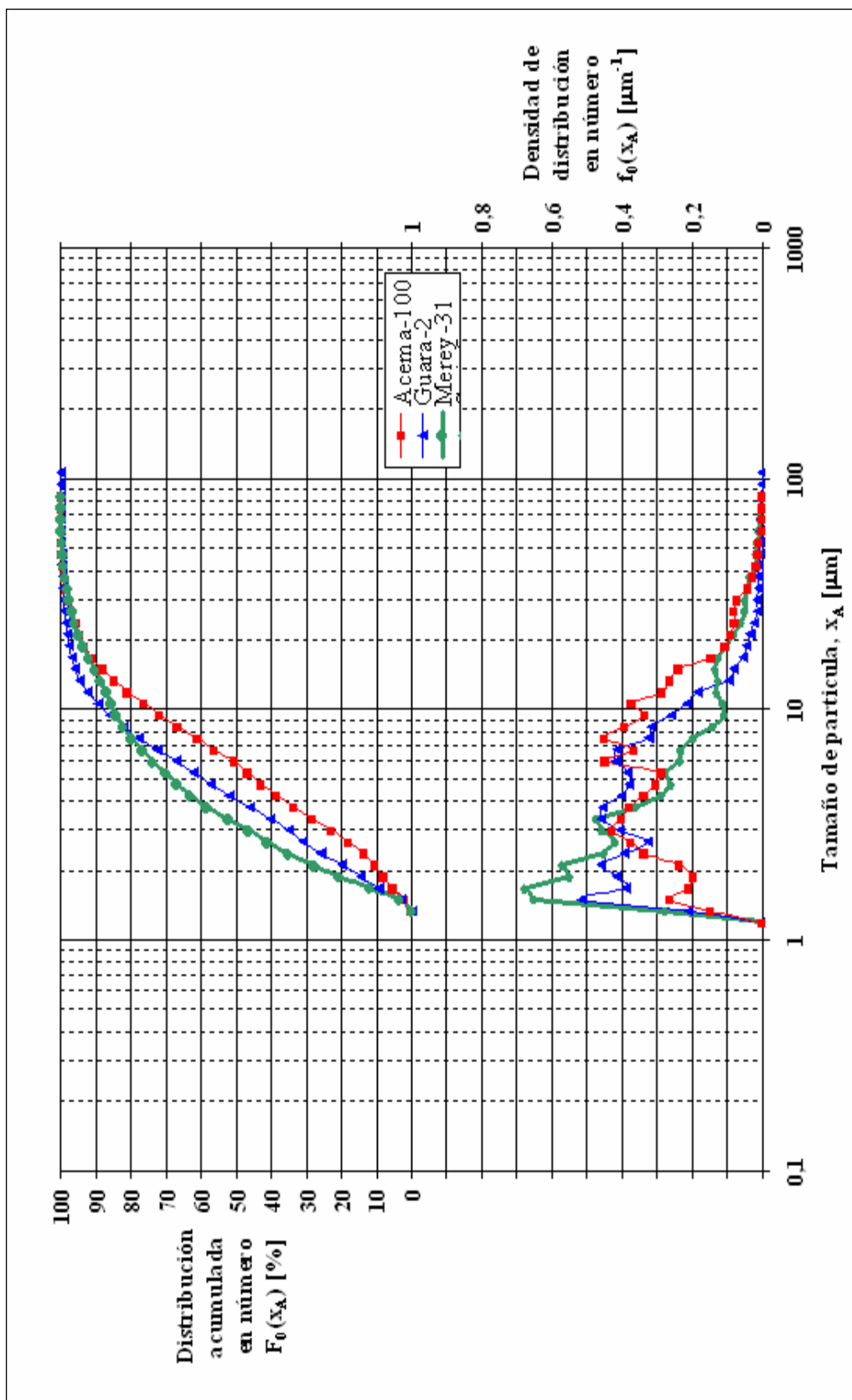


Figura N° 47. Distribución de tamaños de gotas en número para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merrey-31

Se observa en la Figura N° 47 que el rango total de tamaños estudiados para las muestras presenta el mismo límite inferior igual a $1,5 \mu\text{m}$, debido principalmente a que éste es el límite de detección con el aumento de 20X; en cuanto al máximo tamaño obtenido en la muestra de la fosa Guara-2 se observa un valor de $100 \mu\text{m}$ y para las demás fosas de $80 \mu\text{m}$ aproximadamente, lo que demuestra que para las fosas Acema-100 y Merey-31 sí se observaron las gotas de máximo tamaño en las muestras, es decir, el tamaño máximo observado no fue limitado por el aumento empleado, ya que para la fosa Guara-2 fue posible analizar gotas de mayor tamaño. Analizando la diferencia que existe en cantidad de gotas, se observa que el 50% de las partículas se encuentran por debajo de $6 \mu\text{m}$ para la fosa Acema-100, $4 \mu\text{m}$ para la fosa Guara-2 y $3,1 \mu\text{m}$ para la Merey-31. En las curvas de densidad de distribución se observa que tanto el material de las fosas Acema-100 y Guara-2 tienen un amplio rango de tamaños, por lo que se considera que presentan una distribución polidispersa de tamaños de gotas, mientras que el material de la fosa Merey-31 posee una distribución uniforme de tamaños de gotas y presenta un valor de moda de aproximadamente $1,7 \mu\text{m}$, además contienen más gotas pequeñas que las fosas Acema-100 y Guara-2.

A continuación se presentan los tamaños de gotas para cada fracción acumulada en área, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31 (Ver Figura N° 48)

Tabla N° 13. Tamaños de gotas para cada fracción acumulada en área.

Fracción acumulada de área	Tamaño de gotas [μm]		
	Acema-100	Guara-2	Merey-31
$X_{99,2}$	73,7	97,1	81,6
$X_{90,2}$	53,2	68,4	67,1
$X_{80,2}$	42,3	49,9	57,8
$X_{50,2}$	24,2	16,3	34,6
$X_{20,2}$	11,4	7,8	16,7
$X_{10,2}$	8,3	5,5	9,8
$X_{01,2}$	3,1	2,2	2,4

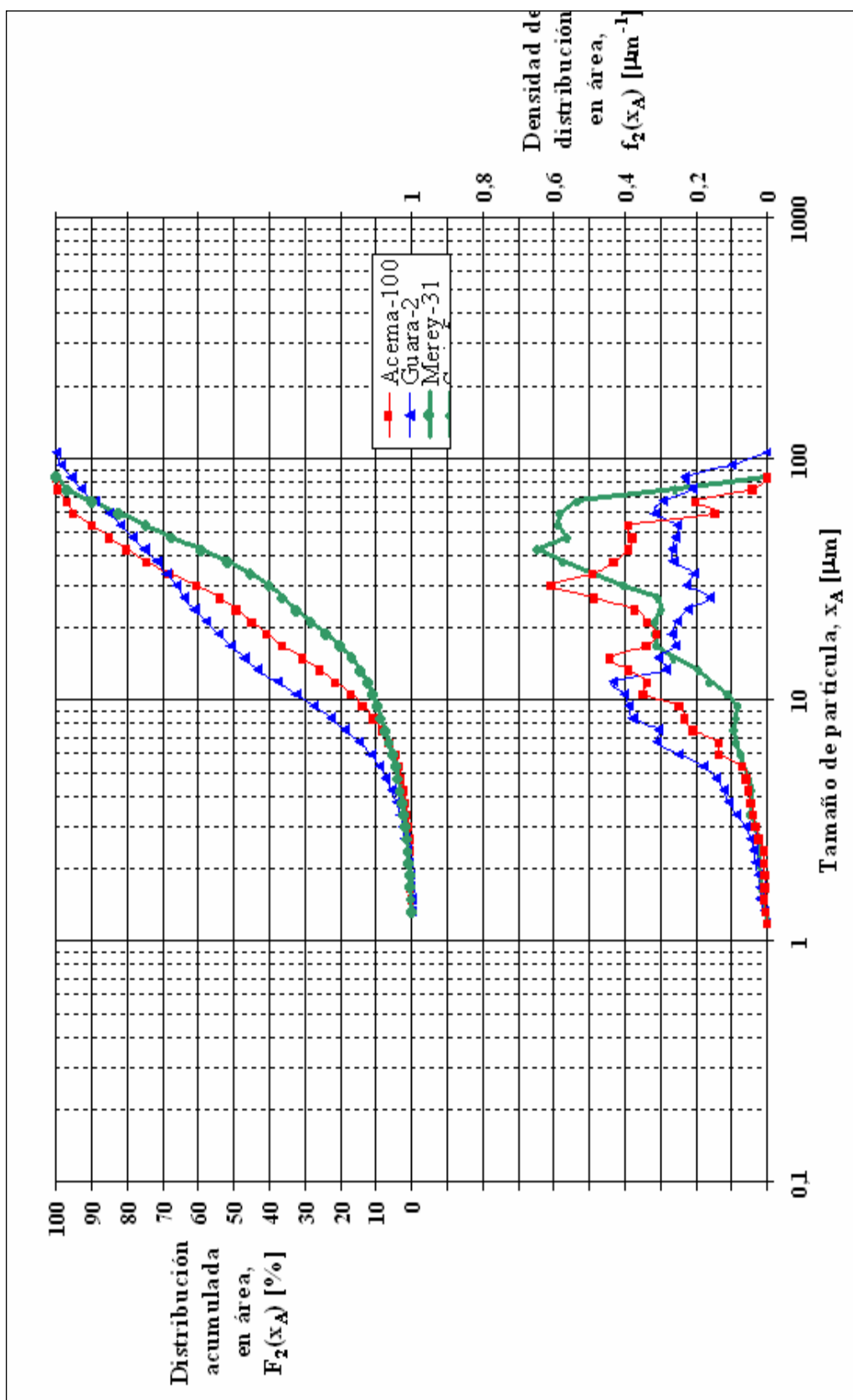


Figura N° 48. Distribución de tamaños de gotas en área para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merrey-31

En la Figura N° 48 se muestran las distribuciones de tamaños de gotas en área para el material proveniente de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31. En las curvas de densidad de distribución se puede observar cómo el material de las fosas Guara-2 y Acema-100 presentan un comportamiento bimodal, sin embargo la curva del material de la fosa Merey-31 presenta un comportamiento más uniforme y en el cual se podría hablar de una moda de 40 μm .

A continuación se presentan los tamaños de gotas para cada fracción acumulada en volumen, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31 (Ver Figura N° 49)

Tabla N° 14. Tamaños de gotas para cada fracción acumulada en volumen

Fracción acumulada de volumen	Tamaño de gotas [μm]		
	Acema-100	Guara-2	Merey-31
X _{99,2}	75,2	102,1	82,1
X _{90,2}	57	84,1	69,4
X _{80,2}	47,4	70,2	61,1
X _{50,2}	30,1	44,3	42,4
X _{20,2}	17,2	17,1	25,4
X _{10,2}	12,6	10,9	18
X _{01,2}	6,1	4,7	6,4

En la Figura N° 49 se muestran las distribuciones de tamaños gotas en volumen para el material proveniente de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31. En las curvas de densidad de distribución se observa cómo el comportamiento bimodal presentado por el material de la fosa Acema-100 en las distribuciones de número y área no se presenta. El 50% del volumen de las gotas se encuentran en gotas de tamaños por debajo de 21 μm para el material de la fosa Acema-100, y para el caso de la fosa Guara-2 y Merey-31 es 32 y 31 μm , respectivamente. En las curvas de densidad de distribución se observa que la fosa Guara-2 presenta la moda de aproximadamente en 60 μm , 41 μm para la fosa Merey-31, y 30 μm para la Acema-100.

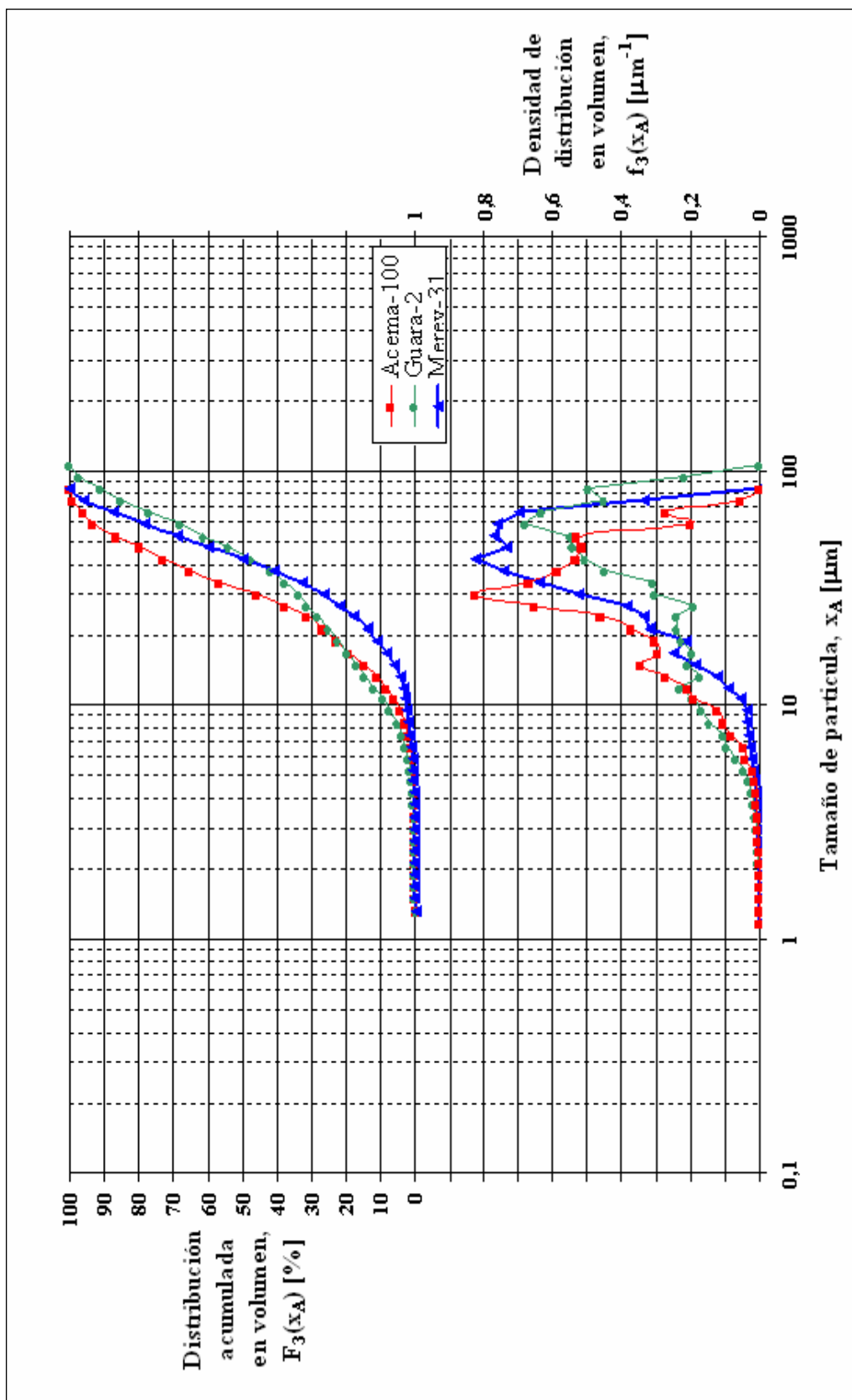


Figura N° 49. Distribución de tamaños de gotas en volumen para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Meryv-31

6.2 Determinación de la distribución de tamaños de sólidos

En la Figura N° 50 se puede observar cómo el material de la fosa Guara-2 presenta una distribución de tamaños de sólidos que se extiende aproximadamente desde 1,5 μm hasta 45 μm . La curva de densidad de distribución en número muestra cómo la mayoría de las partículas sólidas se encuentran por debajo de 10 μm , presentando la moda en 2,5 μm aproximadamente, y se observa que es polidispersa la distribución en área.

A continuación se presentan los diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Guara-2, obtenidos a partir de los datos de la curva de distribución de tamaños de sólidos.

Tabla N° 15. Diámetros promedios equivalentes de sólidos de la fosa Guara-2.

\bar{x}_S (μm)	\bar{x}_V (μm)	$D_{3,2}$ (μm)
5,6	7,6	14,2

En la Figura N° 51 se puede observar cómo el material de la fosa Merey-31 presenta una distribución de tamaños de sólidos que se extiende aproximadamente desde 1,5 μm hasta 30 μm y presenta una tendencia uniforme, que es observada en la curva de densidad de distribución tanto en la curva en número, como en área y volumen, en donde se puede decir que este material presenta una distribución log-normal de tamaños de sólidos, se aprecia que las modas coinciden aproximadamente en 5,3 μm en la distribución en número, 8,9 μm en área y 10 μm en volumen.

A continuación se presentan los diámetros promedios equivalentes del material de la fosa Merey-31, obtenidos a partir de los datos de la curva de distribución de tamaños de sólidos, siendo válidos los mismos comentarios que se señalan en la página 78 para Acema-100.

Tabla N° 16. Diámetros promedios equivalentes de sólidos de la fosa Merey-31.

\bar{x}_S (μm)	\bar{x}_V (μm)	$D_{3,2}$ (μm)
7,1	8,1	10,5

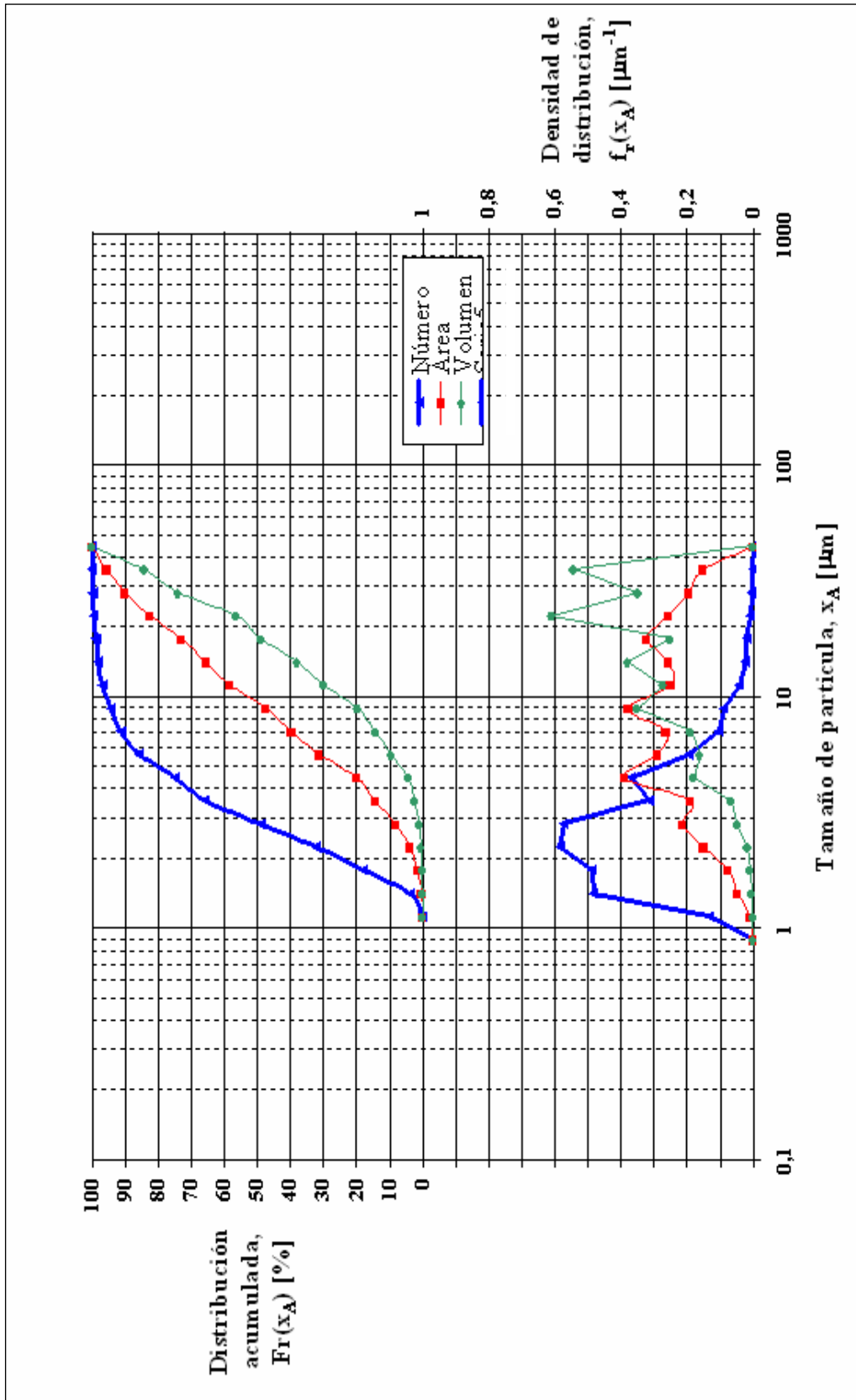


Figura N° 50. Distribución de tamaños de sólidos para el material de la fosa Guaara-2

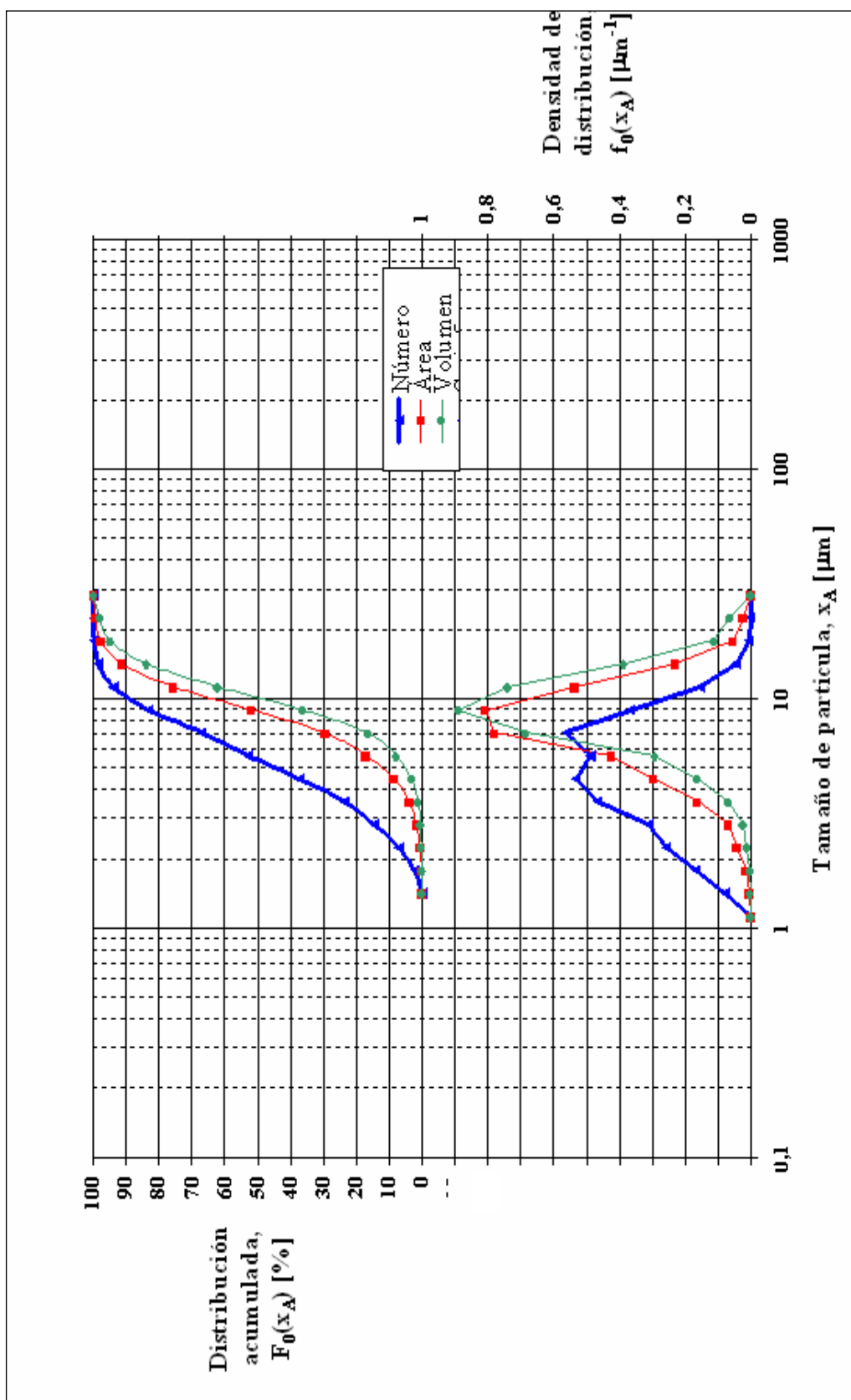


Figura N° 51. Distribución de tamaños de sólidos para el material de la fosa Merrey-31

A continuación se presentan los tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en número, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de las fosas Guara-2 y Merey-31 (Ver Figura N° 52)

Tabla N° 17. Tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en número

Fracción acumulada de número	Tamaño de sólidos [μm]	
	Guara-2	Merey-31
X _{99,2}	18,5	15,7
X _{90,2}	6,73	10,4
X _{80,2}	5,1	8,6
X _{50,2}	2,9	5,5
X _{20,2}	1,8	3,2
X _{10,2}	1,6	2,5
X _{01,2}	1,2	1,6

En la Figura N° 52 se presentan las diferencias existentes entre las curvas de distribución de tamaños en número para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31. En este caso no se muestran los resultados obtenidos para la fosa Acema-100 porque la cantidad de asfaltenos contenidos en esta muestra no permitieron identificar los sólidos contenidos en la misma, por lo que el análisis de imagen estuvo limitado, ya que depende de la diferencia de colores existente entre las partículas para realizar su discriminación. Comparando los valores de las medianas obtenidos por la curva de distribución acumulada de tamaño en número (x_{50}), se tiene para la fosa Guara-2 una mediana cercana a 3 μm y 5,5 μm para la fosa Merey-31.

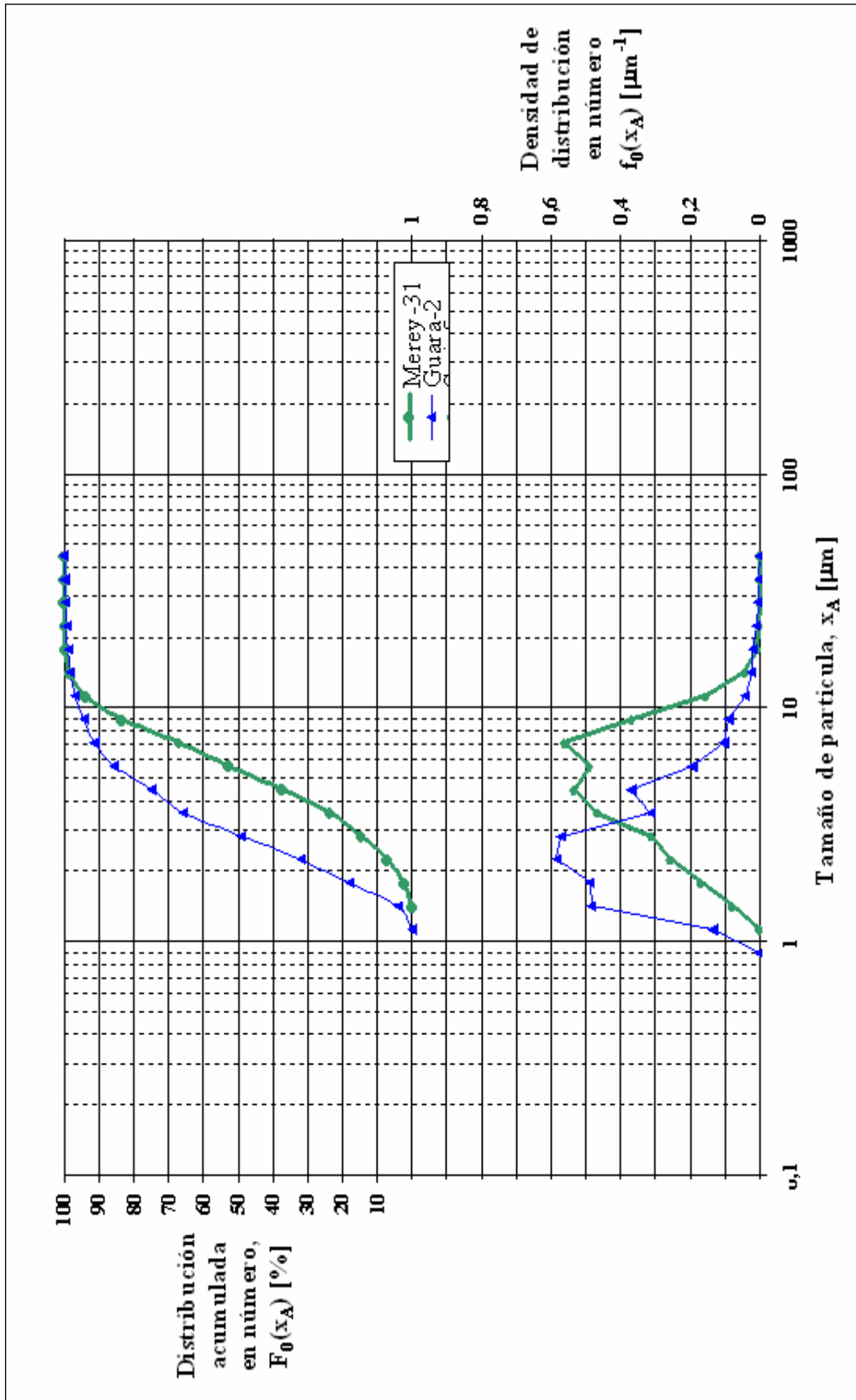


Figura N° 52. Distribución de tamaños de sólidos en número para el material de las fosas Guara-2 y Merrey-31

A continuación se presentan los tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en área, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de las fosas Guara-2 y Merey-31 (Ver Figura N° 53)

Tabla N° 18. Tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en área

Fracción acumulada de área	Tamaño de sólidos [μm]	
	Guara-2	Merey-31
X _{99,2}	42,7	22,2
X _{90,2}	28,3	14,4
X _{80,2}	21,2	14,1
X _{50,2}	9,5	8,8
X _{20,2}	4,5	6,1
X _{10,2}	3,1	4,7
X _{01,2}	1,6	2,4

En la Figura N° 53 se realiza la comparación de las curvas de distribución de tamaños de sólidos en área obtenidos para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31 en donde se aprecia una amplia distribución de tamaños de sólidos para la fosa Guara-2, lo cual significa que el material de la fosa Guara-2 presenta una distribución polidispersa de tamaños de sólidos; mientras que el material de la fosa Merey-31 presenta una curva más uniforme y en donde se puede apreciar que el valor de la moda es aproximadamente 9 μm , la cual coincide con el valor de la mediana, lo que demuestra que es una distribución en área normal de tamaños de sólidos.

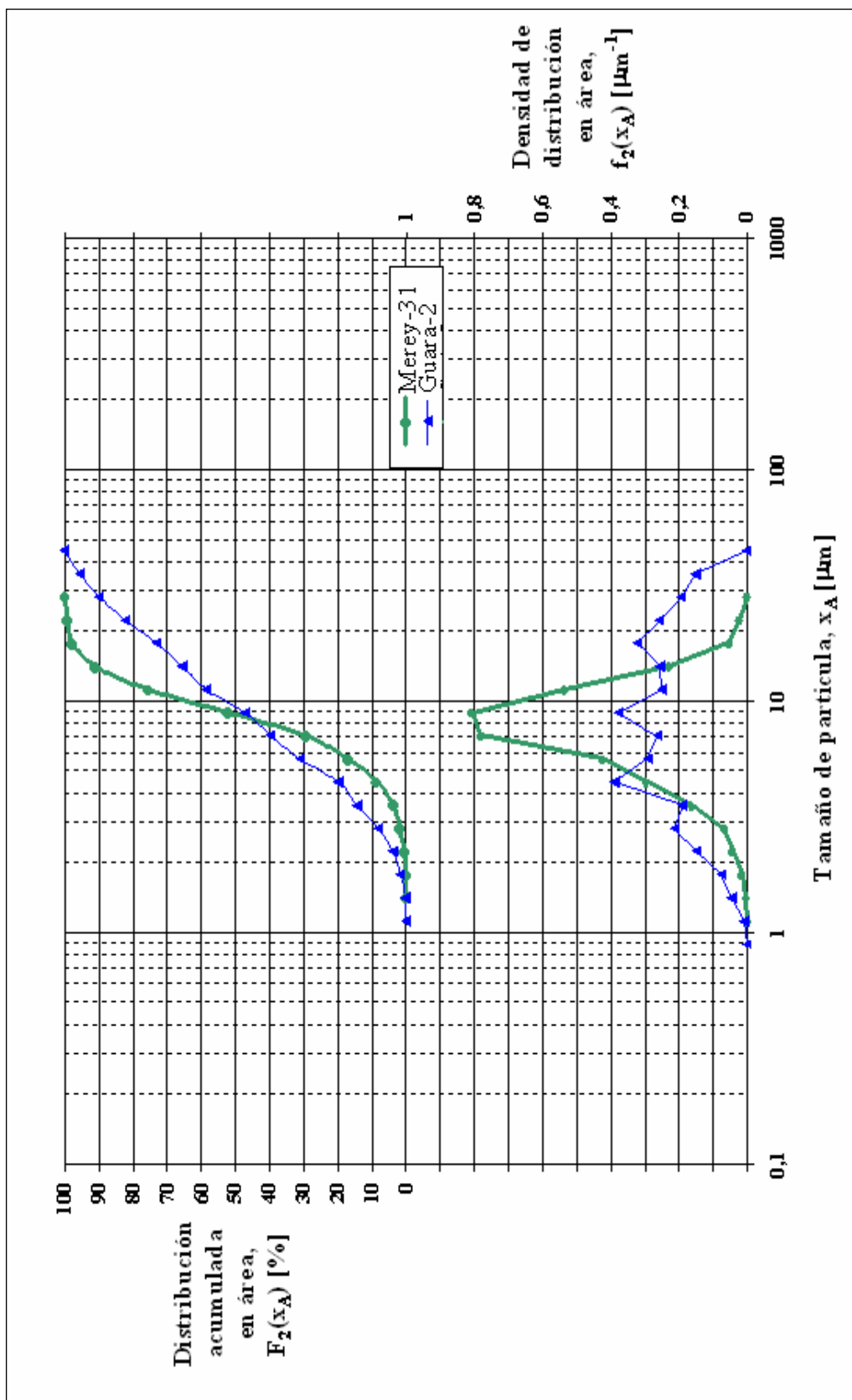


Figura N° 53. Distribución de tamaños de sólidos en área para el material de las fosas Guara-2 y Merrey-31

A continuación se presentan los tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en volumen, obtenidas de las curvas de distribución de tamaños de gotas del material de las fosas Guara-2 y Merey-31 (Ver Figura N° 54)

Tabla N° 19. Tamaños de sólidos para cada fracción acumulada en volumen.

Fracción acumulada de volumen	Tamaño de sólidos [μm]	
	Guara-2	Merey-31
X _{99,2}	44,2	25,2
X _{90,2}	38,8	17,8
X _{80,2}	31,2	14,5
X _{50,2}	18,1	10
X _{20,2}	8,8	7,6
X _{10,2}	5,7	5,9
X _{01,2}	2,7	3,4

En la Figura N° 54 se realiza la comparación de las curvas de distribución de tamaño de sólidos en volumen obtenidos para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31. En esta gráfica también se observa una amplia distribución de tamaños de sólidos para la fosa Guara-2. Comparando los valores de las medianas obtenidos por la curva de distribución acumulada de tamaño en volumen ($x_{50,3}$), se tiene para la fosa Guara-2 una mediana cercana a 19 μm y 10 μm para la fosa Merey-31. En cuanto a los datos obtenidos para la curva de densidad de distribución se tiene que el material de fosa Merey-31 presenta una distribución normal, mientras que la fosa Guara-2 presenta un comportamiento polidisperso en su distribución.

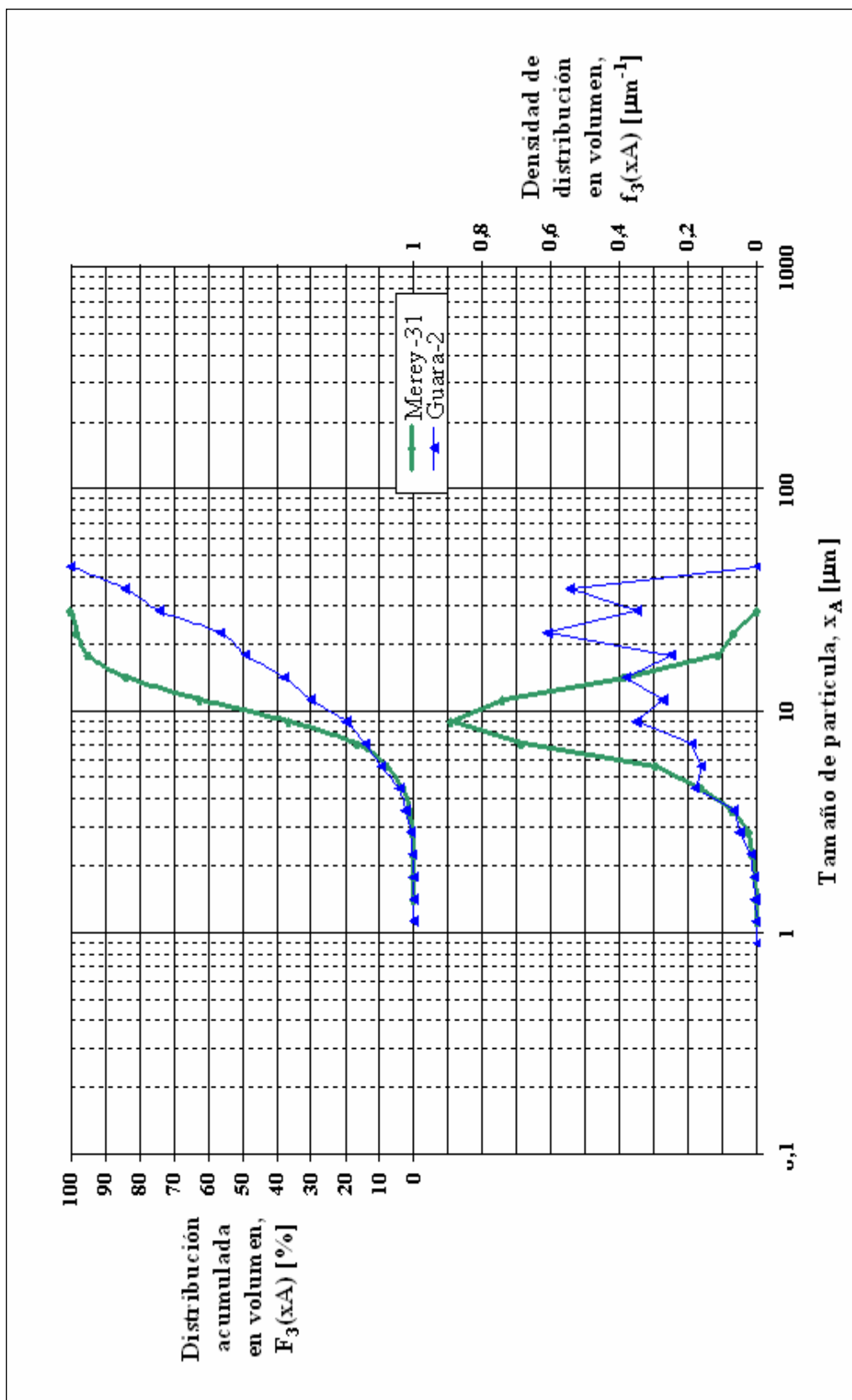


Figura N° 54. Distribución de tamaños de sólidos en volumen para el material de las fosas Guara-2 y Merrey-31

6.3 Determinación de la cantidad de agua y sedimentos mediante la aplicación de microscopía óptica

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la cantidad de agua y sedimento del material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31 obtenidos por microscopía óptica donde, además, de determinar la cantidad de agua y sólido se presenta la cantidad de gotas aglomeradas.

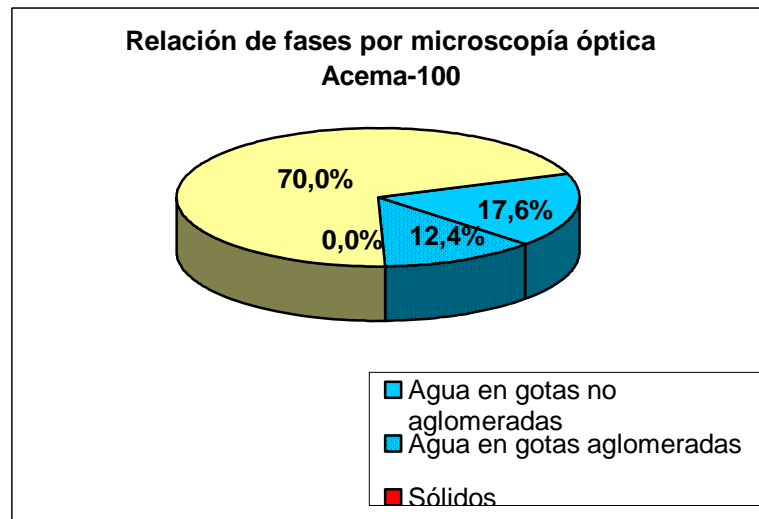


Figura N° 55. Fracción volumétrica de crudo y agua estimada por microscopía óptica para el material de la fosa Acema-100.

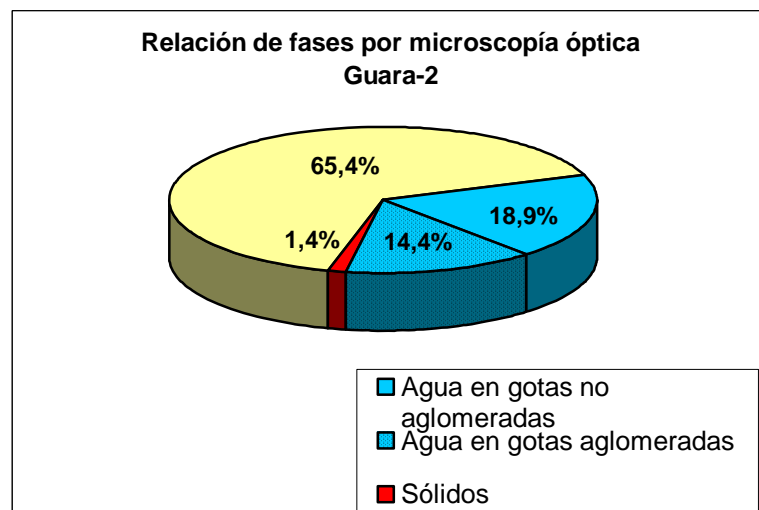


Figura N° 56. Fracción volumétrica de crudo, agua y sólidos estimada por microscopía óptica para el material de la fosa Guara-2.

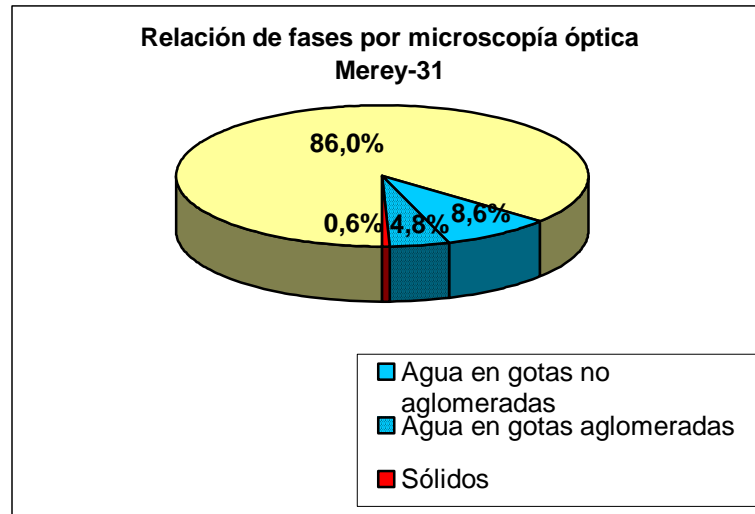


Figura N° 57. Fracción volumétrica de crudo, agua y sólidos estimada por microscopía óptica para el material de la fosa Merey-31.

Los resultados obtenidos por la caracterización realizada por microscopía óptica se pueden observar en las Figuras N° 55, 56 y 57 para las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31, respectivamente, en donde se aprecia que los porcentajes de agua determinada, se dividen en dos secciones en las cuales se da a conocer la cantidad de gotas que se encuentran dispersas o “libres”, así como también la cantidad de gotas que se encuentran aglomeradas, en contacto pero sin coalescer. Este último, es un parámetro de caracterización muy importante para conocer el estado de la dispersión de la muestra estudiada, que no puede ser determinado por las demás técnicas de medición de tamaños de partículas, por lo que la técnica de microscopía representa una gran ventaja para caracterizar sistemas dispersos.

Las partículas que se encuentran aglomeradas y que no coalescen presentan tensiones interfaciales muy bajas entre si, lo que trae como consecuencia una estabilidad muy alta de la emulsión (Schramm, 1992).

6.4. Determinación de la cantidad de agua y sedimentos mediante la utilización de técnicas estándar.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por los dos procesos de caracterización estándar en los cuales se determinó la cantidad de agua y sólidos por los métodos de destilación y extracción, respectivamente.

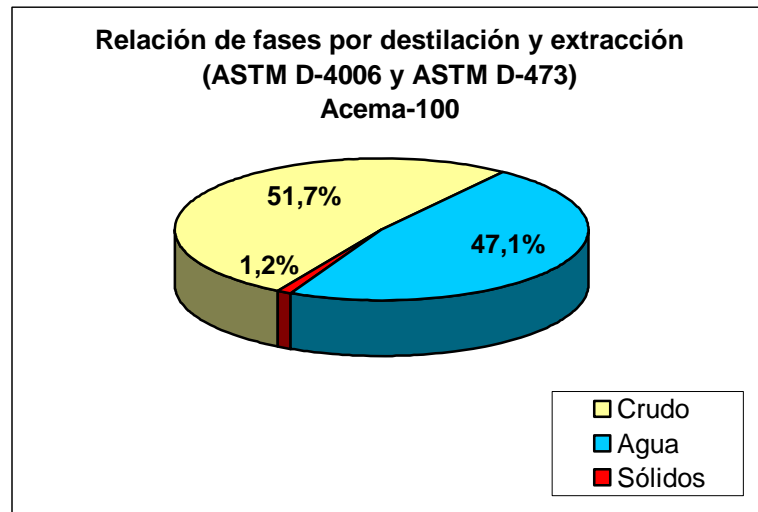


Figura N° 58. Cantidad de crudo, agua y sólidos obtenidos por técnicas estándar (destilación y extracción) para el material de la fosa Acema-100.

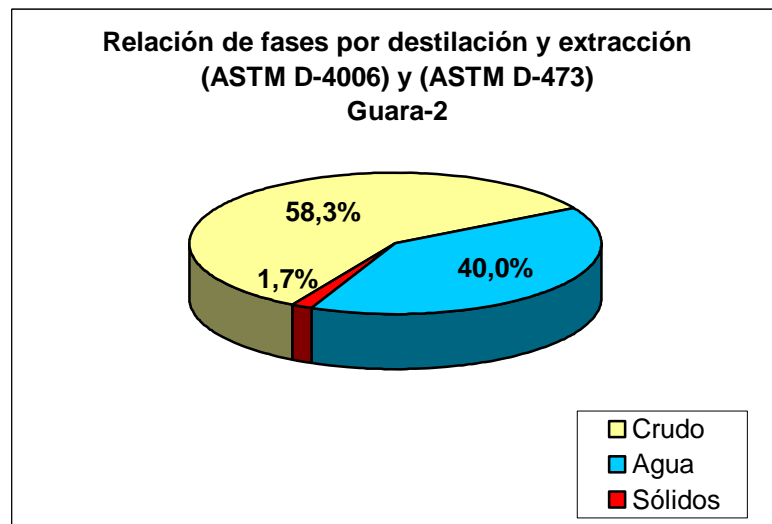


Figura N° 59. Cantidad de crudo, agua y sólidos obtenidos por técnicas estándar (destilación y extracción) para el material de la fosa Guara-2.

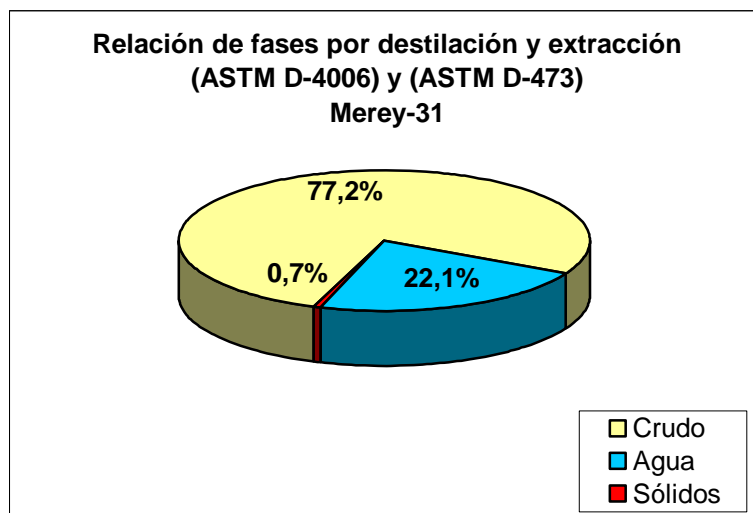


Figura N° 60. Cantidad de crudo, agua y sólidos obtenidos por técnicas estándar (destilación y extracción) para el material de la fosa Merey-31.

Los resultados presentados en las Figuras N° 58, 59 y 60, fueron obtenidos al realizar la caracterización estándar del material proveniente de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31, respectivamente, en donde se observa que la fosa con mayor contenido en volumen de agua es Acema-100 con 47%, seguida por la fosa Guara-2 con 40% y por último la fosa Merey-31 con 22%. En cuanto a los sólidos se tiene que el contenido en volumen para las tres fosas no supera el 2%. Es necesario mencionar que estos resultados serán tomados como referencia para comparar los resultados obtenidos con la técnica de microscopía óptica.

6.5. Comparación de los resultados obtenidos por las técnicas estándar y microscopía óptica.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por los dos procesos de caracterización empleados, por métodos estándares en los cuales se determinó la cantidad de agua y sólidos, y por microscopía óptica donde además de determinar la cantidad de agua y sólidos se presenta la cantidad de partículas aglomeradas.

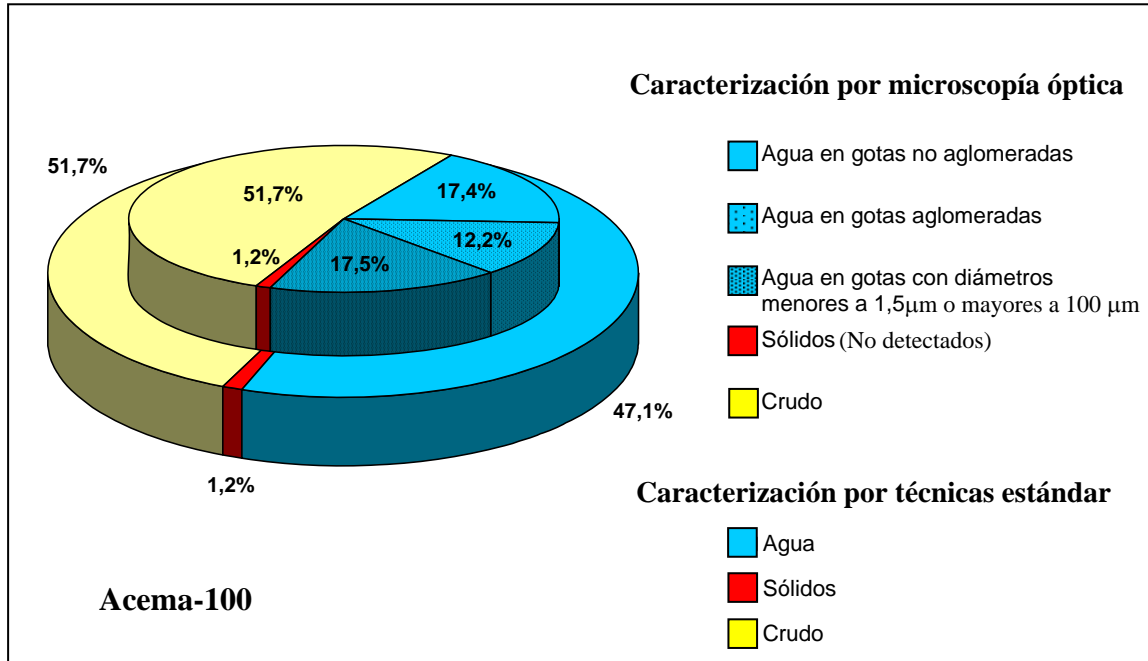


Figura N° 61. Diagrama comparativo de los resultados obtenidos de la caracterización realizada por la técnica de microscopía óptica y técnicas estándar para el material de la fosa Acema-100.

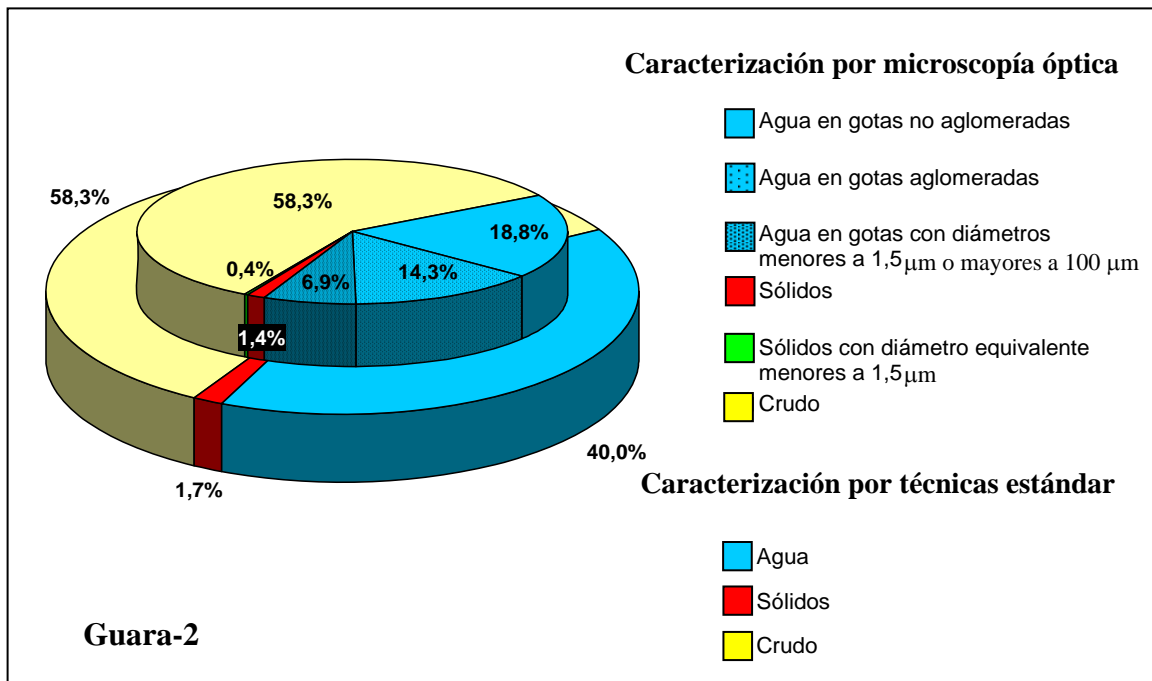


Figura N° 62. Diagrama comparativo de los resultados obtenidos de la caracterización realizada por la técnica de microscopía óptica y técnicas estándar para el material de la fosa Guara-2.

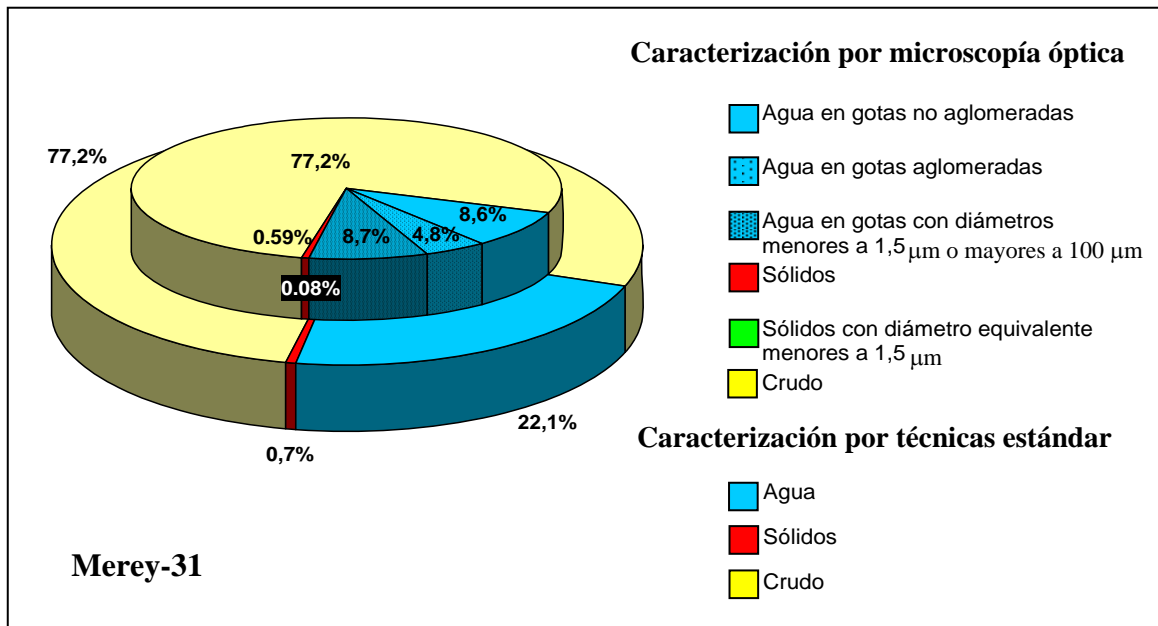


Figura N° 63. Diagrama comparativo de los resultados obtenidos de la caracterización realizada por la técnica de microscopía óptica y técnicas estándar para el material de la fosa Merey-31.

En las Figuras N° 61, 62 y 63 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por técnicas estándares y por microscopía óptica para la determinación de agua y sólidos. Se puede observar que los porcentajes de agua obtenidos por microscopía en el caso de Acema-100 fue 29,6 % lo que representa un 63 % del agua total obtenido por destilación (47,1 %). Con respecto a la fosa Guara-2 se obtuvo el 83% del agua total y para la fosa Merey-31, sólo el 61 %; esto se debe fundamentalmente a que el microscopio óptico tiene una apreciación mínima para los tamaños de gotas hasta 1,5 μm, por debajo de este valor resultó incapaz de realizar una medición objetiva.

En primera instancia, en lo sucesivo se realizarán varios cálculos suponiendo que todas las gotas no detectadas por microscopía óptica son menores a 1,5 μm, aunque otra explicación posible es que sea agua libre formando bolsas de agua que no son tomadas en las muestras para el microscopio.

En consecuencia, se muestran los porcentajes totales de las partículas menores a un 1,5 μm que son resultado de hacer la diferencia entre la cantidad de agua

obtenida por microscopía y la obtenida por destilación. Además, se presentan los porcentajes de gotas aglomeradas que fueron obtenidos por microscopía óptica mediante el análisis de imagen, donde se puede observar que las fosas Guara-2 y Merey-31 presentan una estabilidad relativamente alta, ya que poseen porcentajes de aglomeraciones superiores al 35 % del total de gotas contenidas en las muestras.

Las gotas aglomeradas son causadas por tensiones interfaciales que impiden la coalescencia de las mismas, aun cuando el área de contacto entre ellas es grande tal como se pudo observar en las distintas fotos analizadas durante la caracterización por microscopía. Esto coincide con las características propias de las fosas, las cuales contienen crudo fuera de especificación almacenados durante años, y con ello los surfactantes agregados para los procesos de separación a los cuales fueron sometidos, así como también los surfactantes naturales activados por las condiciones ambientales que han producido que la estabilidad de las dispersiones presentes en estos depósitos sea muy alta.

En cuanto a los resultados obtenidos de la cantidad de sólidos se tiene que por extracción se obtuvo el valor de referencia para comparar los resultados con microscopía óptica. Los valores obtenidos por esta técnica no difieren en más del 0,5% que los obtenidos por extracción, a pesar de que es una diferencia considerable, se debe acotar que el volumen de los sólidos obtenido por microscopía se estimó como una esfera debido a que no se dispone de un factor de forma el cual ayuda a predecir mejor las dimensiones de la partícula.

Esta diferencia también es producto de lo mencionado anteriormente acerca de la apreciación que tiene el microscopio para ver partículas más pequeñas que $1,5 \mu\text{m}$, lo cual indicaría que existe un 0,37% de sólidos inferiores a este tamaño para la fosa Guara-2 y un 0,08% para la fosa Merey-31. Este error también puede ser atribuible al no usar el factor de forma para el cálculo del volumen de las partículas sólidas.

Los resultados obtenidos mediante la caracterización por microscopía óptica resulta una importante ayuda para estudiar diversos sistemas dispersos en especial los formados por crudo, agua y sólidos, permitiendo conocer parámetros de estudio incapaces de ser medidos por otras técnicas utilizadas para la medición de tamaños de

partículas, además, de proporcionar al ingeniero criterios precisos para tomar decisiones en cuanto al manejo de variables en procesos químicos, tratamientos o control de calidad, abriendo así camino a una gama de posibilidades de usos y aplicaciones para esta técnica que ha evolucionado mucho en los últimos años gracias al desarrollo de programas que permiten realizar análisis digitales de imágenes.

A continuación, se muestra las curvas de las distribuciones acumuladas en volumen para el material de las tres fosas obtenidas microscopía óptica, luego de la comparación hecha con los resultados obtenidos por técnicas estándares, bajo la suposición de que todo el volumen de agua no detectada estuviera conformado por gotas menores a $1,5 \mu\text{m}$.

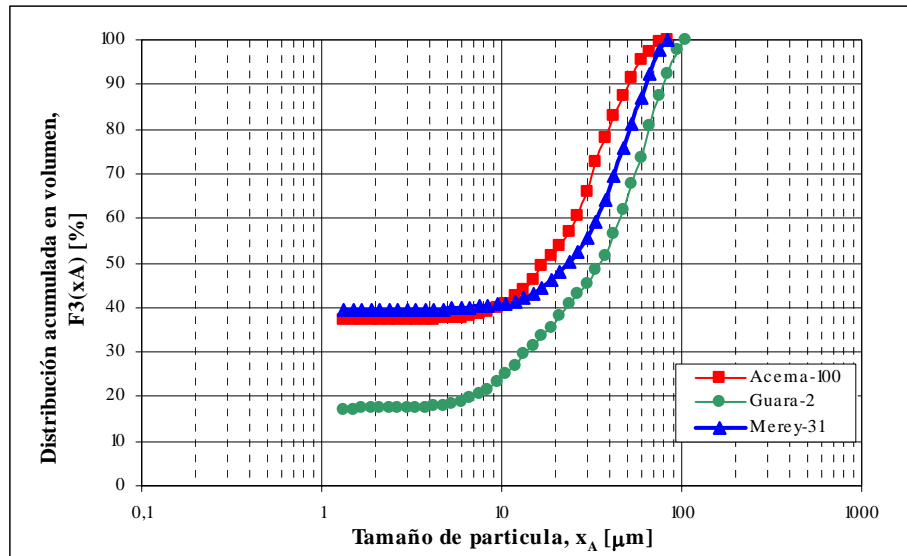


Figura N° 64. Distribución de tamaños de gotas en volumen para el material de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31

En la Figura N° 64 se muestra la distribución de tamaño de gotas en volumen para el material proveniente de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31, donde se ha producido un cambio en las curvas de distribución producto de la estimación de la cantidad de gotas no vistas con la técnica de microscopía. Esta estimación proviene de la comparación realizada de los resultados obtenidos por la técnica de microscopía

óptica y la técnica estándar de destilación, en donde esta última es la que determina el contenido total de agua en la fosas.

En el caso del material de la fosa Acema-100 se obtuvo un 47,1 % de agua por destilación y por microscopía óptica sólo el 29,6 %, el porcentaje restante 17,5 % se supone que está compuesto por gotas menores a 1,5 μm el cual es el tamaño más pequeño apreciable en el microscopio; tal cantidad corresponde a un 37 % del contenido total de agua, por ende, la curva de distribución acumulada de gotas en volumen para la fosa Acema-100 comienza a partir de este porcentaje. Mientras tanto, la curva de distribución acumulada en volumen del material proveniente de la fosa Guara-2 comienza a partir de 17% y la curva para el material de la fosa Merey-31 comienza a partir de 39%. Por esta razón se puede decir que el material proveniente de la fosa Guara-2 presenta la menor cantidad de partículas por debajo de 1,5 μm .

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, otra explicación posible de la diferencia entre los resultados obtenidos por las técnicas estándares y por microscopía óptica es la existencia de supergotas que no fueron observadas por el microscopio debido a su gran tamaño, ya sea porque fueron aplastadas por el cubreobjetos durante la preparación de las muestras, desplazándolas hacia los bordes de la misma, o porque al manipularse la muestra se ejercen fuerzas que hacen que estas supergotas se escurran, siendo excluidas del análisis. Estas dos hipótesis quedarían parcialmente comprobadas por la separación de agua libre del material de la fosa Guara-2 descrita con las Figuras N° 28 y N° 29.

En la Figura N° 65 se presenta la curva de distribución acumulada en volumen para sólidos luego de la estimación proveniente de la comparación realizada de los resultados obtenidos por la técnica de microscopía óptica y la técnica estándar de extracción en donde se aplica el mismo procedimiento usado para las gotas. Se observa que la curva de distribución para el material de la fosa Guara-2 comienza a partir de 12%, mientras que la curva de la fosa Merey-31 comienza en 22%, aquí se puede apreciar que la cantidad de sólidos que no son vistos en el microscopio es menor para la fosa Merey-31.

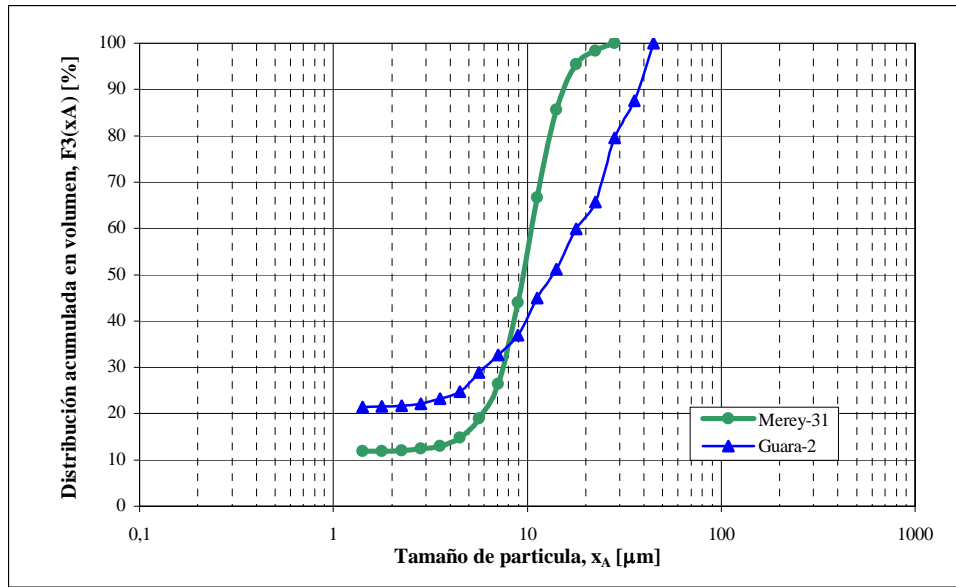


Figura N° 65. Distribución de tamaños de sólidos en volumen para el material de las fosas Guara-2 y Merey-31

Sin embargo, debido a que la transformación de área proyectada a volumen se hizo sin considerar el factor de forma, se presenta cierto error implícito puesto que se puede estar sobreestimando o dejando de tomar en cuenta volumen de la partícula, por lo tanto, la diferencia entre los resultados obtenidos de la técnica estándar de extracción y de la técnica de microscopía óptica puede ser producto de este error, lo que permitiría usar directamente la distribución obtenida en la Figura N° 54.

Un aspecto interesante es la comparación de los tiempos empleados y las condiciones necesarias para realizar la caracterización del material proveniente de las fosas Acema-100, Guara-2 y Merey-31 mostradas en la Tabla N° 20.

Tabla N° 20. Comparación de tiempos y condiciones necesarias para realizar la caracterización por técnicas estándares y microscopía óptica.

	Tiempo	Uso de reactivos
Determinación de agua por destilación (ASTM D-4006)	3 horas	Si
Determinación de sedimento por extracción (ASTM D-473)	4 a 6 horas	Si
Determinación de agua y sedimento por microscopía óptica	2 horas	No

En la Tabla N° 20 se aprecia la diferencia notable existente entre el tiempo necesario para determinar la cantidad de agua y sedimento por destilación y extracción respectivamente, comparado con el de microscopía óptica, es necesario acotar que el tiempo presentado para la caracterización por microscopía óptica incluye el estudio de la dispersión pero no tiene incorporado el tiempo necesario para preparar la muestra, debido a que depende principalmente de las características de las muestras a ser analizadas.

Una vez que la muestra ha sido colocada en el microscopio el tiempo necesario para analizar una muestra es de 2 horas, en ese tiempo se realizan los procedimientos de calibración de platina motorizada, toma de fotos, calibración de fotos, elaboración de las mascararas para realizar el conteo de las partículas deseadas (gotas y/o sólidos), selección de las fotos para el análisis, análisis de imagen y procesamiento de datos. Todo esto se realiza de una forma rápida y sencilla gracias al programa diseñado, si se elaborara este análisis manualmente se emplearía prácticamente el mismo tiempo, pero sin procesamiento de datos, es decir, sin resultados, sería necesario 3 o 4 días adicionales de cálculos para obtener dichos resultados, sólo si se realiza el análisis empleando un aumento del microscopio, si se realizara un análisis con más aumentos, el tiempo requerido se incrementaría proporcionalmente a la cantidad de los mismos.

La cantidad de datos que son procesados, en ocasiones pueden pasar fácilmente de los 30 mil por aumento empleado. Por último, se tiene que a diferencia de las demás técnicas, la microscopía no emplea reactivos ni expone al analista a contactos con materiales químicos.

Sin embargo, el uso de la combinación de ambas técnicas es capaz de incrementar la cantidad de información comparada con la que podría dar cada técnica por separado.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

- La técnica de microscopía óptica es capaz de determinar una distribución en volumen de tamaños de partículas a partir de la estimación del espesor de la película de la muestra.
- La aplicación de la técnica de microscopía óptica para caracterizar sistemas dispersos posee ciertas limitaciones en cuanto al estudio de muestras de crudo con alto contenido de partículas que se presumen asfaltenos o sólidos finos en la interfase.
- El análisis de imagen con microscopía óptica y los métodos de corrección desarrollados permiten identificar y cuantificar las partículas que se encuentran aglomeradas, determinando así los tamaños originales de todas las partículas.
- Los residuos petroleros provenientes de la fosa Acema-100 presentan una distribución polidispersa de tamaños de gotas.
- Los residuos de la fosa Guara-2 presentan una distribución de tamaños polidispersa con comportamiento bimodal tanto para las gotas como para los sólidos.
- Los residuos petroleros provenientes de la fosa Merey-31 presentan una distribución log-normal de tamaños tanto de gotas como de sólidos.
- Para determinar una distribución de tamaños de gotas por microscopía óptica, es necesario corregir los diámetros de las mismas en función del espesor de la película de la muestra en estudio para evitar sobreestimaciones.

- La representación de una distribución de tamaños de partículas que combine los resultados obtenidos a los diferentes aumentos empleados, abarca un rango de tamaños más amplio que el que puede aportar un solo aumento.
- La técnica de microscopía óptica es un método que a pesar de los ajustes que deben ser implementados en los cálculos, permite la observación directa de las partículas de un sistema disperso, sin modificar sus características originales, arrojando información que no es posible obtener por ninguna otra técnica.
- La combinación de las técnicas estándares de destilación y extracción con la técnica de microscopía óptica asistida por análisis digital de imágenes, permite incrementar la cantidad de información comparada con la que se podría obtener aplicando cada técnica por separado.

CAPÍTULO VIII

RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES

- Emplear una sustancia capaz de diluir las partículas que se presumen son asfaltenos sin que afecte el estado de la dispersión, ya que estos limitan la capacidad de observación y análisis con la técnica de microscopía óptica.
- Implementar un sistema automático que realice los movimientos de enfoque de la muestra estudiada en el microscopio y con ello disminuir los errores de apreciación al realizar manualmente la determinación del espesor de la película y el estudio de varias sub-películas de la muestra.
- Implementar una nueva línea investigación en la evaluación de procesos de separación y control de calidad aplicando la técnica de microscopía óptica en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas.
- Utilizar las técnicas estándar para la determinación de agua y sólidos desarrolladas en este trabajo, como objetivos adicionales en la práctica de caracterización de crudos en el Laboratorio de Físicoquímica.

CAPÍTULO IX

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amigó, Vicente, **Microscopía en materiales.**

<http://alumnat.upv.es/pla/visfit/4957/AAAGNXAAXAAD5PABX/unidad9.pdf>.

Consultada en Enero 2005.

ASTM Standard D-473-02. **“Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method”.**

ASTM Standard D-4006-81 (2000). **“Water in Crude Oil by Distillation”.**

Davidson M., y Abramowitz M. **Optical Microscopy.** Olympus Microscopy Resource Center. <http://www.olympusmicro.com/primer/microscopy.pdf>. Consultada en Enero 2005.

Gil R, Tabata. **Separación de fases en depósitos de desechos de producción petroleros.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2001.

Kissa E. **Dispersions: Characterization, Testing, and measurement.** Surfactant Science Series. Vol 84, Marcel Dekker, Inc. New York, 1999.

Méndez, Freddy. **Estabilidad dinámica de emulsiones de aceite en agua.** Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 1992.

Olympus Corporation. **Optical Defects in the Microscope Lens System (Aberrations).** <http://www.mic-d.com/curriculum/lightandcolor/aberrations.html>. Consultada en Enero 2005.

Salager, J. L., **Propiedades de las emulsiones y su medición.** Parte B de Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del arte. Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes. 1999.

Santana, Raúl. **Orimulsión: Producción y Tecnología.**

<http://www.monografias.com/trabajos12/orimu/orimu.shtml>. Consultada en Junio 2004.

Schramm, L. L., **Petroleum emulsions: Basic principles:** En *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Schramm, L. L. (Ed.) Advances in Chemistry Series. Vol 231, American Chemical Society, Washington, 1992.

Schramm, L. L., **Suspensions: Basic principles: En Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, Schramm, L. L. (Ed.), Advances in Chemistry Series. Vol 251, American Chemical Society, Washington, 1996.

Sorrentino J. A. **Advances in correlating filter cake properties with particle collective characteristics**, Tesis Doctoral Universidad de Karlsruhe. Shaker Verlag. Alemania 2002.

Svarovsky, L. **Characterization on suspended particles en liquid.** En *Solid – liquid Separation*. 2da edición. Butterworths, London. 1988.

UTN. Universidad Tecnológica Nacional de Argentina. **Reología.**

www.frlp.utn.edu.ar/materias/fenomenos/tp11.html. Consultada en Octubre 2004.

CAPÍTULO X

APÉNDICES

APÉNDICE A

PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE LIQUIDAS PARA ANÁLISIS EN MICROSCOPIOS ÓPTICOS

- Sacar sólo los cubreobjetos y los portaobjetos a utilizar, dependiendo de las muestras a analizar.
- Eliminar cualquier tipo de marca o huella digital frotando en un solo sentido con el papel especial para lentes

Ejecución de la preparación de la muestra

- Para la preparación de la muestra se emplea una aguja como se muestra en la Figura A-1, con el fin de proporcionar una pequeña cantidad de muestra, lo que permite obtener una película lo suficientemente fina para admitir el paso de la luz y ser analizadas en el microscopio óptico.

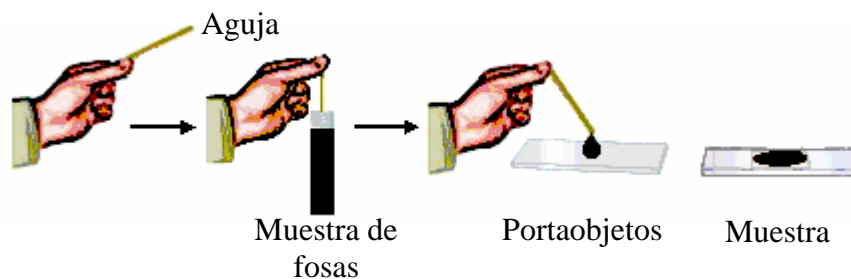


Figura A-1. Esquema de preparación de muestras líquidas para ser observadas en el microscopio óptico.

- La cantidad de muestra usada debe ser muy pequeña que de este modo se garantice el paso de la luz de forma uniforme a través de toda su extensión en el portaobjetos. Sin embargo, esto queda a criterio del analista porque depende mucho de las características físicas que presente la muestra.

Colocación de los cubreobjetos

- Para colocar los cubreobjetos sobre la muestra se debe realizar con especial cuidado ya que este es un paso fundamental para la preparación de la muestra. Se debe evitar la formación de burbujas de aire que afecten el análisis visual (ver Figura A-2), así como también debe asegurarse la correcta distribución de toda la muestra agregada en el portaobjetos para obtener la mayor área de estudio posible.

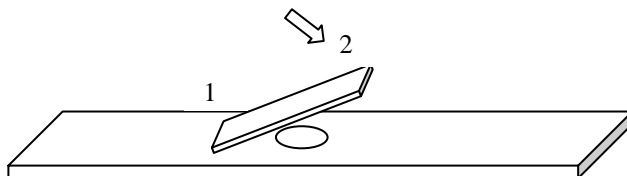


Figura A-2. Esquema de colocación de cubreobjetos.

- 1) Punto de apoyo 2) Punto donde se deja caer el cubreobjetos.

Elaboración de películas finas

- Para obtener una película lo suficientemente fina y uniforme se recomienda colocar un portaobjetos sobre la muestra preparada (Ver Figura A-3), con el fin de aplicar una fuerza uniforme sobre todo el cubreobjetos que permita distribuir la muestra y obtener la película fina, de este modo se evita aplicar la fuerza con los dedos los cuales dejan marcas en los cubreobjetos y además se aplica la fuerza en algunos puntos de la muestra.

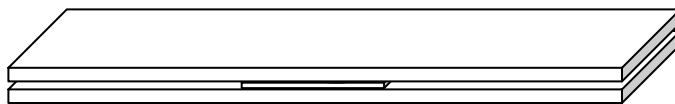


Figura A-3. Elaboración de películas finas

- Se debe acotar que existen materiales a los cuales no es necesario la aplicación de fuerza para distribuir la muestra, esto solo es necesario en materiales que sean muy viscosos y presenten dificultad para preparar la película fina de muestra, debido a su gran resistencia al movimiento.

- Esta fuerza que se ejerce sobre la muestra es totalmente a criterio del analista, en la Figura A-3 se muestra la colocación de portaobjetos donde se puede observar los lugares donde se pueden ejercer la fuerza que permita obtener la película fina, el punto número se encuentra encima del cubreobjeto y la fuerza se aplica de forma neta, mientras que el punto dos se encuentra en los extremos del portaobjeto utilizado, con ello se logra aplicar una fuerza menos directa pero igual de efectiva.
- La cantidad de fuerza que se aplique para preparar la película fina debe ser evaluada mediante la observación de los efectos producidos en la muestra, para ello se realiza un análisis visual rápido con el microscopio utilizando el aumento de 5X si las imágenes obtenidas tienen buena calidad se procede a realizar una observación con aumentos mayores (10X, 20X, 50X y 100X) para comprobar si esta en realidad es la más adecuada para el análisis de imagen.
- Si la calidad de imagen obtenida no es la deseada se procede a aplicar más fuerza sobre el portaobjetos y la muestra, hasta obtener una película lo más fina posible que permita tener la mejor calidad de imagen para el análisis y con ello la mayor información acerca de las características de la muestra estudiada.

APÉNDICE B

APLICACIÓN DE LAS HERRAMIENTAS DEL PROGRAMA IMAGE PRO PLUS PARA LA ADQUISICIÓN Y ANÁLISIS DE IMÁGENES.

- Colocar la muestra a ser examinada en la platina; la cual debe ser colocada con la superficie de interés hacia arriba.
- Seleccionar por medio del giro del revolver, el objetivo con el aumento deseado para el análisis. El microscopio Nikon MED-600 cuenta con 5 diferentes aumentos 5X, 10X, 20X, 50X y 100X.

Es notable resaltar que el microscopio Nikon MED-600 tiene métodos de trabajo por luz reflejada (EPI) y por luz transmitida (DIA). En este manual de operación solo se da a conocer el empleo del método por luz transmitida, ya que se están manipulando muestras de crudo los cuales son muy oscuros.

- Abrir completamente la apertura del diafragma y del condensador, y ajustar los binoculares a una distancia interpupilar adecuada para la visualización.
- Enfocar la muestra con el tornillo micrométrico o macrométrico.
- Conectar la cámara CCD de captura de imágenes.
- Colocar la cámara en la parte superior del microscopio (Ver Figura B-1).



Figura B-1. Posición de la base de la cámara en el microscopio.

- Poner en funcionamiento la platina motorizada que contiene el portamuestra del microscopio.

- Iniciar el programa de análisis IMAGE-PRO PLUS 4.5. en el computador del Laboratorio de Separaciones Mecánicas (LSM).

Aplicación del Stage-Pro 3.5 para la adquisición de fotos.

- Se accede al menú *Acquire* del software Image-Pro Plus y seleccionar el comando *Stage-Pro* de la lista desplegada con el acceso al menú (Ver Figura B-2).

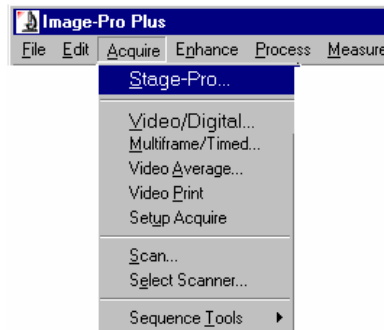


Figura B-2. Acceso al programa Stage-Pro.

- Al dar inicio a la aplicación se abre una ventana de dialogo *Stage Controller* en donde se notifica que se debe establecer un área de recorrido para la platina, inmediatamente se hace selecciona el botón *Aceptar* de la ventana.
- Se activa una segunda ventana con el mensaje *Select Area of Travel* (Ver Figura B-3), en donde se indica la manera como se establecerá el área o límites físicos de recorrido de la platina del microscopio.

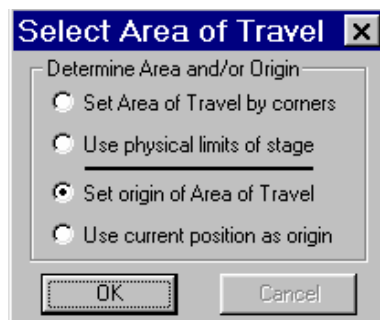


Figura B-3. Mensaje para fijar área de recorrido.

- Se selecciona la opción *Set Area of Travel by corners* (Ver Figura B-3). Esta es una opción para la determinación de área de recorrido de la platina por posicionamientos de puntos en esquinas de dicha área (los puntos de referencia frecuentemente usados, son las esquinas del portaobjeto que contiene la muestra).
- Aparece un mensaje de Image-Pro Plus que indica la ejecución de movimiento para ubicar la esquina superior izquierda del área de recorrido, para ello se mueve la platina del microscopio con el uso del joystick y se acepta la selección en *Continue* (Ver Figura B-4).

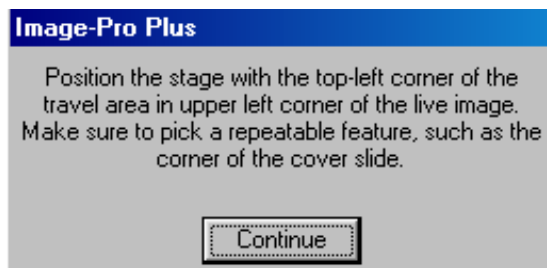


Figura B-4. Ubicación de la esquina superior izquierda del área de barrido.

- Un nuevo mensaje indica la ejecución de movimiento para ubicar la esquina inferior derecha del área de recorrido, aquí de nuevo se hace uso del joystick, para ubicar la esquina inferior derecha del portaobjeto. Se selecciona el botón *Continue* de la nueva caja de dialogo Image-Pro Plus (Ver Figura B-5).

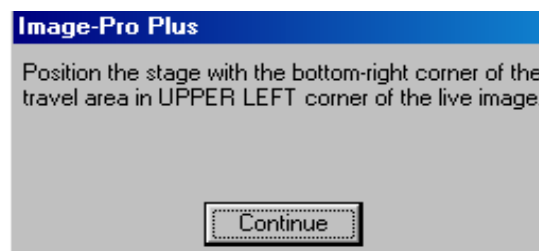


Figura B-5. Ubicación de la esquina inferior derecha del área de barrido.

- En la página *Lens/Mag* del Stage-Pro 3.5 se realiza la calibración del objetivo del microscopio que va a ser empleado para el barrido de la muestra. Dicha

calibración está ajustada al movimiento de la platina en conjunto con la imagen capturada por la cámara CCD (Ver Figura B-6). El Stage-Pro se iniciará automáticamente en la página *Lens/Mag* en caso de no existir al menos una calibración de los objetivos del microscopio.

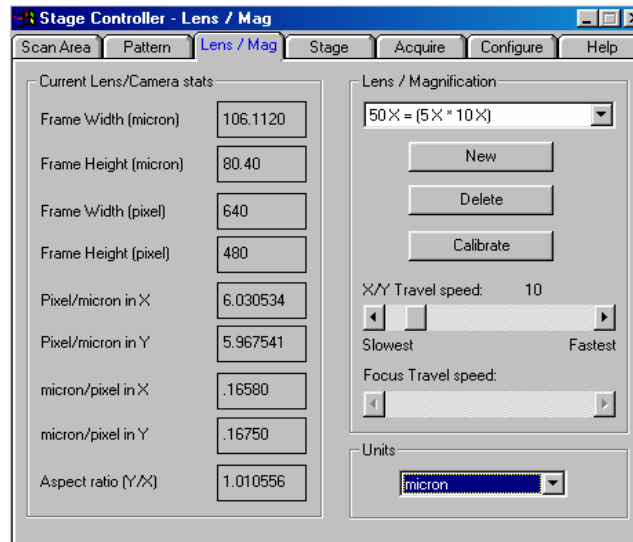


Figura B-6 . Pagina Lens/Mag.

- Pulsar la opción *Calibration* con esto se abrirá un mensaje donde se indica que se debe colocar en la imagen en vivo, la esquina superior izquierda de la zona que va a ser analizada, dicho procedimiento se lleva a cabo con ayuda del joystick que permite el movimiento de la platina motorizada. Una vez ubicado el objeto característico se presiona el botón *Continue*.
- El Stage-Pro realiza la captura de una imagen de lo mostrado en la ventana en vivo; al mismo tiempo aparecerá un mensaje el cual indica que se debe seleccionar la imagen enfocada anteriormente en la opción *Continue*.
- El Stage-Pro muestra un mensaje que indica la colocación del objeto característico en la esquina inferior derecha de la ventana video en vivo. La ubicación del objeto se realiza nuevamente con el joystick que permite el movimiento de la platina motorizada. Una vez ubicado el objeto característico presione el botón *Continue*.

- Inmediatamente se abre una ventana mostrando la calibración obtenida con el procedimiento anterior en donde la relación (Y/X) (*Aspect Ratio (Y/X)*) debe estar lo más cercano a uno. Al colocar esta relación en valores fuera del rango 0,89 o 1,24 podrían introducir errores en las mediciones (Ver Figura B-7).

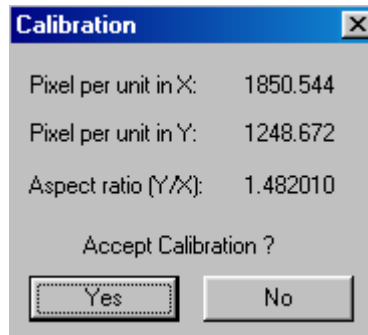


Figura B-7. Mensaje de aceptación de la calibración del objetivo.

- Para determinar la zona en la cual se va a realizar el barrido de la imagen con la platina para la toma de fotos, se selecciona la pestaña *Scan Area* y en ella la opción *Set Area by Stage* (Ver Figura B-8)

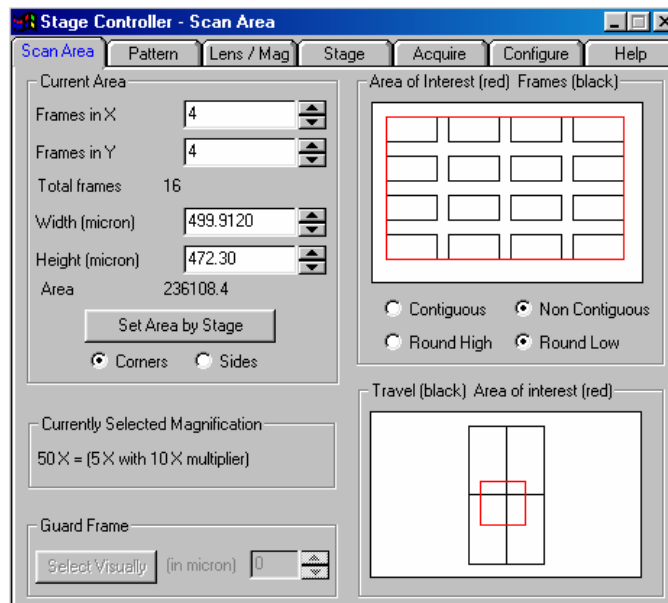


Figura B-8. Página en donde se configura el área de barrido.

- El Stage-Pro abre una ventana con un mensaje donde se indica que se debe colocar en la imagen en vivo, la esquina superior izquierda de la zona que va a ser analizada, dicho procedimiento se lleva a cabo con ayuda del joystick que permite el movimiento de la platina motorizada (Ver Figura B-9). Una vez seleccionada la esquina se presiona el botón *Continue*.



Figura B-9. Posición de objeto característico de la muestra en esquina superior izquierda de la imagen en vivo.

- El Stage-Pro muestra un mensaje que indica la colocación de la imagen en vivo en la esquina inferior derecha de la zona que será analizada (Ver Figura B-10). La ubicación del objeto se realiza nuevamente con el joystick que permite el movimiento de la platina motorizada. Una vez seleccionada la esquina se presiona el botón *Continue*.

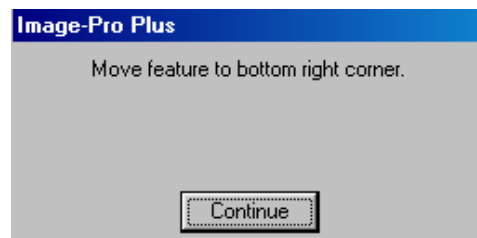


Figura B-10. Posición de objeto característico de la muestra en esquina inferior derecha de la imagen en vivo.

- En la misma página *Scan Area*, aparece dos casillas *Frames in Y* y *Frames in X*, en las cuales se definen la cantidad de fotos que se van a tomar a lo largo de estos ejes. En el eje Y se hace la partición del área escogida para el análisis en forma de filas, tanto que en el eje X se hace la partición en forma de columnas.

- Especificar en la página *Pattern*, el patrón de movimiento de la platina motorizada al momento de realizar el barrido sobre el área seleccionado de la muestra (Ver Figura B-11).

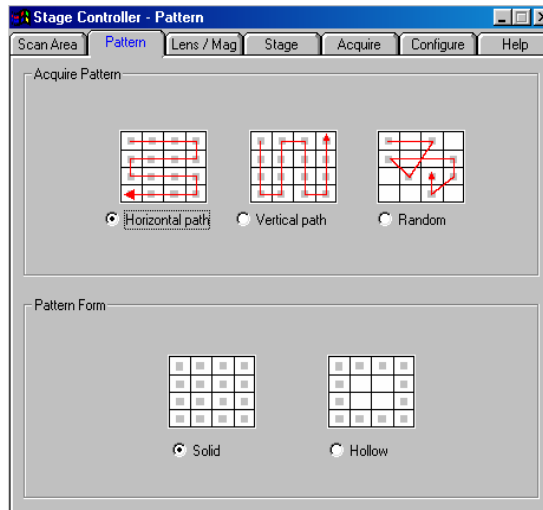


Figura B-11. Página Pattern. Configuración del recorrido de la platina

- Acceder a la página *Acquire* donde se establecen los parámetros finales antes de realizar los barridos con toma de fotos en la muestra. Aquí se debe seleccionar una pausa entre cada foto para realizar un enfoque de la imagen, en caso de ser necesario. Además se debe dar la ubicación en la cual serán guardadas las fotos tomadas, para ello se debe dar prefijo para los nombres de las mismas y estas serán guardadas en el directorio especificado con el formato TIFF. Por último se selecciona la opción *Acquire (Now)* y se procede a la toma de fotos de la muestra (Ver Figura B-12).

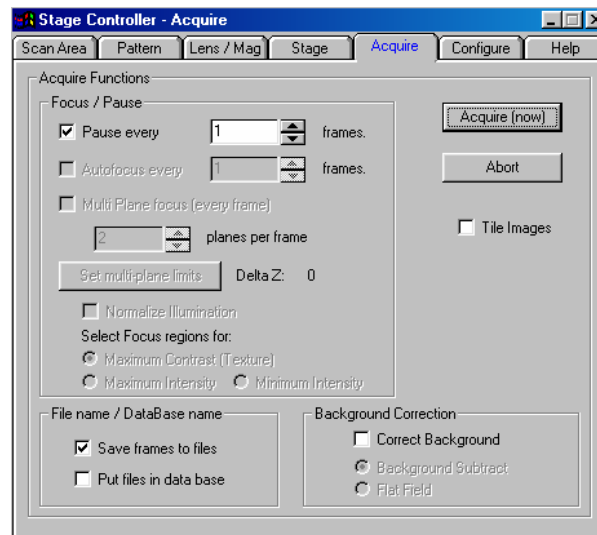


Figura B-12. Pagina Acquire. Configuración para la toma de fotos.

Calibración de la escala de medición

La caracterización de las partículas u objetos observados en una imagen a través de la medición es un proceso esencial para obtener las distribuciones de tamaños de partículas (DTP). Para realizar una medición es necesario tener un patrón de referencia de la medida, por tal motivo, en imágenes de microscopía óptica se hace uso de una platina micrométrica (Ver Figura B-13), que ajustará el patrón a un rango de longitudes que comúnmente en microscopía óptica van entre 1 y los 1000 micrones.

Este procedimiento se debe realizar con cada foto a fin de colocar la escala apropiada, esto servirá para el análisis de imagen donde es necesario tener la medida de lo que se está viendo, sin ésta calibración las medidas obtenidas de las partículas estarán dando valores incorrectos ya que el Image Pro Plus tomará una escala aleatoria.

- Para ello se debe tomar fotos con todos los aumentos para calibrarlos a cada uno, seguidamente se toma una foto de la platina micrométrica (por ejemplo a 5X). (Ver Figura B-13).

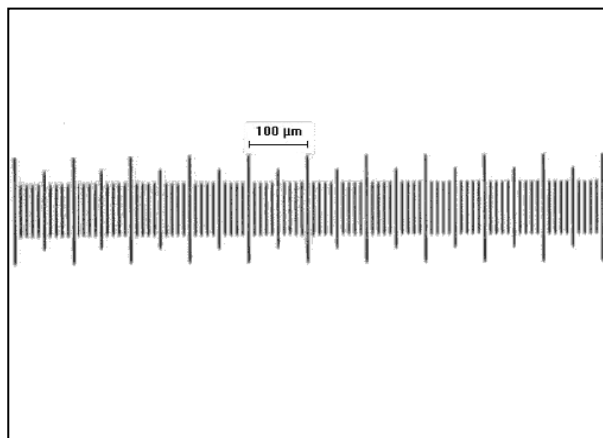


Figura B-13. Foto de la platina micrométrica con un objetivo 5X.

- Se procede a abrir el menú *Measure* y seleccionar la opción *Calibration* y luego la opción *Spatial* (Ver Figura B-14).

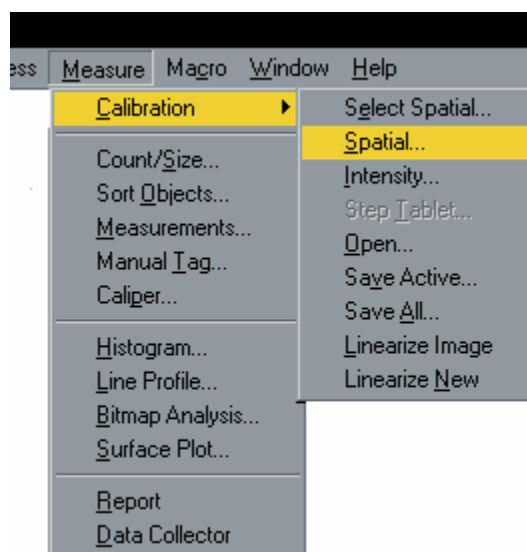


Figura B-14. Acceso al menú *Measure* y la opción *Calibration*.

- Se abre una ventana en la cual aparecen un conjunto de opciones, donde se procede a crear una nueva calibración en la opción *New* donde se dará el nombre deseado en *Name*, además se selecciona la unidad de medida en *Unit* que en este caso es micrones (μm). (Ver Figura B-15)

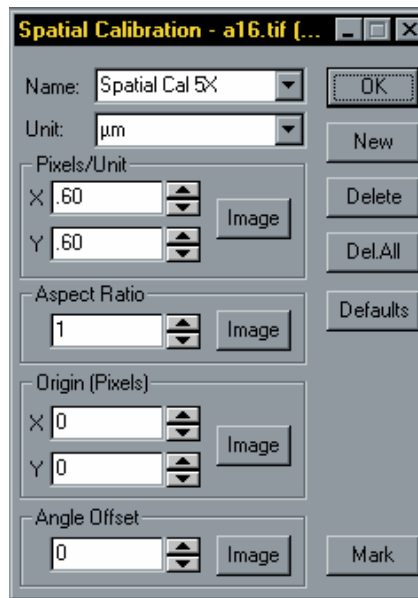


Figura B-15. Ventana *Spatial Calibration* para la calibración de la escala.

- Seguidamente se selecciona la opción *Image*. Esta opción permite visualizar el dialogo *Scaling* en donde se especifica las unidades de medida deseada para dibujar una línea sobre la imagen y así calibrar la escala de medición para cada aumento utilizado (Ver Figura B-16).

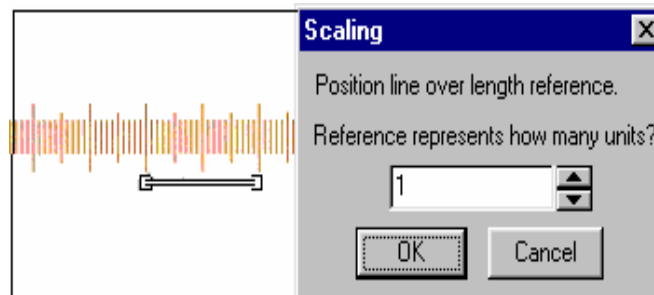


Figura B-16. Ventana *Scaling* y con la línea de definición en una foto de la platina (5X).

- En la ventana *Scaling* se especifica el número de unidades del objetos de referencia que ocupa la línea de definición (El valor que comprende la línea). El Image Pro Plus calcula la calibración por la división del número de píxel sobre la línea definición entre el número de unidades especificado en la caja *Scaling* y especifica los valores en la cajas del grupo *Pixels/Unit*.

- Para calibrar cada foto tomada se procede abrir la opción *Select Spatial* del menú *Measure* en donde se abre un dialogo en el cual se especifica la cantidad de micrones que se desea colocar en la marca para cada foto. (Ver Figura B-17 Y B-18)



Figura B-17. Dialogo de marcado de calibración.

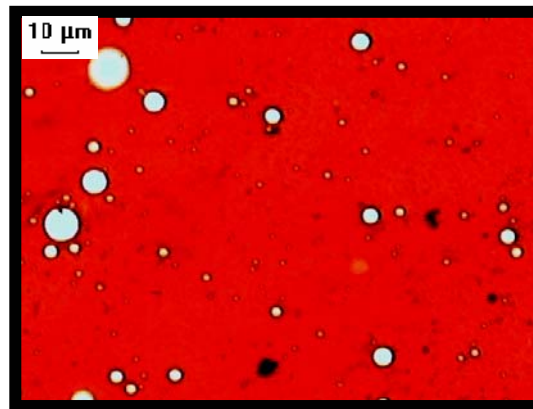


Figura B-18. Foto calibrada con su respectiva marca de la escala de medición.

ANÁLISIS DE IMAGENES

- Una vez que las fotos han sido calibradas con su escala medición respectiva, se procede a seleccionar las fotos que serán utilizadas para el análisis de imagen. Este proceso se basa principalmente en escoger las partículas deseadas para el estudio que en este caso son gotas de agua y sólidos. Para ello es necesario utilizar todas las herramientas que ofrece el programa Image Pro Plus que permitan realizar tal procedimiento.

- Se procede a realizar el conteo de las partículas deseadas mediante el menú *Measure* y se selecciona la opción *Count/size* (Ver Figura B-19).

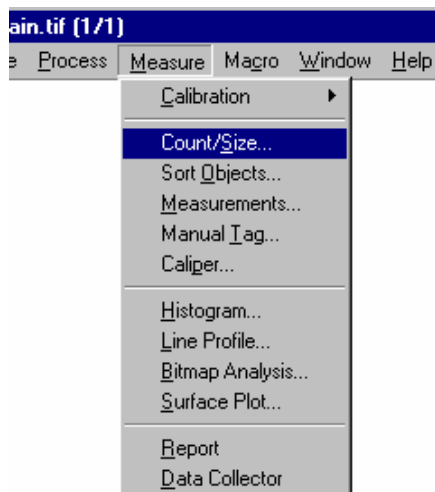


Figura B-19. Acceso al menú Measure y la opción Count/Size.

- Seguidamente se abre una ventana en donde aparecen varias opciones para el conteo de imágenes, en donde se puede elegir entre conteo manual o automático, en este caso se escoge el conteo manual que permite realizar una optimización de la selección de las partículas deseadas, mientras que la opción automática es muy selectiva por lo que deja muchas partículas sin contar. (Ver Figura B-20).

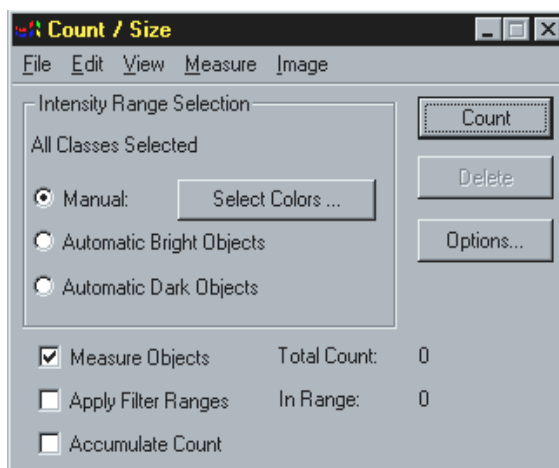


Figura B-20. Opción Count/Size para conteo de partículas.

- En el icono *Options* se fija la opción *8-Connect* que cuenta como una sola partícula a aquellas que estén unidas por 8 píxeles como mínimo, de esta forma se puede determinar cuantas se encuentran aglomeradas. Por otro lado se debe fijar en la celda *CleanBorders* la opción *None* si no se desea contar las partículas que se encuentran en los bordes de la foto, y *All* en caso contrario (Ver Figura B-21).

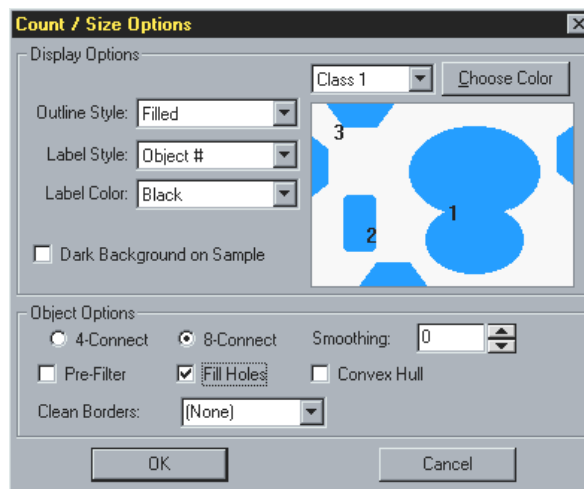


Figura B-21. Ventana Count/Size (Options).

- Al seleccionar el icono *Select Colors* se abre la ventana de *Segmentation* en donde aparecen una serie de iconos con los que se realiza el conteo de las partículas mediante la selección de sus colores particulares. Antes de realizar esto se debe escoger una foto que sea representativa de todas las que fueron tomadas con el fin de crear la llamada “mascara” que se aplicara de igual forma a las demás fotos.

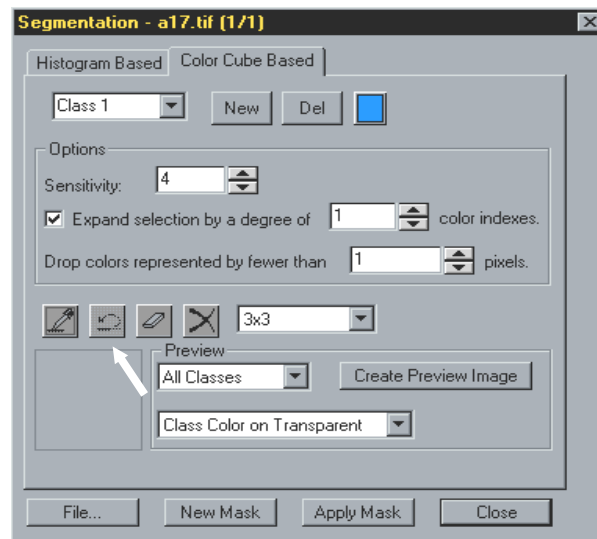


Figura B-22. Opción *Segmentación* para realizar la selección de partículas.

- Para realizar la máscara se hace uso del icono pincel señalado en la foto anterior (Ver Figura B-22), con el cual se hará la selección de los colores característicos de las gotas y de sólidos (Ver Figura B-23), una opción que permite ser más preciso en la selección de los colores es la celda que aparece 3x3 que significa la cantidad de pixels que contiene el pincel utilizado el cual se puede bajar hasta 1x1.

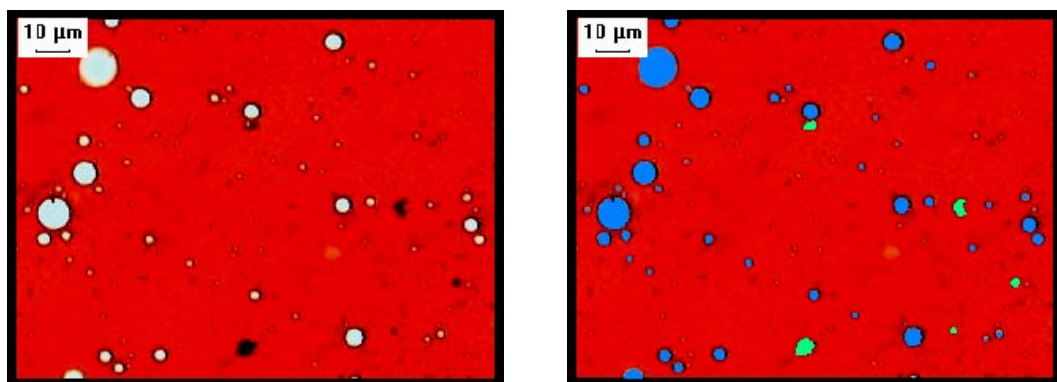


Figura B-23. Foto con la máscara para las gotas (azul) y los sólidos (verde).

- A continuación se procede a seleccionar el menú *Edit* donde se hace uso de la opción *Watershed Split* que realiza la separación de las partículas que se encuentran aglomeradas o juntas usando como medio el cambio de color o

curvatura entre ellas con el fin de realiza un nuevo conteo que permita conocer la cantidad de estas partículas que se encuentran aglomeradas así como conocer mas acerca del estado de la dispersión (Ver Figura B-24).

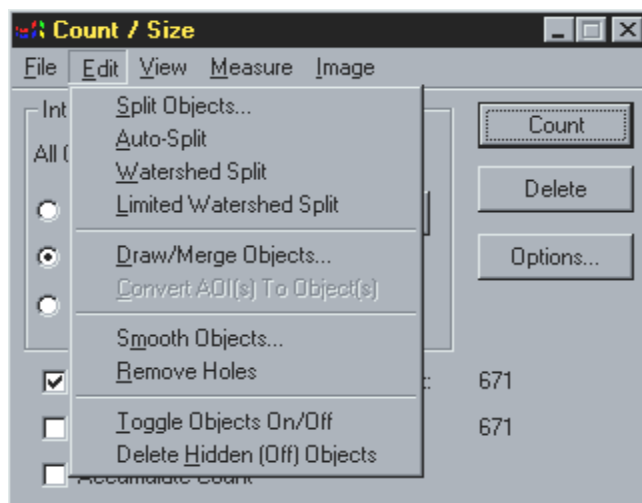


Figura B-24. Comando Count/Size (menú Edit).

- Una vez hecho esto se procede a seleccionar los datos necesarios para realizar los calculos, para ello se abre la opción Measure y se selecciona la opcion *Select Measurements* (Ver Figura B-25).

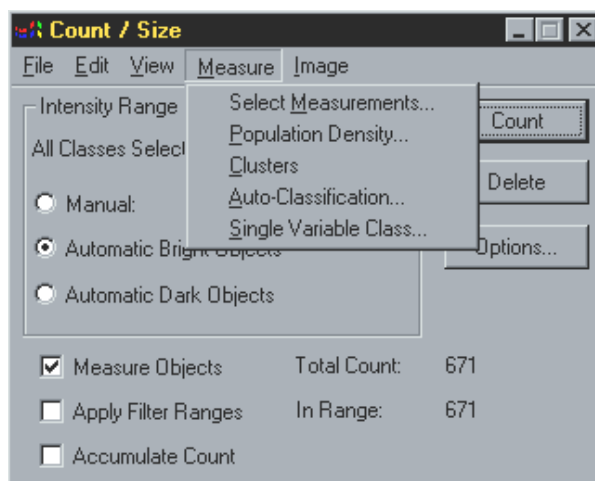


Figura B-25. Comando Count/Size (menú Measure).

- Los datos necesarios para realizar los cálculos y determinar las cantidades de agua y sólidos, la cantidad de aglomeraciones y las distribución de tamaño de

partículas son el área y los centros de masa en los ejes X y Y de cada partícula. En esta ventana además se pueden seleccionar otras muchas variables como diámetro medio, diámetro máximo, diámetro mínimo entre otras (Ver Figura B-26)

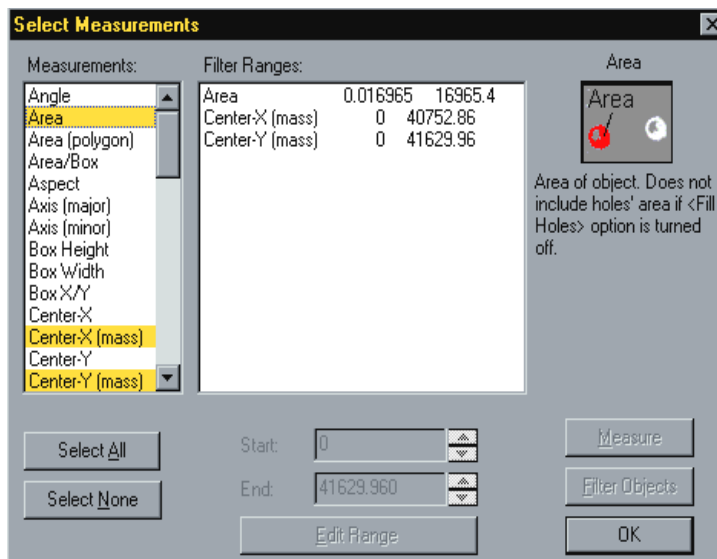


Figura B-26. Ventana *Select Measurements*

- Finalmente se procede a enviar los datos obtenidos a una hoja de calculo en Microsoft Excel para realizar los cálculos pertinentes mediante la opción *DDE To Excel* en el menú *File*.(Ver Figura B-27)

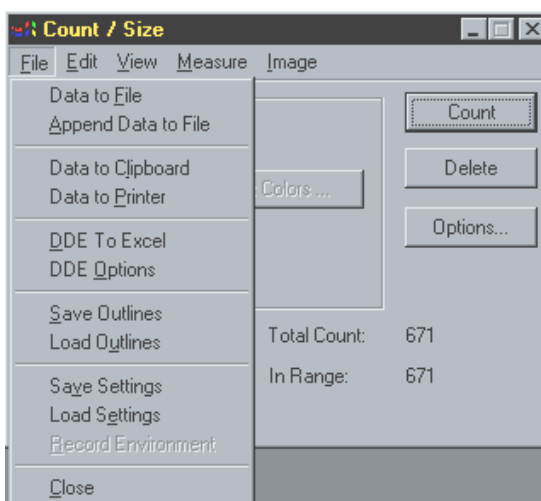


Figura B-27. Ventana *Count /Size (File)*

APÉNDICE C

PROGRAMAS PARA REALIZAR LOS DIFERENTES CONTEOS DE LAS PARTÍCULAS

Este apéndice consiste en una serie de comandos y funciones que se almacenan en un módulo codificado en lenguaje de Microsoft Visual Basic utilizando los objetos propios del software Image Pro Plus 4.0, diseñados con el fin de automatizar la adquisición de datos para los conteos requeridos.

Una vez tomadas las fotos, se deben calibrar y elegir las que serán analizadas, seleccionar una máscara adecuada para la discriminación de las partículas que se desean analizar, iniciar Microsoft Excel para activar la hoja de cálculo donde se recolectarán los datos.

Código fuente del programa

```

Sub Conteo_Con_Aglomeraciones()
Dim i As Integer
For i=1 To 100
ret = IpBlbShow(1)
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_AUTORANGE, 0)
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_OUTLINEMODE,3)
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_CLEANBORDER,1)
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_8CONNECT,1)
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_FILLHOLES,1)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_CMASSX, 1)
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_CMASSY, 1)
ret = IpSegLoad("D:\Alida y Percy\máscara.rge")
ret = IpBlbCount()
ret = IpDde(DDE_SET, "col", "1")
ret = IpDde(DDE_SET, "target", "c:\archivos de programa\microsoft office\office\excel.exe")
ret = IpBlbSaveData("", S_HEADER+S_Y_AXIS+S_DDE)
ret = IpBlbShow(0)
Next i
End Sub

```

En esta macro se establecen los parámetros necesarios para realizar el análisis de las imágenes, tales como *autorange* para realizar solo el conteo de partículas dentro del rango de medida de intensidad; *outlinemode* para determinar la manera

como se requiere distinguir las partículas del conteo; *cleanborder* para excluir del conteo de cualquier partícula que intercepta los bordes de la imagen; *8connec* para establecer 8 píxeles mínimo para juntar partículas; *fillholes* para excluir del conteo cualquier partícula que se encuentre dentro de otra partícula o que la intensidad no sea totalmente uniforme; y por último, *cmassx* y *cmassy* para definir, además del área, el centro de masa de las partículas como medida a reportar. Seguidamente emplea la máscara seleccionada para realizar el conteo y exportar la información a la hoja de cálculo activa del Microsoft Excel.

Programa para realizar el conteo sin partículas aglomeradas

En esta macro se establecen los mismos parámetros que se definen en el programa presentado anteriormente para realizar el análisis de las imágenes, se emplea la máscara seleccionada para realizar el conteo y se separan automáticamente las partículas aglomeradas a través de erosiones y dilataciones de las partículas con la opción *SplitObjects* y exportar la información a la hoja de cálculo activa del Microsoft Excel.

```
Sub Conteo_Sin_Aglomeraciones()  
Dim i As Integer  
For i=1 To 100  
ret = IpBlbShow(1)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_AUTORANGE, 0)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_OUTLINEMODE,3)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_CLEANBORDER,1)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_8CONNECT,1)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_FILLHOLES,1)  
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_CMASSX, 1)  
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_CMASSY, 1)  
ret = IpSegLoad("D:\Alida y Percy\máscara.rge")  
ret = IpBlbSplitObjects(1)  
ret = IpBlbCount()  
ret = IpDde(DDE_SET, "col", "5")  
ret = IpDde(DDE_SET, "target", "c:\archivos de programa\microsoft office\office\excel.exe")  
ret = IpBlbSaveData("", S_HEADER+S_Y_AXIS+S_DDE)  
ret = IpBlbShow(0)  
Next i  
End Sub
```

Programa para realizar el conteo incluyendo las partículas que intercepta los bordes de las imágenes.

En esta macro se establecen los mismos parámetros que se definen en los programas presentados anteriormente para realizar el análisis de las imágenes, a diferencia de que se incluyen en el conteo cualquier partícula que intercepta los bordes de la imagen, se emplea la máscara seleccionada para realizar el conteo y exportar la información a la hoja de cálculo activa del Microsoft Excel.

```
Sub Conteo_Con_Bordes()  
Dim i As Integer  
For i=1 To 100  
ret = IpBlbShow(1)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_AUTORANGE, 0)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_OUTLINEMODE, 3)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_CLEANBORDER, 0)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_8CONNECT, 1)  
ret = IpBlbSetAttr(BLOB_FILLHOLES, 1)  
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_CMASSX, 1)  
ret = IpBlbEnableMeas(BLBM_CMASSY, 1)  
ret = IpSegLoad("D:\Alida y Percy\máscara.rge")  
ret = IpBlbCount()  
ret = IpDde(DDE_SET, "col", "1")  
ret = IpDde(DDE_SET, "target", "c:\archivos de programa\microsoft office\office\excel.exe")  
ret = IpBlbSaveData("", S_HEADER+S_Y_AXIS+S_DDE)  
ret = IpBlbShow(0)  
Next i  
End Sub
```

APÉNDICE D

PROGRAMA PARA IDENTIFICAR LAS PARTÍCULAS AGLOMERADAS

Este apéndice consiste en una serie de comandos y funciones que se almacenan en un módulo codificado en lenguaje de Microsoft Visual Basic utilizando las herramientas de Microsoft Excel, diseñados con el fin de automatizar la manipulación de datos para determinar tanto la distribución de tamaños de partículas de las muestras, la cantidad relativa de las gotas y sólidos, así como también el estado de la dispersión del agua. Una vez obtenidos los datos de una muestra, se copian en una plantilla de Microsoft Excel elaborada con el fin de incluir las fórmulas y macro de Visual Basic para su aplicación.

Principalmente esta macro ordena y separa los datos por foto analizada, de manera de optimizar la comparación que se realiza con los centros de masa de cada partícula, las partículas que se encuentran aglomeradas son identificadas, para reportar su cantidad y área total. Los diámetros equivalentes calculados son clasificados en cada uno de los intervalos de clase con fórmulas establecidas en la plantilla de la hoja de cálculo, al igual que las cantidades relativas de las fases dispersas.

Código fuente del programa

```
Sub Cálculos()  
    Dim i As Long  
    Dim j As Long  
    Dim m As Long  
    Dim fila1 As Long  
    Dim fila2 As Long  
    Dim nfilas As Long  
    Dim prim As Long  
    Dim nfotos As Integer  
    Rows("1:2").Select  
    Selection.Delete Shift:=xlUp  
    Rows("2:2").Select  
    Selection.Delete Shift:=xlUp  
    For fila2 = 2 To nfilas  
        nfotos = nfotos + 1  
        fila1 = fila2 - 1  
        prim = fila2 - 1
```

Código fuente del programa (continuación)

```
Range("D" + Trim(Str(fila1))).Select
Do While Not (ActiveCell.Offset(0, 0).Value2 = "" Or fila1 > nfilas)
fila1 = fila1 + 1
Range("D" + Trim(Str(fila1))).Select
Loop
i = fila1
fila2 = fila1
Range("H" + Trim(Str(fila2))).Select
Do While Not (ActiveCell.Offset(0, 0).Value2 = "" Or fila2 > nfilas)
fila2 = fila2 + 1
Range("H" + Trim(Str(fila2))).Select
Loop
j = fila2
m = m + j - i
If j < nfilas Then
If i <> j Then
Range(Cells(i, "A"), Cells(j - 1, "D")).Select
Selection.Insert Shift:=xlDown
End If
Range(Cells(j, "A"), Cells(j + 3, "H")).Select
Selection.Delete Shift:=xlUp
End If
Range("I" + Trim(Str(prim))).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNTIF(R" + Trim(Str(prim)) + "C3:R" + Trim(Str(i - 1)) +
"C3,RC[-2])"
Selection.AutoFill Destination:=Range(Cells(prim, "I"), Cells(j - 1, "I"))
Range("J" + Trim(Str(prim))).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNTIF(R" + Trim(Str(prim)) + "C4:R" + Trim(Str(i - 1)) +
"C4,RC[-2])"
Selection.AutoFill Destination:=Range(Cells(prim, "J"), Cells(j - 1, "J"))
Next fila2
```

APÉNDICE E

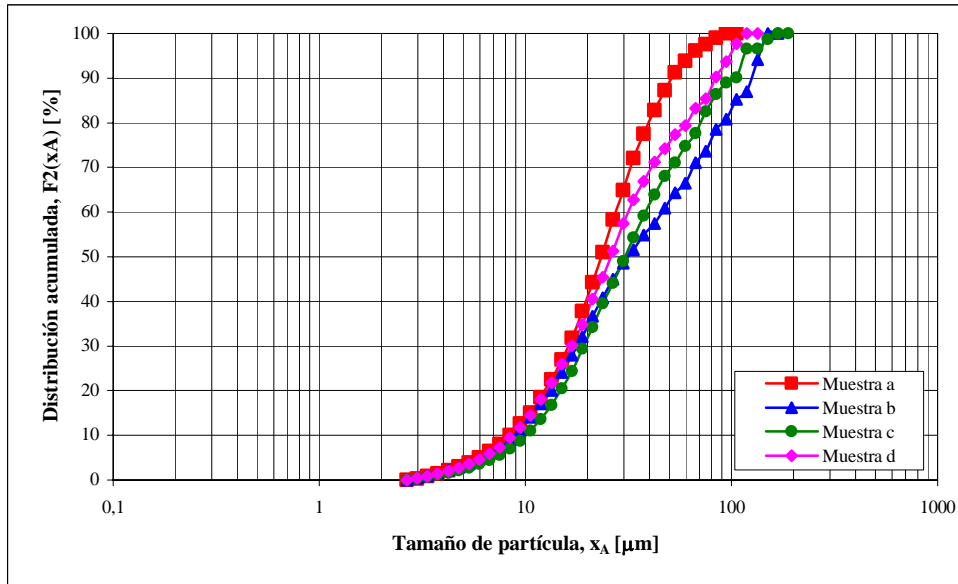


Figura E-1. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Acema-100 empleando el aumento de 10X.

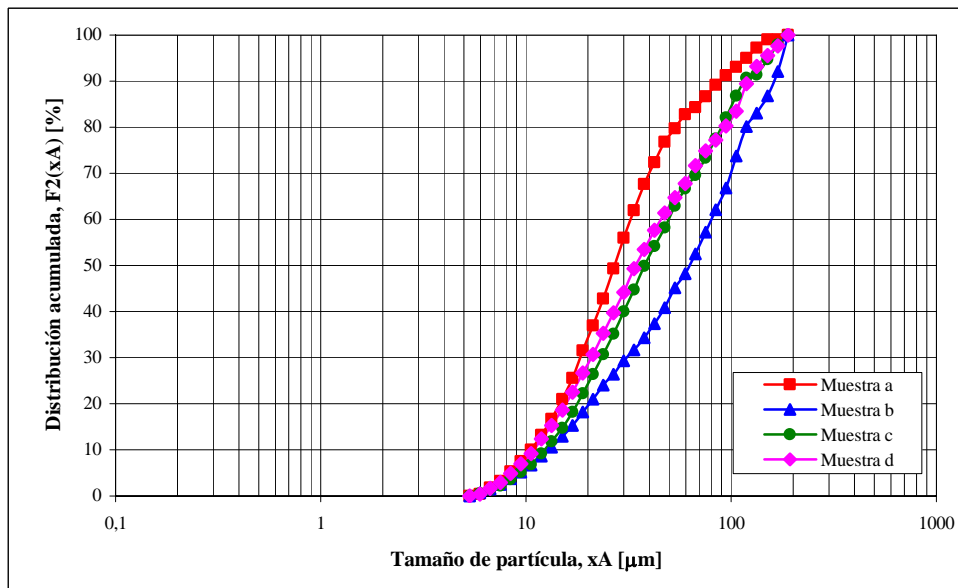


Figura E-2. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Acema-100 empleando el aumento de 5X.

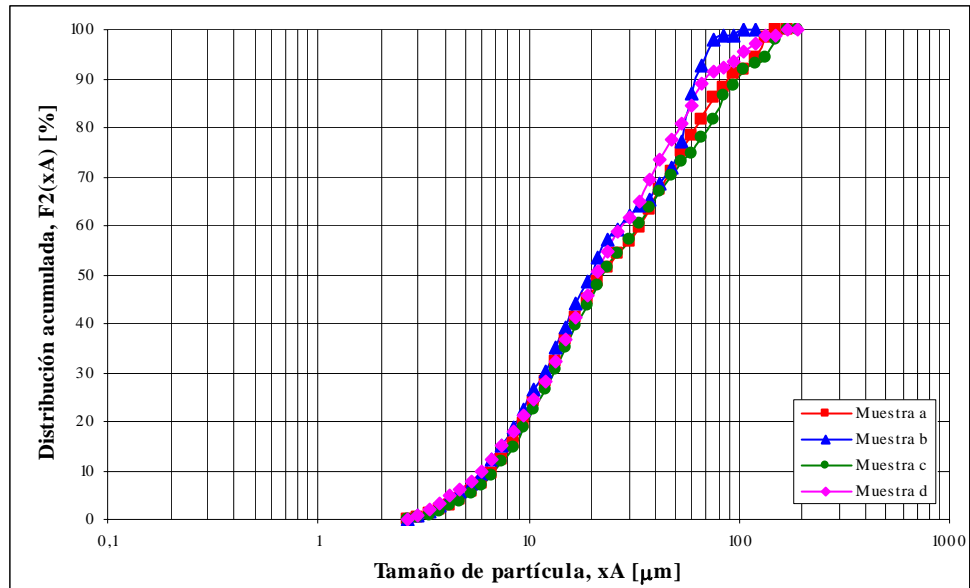


Figura E-3. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Guara-2 empleando el aumento de 10X.

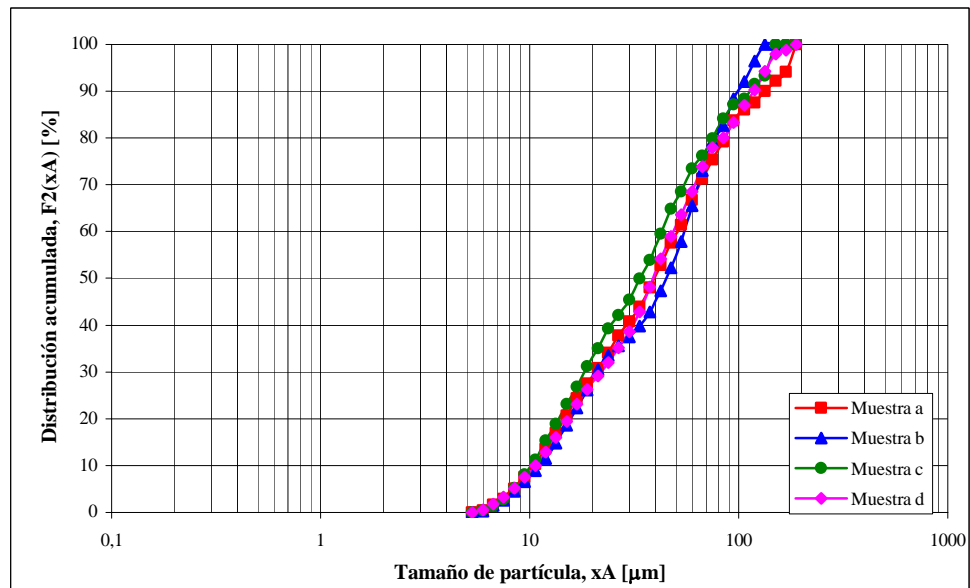


Figura E-4. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Guara-2 empleando el aumento de 5X.

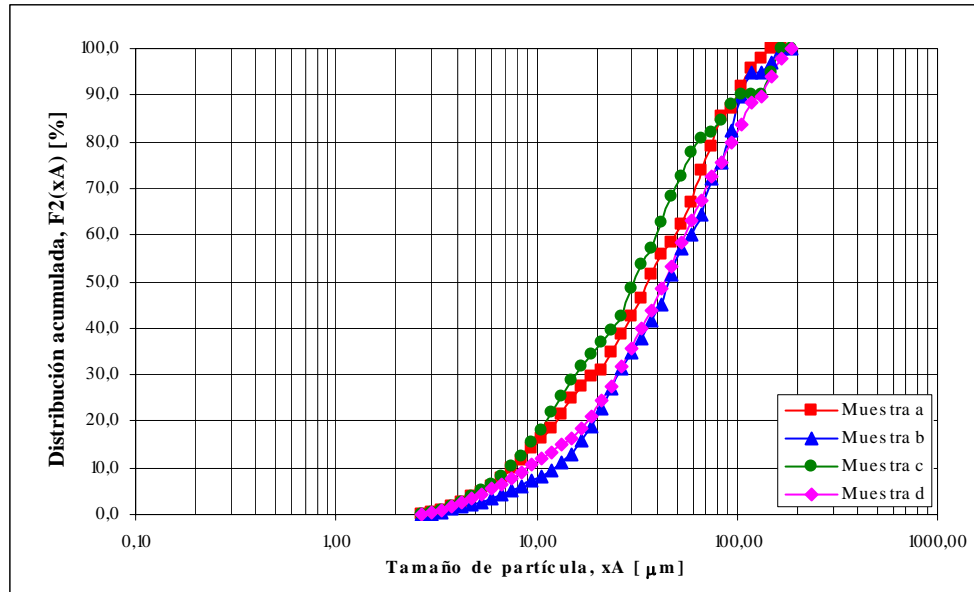


Figura E-5. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Merrey-31 empleando el aumento de 10X.

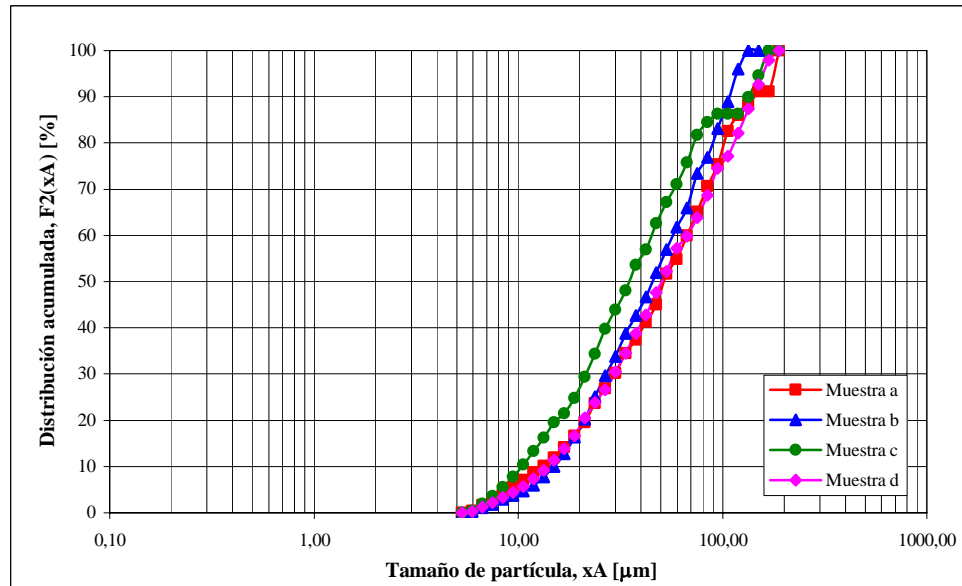


Figura E-6. Distribución de tamaño de gotas de diferentes muestras del material de la fosa Merrey-31 empleando el aumento de 5X.

APÉNDICE F

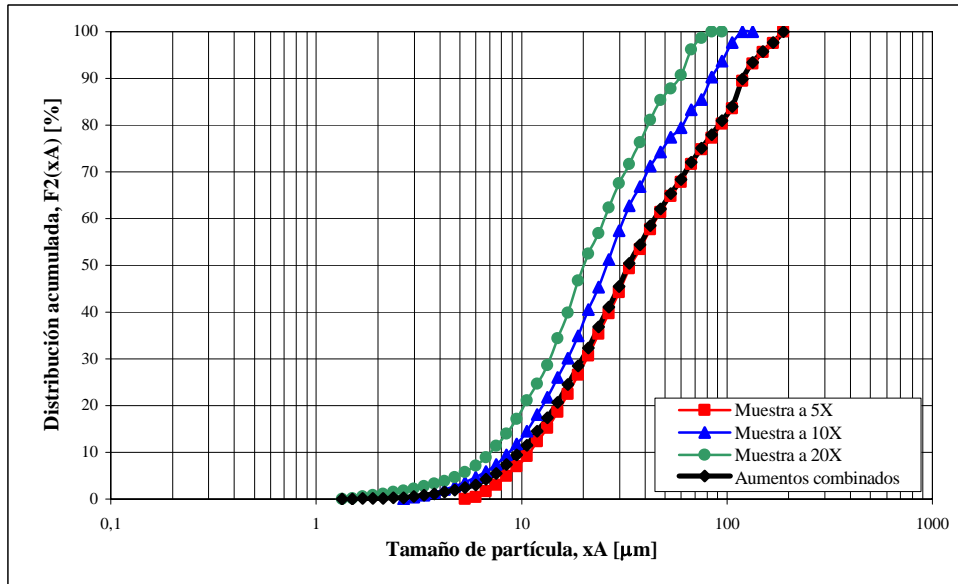


Figura F-1. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Acema-100 empleando aumentos de 5X, 10X y 20X.

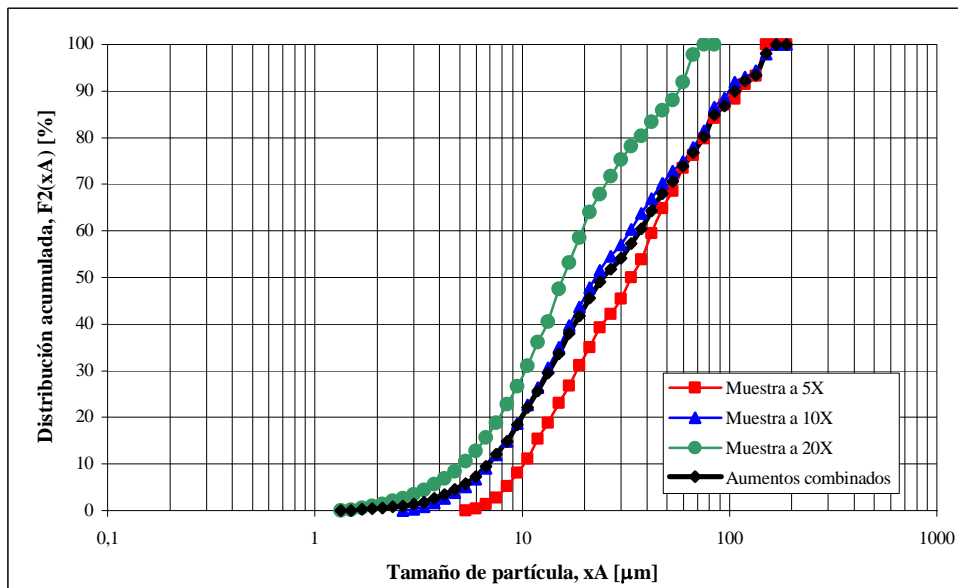


Figura F-2. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Guara-2 empleando aumentos de 5X, 10X y 20X.

APÉNDICE G

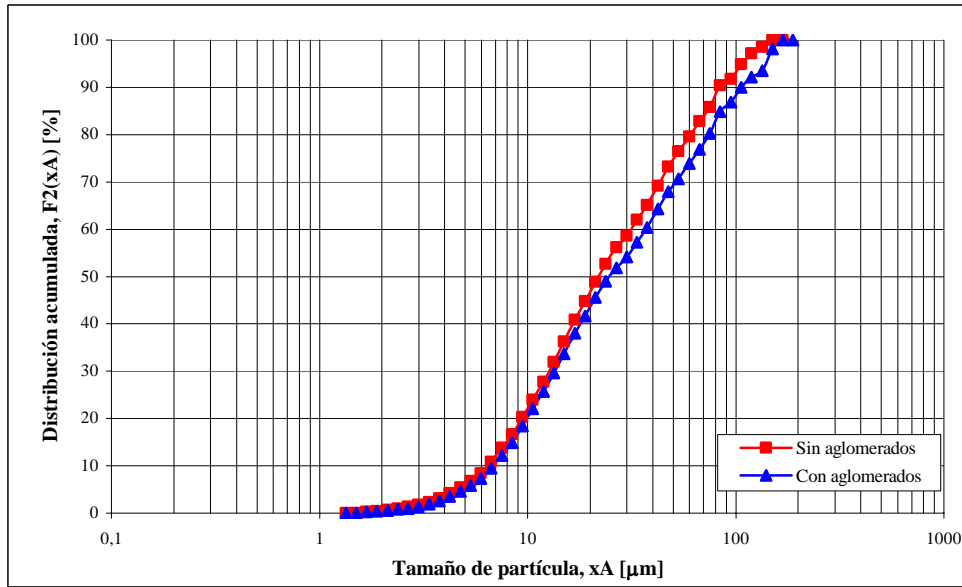


Figura G-1. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Guara-2 con y sin aglomeraciones.

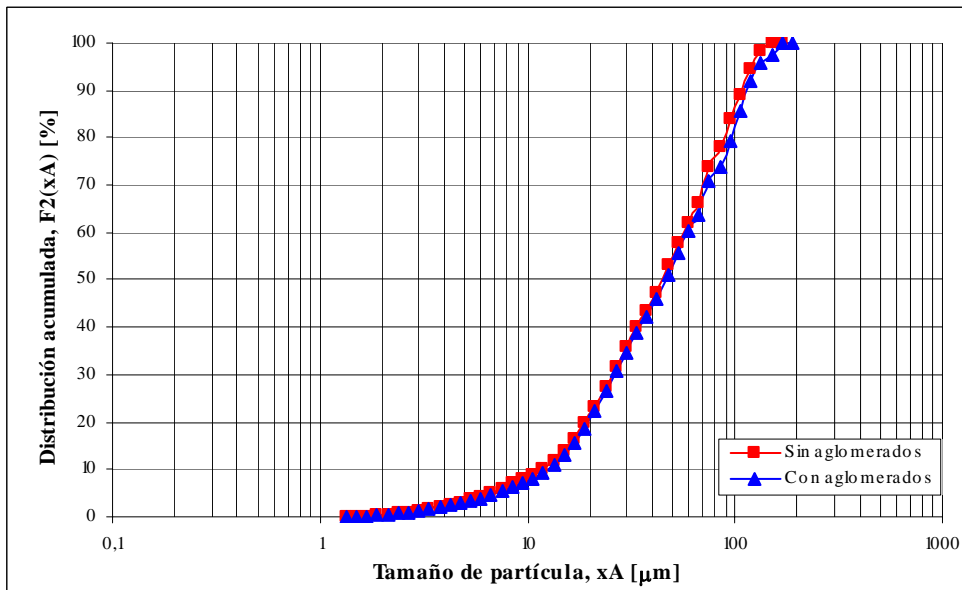


Figura G-2. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Merey-31 con y sin aglomeraciones.

APÉNDICE H

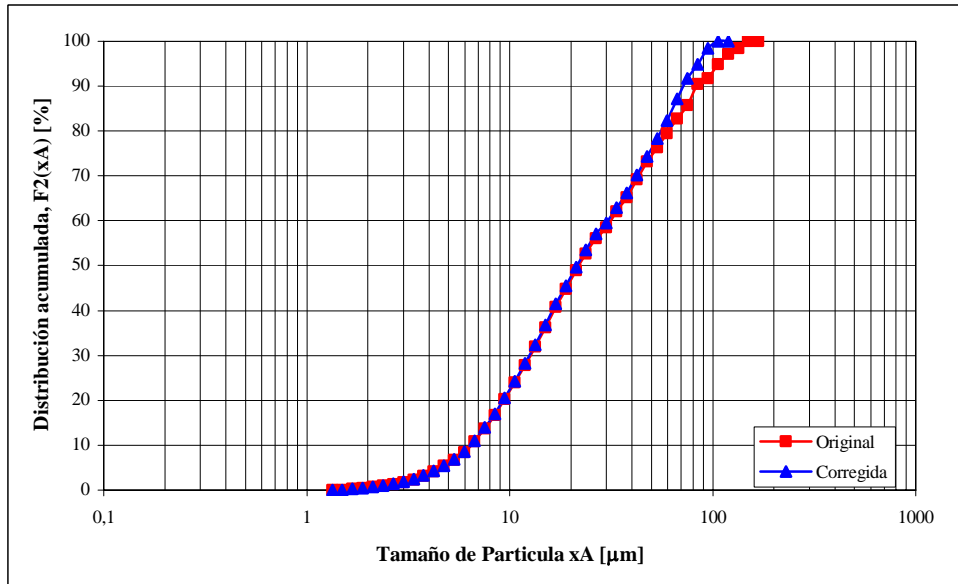


Figura H-1. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Guara-2 con y sin la corrección del diámetro de las gotas en función del espesor.

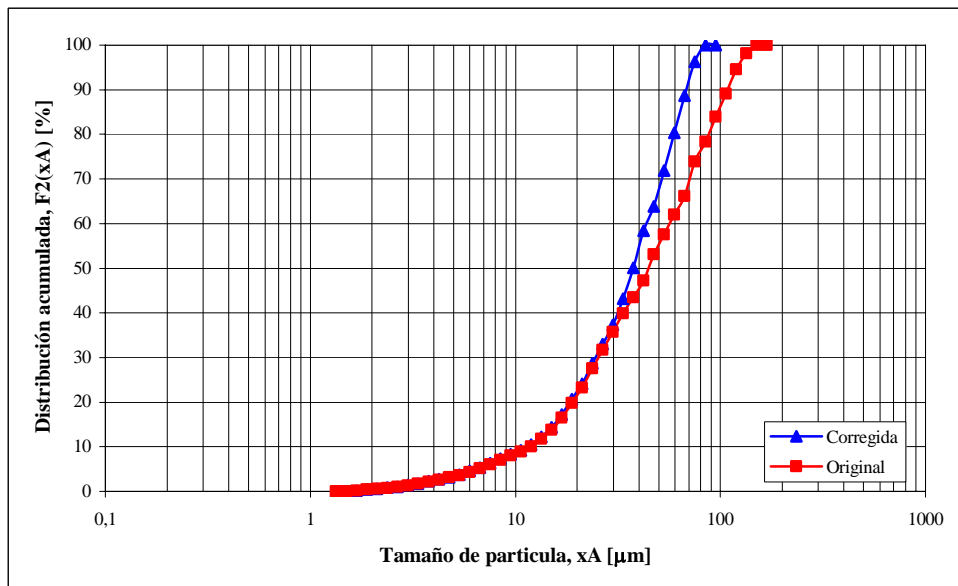


Figura H-2. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Merrey-31 con y sin la corrección del diámetro de las gotas en función del espesor.

APÉNDICE I

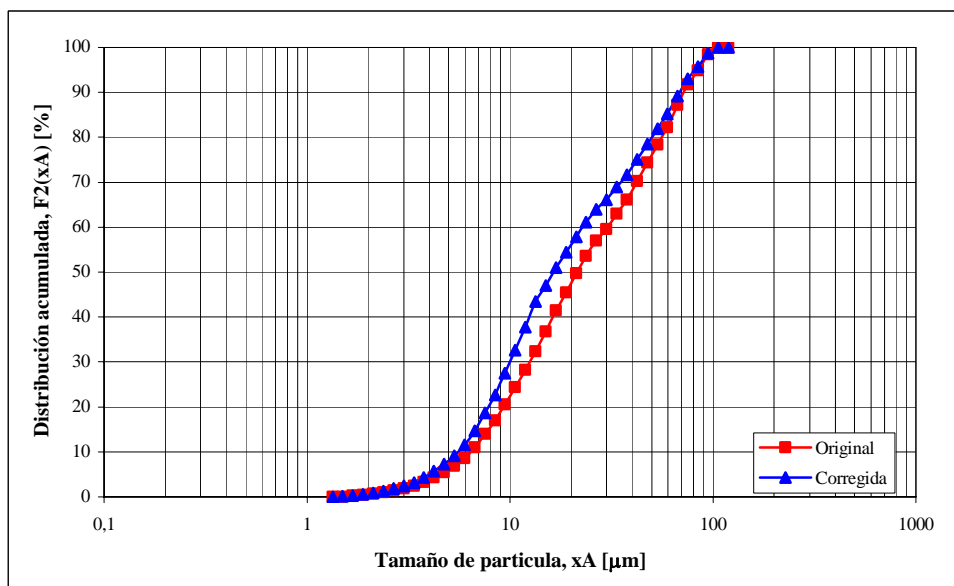


Figura I-1. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Guara-2 con y sin la corrección de la cantidad de partículas en función del espesor.

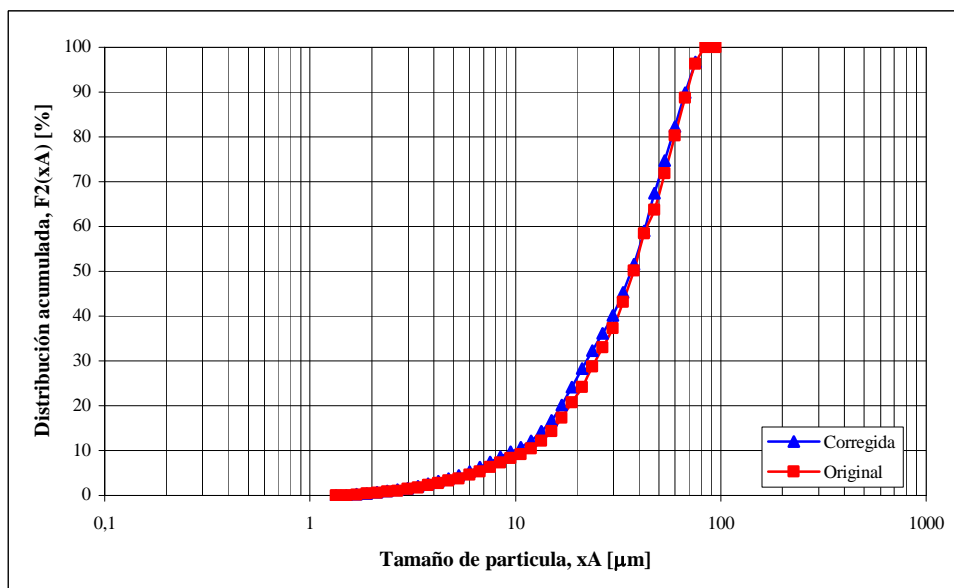


Figura I-2. Distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Merey-31 con y sin la corrección de la cantidad de partículas en función del espesor.

APÉNDICE J

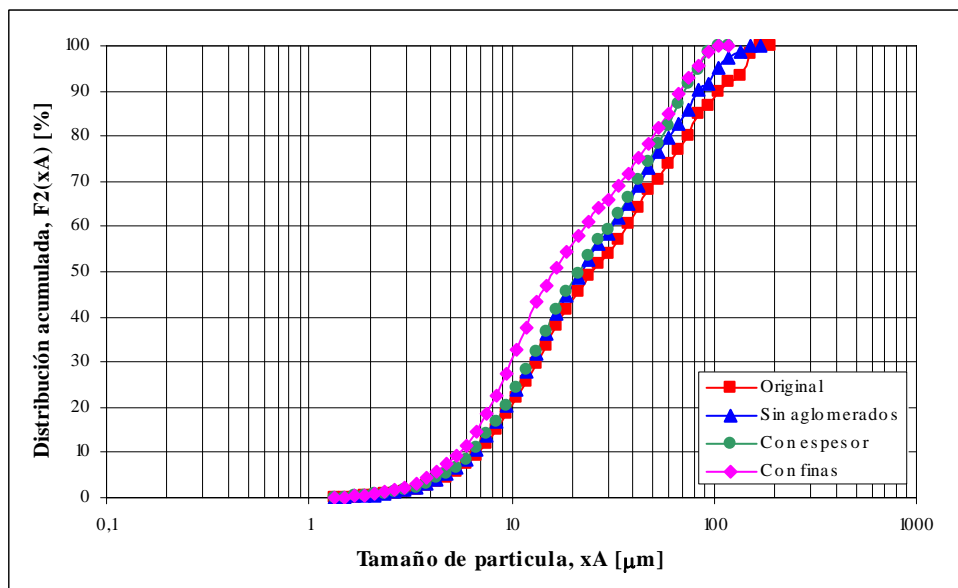


Figura J-1. Efecto de todas las correcciones realizadas en la distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Guara-2.

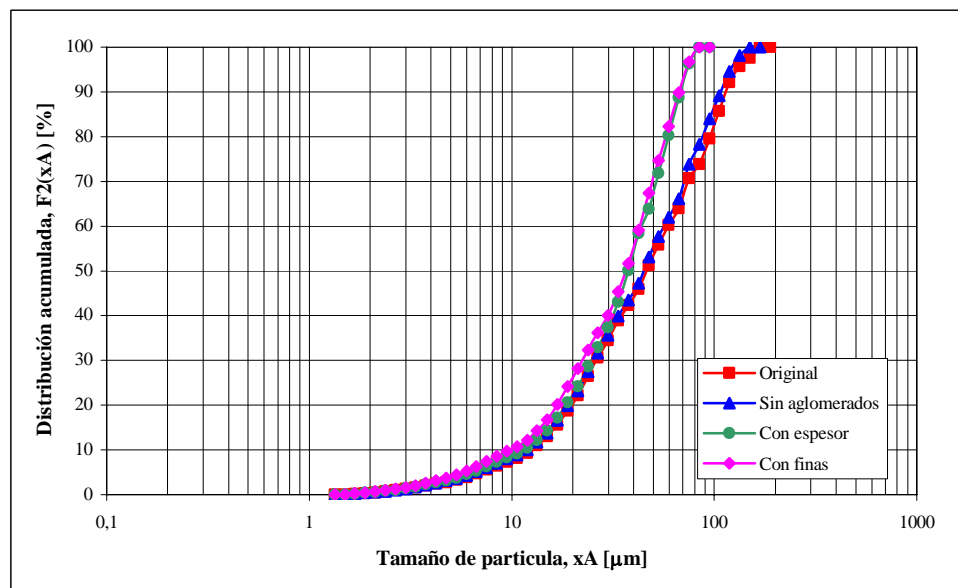


Figura J-2. Efecto de todas las correcciones realizadas en la distribución de tamaños de gotas del material de la fosa Merey-31.