

ISSN: 2343 - 6360 / Depósito legal: ppi 201402ZU4464

No. 20 Enero - Junio 2021

Revista Tecnocientífica URU



Universidad **R**afael **U**rdaneta

Revista Tecnocientífica URU.

ISSN: 2343 - 6360 / Depósito legal: ppi 201402ZU4464

Universidad Rafael Urdaneta

Av. 2 c/Calle 86, entrada Sur del Parque Vereda del Lago,
Maracaibo, Venezuela. Teléf. (58) (261) - 2000887, Fax (58)(261) 2000868.

Web: <https://uru.edu>

2021© Los Autores.

De esta edición: Universidad Rafael Urdaneta, Fondo Editorial Biblioteca.
Maracaibo, Venezuela.



Web Tecnocientífica URU: <http://ojs.uru.edu/ojs/index.php/tc>

Web de Revista Arbitradas URU: <http://ojs.uru.edu/ojs/>

Teléfono: (58) (261) - 2000887, Fax (58)(261) 2000868.

Correo Electrónico: revistatecnocientificauru@gmail.com



Los contenidos están bajo una licencia *Atribución-Compartir Igual 3.0 Venezuela (CC BY-SA 3.0 VE)*. Esta licencia permite que los contenidos de los artículos de *Revista Tecnocientífica URU*, se puedan copiar y redistribuir en cualquier medio y formato, así como su adaptación (remezclando, transformando o construyendo a partir del material) para cualquier propósito, incluso para un uso comercial. En cualquier caso, el usuario que utilice sus contenidos debe citar de forma adecuada, proporcionar un enlace a la licencia e indicar si se han realizado cambios. Los términos de la licencia se encuentran disponibles en: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/ve/>

Revista Tecnocientífica URU

ISSN: 2343 - 6360 / Depósito legal: ppi 201402ZU4464

Comité Editorial

Profesor Jubert Pérez
Profesor Sergio de Pool
Profesos Edixon Gutiérrez
Profesora Jhanna Brieve

Profesor Cezar García
Editor – Jefe (E)

Profesora Arelis Arrieta
Profesora Russet Riquelme
Profesor Alfredo Villalobos
Profesora Jenny Márquez

Comité de Asesores

MSc. Oscar Urdaneta (Venezuela)
Dr. Shyam Kalla (India)
Dr. Cezar García (Venezuela)
Dr. José Sarabia (Venezuela)
Dr. José Rincón (Venezuela)
MSc. Zulay Mármol (Venezuela)
Dra. Cateryna Aiello (Venezuela)
Dra. Elba Michelena (Panamá)
Dr. Rafael Aracil (España)
MSc. Salvador Conde (Venezuela)
Dr. Ever Morales (Ecuador)
Dra. Nola Fernández (Venezuela)
Dr. Helí Lugo (Venezuela)
Dr. Ras Patnaik (Estados Unidos)
Dr. Gerardo Aldana (Venezuela)
Dra. Susana Salinas (Estados Unidos)
MSc. Lenin Herrera (Venezuela)
Dra. Laugeny Díaz (Venezuela)

Dra. Anali Machado (Canadá)
MSc. Ramón Cadenas (Venezuela)
Dr. Maulio Rodríguez (Venezuela)
Dr. Katsuyuki Nishimoto (Japón)
Mgs. Waldo urribarri (Chile)
Dra. Yaxcelys Caldera (Venezuela)
Dra. Oladis de Rincón (Venezuela)
Dr. Nelson Márquez (Venezuela)
Dr. Ramón Cova (Canadá)
Dr. Mourad E.H. Ismail (Estados Unidos)
Dra. Marinela Colina (Venezuela)
Dr. Freddy Isambert (Venezuela)
Dr. Miguel Sánchez (Venezuela)
Dr. Jorge Barrientos (Venezuela)
Dr. Ernesto Cornieles (Venezuela)
MSc. Augusto Galo (Venezuela)
MSc. Nerio Villalobos (Venezuela)

Comité de Técnico

Esp. *Hosglas Sanchez*, Coordinadora Editorial
Lcda. *Liliana Gonzalez*, Asistente Editorial
Mibsay Contreras, Diseño y Maquetación

Br. *Unarlis Martínez*, Auxiliar
Br. *Maria Jose García*, Auxiliar
Br. *Lexibeth Díaz*, Auxiliar

Revista Tecnocientífica URU es un instrumento de divulgación científica adscrito a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela. Es una revista arbitrada con periodicidad semestral, contentiva de artículos científicos originales no publicados en las áreas de Ingeniería y Arquitectura y otras disciplinas directamente relacionadas con éstas, de autoría individual o colectiva, que cumplan con las normas de publicación.

La Revista Tenocientífica URU está indizada en el Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología REVENCYT (Código RVR-070)

Universidad Rafael Urdaneta

Dr. Jesús Esparza Bracho, Rector
Ing. Maulio Rodríguez, Vicerrector Académico
Ing. Salvador Conde, Secretario

Ing. Oscar Urdaneta
Decano de la Facultad de Ingeniería

Ing. Rómulo Rincón
Decano (E) de la Facultad de Ciencias Agropecuarias

Ing. Jubert Pérez Zabala
Director de la Escuela de Ingeniería en Computación

Ing. Nancy Urdaneta
Directora de la Escuela de Ingeniería Civil

Ing. Arnaldo Largo
Director de la Escuela de Ingeniería Eléctrica

Ing. Cezar García
Director de la Escuela de Ingeniería Química

Ing. Ana Irene Rivas
Directora de la Escuela de Ingeniería Industrial

Ing. Gilberto Araujo
Director de la Escuela de Ingeniería en Telecomunicaciones

Arq. María Medina
Directora de la Escuela de Arquitectura

Contenido

Artículos

Application of Thomas Model in the Adsorption of C_4H_8O from 1-Butene flowrate over on SiO_2 .

Aplicación del Modelo de Thomas para adsorción de C_4H_8O de una corriente de 1-Buteno sobre SiO_2 .

Julio Moreno, Zaida Borjas, Eulises Vargas y Edgar Cuicas. 8

Remoción de gasoil por un consorcio microalgal proveniente de Isla de Toas, municipio Almirante Padilla, estado Zulia.

Diesel oil removal by a microalgal consortium from Isla de Toas, municipio Almirante Padilla, estado Zulia.

Díaz-Borrego Laugeny, Durán Osorio Cinthia Katherin, Sanguino Vega Isis Angélica, Alburgue Desireé y Morales Ever. 18

+Efecto de la temperatura y tiempo de secado en las propiedades fisicoquímicas de *Mangifera indica* L.

Effect of the temperature and time of drying on the physical-chemical properties of *Mangifera indica* L.

Pedro Arevalo, Constanza Melean y Gladys Quevedo. 29

Caesalpinia Coriara como aditivo para anodizado de aluminio.

Caesalpinia Coriara as an additive for aluminum anodizing.

Eduardo Lodato, María Quintero y Nathaly Romero. 42

|1+Emulsions main characteristics and behavior.

Emulsiones aceite/agua, características principales y comportamientos.

Julio Moreno, Cateryna Aiello-Mazzarri y Richard Márquez. 51

Manual práctico para mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster.

Practical handbook for steel mast in structures tensioned by polyester fiber membranes.

Mayela Valentina Pérez Ortigoza y Jesús Medina. 81

Manual de procedimiento para la elaboración, preparación y montaje de zapatas de acero al carbono.

Handbook for the elaboration, preparation an assembly of carbon steel footings.

Maria Daniela Sanchez Cañizales y Jesús Medina. 89

Application of Thomas Model in the Adsorption of C_4H_8O from 1-Butene flowrate over on SiO_2

Julio Moreno¹, Zaida Borjas¹, Eulises Vargas¹ and Edgar Cuicas²

¹School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rafael Urdaneta University, Maracaibo Venezuela.

²Tchemical Department, LDPE Plant, Poliolefinas Internacionales C.A. Los Puertos de Altigracia Venezuela.

Correo electrónico: juliomoreno20@gmail.com, ecuicas@polinter.com.ve

Recibido: 16-02-2021

Aceptado: 12-04-2021

Abstract

Methyl ethyl ketone adsorption over SiO_2 from a 1-butene flowrate has been studied. This research has as a main scope to obtain the kinetic parameter (mass-transfer coefficient), and the adsorption capacity of two towers packed with 9800 kg of silicato remove C_4H_8O from a 1-butene flowrate of 15000 kg/h, placed in a lineal low density polyethylene plant. In each column, two breakthrough curves were constructed by collecting data for the relationship C_o/C_i and plotting the results as a function of time. Thomas model was used to fit the breakthrough curves; obtaining the kinetical parameter (K_i) and the adsorption capacity (Q_o). The breakthrough data collected shows a typical H1 isotherm, the data analysis exhibit a strong relationship between the K_i and Q_o with the methyl ethyl ketone initial concentration (C_i) and weak time dependence for the same parameters. The model selected (Thomas) fits fairly well the data in a range from 0,1 to 0,3 of relative concentration.

Key words: Breakthrough time, adsorption capacity, global mass-transfer coefficient.

Aplicación del Modelo de Thomas para adsorción de C_4H_8O de una corriente de 1-Buteno sobre SiO_2

Resumen

El objetivo principal de esta investigación fue estudiar la adsorción de metil-etil-cetona sobre óxido de silicio para obtener el coeficiente de transferencia de masa K_i y la capacidad de adsorción Q_o de dos torres de adsorción ubicadas en una planta de producción de polietileno lineal de baja densidad empacadas con 9800 kg de SiO_2 , para remover C_4H_8O de una corriente 15000 kg/h de 1-buteno. En cada una de las columnas se construyeron 2 curvas de ruptura a través de la recolección de datos para obtener la relación C_o/C_i en función del tiempo. Con estos datos, el modelo de Thomas fue aplicado para ajustar y obtener el coeficiente de transferencia de masa y de capacidad de adsorción. Las curvas de ruptura mostraron figura típica de una isoterma de adsorción H1 y una fuerte relación entre K_i y Q_o con la concentración inicial de C_4H_8O , así como una débil dependencia del tiempo para los parámetros anteriores. El modelo de Thomas, ajusta bien los datos en el rango de 0,1 a 0,3 C_o/C_i o concentración relativa.

Palabras clave: Tiempo de ruptura, capacidad de adsorción, adsorción, coeficiente global de transferencia de masa.

Introduction

One of the most used technics to control polymer properties is by the addition of a comonomer during the reaction stage, that unsaturated hydrocarbon reacts with me monomer producing a copolymer with some specific characteristics. The Sclairtech process[®] uses 1-butene as a comonomer for density control, and is added directly and total solution flowrate containing the Ziegler-Natta catalytic complex [1, 2].

Due to the C_4H_8 purity needed in the reaction zone, an adsorption system removes impurities carried by de comonomer before it is blended with the solution to the polymer to be synthesized. The importance of having 1-butene with a purity as high as possible lies in the fact that the methyl ethyl ketone is a powerful poison agent for the catalytic complex for its Lewis base structures, that can cause active site reduction [3].

As it was mentioned in the upper paragraph, adsorption which is today the most widely used nonvapor-liquid technique for molecular separation in petroleum, natural gas and the petrochemical industry, can be used to selective concentration of one specific compound at the surface of a microporous solid (adsorbent) through attractive forces weaker than the chemical bonds. In this particular case, purify the comonomer flowrate of compounds like methyl ethyl ketone (C_4H_8O), produced elsewhere in the process [4].

To ensure the correct behavior of the purification system mentioned above, it is mandatory to know how the adsorption process works, and in this manner, keep the 1-butene flowrate as pure as possible. For this reason, an study of breakthrough will be performed in each of the two towers that conforms the purification system in order to find: how the kinetical parameter (K_f) and how adsorption capacity (Q_o) behaves as a function of time and initial methyl ethyl ketone concentration, a mathematical model that reproduces the breakthrough data (Thomas model) and finally the total adsorption capacity of each pack. The information founded will be applicable as a tool to predict the system behavior when basic variables are modified and have a better understanding of the comonomer purification process.

Experimental part

In order to quantify the concentration of C_4H_8O entering to the purification system, samples as a function of operational time (running hours), were taken upstream and downstream the two adsorption towers shown in the figure 1.



Figure 1. Adsorption towers chosen to build the breakthrough curves

The data collected in the towers was manipulated in order to present a graph of C_i/C_o against time of each purifier last in process (t_b), or the breakthrough curve for each purifier. In the same order of ideas, the Thomas model was chosen to fit the experimental outcomes and establish the kinetical parameter and the adsorption capacity for the towers. The equation (1), describes the model of Thomas:

$$\ln \ln \left(\frac{C_i}{C_o} - 1 \right) = \frac{K_L Q_o X}{Q} - \frac{K_L C_i V_{ef}}{Q} \quad (1)$$

Where: K_L is the rate constant for the process of adsorption, C_i the inlet C_4H_8O concentration, X the absorbent mass, Q_o the adsorption capacity, V_{ef} is the treated comonomer volume and Q is the volumetric flowrate.

In in a graph of the right part of equation (1) against the V_{ef} the slope of the curve could be used to establish the K_L and from the intercept of the same curve the adsorption capacity (Q_o). See the next two equations.

$$m = \frac{-K_L C_i V_{ef}}{Q} \quad (2)$$

$$AA = \frac{K_L Q_o X}{Q} \quad (3)$$

The total adsorbed mass of C_4H_8O can be calculated from equation (4)

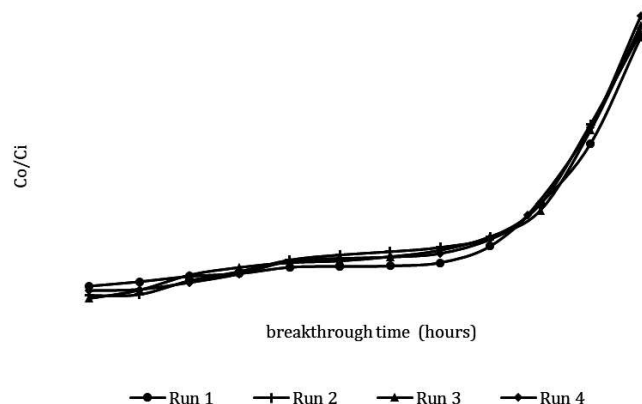
$$QtQt = Q \int_{t=0}^{t=t_b} C_{ad} dt \quad (3)$$

And the total adsorption capacity of each pack can be obtained with equation (4)

$$Q_0 Q_0 = \frac{Q_t}{X} \quad (4)$$

Results

In the figure 2 the four breakthrough curves built with the data taken in the two towers can be observed.



**Figure 2. Breakthrough runs for C_4H_8O adsorption over SiO_2 .
Runs 1 and 2 purifier A Runs 3 and 4 purifier B.**

As can be seen, the four curves have a similar path, with an adsorption isotherm H1, corresponding to a mesoporous material. It is important to note that the four curves do not begin at the point of Co/Ci equal to zero, probably for the bad distribution of the comonomer flow [6, 7].

As the time passes, and as can be seen in the figure 2, the saturation of the mass transfer zones, happens in a very uniform way with weak tendency to increase the outlet concentration. When the operation times reach the 65 hours, the outlet concentration increase tendency become significant, this could be a signal that the mass transfer zone is approaching to the pack bottom or the adsorbent is depleted. Around 70 hours of run, the Co/Ci is equal to 0,5 and the pack is considered saturated [8, 9, 10].

Figure 3 show the fitting process of the four breakthrough curves to the Thomas model. As is widely known, the slope of the lineal manner of equation (1), can be used to calculate the mass transfer coefficient; and the intercept, as the slope, can be used to obtain the adsorption capacity both for the process of adsorption of C_4H_8O over SiO_2 [10].

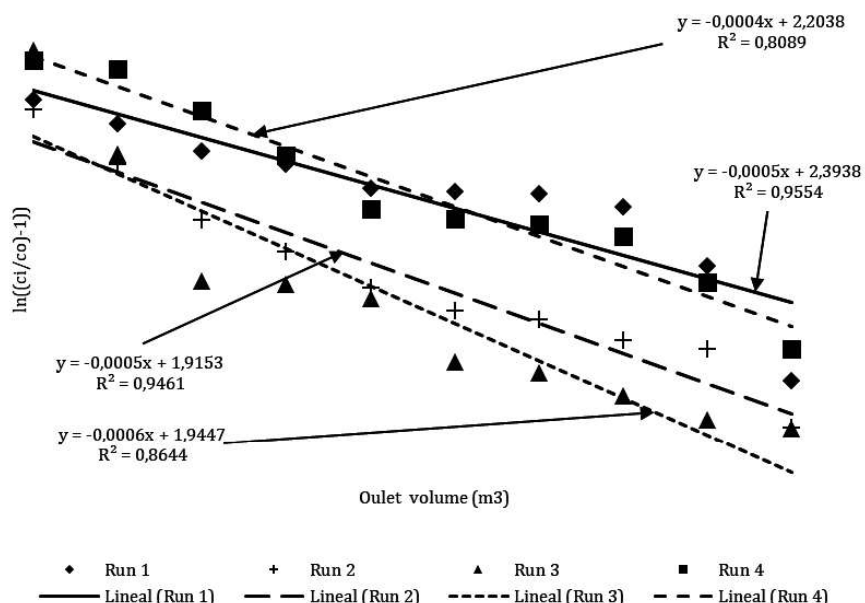


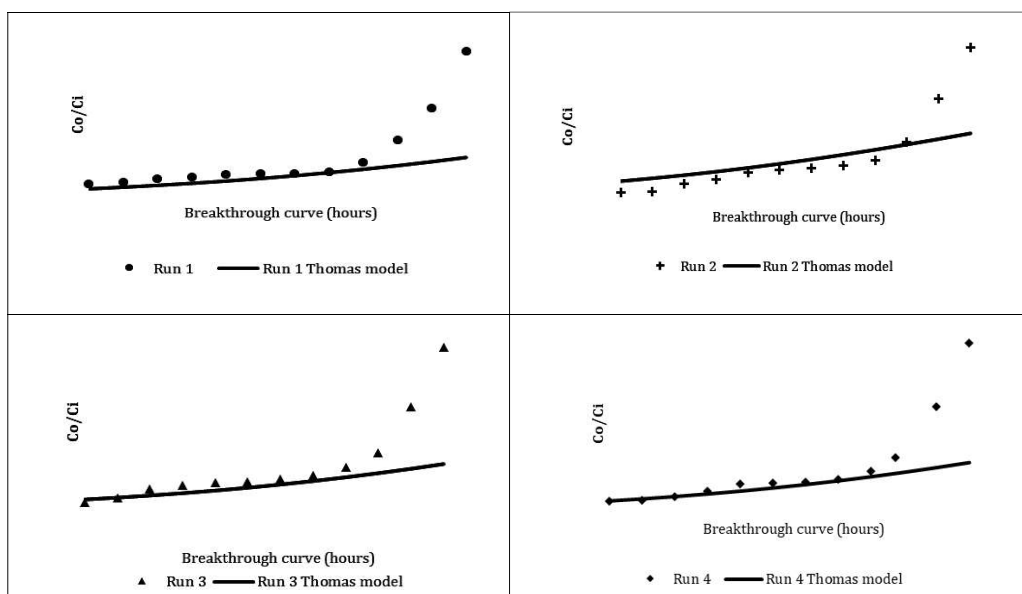
Figure 3. Fitting of breakthrough runs to Thomas model of C_4H_8O adsorption over SiO_2 . Runs 1 and 2 purifier A Runs 3 and 4 purifier B.

In the next figure, can be observed the curve generated by the Thomas model joined with the experimental data taken the towers shown in the figure1.

It can be seen clearly that Thomas model follows close the C_i/C_o data from 0,1 to 0,25. For higher values of C_i/C_o , the model does not follow the data tendency. Although, it is also reported that Thomas model is effective up to values of C_i/C_o equals to 0,3 [5].

In the Thomas model it is assumed that the external and internal diffusion is not the limiting step, Langmuir kinetics of adsorption–desorption is valid and no axial dispersion is presented. However, adsorption is usually controlled by interphase mass transfer and the effect of axial dispersion could not be neglected, especially at a low flow rate. Such a discrepancy can result in errors when this model is used to predict column adsorption process, this could be the reason of the difference found between the data and the model when the values of C_i/C_o are higher than 0,3 [5].

Another source of this discrepancy could be the existence of liquid maldistribution or Liquid channeling and wall flow for because the liquid takes the path of least resistance through the packing and forming flow channels for the individual phases, which are not necessarily in intimate contact with each surface allowing the methyl ethyl ketone pass through the bed without been taken by the actives sites of the adsorbent [11].



**Figure 4. Breakthrough curves fitted to Thomas model. Runs 1 and 2 purifier A
 Runs 3 and 4 purifier B.**

Using equations (2) and (3) in the figure 5 and 6 are presented the values of the mass transfer coefficient and the adsorption capacity both for the process of adsorption of C_4H_8O over SiO_2 .

In the first, place from figure 5 it could be observed the strong relationship between the mass transfer coefficient and the inlet methyl ethyl ketone concentration, for this reason when the concentration is low, the process has a big mass transfer, meaning a very low adsorption velocity. With the increase of the inlet concentration, the mass transfer coefficient reduces its value resulting in a rise of the adsorption process [5, 12].

It is important to highlight that when the inlet concentration is low the rate controlling process could be the migration of the methyl ethyl ketone from the bulk fluid to the surface particle, or external resistances to the mass transfer. When the concentration is high enough, in the case higher than 250 ppm a change in the mechanism is observed, and this could be attributed to an internal resistance to the mass transfer or pore diffusion, inclusive, intraparticle diffusion [13-17].

It is normal to find more than one mass transfer rate in an adsorption process, and the dominant one of them could be influenced by the concentration of the adsorbing species. Deeper studies and comparative analysis will be necessary to determine mass transfer resistance for the adsorption [13-17].

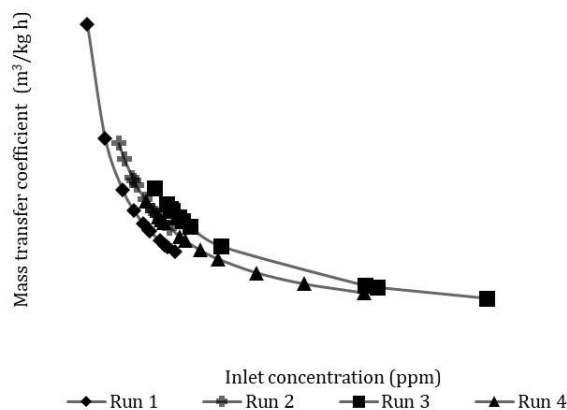


Figure 5. Global mass transfer coefficient as a function of the inlet concentration for the adsorption process of C_4H_8O over SiO_2 . Runs 1 and 2 purifier A Runs 3 and 4 purifier B.

The data shown in figure 6 reinforces what is already described and explained above, and it is: when the inlet concentration is low, the adsorption capacity is also low due to the high mass transfer coefficient, when the adsorption capacity rises, it is due to the diminution of the mass transfer coefficient for the increase in the inlet C_4H_8O concentration [12, 18, 19].

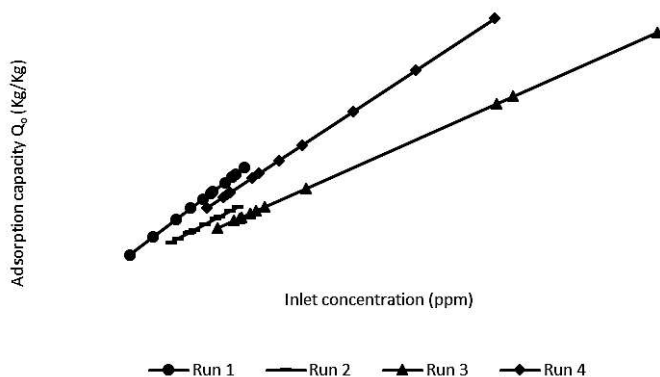


Figure 6. Adsorption capacity as a function of the inlet concentration, for the adsorption process of C_4H_8O over SiO_2 . Runs 1 and 2 purifier A Runs 3 and 4 purifier B.

Figure 7 shows the graph of ΔC as a function of time to in order to resolve numerically the equation (4), and with the use of equation (5), the adsorption capacity (C_o), can be obtained.

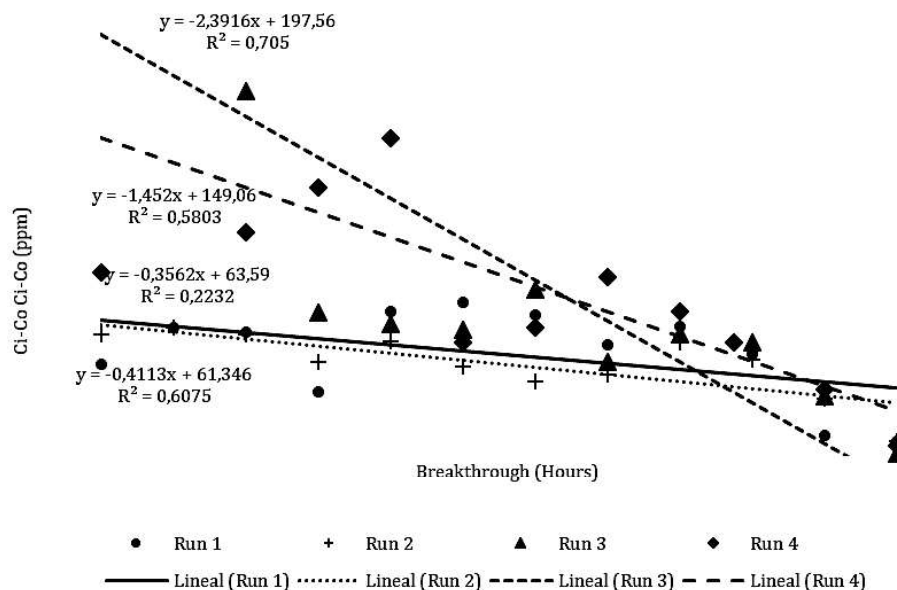


Figure 7. Fitting of ΔC as a function of time. Runs 1 and 2 purifier A Runs 3 and 4 purifier B.

In table 1 and using equation (3), (4) and (5), the pack adsorption capacity was established. It is important to highlight for the four runs, two for each tower, that they generated slightly different values of adsorption capacity, with tower A having the lowest values between the two packs. Although the uncertainty of the measurements leads us to assume the two packs have the same C_o .

Table 2. Adsorption capacities obtained by Thomas Model

Purifier	Run	Flowrate (m ³ /h)	Adsorbedmass (kg)	Adsorbent mass (Kg)	Adsorption capacity (Kg/Kg)
A	Run 1	42,8	252,1	9800	0,026
	Run 2	42,8	119,8	9800	0,019
B	Run 3	42,8	239,7	9800	0,025
	Run 4	42,8	248,5	9800	0,024

The manufacturer of the SiO_2 pack, provides the adsorption capacity for the solid, and its value can be between 0,01 and 0,05 kg/Kg [20, 21], and as can be seem, the values obtained in this study are between the given one, this leads us to assume that the Thomas method instead of the differences reported above, can be used to determinate the remaining adsorption capacity in adsorption packs with high use.

Conclusions

The Thomas model gave good agreement between experimental and calculated adsorption capacity and the Q_o given by the SiO_2 manufacturer, and can also be used to determinate the mass transfer coefficient and the adsorption capacity both, for the process of adsorption of C_4H_8O over SiO_2 .

Attention must be paid in the differences obtained for higher values of C_i/C_o , The Thomas model does not follow the data tendency, and that could be the cause of the low correlation coefficients in the fitting process shown in figure 7.

The migration of the methyl ethyl ketone from the bulk fluid to the surface particle, or external resistances to the mass transfer, can be the controlling stage in the adsorption process of C_4H_8O over SiO_2 .

Acknowledgments

The authors want to thank to Rafael Urdaneta University and Polinter, C.A, for their support during the execution of this work.

References

- [1] Malpass D., "Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes", John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.
- [2] Hsieh E., Randall J. Ethylene-1-Butene copolymers. 1. Comonomer sequence distribution, *Macromolecules* vol (15), (1982) 353-360.
- [3] Tangjitubun K., Kim S., Hiraoka Y., Taniike T., Terano M. Poisoning of active sites on ziegler-natta catalyst for Propylene polymerization, *Chinese Journal of Polymer Science* vol 26 (5), (2008) 547-552.
- [4] Rousseau R. Handbook of separation process technology, John Wiley & Sons, New Jersey, 1987.
- [5] Wu J., Qing Yu H., Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column, *Chemical Engineering Journal* vol 138, (2008) 128-135.
- [6] Sing K., Williams R. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials, *Adsorption Science & Technology* vol 22 (4), (2004) 773-782.
- [7] Hanusch F., Rehfeldt S., Klein H. Liquid maldistribution in random packed columns: experimental investigation of influencing factors, *Chemical Engineering Technology* vol 89 (11), (2017) 1550-1560.
- [8] Miura A. Determination of cesium adsorption breakthrough curves using carbonized rice hull and beech sawdust as adsorbents, *Environment and Ecology Research* 5(6), (2017) 461-466.
- [9] Contreras J., Colina G., López D., Campos W., Rincón N. Adsorptive capacity of activated carbon from algarrobo as fixed bed for nickel adsorption, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia* vol 39 (1), 2016 24-30.
- [10] Patel H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Applied Water Science* vol 9(45), (2019) 44-61.
- [11] Hanusch F., Rehfeldt S., Klein H. Liquid maldistribution in random packed columns: experimental investigation of influencing factors, *Chemical Engineering & Technology* vol 89 (11) (2017) 1550-1560.
- [12] Garcia C., Chavez G. Sistema $Cu^{++}Na^{+}$ dowex 50W-X8 en lecho fluidizado, vol 7 (1), (1984) 29-37.
- [13] McKay G., Blair H., Garner J. The adsorption of dyes in chitin. III. Intraparticle diffusion processes, *Journal of Applied Polymer Science* vol 28 (1983) 767-778.

[14] Avramidis S. An investigation of the external and internal resistance to moisture diffusion in wood, *Wood Science and Technology* vol 28, (1987) 249-256.

[15] Fulazzaky A., Khamidun M., Omar R. Understanding of mass transfer resistance for the adsorption of solute onto porous material from the modified mass transfer factor models, *Chemical Engineering Journal* vol 228, (2013) 1023–1029.

[16] Chauveau R., Grévillet G., Marsteau S., Vallières C. Values of the mass transfer coefficient of the linear drivingforce model for VOC adsorption on activated carbons, *chemical engineering research and design* vol 91, (2013) 955–962.

[17] Koumanova B., Peeva P., Allen S. Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot, of *Chemical Technology and Biotechnology* vol 78, (2003) 82–587.

[18] Rios J., Castellar G. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* vol 66, (2013) 141-158.

[19] Chowdhury Z., Zain S., Rashid A., Rafque R., Khalid K. Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon, *Journal of Chemistry* vol 2013, (2012) 1-8.

[20] Julio Moreno. Propuesta de mejoras al sistema de purificación de solvente/comonomero en una planta de polietileno lineal. Trabajo especial de grado. Facultad de ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta, 2006.

[21] Zaida Borjas, Eulises Vargas. Optimización de los lechos secadores de etileno FF2002 A y B de la planta de polietileno lineal. Trabajo especial de grado. Facultad de ingeniería, Universidad Rafael Urdaneta, 2006.

Remoción de gasoil por un consorcio microalgal proveniente de Isla de Toas, municipio Almirante Padilla, estado Zulia

Díaz-Borrego Laugeny¹, Durán Osorio Cinthia Katherin², Sanguino Vega Isis Angélica², Albugue Desireé¹ y Morales Ever¹.

¹Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Biología, Laboratorio de Microorganismos Fotosintéticos.

²Universidad Rafael Urdaneta. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

Correo electrónico: laugenydiaz221172@gmail.com, cyntyha_25@hotmail.com, isasave2002@hotmail.com, albugued@hotmail.com y Darevmo52@yahoo.com

Recibido: 19-0-2021

Aceptado: 12-04-2021

Resumen

Se determinó la capacidad de remoción de gasoil por un consorcio microalgal (*Chlorella* sp. y *Oocystis* sp.) proveniente de la Isla de Toas, municipio Almirante Padilla, estado Zulia. Se escaló el consorcio, empleando un medio de cultivo compuesto por Algal 8 mM (16 mL/L) y Nitrofoska (0,5 mL/L), renovados aproximadamente cada 10 días y en condiciones fisicoquímicas óptimas para el crecimiento microbiano: fotoperíodo luz: oscuridad 12:12 h (4klux), agitación manual diaria y temperatura de $30 \pm 2^\circ \text{C}$. Luego se diluyó la biomasa en el medio de cultivo hasta obtener una densidad celular (dc) de $2 \times 10^6 \text{ cel/mL}$ para un volumen de 7200 mL, que fue distribuido en fioles de vidrio con capacidad de 500 mL para los tratamientos con 0% (control) 0,25%, 0,5% y 1% de gasoil durante 30 días. Se evaluó el efecto del gasoil en el crecimiento del consorcio microalgal mediante seguimiento del pH, recuento de bacterias asociadas, producción de pigmentos (clorofila total y carotenoides totales) y composición bioquímica (carbohidratos totales, lípidos totales y proteínas totales) mediante técnicas estandarizadas de laboratorio. Finalmente, se cuantificó el porcentaje de remoción de hidrocarburos totales del gasoil por el consorcio microalgal empleando el método gravimétrico. Se obtuvo el siguiente orden de remoción de hidrocarburos: al 0,25% ($71,85 \pm 0,26 \%$), 0,5% ($68,91 \pm 1,38 \%$) y 1% ($62,58 \pm 2,06 \%$). También se evidenció que el gasoil afectó el crecimiento, producción de pigmentos y de biomoléculas del consorcio. Se concluye que el consorcio microalgal fue capaz de remover más del 60% del gasoil, recomendando su uso en experimentos de biorremediación.

Palabras clave: Consorcio microalgal, gasoil, biorremediación.

Diesel oil removal by a microalgal consortium from Isla de Toas, municipio Almirante Padilla, estado Zulia

Abstract

The diesel removal capacity was determined by a microalgal consortium (*Chlorella* sp. and *Oocystis* sp.) from Isla de Toas, municipio Almirante Padilla, estado Zulia. The consortium was scaled up, using a culture medium composed of 8 mM Algal (16 mL / L) and Nitrofoska (0.5 mL / L), renewed approximately every 10 days and under optimal physicochemical conditions for microbial growth: light photoperiod: darkness 12:12 h (4klux), daily manual shaking and temperature of $30 \pm 2^\circ \text{C}$. Then the biomass was diluted in the culture medium until obtaining a cell density (dc) of $2 \times 10^6 \text{ cells/mL}$ for a volume of 7200 mL. It was distributed in glass flasks with a capacity of 500 mL for the treatments with 0% (control) 0.25%, 0.5% and 1% diesel for 30 days. The effect of diesel oil on the growth of the microalgal consortium was evaluated by monitoring the pH, count of associated bacteria, pigment production (total chlorophyll and total carotenoids) and biochemical composition (total carbohydrates, total lipids and total proteins) in the laboratory. Finally, the percentage of removal of total hydrocarbons from diesel oil by the microalgal consortium was quantified using the gravimetric method. The following order of hydrocarbon removal was obtained: at 0.25% ($71.85 \pm 0.26 \%$), 0.5% ($68.91 \pm 1.38 \%$) and 1% ($62.58 \pm 2.06 \%$). There was also evidence of an effect of diesel on the growth, production of pigments and biomolecules of the consortium. It is concluded

that the microalgal consortium was able to remove more than 60% of the diesel, recommending its use in bioremediation experiments.

Key Words: Microalgal consortium, diesel, bioremediation.

Introducción

La Isla de Toas se encuentra localizada al sur del Golfo de Venezuela, se considera como la segunda isla de mayor tamaño del municipio Almirante Padilla del estado Zulia. La comunidad ha venido experimentando un notable incremento en la actividad pesquera y desarrollo turístico-costero. Las embarcaciones constituyen el medio de transporte utilizado como conexión entre la Isla y otras localidades, las cuales tienen al Puerto de Lanchas como espacio destinado y orientado al flujo de mercancía y pasajeros. En esta área, frecuentemente se presentan derrames del combustible gasoil debido a los motores fuera de borda empleados en las embarcaciones. Estas acciones antropogénicas afectan directamente a las especies de dicha localidad puesto que contaminan el ecosistema lacustre causando daños a los organismos que habitan en la zona, lo que puede afectar la salud de los pobladores y turistas que visitan la isla.

En los últimos años ha comenzado a implementarse el uso de microalgas como agentes de biorremoción de contaminantes petrolizados, debido a que se ha documentado que los hidrocarburos en los ambientes naturales y artificiales pueden ser atacados para su biodegradación y biotransformación por diversas microalgas y cianobacterias; además éstas proveen de oxígeno y nutrientes a otros microorganismos para potenciar la degradación de materia orgánica. Muñoz y Guiey [1] y Ghasemi *et al.* [2]. No obstante, las investigaciones sobre este tópico en Venezuela son escasas, es por ello que este trabajo plantea evaluar la remoción de gasoil por acción de un consorcio microalgal autóctono de Isla de Toas y valorar su potencial en la biorremediación de las aguas costeras.

Parte Experimental

Escalado del consorcio microalgal.

Las microalgas empleadas en este trabajo provinieron de aguas costeras contaminadas con combustible, del puerto de lanchas de Isla de Toas y se encuentran depositadas en el cepario del Laboratorio de Microorganismos Fotosintéticos de la Universidad del Zulia. Una vez realizada la siembra de las microalgas en los tubos de ensayo, se procedió al traspaso en fiolas de 250 mL (aproximadamente de 2 a 3 tubos por fiola), a su vez, se añadió periódicamente el medio de cultivo para aumentar el volumen, al tornarse el cultivo de color verde oscuro (lo cual era indicativo del crecimiento celular), se traspasó nuevamente a fiolas de 500 mL (previamente esterilizadas) y se suministró medio de cultivo nuevo cada 10 días.

El medio de cultivo utilizado para el escalado del consorcio microalgal estaba conformado por una solución de Nitrofoska® (0,5mL/L) y Algal 8 mM (16mL/L) en agua destilada. Se mantuvieron condiciones de: temperatura ambiente $\pm 30^{\circ}\text{C}$, fotoperíodo luz: oscuridad 12 h: 12h a 4 Klux y agitación manual diaria. Para asegurar un crecimiento próspero, se tomaron muestras representativas de cada fiola y se examinaron bajo el microscopio con un aumento de 400X.

Evaluación de la biomasa e identificación taxonómica del consorcio.

Para conocer la densidad celular presente en el cultivo, se realizó un conteo celular del mismo, según lo descrito por Romo[3] empleando una cámara Neubauer. La identificación de las microalgas que conforman el consorcio se realizó mediante observaciones de la muestra en fresco y fijadas con

Iugol, siguiendo las indicaciones descritas en manuales de identificación de acuerdo a Nazih *et al.*[4], Borowitzka[5] y Novelo[6].

Efecto del gasoil en el crecimiento, producción de pigmentos y composición bioquímica del consorcio microalgal.

Se procedió a diluir la biomasa hasta obtener una densidad celular aproximada de 2×10^6 para un volumen de 7200 mL, que fue distribuido en fiolas de vidrio con capacidad de 500 mL para los tratamientos de 0%, 0,25%, 0,5% y 1% de gasoil por volumen de biomasa, realizando triplicados de cada uno (excepto para los análisis de DQO y los HCT que se realizaron por duplicado). El período de duración del ensayo fue de 30 días bajo las mismas condiciones que se indicaron en la fase de escalado. El crecimiento celular de las microalgas fue contabilizado mediante la determinación de densidad celular por medio de la cámara de Neubauer cada tres días. Mientras que, para el conteo de las bacterias asociadas al consorcio microalgal se empleó la técnica de recuento en placas, al inicio, mitad y final del ensayo APHA *et al.* [7].

El contenido de clorofila total (clorofila *a* + clorofila *b*) y carotenoides totales fue determinado a partir de cultivos frescos de cada réplica de los diferentes tratamientos. Los pigmentos se extrajeron según el método descrito por Marker *et al.* [8]. El análisis de carbohidratos totales se basó en el método fenol-sulfúrico propuesto por Dubois *et al.* [9], modificado por Kochert [10]. Los lípidos totales de la biomasa se analizaron según el método de carbonización simple descrito por Marsh y Weinstein[11], mientras que, el procedimiento de extracción de lípidos se realizó de acuerdo al método de Bligh y Dyer [12]. La determinación de proteínas totales se hizo según el método de Lowry *et al.*[13], con las modificaciones realizadas por Herbert *et al.*[14].

Remoción de hidrocarburos totales del petróleo (HCT) por el consorcio microalgal.

Con esta finalidad se empleó la metodología descrita en APHA *et al.*[7] empleando el método gravimétrico, realizando extracciones de la muestra con cloroformo en una relación 1:1. Para tener un parámetro de comparación de la remoción de materia orgánica, se determinó la Demanda Química de Oxígeno (DQO), siguiendo el procedimiento descrito por Keith [15].

Análisis estadístico.

Se realizó un análisis de varianza de una vía (ANOVA), aplicando la prueba de Tukey a un nivel de significancia (*p*) de 0,05 para estimar la existencia de diferencias significativas entre los tratamientos aplicados. Asimismo, se realizó un análisis de correlación lineal entre las variables utilizando el coeficiente de correlación de Pearson.

Resultados y discusión.

Composición del consorcio microalgal.

Al realizar el análisis microscópico de los cultivos, se evidenció que el consorcio microalgal estaba conformado principalmente por dos géneros de microalgas: *Chlorella* sp., y *Oocystis* sp., pertenecientes a la División *Chlorophyta* [4] que se encontraban en una proporción 5:1 y en asociación con bacterias acompañantes.

Efecto del gasoil sobre el crecimiento del consorcio microalgal.

En la figura 1 se apreció al realizar los recuentos celulares de los cultivos, una fase de adaptación comprendida entre el día 0 y el día 3, con poca variación de la densidad celular en el control y en los tratamientos de 0,25% y 0,5% con gasoil, en comparación con el tratamiento con 1% de gasoil.

A partir del sexto día se evidenció el inicio de una corta fase exponencial, presentando fluctuaciones en la densidad celular tanto para los tratamientos como el control, obteniéndose los mayores recuentos para el tratamiento al 1% de gasoil en relación al resto de los tratamientos y el control. Se infiere que las mayores concentraciones de gasoil parecen estimular el crecimiento microalgal tal como lo reportaron Briceño *et al.* [16] al encontrar que la fracción soluble de petróleo estimuló el crecimiento de las cianobacterias *Synechocystis minuscula* y *Limnithrix* sp., y El-Sheek *et al.* [17] al obtener un mayor crecimiento de las microalgas *Scenedesmus obliquus* en presencia de petróleo crudo al 0,5% y de *Chlorella vulgaris* al 2% de crudo.

El análisis estadístico reveló las diferencias significativas entre la densidad celular del control con respecto a los tratamientos ($p < 0,05$); no obstante, entre los tratamientos con gasoil no se encontraron diferencias significativas ($p > 0,05$) en la densidad celular total.

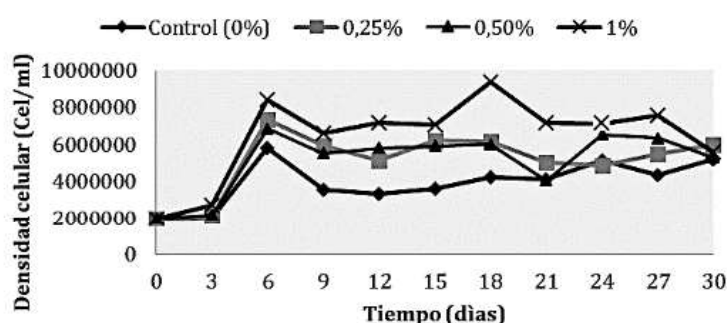


Figura 1. Efecto de la fracción de gasoil (0,25%, 0,5%, 1%) sobre la densidad celular (cel/mL) del consorcio microalgal.

Comportamiento del pH de los cultivos.

Hacia los primeros tres días el pH de los cultivos se mantuvo neutro (pH 7,0), hacia el sexto día se registró un ligero cambio a básico (pH 7,5), para luego mantenerse constante en este rango hasta el final del ensayo. Dicho comportamiento fue presentado por todos los tratamientos y por el control (datos no mostrados).

El análisis estadístico correspondiente, no mostró diferencias significativas ($p > 0,05$) entre los registros de pH de los distintos tratamientos y control. Richmond [18] sostiene que las microalgas muestran una clara dependencia respecto al pH del cultivo y diferentes especies varían ampliamente en su respuesta al mismo. Un descenso del pH puede ser letal, en cambio suelen soportar mejor el incremento del pH, hasta cierto límite.

Recuento de bacterias asociadas al consorcio microalgal.

En la Tabla 1 se muestran los valores de los recuentos de las poblaciones bacterianas asociadas a las microalgas. Contrastando el reporte de la densidad celular y los recuentos bacterianos, se infiere que son directamente proporcionales, es decir, que al aumentar la densidad celular aumentan los recuentos de las bacterias asociadas y viceversa. El análisis estadístico (ANOVA) no mostró diferencias significativas entre los tratamientos y el control ($p > 0,05$) con respecto a los recuentos bacterianos.

Se ha documentado que tras el contacto de las bacterias con el sustrato, las enzimas extracelulares producidas por éstas actúan degradando el sustrato a compuestos cada vez más simples, que son aprovechados por las microalgas y utilizados para sus funciones fotosintéticas Garza [19].

Tabla 1. Bacterias asociadas $\times 10^8$ (UFC/ml) al consorcio microalgal

Tiempo	Control	0,25%	0,5%	1%
To	0,035 $\pm$ 0,001	0,033 $\pm$ 1,532	0,032 $\pm$ 0,456	0,022 $\pm$ 0,087
Tm	4,500 $\pm$ 0,784	0,059 $\pm$ 0,235	0,278 $\pm$ 0,997	7,900 $\pm$ 0,234
Tf	0,765 $\pm$ 0,089	0,131 $\pm$ 0,377	1,510 $\pm$ 0,462	0,207 $\pm$ 0,127

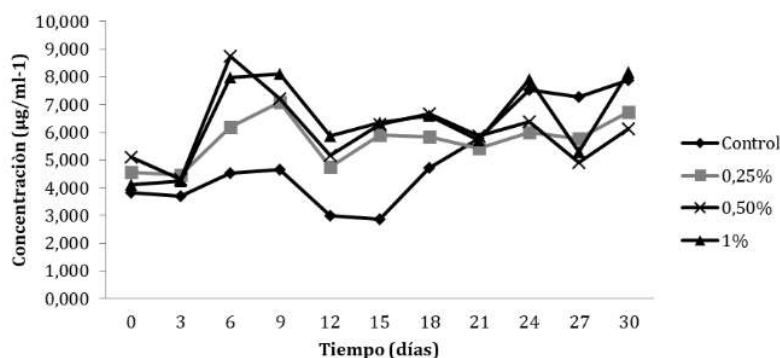
To: tiempo cero, Tm: tiempo medio a los 15 días, Tf: tiempo final a los 30 días.

El porcentaje (%) indica la concentración del gasoil.

Efecto del gasoil sobre la producción de pigmentos del consorcio microalgal.

La figura 2, evidencia el efecto de la fracción de gasoil sobre la concentración de clorofila total del consorcio microalgal, apreciándose que las concentraciones de clorofila total para todos los tratamientos superaron a las encontradas en el control los primeros 21 días, pero a partir del día 24 la concentración de clorofila total disminuyó en los tratamientos con 0,25% y 0,5% de gasoil con respecto al control, lo que puede deberse a que los hidrocarburos son capaces de atrofiar la morfología de los cloroplastos y la inhibición de la biosíntesis de clorofila, Morales y Goutx [20]. De igual forma, Velásquez [21] encontró una disminución de la eficiencia fotosintética de tres microalgas marinas expuestas a diferentes concentraciones del hidrocarburo benzo [a]pireno, afectando la producción de clorofila *a* y la pared celular de las microalgas.

El análisis estadístico reveló las diferencias significativas en la producción de clorofila total entre los tratamientos con gasoil ($p > 0,05$), pero sí con relación al control sin gasoil ($p < 0,05$). Así mismo, se estableció una correlación lineal positiva significativa entre la densidad celular del consorcio y la producción de clorofila total ($r = 0,848$ $p < 0,01$), lo que indica que la producción de clorofila incrementa con la densidad celular microalgal. Comportamiento similar al descrito por Ruiz [22] quien observó un aumento en la clorofila total conforme avanzaba la edad del cultivo y aumentaba la biomasa del consorcio fotosintéticamente activo.

**Figura 2. Efecto de la fracción de gasoil (0,25%, 0,5%, 1%) sobre la concentración de clorofila total (µg/mL) del consorcio microalgal.**

En la figura 3 se aprecia el efecto de la fracción de gasoil sobre la concentración de carotenoides totales. Desde el inicio hasta el final del ensayo, la concentración de carotenoides totales de los tratamientos con 0,25% y 1% de gasoil, no superaron al control. La concentración del pigmento para el tratamiento con 0,5% de gasoil presentó un comportamiento diferente al de todos los tratamientos y control, donde se observó una concentración mayor al resto, desde el inicio hasta el día 21. A su vez, el análisis estadístico demostró diferencias significativas entre cada uno de los tratamientos con respecto al control ($p < 0,05$). En concordancia con Piña [23] quien trabajó con la cianobacteria *Anabaena sp.*, la concentración de carotenoides totales en todos los tratamientos fue menor a la de la clorofila total.

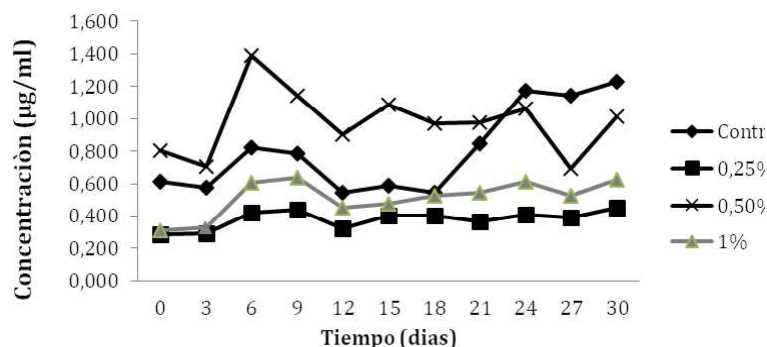


Figura 3. Efecto de la fracción de gasoil (0,25%, 0,5%, 1% de gasoil) sobre la concentración de carotenoides totales (µg/mL) del consorcio microalgal.

Efecto del gasoil sobre la composición bioquímica del consorcio microalgal.

Contrastando todos los tratamientos con el control, se observó en la figura 4, un incremento en la concentración de carbohidratos totales por efecto del gasoil hacia la fase estacionaria del cultivo. El análisis estadístico correspondiente, no mostró diferencias significativas entre el control y los tratamientos con 0,25% y 1% de gasoil ($p > 0,05$), sin embargo el control presentó diferencias significativas con el tratamiento de 0,5% de gasoil ($p < 0,05$). Soto *et al.* [24] encontraron que el contenido de carbohidratos de *Chlamydomonas angulosa* incrementó considerablemente cuando fue expuesta a naftaleno y exactos acuosos de crudo, debido a una respuesta adaptativa al sustrato, con el fin de obtener energía a partir del hidrocarburo.

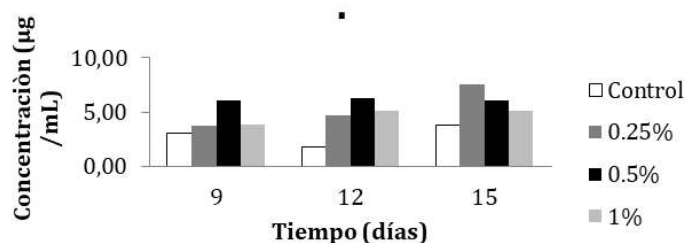


Figura 4. Efecto de la fracción de gasoil (0,25%, 0,5%, 1% de gasoil) sobre la concentración de carbohidratos totales (µg/mL) del consorcio microalgal.

Por otra parte, al comparar el control con los tratamientos (figura 5), se constató un incremento considerable en la concentración de lípidos totales por efecto del gasoil durante la fase estacionaria para el tratamiento con 1% de gasoil, caso contrario al de los demás tratamientos, donde la concentración fue en descenso; por lo que es posible que los hidrocarburos sean asimilados e incorporados a estructuras celulares de naturaleza hidrofóbica de las células microalgales, lo que ocasiona un aumento en la producción de los lípidos totales. Del mismo modo, Blanco [25] realizó estudios donde la microalga *Tetraselmis* sp, expuesta a altas concentraciones de aceite automotriz, exhibió un aumento en la concentración de lípidos totales. El análisis estadístico realizado, señaló que el control presentó diferencias significativas con todos los tratamientos ($p < 0,05$). A la vez que los tratamientos con 0,25% y 1% de gasoil también mostraron diferencias significativas entre ellos ($p < 0,05$).

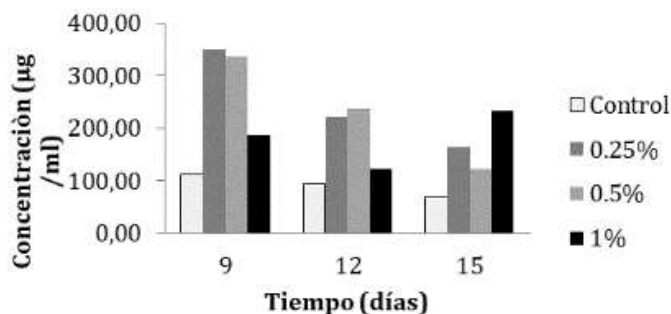


Figura 5. Influencia de la fracción de gasoil (0,25%, 0,5%, 1% de gasoil) sobre la concentración de lípidos totales (µg/mL) del consorcio microalgal.

En la figura 6 se mostró la concentración de proteínas totales (µg/ mL) a lo largo de la fase estacionaria (días 9 al 15) para los distintos tratamientos y control. Para el día 9, la mayor concentración de proteínas totales presentes, se observó en el tratamiento con 0,25%, seguido por 1% y 0,5% de gasoil sin superar al control. Así mismo, para el día 12 se observó un incremento significativo en los tratamientos con 0,5% y 1% de gasoil, superando al control, mientras que para el tratamiento con 0,25% se reportó una reducción en su concentración. Ya para el día 15, se obtuvo una disminución en la concentración de proteínas en todos los tratamientos en el siguiente orden decreciente: 1%>0,25%>0,5% sin superar al control. El análisis estadístico evidenció que el control presentó diferencias significativas con todos los tratamientos ($p<0,05$), sin embargo, los tratamientos de 0,25%, 0,5% y 1% de gasoil no mostraron diferencias significativas entre ellos en cuanto a la producción de proteínas ($p>0,05$).

Se observó que el gasoil afectó favorablemente la producción de proteínas totales a las mayores concentraciones de gasoil (0,5% y 1%), lo cual pudiera estar relacionado con el crecimiento de poblaciones bacterianas asociadas a las microalgas que aportan una importante fuente de proteínas, Abalde et al. [26] y por tanto, contribuyen a un aumento de éstas.

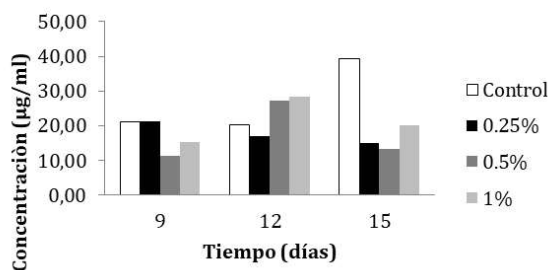


Figura 6. Influencia de la fracción de gasoil (0,25%, 0,5%, 1% de gasoil) sobre la concentración de proteínas totales (µg/mL) del consorcio microalgal.

Remoción de hidrocarburos totales del gasoil por el consorcio microalgal.

En la figura 7 se observó que el mayor porcentaje de remoción corresponde al realizado por el tratamiento con 0,25% de gasoil, alcanzando un $71,85 \pm 0,26$ % de remoción, seguido por el tratamiento con 0,5% con un $68,91 \pm 1,38$ % de remoción y del 1% con un porcentaje de remoción del $62,58 \pm 2,06$ %. Se puede inferir que el gasoil fue asimilado por el consorcio microalgal, disminuyendo su concentración en el medio de cultivo, especialmente a la menor concentración (tratamiento al 0,25%). No obstante, el análisis estadístico no demostró diferencias significativas entre los tratamientos ($p>0,05$) con relación a la remoción de gasoil.

Los resultados de remoción de gasoil fueron mayores a los obtenidos por Díaz *et al.* [27] al trabajar con un cultivo mixto microalgal expuesto al queroseno, conformado por las microalgas *Coenochloris* sp. y *Chlorococcum* provenientes de una fosa petrolera, que logró remover el queroseno entre el 42,71 y 56,73%. Kalhor *et al.* [28] también obtuvieron remociones elevadas al exponer a la microalga *Chlorella vulgaris* a diferentes concentraciones de fracciones de petróleo crudo, con remociones entre 88 y 94%.

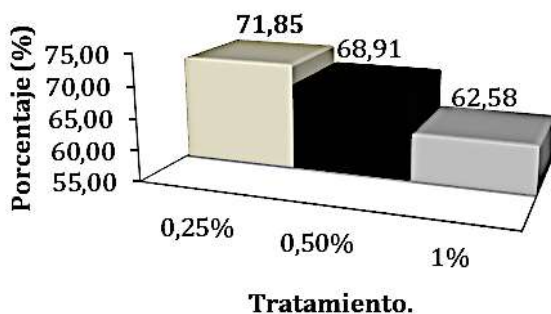


Figura 7. Remoción de hidrocarburos totales (HCT) realizado por el consorcio microalgal en cada tratamiento (0,25%, 0,50%, 1% de gasoil).

Con respecto a la DQO en la figura 8 se observó que el mayor porcentaje de remoción de materia orgánica correspondió al tratamiento con 0,25% de gasoil con una remoción del 62,18%, seguido por el tratamiento con 0,5% de gasoil con remoción del 49,91% y del tratamiento con 1% de gasoil que arrojó una remoción del 32,90%. Estos resultados, se corresponden con los porcentajes de remoción de HCT del gasoil, que pueden explicarse por el hecho de que en los cultivos microalgales prácticamente la única fuente de carbono disponible para los microorganismos son los hidrocarburos, y lo que se correspondió con la correlación lineal establecida entre la DQO y la remoción de los HCT por acción del consorcio microalgal, la cual fue positiva y significativa ($r=0,086$, $p<0,01$), indicando una relación directamente proporcional entre estos dos parámetros.

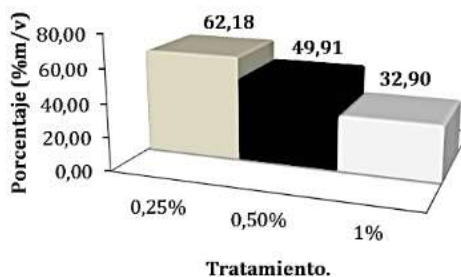


Figura 8. Porcentaje de Demanda Química de Oxígeno (DQO) por cada tratamiento (0,25%, 0,50%, 1% de gasoil).

Conclusiones

El gasoil a bajas concentraciones afectó positivamente el crecimiento, la producción de pigmentos (clorofila total y carotenoides) y de biomoléculas (carbohidratos, lípidos y proteínas totales) del consorcio microalgal y de sus bacterias asociadas en relación al control, por lo que se infiere que los hidrocarburos fueron asimilados por las microalgas para la construcción de sus estructuras celulares.

La remoción de gasoil se posicionó entre el 62,58 y el 71,85%, siendo mayor la remoción a la menor concentración del gasoil, por lo que se recomienda el uso del consorcio microalgal conformado

por las microalgas autóctonas *Chlorella* sp. y *Oocystis* sp. para la biorremediación de las aguas costeras de Isla de Toas contaminadas con combustible.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio del Poder Popular para la Educación Superior, Ciencia Tecnología e Innovación (Proyecto PEII Nro. 20110059) y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) Proyecto Nro. CC-0592-14, por financiar parte de la investigación.

Referencias

- [1] Muñoz R., y Guieysse B., Algal-bacterial process for the treatment of hazardous contaminants. A Review, Water Research, Vol. 40, No. 15, (2006), 2799-2815.
- [2] Ghasemi Y., Rasoul-Amini S., Fotooh-Abadi E., The biotransformation, biodegradation and biorremediaion of organic compounds by microalgae, Journal of Phycology, Vol. 47, No. 5, (2011), 969-980.
- [3] Romo A., Manual para el cultivo de microalgas, Tesis para optar al título de Biólogo Marino, Universidad Autónoma de Baja California del Sur, La Paz, México, (2002).
- [4] Nazih K., Shammass T., Wang L., Pereira N. y Hung Y., Biological Treatment Processes: Volume Springer Science & Business Media, (2009).
- [5] Borowitzka M., Microalgae as source of chemicals, Microbiol. Sci. Vol. 3, (1986), 372- 375.
- [6] Novelo E., (Editor), Flora del Valle de Tehuacán-Cuicatlán, Primera edición, Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Biología, Departamento de Botánica, México, (2012).
- [7] APHA, AWWA, y WEF, American Public Health Association, Standard methods for examination of water and wastewater, 20th Edition, New York, (1998).
- [8] Marker A., Nusch, E., Rai H. y Riemann B. The Measurement of Photosynthetic Pigments in Freshwater and Standardization of Methods: Conclusions and Recommendations, Arch. Hydrobiol. Egebn. Limnol. Vol.14, (1980).
- [9] Dubois M., Gilles K., Hamilton J., Rebers P. y Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Ann. Chem., Vol. 28, (1956), 350-356.
- [10] Kochert G., Carbohydrate determination by the phenol-sulfuric acid method. En: Hellebust J. y Craigie J. (eds.), Handbook of Phycological Methods, Physiological and Biochemical Methods, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, (1978).
- [11] Marsh J. y Weinstein D., Simple charring method for determination of lipids, J. Lipid Res., Vol. 7, (1966), 574-576.
- [12] Bligh E. y Dyer J., A rapid method of total lipid extraction and purification, Can. J. Biochem. Physiol., Vol. 37, (1959), 911-917.
- [13] Lowry O., Rosenbrough H., Farr A. y Randall R., Protein measurement with the folin-phenol reagent, J. Biol. Biochem., Vol. 193, (1951), 265-275.
- [14] Herbert D., Phipps P. y Stronoe P., Chemical analysis of microbial cells, En: Norris J. y Ribbons D. (eds.), Methods in Microbiology, Academic Press (5B), (1971).

- [15] Keith L. (Editor), Compilation of EPA's sampling and analysis methods. Lewis Publishers. 2nd ed. (1996).
- [16] Briceño B., Jonte L., Ortega J., Rosales N., Morales E., Respuestas de las Cianobacterias Tropicales *Synechocystis minuscula* y *Limnothrix* sp. a derivados del petróleo, *Acta Biológica Venezolana*, Vol. 23, No. 4, 31-41.
- [17] El-Sheek M. M., Hamouda R. A., Nizam A. A., Biodegradation of crude oil by *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella vulgaris* growing under heterotrophic conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 82, (2013), 62-72.
- [18] Richmond A., (Editor), Cell response to environmental factors, *Handbook of Microalgal Mass Culture*, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, US, (1986).
- [19] Garza R., Biorremediación de aguas contaminadas con hidrocarburos, Tesis para optar al grado de Magister en Ingeniería Ambiental, Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, México, (1998).
- [20] Morales-Loo M. y Goutx M., Effects of water-soluble fraction of the Mexican crude oil "Isthmus Cactus" on growth, cellular content of chlorophyll *a* and lipid composition of planktonic microalgae, *Marine Biology*, Vol. 104, (1990), 503-509.
- [21] Velásquez P. L. M., Evaluación del efecto de la exposición al hidrocarburo benzo[a]pireno sobre la eficiencia fotosintética de tres microalgas marinas, Tesis para el grado de maestro en Ciencias, Centro de Investigación Científica de Educación Superior de Ensenada, Baja California, México, (2010).
- [22] Ruiz A., Puesta en marcha de un cultivo de microalgas para la eliminación de nutrientes de un agua residual urbana previamente tratada anaeróbicamente, Tesis de Máster Universitario en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, (2011).
- [23] Piña J., Producción de la cianobacteria *Anabaena* sp. en función de las fuentes nitrogenadas urea, amonio y nitrato en cultivos discontinuos, Tesis de Licenciado en Biología, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela (2009).
- [24] Soto C., Hellebust J., Hutchinson T y Sheath R., The effect of the hydrocarbon naphthalene on the morphology of the green flagellate *Chlamydomonas angulosa*. *Canadian Journal of Botany*, Vol 57, No. 24, (1979), 2729-2739.
- [25] Blanco A., Efectos del aceite automotriz sobre parámetros poblacionales, contenido de pigmentos y composición bioquímica de la microalga *Tetraselmis* sp. (g1) del nororiente de Venezuela, Tesis de Licenciado en Biología, Universidad de Oriente, Cumaná. Venezuela, (2011).
- [26] Abalde J., Cid A., Fidalgo P., Torres E. y Herrero C., Microalgas: Cultivo y Aplicaciones. Departamento de Biología Celular y Molecular, Facultad de Ciencias, Universidad de Da Coruña, Coruña, España, (1995).
- [27] Díaz-Borrego L., Vera A., Marín J., Aiello-Mazzarri C., Briceño B., Morales E. Efecto del queroseno y de la concentración de nutrientes en el crecimiento de un cultivo mixto de microalgas (Chlorophyta), *Revista de la Universidad del Zulia*, Tercera época, Año 3 No. 6, (2012), 102-118.

[28] Kalhor X., Movafeghi A., Mohammadi-Nassab A. D., Abedi E., Bahrami A., Potential of green alga *Chlorella vulgaris* for biodegradation of crude oil hydrocarbons, Marine Pollution Bulletin, Vol. 123, No. 1-2, 286-290.

+Efecto de la temperatura y tiempo de secado en las propiedades fisicoquímicas de *Mangifera indica* L.¹

Pedro Arevalo, Constanza Melean y Gladys Quevedo

Universidad Rafael Urdaneta, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
Maracaibo, Venezuela.

Correo Electrónico: parevalorene6@gmail.com constanzamelean@gmail.com y gladxdx@gmail.com

Recibido: 15-12-2020

Aceptado: 12-04-2021

Resumen

La presente investigación buscó determinar el efecto de la temperatura y tiempo de secado sobre las propiedades fisicoquímicas de muestras de *Mangifera indica* L. (mango). Para ello, se pre-trataron láminas de mango, variedad Tommy Atkins, de 5.5 x 3.5 x 0.7cm de largo, ancho y espesor. Se determinaron sus grados Brix, concentración de ácido ascórbico y humedades alcanzando un máximo de 85.16±0.01%. Se desarrolló un diseño experimental secando nueve muestras a 60°C, 90°C y 120°C, durante 1h, 4h y 7h, midiendo humedad perdida y ácido ascórbico por Espectrofotometría UV Visible. Fueron elaboradas: gráficos de humedad perdida versus tiempo, las cuales a 60°C y 90°C mostraron resistencia para vaporizar el agua por sus interacciones moleculares con los carbohidratos y proteínas; gráficos de absorbancia versus concentración; con las concentraciones y humedades, se construyeron superficies de respuesta en función de temperatura y tiempo encontrando valores óptimos de 5.0747 mg/100g mango, 57.76% humedad perdida.

Palabras clave: Ácido ascórbico, pérdida de humedad, interacciones moleculares, conservación, superficie de respuesta.

Effect of the temperature and time of drying on the physical-chemical properties of *Mangifera indica* L.

Abstract

The present investigation looked for determining the effect of temperature and time of drying on the physical-chemical properties of *Mangifera indica* L. (mango). To do this, mango slices, Tommy Atkins variety, of 5.5 x 3.5 x 0.7cm of length, width and thickness were pretreated. Its Brix grades, Ascorbic Acid concentration and moistures reaching a maximum of 85.16±0.01% were determined. An experimental design was developed drying nine samples at 60°C, 90°C and 120°C, during 1h, 4h and 7h, measuring lost moisture and Ascorbic Acid by Visible UV Spectrophotometry. There were elaborated: plots of lost moisture versus time, which at 60°C and 90°C showed resistance to vaporize the water by its molecular interactions with the carbohydrates and proteins; plots of Absorbance versus concentration; with the concentrations and moistures, surfaces of response were built in function of temperature and time finding optimal values of 5.0747 mg/100g mango, 57.76% lost moisture.

Keywords: Ascorbic acid, moisture loss, molecular interactions, conservation, surface of response.

Introducción

La elaboración de láminas de mango deshidratado se efectúa en función de su conservación, mediante tratamientos térmicos. En consecuencia, estos sufren modificaciones en las propiedades nutricionales y organolépticas, como son la pérdida de nutrientes sensibles al calor, la degradación o vaporización de componentes que aportan color, aroma y sabor, el oscurecimiento, entre otros cambios físicos y químicos. Aunado a lo anterior, es imperante garantizar su calidad nutricional y mantener una buena presentación. Guiné [1] indica que la calidad de los alimentos deshidratados es reducida drásticamente en comparación con el alimento en estado fresco, y por ello se requiere de minimizar cambios químicos como el oscurecimiento enzimático y no enzimático, maximizando la retención de macronutrientes, micronutrientes como las vitaminas y minerales, entre otros componentes del alimento.

El ácido ascórbico es un nutriente hidrosoluble muy sensible a la luz y al calor, lo cual junto con la degradación de otros nutrientes genera pérdidas de color. Aunado a lo anterior, durante el secado también se producen pérdidas de peso de las muestras. Actualmente se cuenta con el aporte de varios autores, entre ellos se tiene a Ordóñez & Yoshioka [2] describen la cinética de degradación del ácido ascórbico en muestras de mango variedad Tommy Atkins dentro del rango de temperaturas de secado de 60°C, 70 °C y 80 °C durante 5 min, 10 min y 15 min, en el cual se observó la pérdida de este nutriente en las condiciones descritas. Así mismo, Chiroque [3] demuestra la pérdida de concentración de Ácido ascórbico en muestras de mango variedad Haden durante un proceso de calentamiento a 75°C, 85 °C y 95 °C para varios tiempos, entre ellos se observó como la concentración del ácido ascórbico, la cual en su estado inicial se encontraba en 14.6 mg AA/100 g mango, al secarse a 95 °C durante 1 h se redujo hasta 5.1 mg AA/100 g mango.

Por esta razón, en la presente investigación se plantea determinar el efecto de la temperatura y tiempo de secado sobre las propiedades fisicoquímicas de muestras de *Mangifera indica L.* (mango). Para cumplir con ello, se realizó el pretratamiento de muestras de mango variedad Tommy Atkins, se caracterizaron muestras de mango fresco para determinar sus propiedades fisicoquímicas iniciales, luego se seleccionaron como propiedades fisicoquímicas la concentración de ácido ascórbico y el porcentaje de humedad perdida durante el proceso de secado, en estas variables se basaron los estudios principales de la investigación.

La selección de las variables mencionadas anteriormente se efectuó con base a los criterios de factibilidad según lo estipulado por la literatura consultada referente a metodología y factibilidad en la investigación, Hurtado [4]. Así mismo, se desarrolló un diseño experimental para secar varias muestras de mango y conocer el cambio en dichas propiedades. Para culminar, se utilizó la metodología de superficies de respuesta para conocer las condiciones óptimas de secado y el valor de la concentración de ácido ascórbico y humedad pérdida en estas condiciones, dentro del rango de temperaturas y tiempos especificados.

Esta investigación se enfocó en las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de secado para la obtención de fruta seca (mango) con el mayor contenido nutricional posible y mayor eficiencia de secado, esto representó un aporte en el área de conservación de alimentos, enfocado en la operación de secado de mangos. Esto se logró mediante la determinación de las concentraciones de Ácido ascórbico relacionando la misma con la absorbancia mediante el uso de la Espectrofotometría UV Visible y las curvas de secado que expresan la pérdida de humedad de las láminas durante el secado. Entre los procesos que se llevaron a cabo se encuentra el despulpado de la fruta, secado, caracterización y análisis estadístico por medio de superficies de respuesta.

Materiales y Métodos

Siguiendo la metodología de determinación de humedad en los alimentos deshidratados establecida por la Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN [5] se procedió a determinar la humedad total contenida en las láminas de mango fresco de variedad Tommy Atkins con la Ecuación 1, en la cual se tiene la masa de la cápsula (M_1), la masa de la cápsula con la muestra antes de secar (húmeda) (M_2) y masa de la cápsula con la muestra después de secar (M_3), todas medidas en gramos. Se secaron muestras a 105 °C.

$$\% \text{Humedad} = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \cdot 100 \quad (1)$$

En adición a la humedad, se midieron los grados Brix ($^{\circ}\text{Bx}$) de las láminas de mango fresco para conocer de manera estimada su contenido de azúcares. Esto fue llevado a cabo siguiendo la metodología establecida en el manual del equipo y los criterios establecidos por Encalada [6]. En las mismas láminas también se midió la concentración de Ácido ascórbico por Espectrofotometría UV Visible, elaborando una gráfica de trabajo de Absorbancia en función de concentración de Ácido Ascórbico, preparando extractos del mango y diluyéndolos con el mismo solvente seleccionado el cual se trató de metanol, cónsono con los criterios establecidos por Torres [7]. Las concentraciones de los extractos de mango diluidos (C_D) se obtuvieron con la gráfica, sin embargo, las concentraciones de interés para el estudio corresponden a los extractos concentrados (C_C), estos fueron calculados con la Ecuación 2, donde el volumen de solución diluida (V_D) equivale a 10.25 ml y el volumen de solución concentrada (V_C) equivale a 0.25 ml.

$$C_C = \frac{C_D \cdot V_D}{V_C} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{10 \text{ ml}_{\text{Solvente}}}{1 \text{ g}_{\text{Muestra}}} \quad (2)$$

Se procedió a elaborar un diseño experimental siguiendo los pasos establecidos por el Asistente de Diseño de Experimentos del programa STATGRAPHICS® Centurion XVI para construir un modelo de superficie de respuesta que permitiese encontrar las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de secado, basado en la data a obtener de concentración de Ácido ascórbico y porcentaje de humedad perdida. En dicho asistente se introdujo un rango de temperaturas de 60-120 $^{\circ}\text{C}$ y de tiempos de 1-7 h que representan los rangos utilizados en la presente investigación. Una vez que el programa determinó el número de muestras a elaborar, se procedió a desarrollar el proceso de secado según las combinaciones de temperatura y tiempo establecidas por el programa en su diseño experimental.

Utilizando la ecuación 1 se calcularon los porcentajes de humedad perdida de las muestras secadas, fueron introducidos en el libro de datos del programa estadístico. Se utilizó la metodología de superficie de respuesta para hallar las condiciones óptimas de secado junto con el valor de las propiedades fisicoquímicas bajo estas condiciones. Para elaborar la superficie de respuesta y buscar la región del óptimo se siguió el procedimiento descrito en el manual del programa, con base a la teoría expuesta en la literatura de Montgomery [8].

Resultados y Discusión

La Tabla 1 expone los resultados encontrados de humedad total presente en dos láminas de mango pretratado, acompañado de sus grados Brix y concentraciones de Ácido Ascórbico.

Tabla 1. Características fisicoquímicas del mango.

Nº de muestra	% Humedad	Grados Brix ($^{\circ}\text{Bx}$)	Concentración de Ácido Ascórbico (mg AA/100 g mango)
1	85.16 $\pm$ 0.01	13.09 $\pm$ 0.03	12.2303
2	83.92 $\pm$ 0.01	13.05 $\pm$ 0.03	11.4472

Los resultados de humedad total se obtuvieron a 17 h de secado, tiempo en el cual las láminas presentaron masa constante. Estos resultados reflejan el alto contenido de agua que poseen las láminas, a su vez concuerdan con los valores encontrados por Ito *et al.* [9] quienes obtuvieron un valor de 85.98 $\pm$ 1.73 % en láminas de mango de 5 cm de largo, 2.5 cm de ancho y 0.9 cm de espesor. Por su parte, De Medeiros et al. [10] obtuvo un valor de 88.75 $\pm$ 0.25 % al trabajar con láminas de 3.0 x 5.0 x 0.5 cm.

Con respecto a los grados Brix, los resultados concuerdan con los reportados por Alvis-Bermudez et al. [11] quienes obtuvieron un valor de 12.3 $\pm$ 0.7 $^{\circ}\text{Bx}$, De Medeiros et al. [10] obtuvieron un valor de 14.0 $\pm$ 0.3 $^{\circ}\text{Bx}$. Zuluaga et al. [12] de 12.41 $\pm$ 0.46 $^{\circ}\text{Bx}$, mientras que Fernández et al. [13] reportaron

un valor de 16.33 ± 0.12 °Bx. Todos corresponden a la variedad Tommy Atkins. Adicionalmente, de acuerdo con Jiménez [14], estos resultados superiores a 13 °Bx califican dentro del rango de maduración máxima de mangos variedad Tommy Atkins, lo cual confirma que los mangos utilizados en esta investigación presentaron la mayor maduración al momento de desarrollar las pruebas.

De manera similar las concentraciones de Ácido ascórbico encontrados son parecidos a los encontrados por Ribeiro-Rocha *et al.* [15] de 11 mg AA/100 g de mango fresco, y también se asemeja a lo reportado por Jiménez [14] quien obtuvo un valor de 15.88 mg AA/100 g de mango fresco, sin embargo, este último autor obtuvo un valor mayor a los anteriores debido a que la lámina de mango se mezcló con un extracto el cual añadió una concentración adicional de Ácido Ascórbico. A partir de los porcentajes de humedad perdida en cada lámina por efecto del secado, calculadas mediante la Ecuación 1, a continuación se muestran las figuras que expresan la pérdida de humedad en función del tiempo para las tres temperaturas evaluadas en la investigación. Cada curva corresponde al modelo de regresión que mejor se ajustó a los respectivos datos.

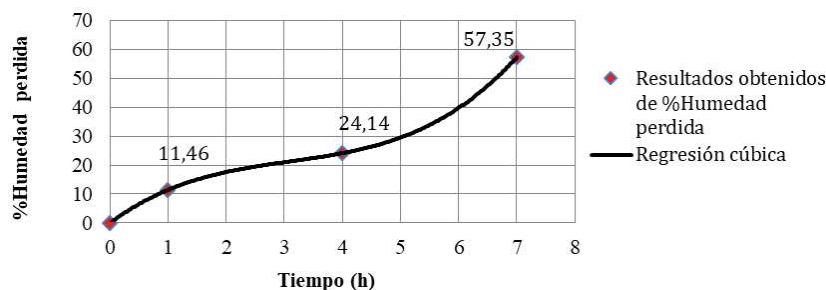


Figura 1. Curva de secado para 60 °C a distintas horas.

En la figura 1 se observó un tratamiento térmico suave, caracterizado por una remoción lenta en el intervalo de 1-4 h y rápida en el intervalo de 4-7 h del agua libre presente en las láminas de mango. Cabe destacar que la remoción no fue total puesto que el secado hasta 7 h logró eliminar 57.35 % del agua y no llegó al 85.16 % de humedad total reportada en la Tabla 4.2, razón por la cual se puede decir que el proceso no fue eficiente bajo las condiciones trabajadas en esta investigación de 60 °C en el intervalo de 0-7 h. El modelo de regresión que mejor se ajustó a este comportamiento fue el cúbico de la ecuación 3.

$$Y = 0.4213X^3 - 3.9147X^2 + 14.953X + 7E-13 \quad R^2 = 1 \quad (3)$$

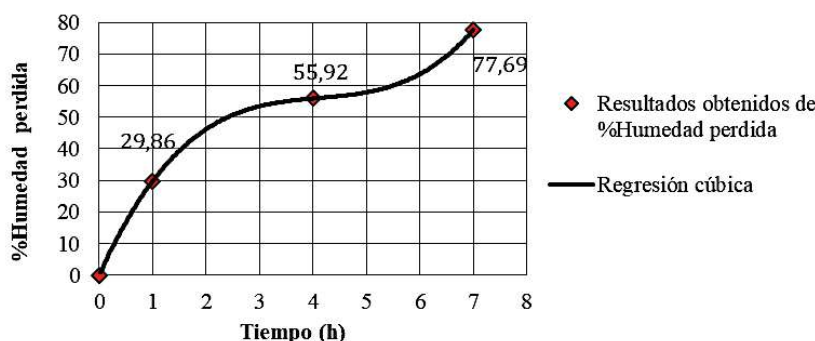


Figura 2. Curva de secado para 90 °C a distintas horas.

En la figura 2 se observó que un tratamiento térmico más fuerte, la remoción de agua es más rápida manteniendo incrementos de entre 20-25 % para los intervalos de tiempo de 1-4 h y 4-7 h. Esta uniformidad indicó que la remoción se trata de agua libre debido a la facilidad de remoción. La pérdida

de humedad a 7 h fue mayor, obteniéndose un valor de 77.69 % próximo a la remoción total y por lo tanto la eficiencia aumentó considerablemente en comparación con el secado a 60°C hasta 7 h. El modelo de regresión que mejor se ajustó a este comportamiento fue el cúbico de la ecuación 4.

$$Y = 0.7221X^3 - 8.904X^2 + 38.042X + 1E-12 \quad R^2 = 1 \quad (4)$$

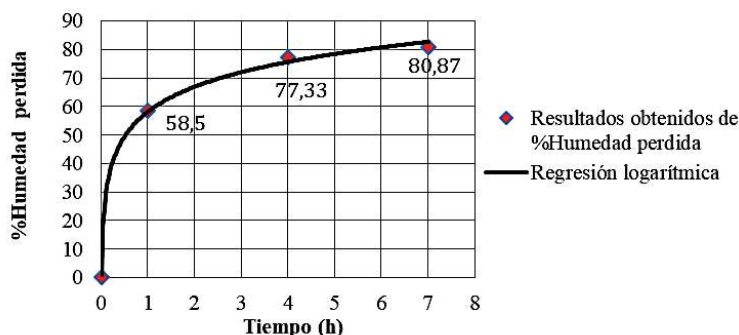


Figura 3. Curva de secado para 120 °C a distintas horas.

En la figura 3 se observó que el modelo logarítmico, mostrado en la ecuación 5, fue el más apropiado para estudiar el comportamiento de la pérdida de humedad en función del tiempo de secado a 120 °C, dentro del rango establecido de 0-7 h. Esto se debe a que dicho modelo es capaz de adaptarse a los valores elevados de pérdida de humedad, los cuales comprueban que este tratamiento térmico es muy severo, posiblemente ocasionando la vaporización excesiva del agua y otros componentes hidrosolubles como el Ácido Ascórbico. Por su parte, el modelo cúbico, a pesar de tener un R^2 igual a la unidad, presentó mínimos y máximos incongruentes con el comportamiento observado en los puntos.

$$Y = 12.579\ln(X) + 58.181 \quad R^2 = 0.9985 \quad (5)$$

El menor de los porcentajes obtenidos fue de 58.50 % con solo 1 h de secado. Este hecho indicó que la remoción de agua es muy rápida, con 7 h de secado bajo esta temperatura se logró remover hasta 80.87 % del agua presente en las láminas. Un aspecto que cabe resaltar es acerca de la pérdida de humedad dentro del intervalo de 1-4 h, la cual incrementó en 18.83 % mientras que en el intervalo de 4-7 h la pérdida de humedad incrementó en 3.54 %. Esto reflejó una menor movilidad del agua posiblemente debido a que ésta estuvo atrapada en la matriz viscosa de la lámina de mango y/o dado que se presentan fuerzas de interacción del tipo Puentes de Hidrógeno con los grupos hidrófilos de los aminoácidos de las proteínas y con los carbohidratos, formando complejos hidratados, Badui [16]

Es decir, en el intervalo de 4-7 h se estuvo removiendo una fracción del agua ligada. Esta interacción ocurre mayormente con las proteínas, ya que, según Kasaai [17] el agua estabiliza la estructura de la proteína mediante la interacción de Puentes de Hidrógeno con el lado hidrofílico de los aminoácidos. Sin embargo, el mismo autor afirma que la matriz viscosa tiene mayor efecto en presencia de bajas concentraciones de polisacáridos combinados con agua, produciendo un gel que la retiene. Lo cual puede ser el caso del mango, ya que en promedio su contenido de agua es mucho mayor al de los carbohidratos.

Con relación al ácido ascórbico, la Ley de Beer-Lambert permite la determinación de concentraciones de disoluciones problema a partir de una recta de calibración. A continuación, se presentan las gráficas de calibración construidas para esta investigación con los valores obtenidos durante el ensayo espectrofotométrico para las soluciones patrón, las absorbancias se midieron en el pico de absorción de 444 nm. En la figura 4 se muestra la calibración absorbancia vs concentración de Ácido ascórbico (ppm)

construida para concentraciones de 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 0.9 y 1 ppm. La elección de este rango de concentraciones es debido a la variedad de mango seleccionado, el cual posee bajas concentraciones de ácido ascórbico. Se observó que la relación entre los valores es una línea recta, por lo tanto, se corrobora que la aplicación de la ley de Beer-Lambert es válida para esta investigación.

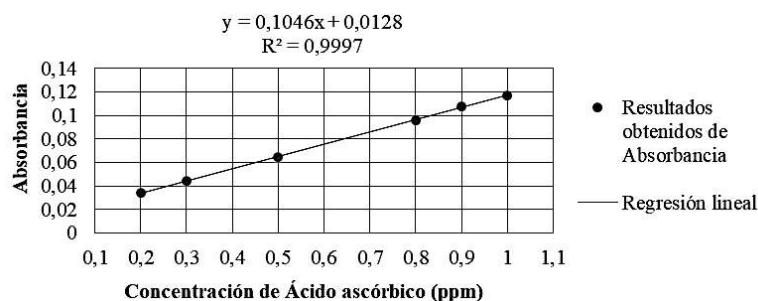


Figura 4. Gráfica de calibración con menor escala de Absorbancia vs Concentración de Ácido ascórbico de soluciones diluidas.

En la figura 5 se observó el mismo comportamiento de la figura anterior, en este caso, se realizó la gráfica de calibración de absorbancia vs concentración de ácido ascórbico con concentraciones mayores del mismo en las soluciones patrones. Se prepararon soluciones de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 ppm. Esta gráfica se construyó con la finalidad de realizar un aporte a las futuras investigaciones que requiera de utilizar esta herramienta para estimar concentraciones en otros alimentos.

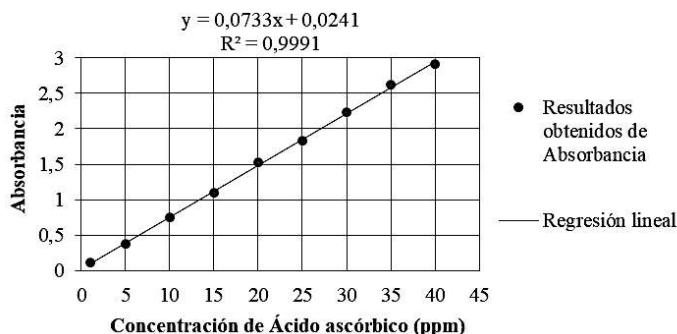


Figura 5. Gráfica de calibración con mayor escala de Absorbancia vs Concentración de Ácido ascórbico de soluciones diluidas.

Seguidamente, la Tabla 2 permitió concentrar la data obtenida en la determinación de absorbancia de las muestras de mango secadas a las temperaturas y tiempos seleccionados, con el fin de relacionarlas posteriormente con la cantidad de Ácido ascórbico presente en las muestras. Se observó que los resultados de absorbancia siguen una tendencia, a medida que aumenta la temperatura y tiempo de secado la absorbancia disminuye, siguiendo una relación inversamente proporcional entre ellas.

Tabla 2. Data para determinar la absorbancia de muestras de mango secadas.

Temperatura Tiempo	Absorbancia		
	60 °C	90 °C	120 °C
0	0.044	0.044	0.044
1 h	0.038	0.030	0.022
4 h	0.033	0.023	0.017
7 h	0.026	0.019	0.013

Los datos obtenidos en las Tablas 2 y 3 se corroboran con lo expresado por la ley de Beer-Lambert, donde se establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de especies que absorben la luz, en este caso del ácido ascórbico, esto se explica debido a que a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas.

Así mismo, se cuenta con la Tabla 3, en la cual se plasman las concentraciones de ácido ascórbico (AA) calculadas mediante la ecuación 3 basada en los datos obtenidos en la gráfica de calibración. Estas concentraciones se utilizaron como variable en el modelo de superficies de respuestas junto con los porcentajes de humedad pérdida. Se observó una clara tendencia, donde, el contenido de ácido ascórbico disminuye conforme aumenta el tiempo de secado y el tiempo de exposición a esta, siguiendo un comportamiento inversamente proporcional.

Este comportamiento lo explica Alvarado [18] y Serra & Cafaro [19], el ácido ascórbico es muy sensible a la temperatura y gran parte de esta se pierde en el procesamiento de alimentos a base de calor, la degradación del mismo se debe a la oxidación que ocurre por la transferencia de dos electrones.

Tabla 3. Concentraciones de Ácido ascórbico en los productos finales.

	Concentración Ácido ascórbico (mg AA/100 g Mango)		
	60 °C	90 °C	120 °C
Temperatura			
Tiempo			
0	12.2303	12.2303	12.2303
1 h	9.8769	6.7404	3.6080
4 h	7.9171	3.9975	1.6482
7 h	5.1742	2.4313	0.0779

Se observó en la Tabla 3 las variaciones que presentan las concentraciones de ácido ascórbico presentes en las muestras de mango al aumentar la temperatura, a 120 °C y 1 h se presenta una concentración menor incluso a la obtenida para 60 °C y 7 h, atribuyendo este comportamiento a la naturaleza del ácido ascórbico, ya que es una vitamina hidrosoluble, por ende es soluble en agua, perdiéndose la concentración de la misma en el proceso de deshidratación, aunado esto a su degradación debido al calor.

Al introducir en el programa estadístico los datos experimentales encontrados de concentración de ácido ascórbico y porcentaje de pérdida de humedad, se obtuvieron dos superficies de respuesta por separado, una para cada variable de respuesta en función de los factores controlados (temperatura y tiempo). Éstas proporcionan los modelos matemáticos que sirven de base para la construcción de la superficie unificada. Para lograr lo anterior, se buscó el modelo matemático más apropiado para cada superficie mediante: eliminación de efectos no significativos representados por un valor P mayor que un nivel de significancia de 5 % para generar un modelo más simplificado; búsqueda del mayor R²; menor suma de cuadrados del error total. Al inicio de este proceso, sin eliminar ningún efecto, se tuvieron los estadísticos de la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis de varianza para las variables de respuesta estudiadas en el diseño de tres niveles para los dos factores experimentales.

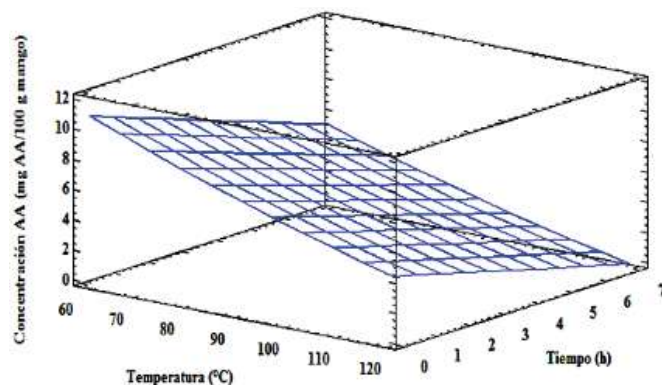
Valor P para los efectos A, B, AA, AB y BB, considerando un $\alpha = 0.05$		
Fuente	Concentración AA	%Humedad perdida
A: Temperatura	0.0002	0.0070
B: Tiempo	0.0006	0.0084
AA	0.2609	0.6304
AB	0.1784	0.2210
BB	0.6200	0.9784
Suma de cuadrados del error total	0.3366	174.791
%R ²	99.5738	96.5916

Para la variable de concentración de Ácido ascórbico se seleccionó el modelo perteneciente a la Tabla 5, compuesto por los efectos A, B, AB y AA, por poseer al mismo tiempo un R² elevado, un valor reducido de suma de cuadrados del error total y por presentar una estructura más sencilla que permitirá su manipulación en futuras investigaciones.

Tabla 5. Análisis de varianza para la variable de respuesta concentración de Ácido Ascórbico, excluyendo el efecto BB del modelo matemático.

R ² = 99.53 %		Suma de cuadrados del error total = 0.3706		
Términos	A: Temperatura	B: Tiempo	AB	AA
Valor P	0.0000	0.0001	0.1264	0.2030

En la Tabla 5 se muestran los resultados de haber excluido el término BB que presentaba el mayor valor P. Como resultado, el R² se redujo hasta 99.53 % y la suma de cuadrados del error total aumentó hasta 0.3706. Estos cambios no son tan considerables, el modelo sigue siendo aceptable y también es más sencillo. Cabe destacar que los demás términos presentaron un valor P menor, pero continúan siendo no significativos.

**Figura 6. Superficie de respuesta estimada para la variable de respuesta concentración de Ácido Ascórbico.**

A partir de la data de concentraciones de Ácido ascórbico suministrada al programa reportada en la Tabla 3, las condiciones de temperatura (60 °C, 90 °C, 120 °C), tiempo (1 h, 4 h, 7 h) y después del análisis de los estadísticos suma de cuadrados del error total, R² y la eliminación de efectos no significativo se procedió a generar la ecuación 6 del modelo ajustado que describe la figura 6 en función de temperatura (T) y tiempo (t), ésta es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 &\text{Concentración AA} \\
 &= 20.1123 - 0.176459 \cdot T - 0.989922 \cdot t + 0.00036368 \cdot T^2 \dots \\
 &+ 0.00325722 \cdot T \cdot t
 \end{aligned} \tag{6}$$

Para la variable de porcentaje de humedad pérdida se seleccionó el modelo perteneciente a la Tabla 6, compuesto por los efectos A, B, AB y AA, por poseer el R^2 más elevado de entre los reportados para esta variable de respuesta y por tener una estructura sencilla. Si bien este modelo no es el ideal, representó una aproximación útil para estudiar el comportamiento del porcentaje de humedad pérdida en la presente investigación.

Tabla 6.
Análisis de varianza para la variable de respuesta porcentaje de humedad pérdida, excluyendo el efecto BB del modelo matemático.

$R^2 = 96.59 \%$		Suma de cuadrados del error total = 174.842		
Términos	A: Temperatura	B: Tiempo	AB	AA
Valor P	0.0016	0.0020	0.1499	0.5710

Tal como se indica en la Tabla 6, al excluir el efecto BB el cual presentó el mayor valor P, se mantuvo igual el R^2 mientras que la suma de cuadrados del error total aumentó un poco. Los efectos AB y AA redujeron su valor P pero continúan calificando como no significativos. Los estadísticos revelaron que éste comportamiento, en base a la data recopilada bajo la condiciones establecidas en la investigación, no pudo ser mejorado.

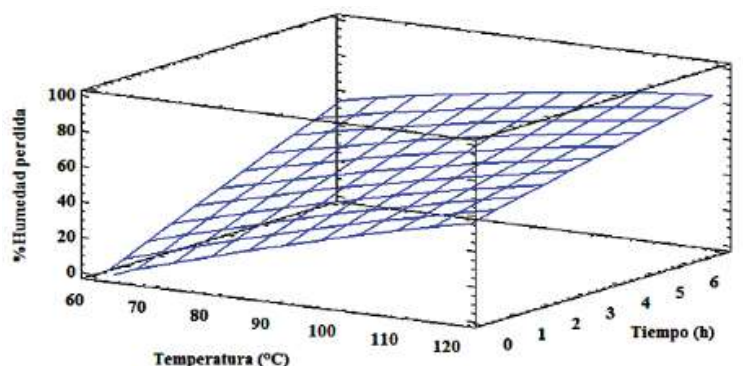


Figura 7. Superficie de respuesta estimada para la variable de respuesta porcentaje de humedad pérdida.

A partir de la data de porcentajes de humedad pérdida suministrada al programa, las condiciones de temperatura (60 °C, 90°C, 120 °C), tiempo (1 h, 4 h, 7 h) y después del análisis de los estadísticos suma de cuadrados del error total y el R^2 se procedió a generar la Ecuación 7 del modelo ajustado que describe la figura 7 en función de temperatura (T) y tiempo (t), ésta es la siguiente:

$$\begin{aligned} \%H \text{ pérdida} = & -82.6378 + 1.52517 \cdot T + 12.3294 \cdot t - 0.00320185 \cdot T^2 \dots \\ & -0.0653333 \cdot T \cdot t \end{aligned} \quad (7)$$

A partir de este punto, resulta muy importante destacar que la ecuación 6 y la ecuación 7 son válidas únicamente bajo las condiciones de secado seleccionadas en la presente investigación y para la variedad de mangos Tommy Atkins en su estado de maduración máxima. Esto se debe a la naturaleza de las sustancias químicas, las cuales pueden presentar un comportamiento muy diferente bajo otras condiciones de secado. Por otra parte, los diversos factores que mantienen retenida el agua dentro del alimento pueden presentar un comportamiento muy diferente bajo otras condiciones de secado. Por esta razón, se recomienda al lector elaborar otros modelos matemáticos en caso de querer estudiar estas variables con diferentes temperaturas, tiempos, y estado de maduración a los presentados en esta investigación.

Se procedió a graficar la superficie de respuesta de la Figura 8, la cual relaciona las variables fisicoquímicas de concentración de ácido ascórbico y porcentaje de humedad perdida, con los factores experimentales controlados de temperatura y tiempo. Sin embargo, esto representa la estimación inicial del óptimo, es decir, el óptimo mostrado a continuación puede estar cerca o lejos de la región del óptimo verdadero, razón por lo cual más adelante se realizó una búsqueda de esta región.

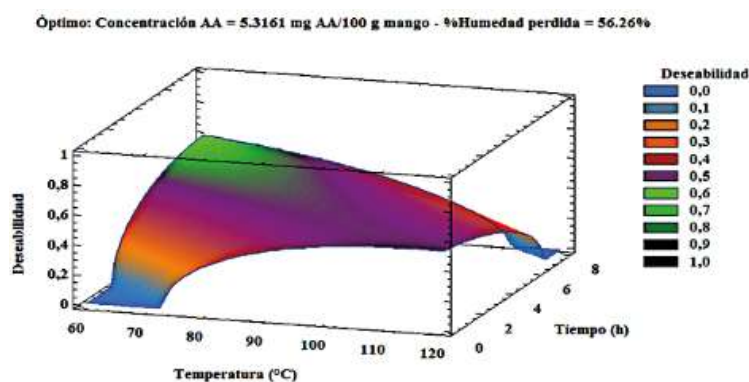


Figura 8. Superficie de respuesta estimada para variables de respuesta concentración de Ácido ascórbico y porcentaje de humedad en función de temperatura y tiempo.

La estimación inicial reveló que las condiciones óptimas se encuentran alrededor de 60 °C y 7 h de secado, generando una concentración de ácido ascórbico de 5.3161 mg AA/100 g mango y una pérdida de humedad de 56.26%, con una deseabilidad de 0.5874. Estas condiciones sirvieron como base para la búsqueda de la región del óptimo verdadero, o para verificar si ya se encuentra dentro de dicha región, en el último paso del asistente de diseños denominado extrapolación.

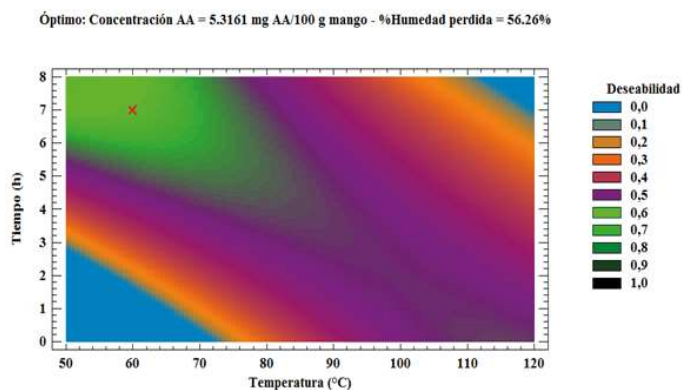


Figura 9. Contorno de superficie de respuesta estimada para variables de respuesta concentración de Ácido ascórbico y porcentaje de humedad en función de temperatura y tiempo.

Al observar la figura 9 se encontró que las condiciones de secado más favorables están en el rango de 50-65 °C durante 7-8 h, según la data suministrada al programa. Esto significa que los tiempos de secado más favorables son mayores a 7 h manteniendo estas temperaturas menores. Se realizó la búsqueda del óptimo verdadero en el centro del diseño, dentro de los rangos de 60-90 °C y 4-7 h. Se efectuaron dos búsquedas, la primera mostrando pasos de 0.1 % lo cual produjo 47 valores de respuesta extrapolados con 47 factores establecidos para la interpolación, la segunda búsqueda con pasos de 0.05 % lo cual aumentó ambas cantidades hasta 87. Ambas búsquedas produjeron los mismos resultados expuestos de manera resumida en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones óptimas obtenidas por extrapolación.

%Pasos	N° Cálculos	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Concentración Ácido Ascórbico (mg AA / 100 g mango)	%Humedad perdida	Deseabilidad
0.1	47	62.2103	7	5.07471	57.7598	0.589921
0.05	87	62.2103	7	5.07471	57.7598	0.589921

Al observar la Tabla 7 se determinó que las mejores condiciones para el proceso de secado de láminas de mango, de acuerdo al rango de temperaturas y tiempos utilizadas en esta investigación de 60-120°C durante 1-7 h en un horno de convección con aire caliente, corresponden a 62.21 °C durante 7 h para producir una concentración de Ácido ascórbico de 5.0747 mg AA/100 g mango junto con una pérdida de humedad de 57.76 %. Esta pérdida de humedad puede confirmarse con los resultados reportados por otros autores, realizando la diferencia del 57.76 % humedad perdida con la humedad total encontrada de 85.16 ± 0.01 %. El porcentaje de humedad presente en las láminas bajo las condiciones óptimas encontradas es de 27.40 ± 0.01 %. Resultados similares fueron obtenidos por Hernández & Fernández [20] de 26.18 ± 1.00 % de humedad en láminas de mango variedad Tommy Atkins secadas en una estufa convencional a 60 °C en un período de 8-10h. Sin embargo, en cuanto a la conservación se refiere, es necesario modificar esta técnica de secado o implementar otro método de secado para eliminar una mayor cantidad de agua, puesto que resulta muy importante inhibir la proliferación de microorganismos así como también los oscurecimientos.

La deseabilidad de los resultados es de 0.5899, la cual no puede elevarse más dentro del rango de temperaturas y tiempos utilizados en esta investigación. Esto se debió a que según la data suministrada, a mayor pérdida de humedad menor es la concentración del Ácido Ascórbico, por lo que al intentar buscar un tratamiento térmico fuerte para conservar el alimento se pierden sus nutrientes. En consecuencia no fue posible mantener altas concentraciones de esta vitamina durante el tratamiento térmico al introducir las láminas de mango sin protección dentro del horno.

Conclusiones

La pérdida de humedad en láminas de mango variedad Tommy Atkins, secadas a 60 °C, 90 °C y 120 °C en un período de 0-7 h, se ajustan satisfactoriamente a los modelos de regresión no lineal encontrados, siendo estos el cúbico para las dos primeras temperaturas y logarítmico para la última. A partir del comportamiento logarítmico observado en el proceso de secado a 120 °C, se confirmó lo severo que resulta este tratamiento térmico para el mango, ya que produce grandes pérdidas de Ácido Ascórbico, el cual además de ser muy sensible al calor produciéndose su degradación, también es hidrosoluble, por lo cual interactúa con las moléculas del agua y termina vaporizándose con ella. Razón por la cual, desde el punto de vista nutricional, no es factible utilizar tratamientos térmicamente severos con el mango. Por su parte, el secado a 60 °C y 90 °C fue más lento posiblemente debido a la matriz viscosa del mango basada en gel de carbohidratos con agua, el cual mantuvo retenida al agua en su interior.

De acuerdo con el óptimo encontrado mediante la superficie de respuesta unificada, temperaturas de 50-65°C durante 7 h o más para el secado en hornos de convección con aire caliente podrían representar condiciones favorables para la producción de láminas de mango variedad Tommy Atkins. Sin embargo, por la elevada proporción del agua en las láminas de mango es necesario de implementar técnicas capaces de remover un alto contenido de ésta pero manteniendo los nutrientes hidrosolubles.

Referencias

- [1] Guiné, R. The Drying of Foods and Its Effect on the Physical-Chemical, Sensorial and Nutritional Properties. *International Journal of Food Engineering*, 4, (2) (2018) 93-100. Recuperado de: 10.18178/ijfe.4.2.93-100
- [2] Ordóñez-Santos, L. & Yoshioka-Tamayo, L. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE VITAMINA C EN PULPA DE MANGO (*Mangifera indica* L). *Vitae*, 19, (1) S81-S83. Medellín, Colombia. (2012) Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169823914019>
- [3] Chiroque, D. “DEGRADACIÓN TÉRMICA DE VITAMINA C EN PULPA DE MANGO (*Mangifera indica* L.) VARIEDAD HADEN Y PREDICCIÓN MICROBIOLÓGICA DE VIDA ÚTIL MEDIANTE MODELO DE GOMPERTZ”. (Tesis). Universidad Nacional de Piura. Piura, Perú. (2017)
- [4] Hurtado, J. Metodología de la Investigación Holística. (3a. Ed.). Fundación Sygal: Caracas, Venezuela, (2000). Recuperado de: <https://dariososafula.files.wordpress.com/2017/01/hurtado-de-barrera-metodologicc81a-de-la-investigacioc81n-guiccc81a-para-la-comprensio81n-holicc81stica-de-la-ciencia.pdf>.
- [5] Comisión Venezolana de Normas Industriales. COVENIN 433-83: CAFÉ ELABORADO. DETERMINACIÓN DE PÉRDIDA DE MASA (1RA REVISIÓN). Comité CT10 Alimentos y Subcomité SC9 Bebidas Estimulantes. Asociación Nacional de Industriales del Café. Caracas, Venezuela.(1983)
- [6] Encalada, H. Efecto de la temperatura y el espesor en el proceso de deshidratado de mango (*Mangifera indica* L.) Variedad Kent. (Tesis de investigación). Universidad Católica Sedes Sapientiae. Chulucanas, Perú. (2017)
- [7] Torres, L. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SECADO DEL CAPSICUM ANNUUM L. (PIMENTÓN ROJO) SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LA ESPECIA OBTENIDA (PAPRIKA). (Trabajo Especial de Grado). Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela.(2019)
- [8] Montgomery, D. Diseño y Análisis de Experimentos. (2a. Ed.). Limusa, S.A. de C.V.: México, D.F. (2004)
- [9] Ito, A., Tonon, R., Park, K. & Hubinger, M. Influence of Process Conditions on the Mass Transfer Kinetics of Pulsed Vacuum Osmotically Dehydrated Mango Slices. *Drying Technology*, 25, (10) 1769-1777.(2007) Recuperado de: 10.1080/07373930701593263
- [10] De Medeiros, R., Barros, Z., Carvalho, C., Coêlho, A., Maciel, M. & Azoubel, P. Dual-stage sugar substitution in Tommy Atkins mango. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 23, (1) (2019) 60-64. Recuperado de: 10.1590/1807-1929/agriambi.v23n1p60-64
- [11] Alvis-Bermudez, A., García-Mogollón, C. & Dussán-Sarria, S. Cambios en la Textura y Color en Mango (Tommy Atkins) Pre-Secado por Deshidratación Osmótica y Microondas. *Información Tecnológica*, 27, (2) (2016) 31-38. Recuperado de: 10.4067/S0718-07642016000200005
- [12] Zuluaga, J, Cortes-Rodríguez, M. & Rodríguez-Sandoval, E. EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE MANGO DESHIDRATADO APLICANDO SECADO POR AIRE CALIENTE Y DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 25, (4) (2010) 127-135. Caracas, Venezuela. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/262477451_Evaluacion_de_las_caracteristicasfisicas_de_mango_deshidratado_aplicando_secado_por_aire_caliente_y_deshidratacion_osmotica

[13] Fernández-Palmar, V., Hernández, J. & Sulbarán, S. Caracterización físico-química y actividad antioxidante de frutos de mango (*Mangifera indica*) cv. Tommy Atkins. *Revista de la Facultad de Agronomía de La Universidad del Zulia*, 33, (2016) 216-231. Recuperado de: <https://produccioncientificaluz.org/index.php/agronomia/article/view/27199>

[14] Jiménez, A. DESHIDRATADO DE REBANADAS DE MANGO TOMMY ATKINS UTILIZANDO EXTRACTOS DE SUS SEMILLAS Y METABISULFITO DE SODIO COMO PRETRATAMIENTOS. (Tesis). Universidad Tecnológica de la Mixteca. Oaxaca, México.(2015)

[15] Ribeiro-Rocha, S., Queiroz, J., Queiroz-Ribeiro, M., Campos, F. & Sant A. Antioxidant in Mango (*Mangifera indica* L.) Pulp. *Plant Foods for Human Nutrition*, 62, (2007) 13-17. Recuperado de: 10.1007/s11130-006-0035-3

[16] Badui, D. Química de los alimentos. (6a. Ed.). Pearson Educación: Naucalpan de Juárez, México. (2006). Recuperado de: <https://www.pearsoneducacion.net/mexico/Inicio/quimica-de-los-alimentos-6ed-badui-book>.

[17] Kasaai, M. Use of Water Properties in Food Technology: A Global View. *International Journal of Food Properties*, 17, (5) (2014) 1034-1054. Recuperado de: 10.1080/10942912.2011.650339

[18] Alvarado, J. (1996). *Principios de Ingeniería Aplicados a Alimentos*. (2a. Ed.). Organización de los Estados Americanos: Quito, Ecuador. (1996) Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/302119863_Principios_de_Ingenieria_Aplicados_en_Alimentos_2da_ed.

[19] Serra, H. & Cafaro, T. Ácido ascórbico: desde la química hasta su crucial función protectora en ojo. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 41, Buenos Aires, Argentina. (4) (2007) 525-532. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53541410>

[20] Hernández, J. & Fernández, B. ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE, ANÁLISIS SENSORIAL Y MICROBIOLÓGICO DE LÁMINAS FLEXIBLES DE MANGO (*Mangifera indica* L.). *Scientia Agroalimentaria*, 1, (2013) 26-32. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/298194142_ACTIVIDAD_ANTIOXIDANTE_ANALISIS_SENSORIAL_Y_MICROBIOLOGICO_DE_LAMINAS_FLEXIBLES_DE_MANGO_Mangifera_indica_L

Nota especial:

¹Artículo de investigación derivado del Trabajo Especial de Grado, titulado Efecto de la temperatura y tiempo de secado sobre las propiedades fisicoquímicas de muestras de *Mangifera indica* L. (mango), presentado en la Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela.

Caesalpinia Coriara como aditivo para anodizado de aluminio¹

Eduardo Lodato¹, María Quintero¹ y Nathaly Romero²

¹Escuela de ingeniería química, Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela.

²Centro de Investigación de Corrosión. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

Correo electrónico: eduardolodato1998@gmail.com, m.adriana.quintero@gmail.com y natycorrosio@gmail.com

Recibido: 14-12-2020

Aceptado: 19-04-2021

Resumen

El fruto del Dividivi (Caesalpinia Coriara) combinado con Trietanolamina (TEA) ha demostrado tener impacto sobre el anodizado de aluminio, debido a esto el objetivo de este proyecto es evaluar si el fruto de Dividivi y TEA puede funcionar como un aditivo para reducir la concentración de ácido sulfúrico utilizado en el proceso de anodización para la aleación de aluminio 7050. Se espera que este proceso de anodización generará una capa de barrera que puede aumentar la adhesión del recubrimiento en comparación con los sistemas actuales utilizados en aplicaciones aeroespaciales. Para lograr esto se utilizaron diversos métodos como: espesor de capa de óxido por MEB (ASTM B487), prueba de extracción (ISO 4624). La prueba de espesores logro demostrar que el dividivi si posee un impacto positivo sobre la capa de óxido generada (futuros resultados se comentaran)

Palabras clave: Aluminio, anodizado, dividivi, trietanolamina, ácido sulfúrico

Caesalpinia Coriara as an additive for aluminum anodizing

Abstract

The fruit of Dividivi (Caesalpinia Coriara) combined with Triethanolamine (TEA) has been shown to have an impact on aluminum anodizing. For this reason, the objective of this project is to evaluate if the fruit of Dividivi and TEA can function as an additive to reduce concentration of sulfuric acid used in the anodizing process for 7050 aluminum alloy. This anodizing process is expected to generate a barrier layer that can increase the adhesion of the coating compared to current systems used in aerospace applications. To achieve this, various methods were used such as: oxide layer SEM (ASTM B487), pull-off test (ISO 4624). Obtaining as a result for the first test that the average thickness of the samples anodized with dividivi presented a positive result. (Future results will be added)

Keywords: Aluminum, anodize, dividivi, triethanolamine, sulfuric acid

Introducción

El aluminio es uno de los materiales más utilizados a nivel industrial con gran número de aplicaciones. Una de las características más importantes de este material es que presenta una alta resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película pasiva de óxido de aluminio. Dicha capa puede ser formada artificialmente mediante la aplicación de corrientes eléctricas dentro de una celda electrolítica, incrementando el espesor del mismo y mejorando la resistencia a la corrosión y erosión.

Durante muchos años se utilizó principalmente Ácido Crómico como electrolito para realizar el anodizado, este fue prohibido por sus tendencias contaminantes. Para evitar la contaminación del ambiente se empezó a usar Ácido Sulfúrico el cual, a pesar de ser menos perjudicial para el ecosistema, sigue siendo una fuente importante en la generación de subproductos que pueden ser perjudicial para el planeta Tierra.

De igual forma el aluminio anodizado ha sido utilizado como el principal material de construcción en los aviones de uso comercial y militar, esto se debe a sus diversas propiedades mecánicas. De esta manera, la necesidad de aplicar recubrimientos poliméricos se destaca con la finalidad de evitar que el material se deteriore rápidamente. El anodizado de aluminio posee la propiedad de que en su capa porosa se genera una gran adherencia a las pinturas.

Una gran cantidad de países y centros de investigación han invertido tiempo y dinero en buscar soluciones a la cantidad de corriente necesaria para elaborar el anodizado de aluminio. Una de las investigaciones más recientes elaborada por Romero [1] consistió en anodizar una serie probetas con electrolitos compuestos de ácidos orgánicos y diversas sustancias naturales como aditivos para disminuir la cantidad de Ácido Sulfúrico utilizada en este proceso o hasta eliminarlo. De esta forma uno de los sistemas con mejores resultados con respecto a espesor de anodizado y resistencia a la corrosión fue el elaborado con Ácido Sulfúrico, Trietanolamina y Caesalpinia Coriaria (Dividivi).

Por estos motivos el objetivo principal de este trabajo de investigación consiste en evaluar la capacidad de adherencia que posee el anodizado de aluminio con recubrimientos de polímeros, y analizar la influencia del aditivo de dividivi en este efecto. Para esto se aplicará un recubrimiento epóxido, de tal forma que se pueda llevar a cabo la prueba denominada Pull-off bajo la norma ISO 4624 [2] y se realizarán imágenes de la superficie anodizada previo al pintado mediante un microscopio electrónico de barridos.

Metodología

El proceso utilizado para el anodizado consistió en una celda electrolítica compuesta por dos electrodos de aluminio de 5 cm de ancho por 5 cm de largo con un espesor total de 6.5mm de la serie 7050. Para la fuente de corriente externa de la celda electrolítica se utilizó un Potenciostato/Galvanostato ZRA Gamry PC4 750, el cual suministra la densidad de corriente para el proceso. El mismo estuvo conectado a un software que permitió el monitoreo del potencial, utilizando como parámetros de tiempo del proceso (t) y la densidad de corriente usada.

Diseño de la celda.

La Figura 1 muestra la celda, la cual tuvo las siguientes características:

- Un recipiente de PVC transparente con una capacidad de 1500 ml para poder observar la evolución de los gases, en cada electrodo, dentro de la celda electrolítica.
- Tres electrodos de aluminio, un ánodo y dos cátodos, cada uno con un área total de 50 cm², para las probetas de 5 cm x 5 cm x 6.5mm.
- Un electrodo de referencia de Ag/AgCl para las mediciones de potencial en las probetas.
- Diferentes medios electrolíticos.

Como fuente de corriente externa se utilizó un rectificador Eaysa 40-50 VDC:40 e IDC:5 A, el cual mantuvo la intensidad de corriente constante durante el experimento. La celda fue monitoreada utilizando

un multímetro, para el registro de los voltajes; los datos fueron registrados en una hoja de Excel para la construcción de las gráficas, potencial vs tiempo, para cada probeta (Figura 1).

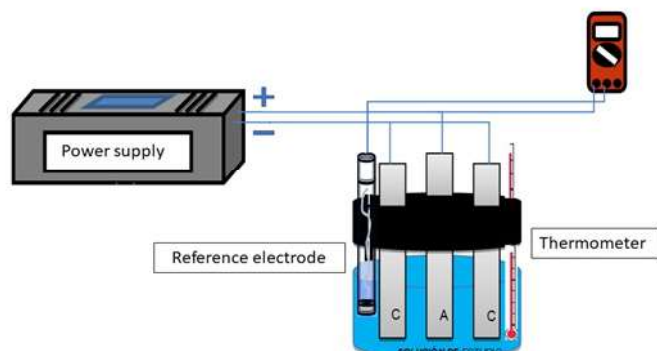


Figura 1. Esquema completo del proceso de anodizado.

Tratamiento de las probetas.

La uniformidad en la superficie de las muestras es un factor fundamental en la realización de todo anodizado ya que esto permitirá que se genere una capa de óxido con espesores estables a lo largo de la muestra, en caso de que el tratamiento este defectuoso se podrían generar puntos donde la corrosión atacaría con mayor facilidad, por lo tanto, la muestra tendría que ser desechada. Los procesos utilizados para tratar la superficie de las muestras fueron:

1. Pulido
2. Desengrasado
3. Decapado
4. Neutralización

Definición de Parámetros.

La definición de parámetros durante un proceso de anodizado es fundamental para el éxito del mismo, ya que, dependiendo de factores como densidad de corriente, tiempo y concentración, cambia totalmente entre unas aplicaciones y otras. Para el caso de esta investigación se tomó en cuenta la siguiente Tabla como referencia para hallar valores óptimos de anodizado que permitieran satisfacer los resultados esperados:

Tabla 1. Parámetros del Anodizado

Densidad de corriente (A/dm ²)	Tiempo de anodizado (min)	Concentración de electrolito (%m/m)
0.1-1.9	30-120	1-35

Nota: Romero *et al.* [3]

Caracterización de las películas de anodizado.

Una vez preparadas las muestras, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para el análisis de las características morfológicas de la película anódica de cada una de las muestras. Para determinar el espesor de la capa anódica, según la norma ASTM B 487[4]; se examinó el corte perpen-

dicular o transversal a la superficie del recubrimiento y para el estudio de la porosidad, medición de la longitud y espaciamento entre los poros, y plano paralelo a la superficie.

Análisis de la fuerza de adherencia de los recubrimientos poliméricos sobre los sustratos añadiendo la TEA con y sin el aditivo de Dividivi.

Las pruebas de adherencia se realizaron según la norma ISO 4624[2], después de 15 días de curado de los esquemas de recubrimiento. Para la prueba se utilizó un adhesivo epóxico de 2 toneladas, luego de 3 días de curado, se procedió mediante una broca especial a eliminar los restos de pega del borde. Luego de eliminar los restos del adhesivo se aplicó mediante un instrumento de tensión, una carga al Dolly de manera de obtener una tensión suficientemente alta, hasta que lo despegue por completo de la superficie. Se caracterizó la falla según lo establecido en el manual proporcionado en la norma ISO 4624[2].

Resultados

Influencia de la TEA con y sin el aditivo de Dividivi en la formación de la película de óxido del Anodizado de Aluminio.

Luego de realizar los procedimientos y pruebas descritas en la metodología, se logró obtener diferentes muestras de aluminio anodizado con electrolitos a base de ácido sulfúrico en baja concentración y aditivos comprendidos por los sistemas TEA y TEA + dividivi. Esto con el fin de evaluar la influencia de estos aditivos en la película de óxido, de tal forma que se pueda analizar el estímulo de estos en la adherencia del material con un recubrimiento polimérico y así poder realizar una comparación con muestras de investigaciones anteriores.

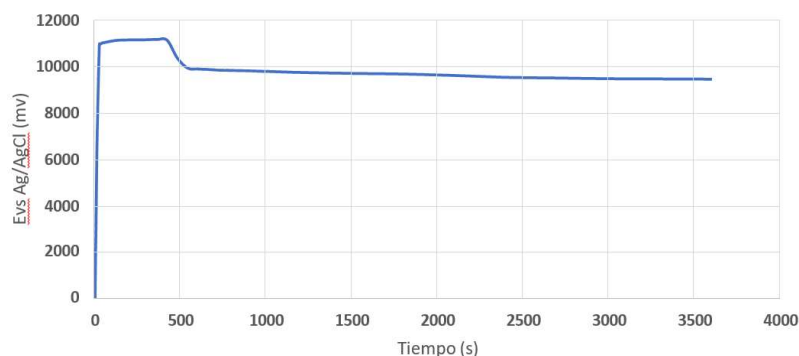


Figura 2. Potencial vs Tiempo a baja densidad de corriente para el sistema TEA + Dividivi

Los resultados en la figura 2 muestran la variación de potencial versus tiempo, donde se caracteriza como el potencial se incrementa a un valor máximo de 11171mV, siendo este el potencial de ruptura, luego a partir de 540 segundo, se mantiene un potencial constante de alrededor de 9500 mV un potencial similar al que se presenta para el sistema de referencia color verde en la figura 3, de esta forma es notable qué aunque el valor es similar al obtenido se presenta una diferencia de alrededor de 2000mV, que puede manifestarse como la formación de una capa barrera, con mayor resistencia a la electricidad.

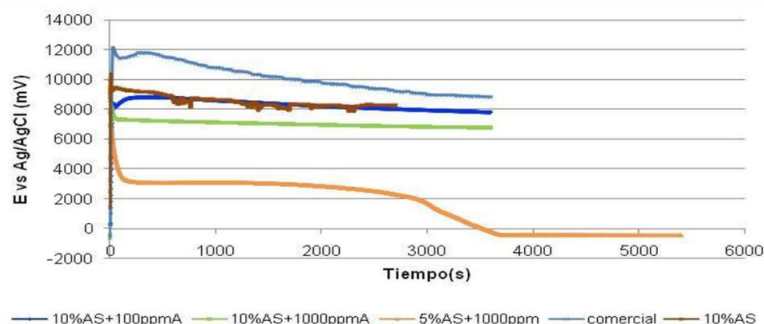


Figura 3. Referencia de antecedentes para el sistema TEA + Dividivi (Potencial vs Tiempo).

Nota: Romero [1]

De igual forma, aunque se alcanzó un potencial de ruptura mayor al descrito en trabajos anteriores como el de Espina [5] el tiempo en el cual la muestra permanece en potenciales elevados es 20 veces más prolongado, esto podría significar que la cantidad de energía utilizada es insuficiente para romper la capa barrera y empezar el desarrollo de la capa porosa del material. Es por ello, que se tomó extremo cuidado al momento de medir los espesores, alcanzando valores entre 2 y 3 μm con la cantidad de corriente especificada, muy por debajo del valor esperado (8 μm). Estos resultados en los espesores se le atribuye a la diferencia en la composición del aluminio, ya que en la gráfica de referencia (figura 2) se utilizó el material de la serie 3000, la cual posee un contenido significativo de manganeso, mientras que en esta investigación se utilizó aluminio 7050, el cual está aleado con zinc, cobre y magnesio mayormente.

Debido a la diferencia de espesores que se obtuvo entre los resultados de referencia y las primeras muestras elaboradas a baja densidad de corriente, se realizó un incremento a la densidad de corriente de alrededor 3 veces más y así suministrarle al aluminio la cantidad de energía necesaria para vencer las capas de alta resistividad que se generaban por la aleación 7050, las cuales impedían la formación de la capa barrera y la capa porosa de suficiente espesor para proteger al aluminio contra la corrosión.

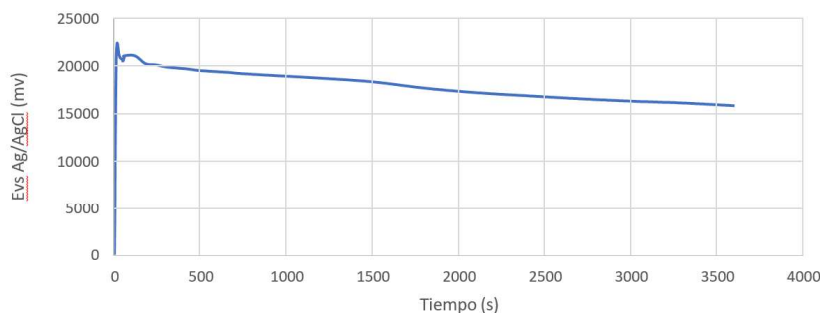


Figura 4. Potencial vs Tiempo a media densidad de corriente para el sistema TEA + Dividivi muestra #1.

En la figura 4 se observó que el potencial de ruptura obtenido con el electrodo de Ag/AgCl tiene un valor de 21910mV el cual representa un poco más del doble que el sistema a baja densidad de corriente, sin embargo, en este caso la muestra anodizada logró alcanzar espesores de alrededor de 9 μm lo cual

significa que este obtuvo un resultado satisfactorio para llevar a cabo la investigación; por lo cual, se trabajó las muestras con la misma densidad de corriente utilizada para elaborar la figura 4.

Sistema elaborado con Dividivi y TEA.

Se realizaron dos sistemas uno con dividivi y otro sin este elemento. Esto con el propósito de evaluar si el dividivi realmente provee propiedades anticorrosivas adicionales a la capa de óxido del aluminio durante el proceso de anodizado. Para determinar los cambios se realizaron pruebas y diversos análisis que se presentaran a continuación, a fin de evidenciar una comparación objetiva de ambos sistemas, evaluando inicialmente espesores obtenidos, potenciales de ruptura y potenciales estacionarios.

En el caso del sistema TEA + dividivi se observó que este requiere un total de 22161mV para terminar de formar la capa barrera (Figura 5), de igual forma la constitución de la capa porosa empieza en el momento que se llega al potencial de ruptura, debido a la baja en la resistencia iónica del óxido, este proceso ocurre en un potencial alrededor de 20000mV. Finalmente, se apreció que la tercera parte de la figura no coincide perfectamente con la establecida en la teoría, ya que no se alcanza un potencial estable a lo largo del proceso, y, que más bien, esta baja a medida que se aumenta el tiempo de anodizado.

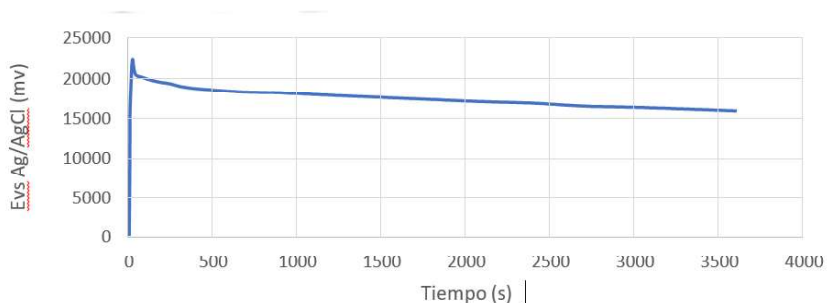


Figura 5. Potencial vs Tiempo para el sistema TEA + Dividivi muestra #2.

Para el proceso de anodizado aplicando este electrolito y a la corriente determinada se obtuvo una capa de óxido que se considera satisfactoria ya que al realizar las mediciones según la norma ASTM B 244-97[6] con el Positector 4000 se logró determinar que las muestras tienen un espesor de anodizado promedio $9,8 \mu m$. Este resultado se encuentra entre los rangos descritos sobre especificación de anodizado militar de Estados Unidos Mil-A-8625 para este tipo de anodizado.

Sistema elaborado con TEA.

El proceso de anodizado con TEA presentó resultados, inferiores a los obtenidos durante las pruebas con el Dividivi. En las gráficas el valor del potencial de ruptura para este proceso fue de un total de 21431mV vs Ag/AgCl. De igual forma el potencial estándar que se manejo fue de alrededor de 18000mV, esto demuestra que en el caso de este sistema existió menos tiempo para la formación de la capa barrera ya que la solución presentaba una menor resistividad eléctrica.

El espesor de las muestras anodizadas con este electrolito, es de $8.2 \mu m$. Este valor es de $1.6 \mu m$ por debajo del obtenido con el aditivo de Dividivi, esto se le atribuye a lo expuesto anteriormente, sobre la formación de la capa barrera durante el proceso, de igual forma este espesor también se encuentra en lo descrito en la especificación de anodizado militar de Estados Unidos Mil-A-8625.

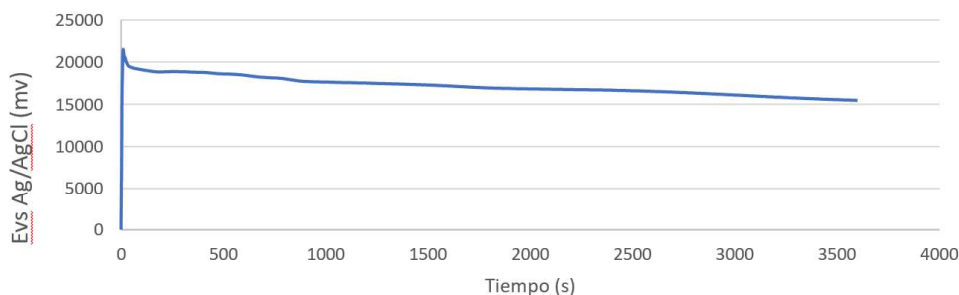


Figura 6. Potencial vs Tiempo para el sistema TEA.

Análisis de la fuerza de adherencia de los recubrimientos poliméricos sobre los sustratos añadiendo la TEA con y sin el aditivo de Dividivi.

Durante la fase de pintado de las muestras se alcanzó el valor de espesor de película seca promedio establecido en $20\ \mu\text{m}$ por la hoja técnica del producto. Los ensayos de adherencia realizados muestran que para ambos sistemas se presentó un fallo en el adhesivo epóxico al momento de pasar los 6894.76 kPa, por lo cual determinar el valor exacto de la fuerza de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento es difícil. Esta falla se representa mediante el diagrama de la Figura 7 donde únicamente el área naranja que representa el adhesivo fue desprendida, dejando el recubrimiento sin ningún tipo de falla.

Este tipo de falla se presenta cuando la fuerza de adherencia sustrato/polímero es mayor a la fuerza polímero/adhesivo. De esta forma se entiende que la fuerza que une al sustrato y al recubrimiento polimérico supera los 6894.76 kPa (Figura 7), este valor se considera como aceptable o bueno. Para obtener el valor real de esta prueba es necesario optar por un adhesivo que resista una mayor presión, sin embargo, debido a las limitantes que se encuentran en Venezuela conseguir un mejor epóxico no fue posible.



Figura 7. Fotografía luego del ensayo Pull-off del sistema compuesto por TEA.

Caracterización mediante microscopia electrónica de barridos de la formación de películas de óxido

Debido a los resultados obtenidos, se analizó únicamente mediante microscopia electrónica de barridos a la muestra del sistema con el aditivo de Dividivi. En la imagen, se observó la formación de una capa con gran cantidad de poros de diferentes tamaños que van desde $1,11\ \mu\text{m}$ a $2,73\ \mu\text{m}$ aproximadamente tal como se representa en la Figura 8; asimismo, se evidencia como el anodizado presenta

una porosidad nodular que se podría clasificar como inusual, ya que no se adapta a la forma hexagonal descrita en la literatura.

Keller, Hunter y Robinson (1953) Keller *et al.*[7] a través de detalladas observaciones microscópicas de las películas anódicas, propusieron el primer modelo de estructura de las películas porosas. Ellos las describieron como una empaquetadura ajustada y ordenada en celdas hexagonales, cada una conteniendo un poro central en forma estrellada, aproximadamente cilíndrico, perpendicular al sustrato metálico y separado de éste por una película tipo barrera.

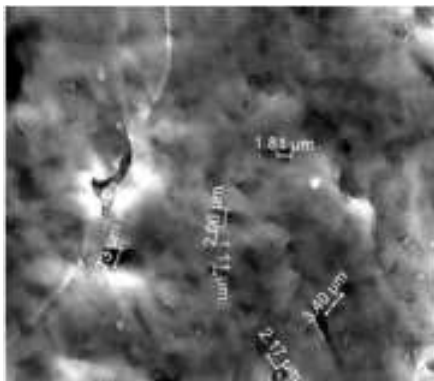


Figura 8. Diámetro de los poros tomado mediante microscopia

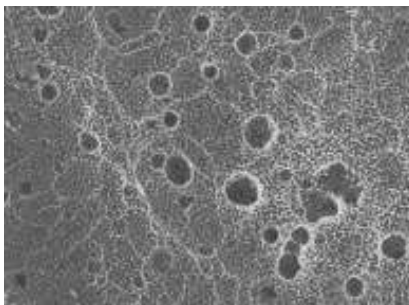


Figura 9. Fotomicrografía de la superficie a 50.000X

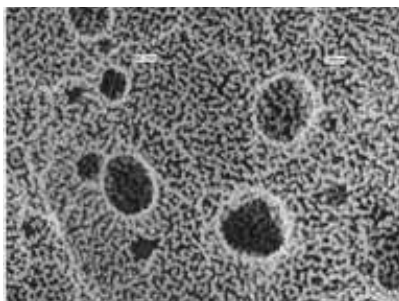


Figura 10. Fotomicrografía de la superficie a 100.000X.

Esta estructura nodular observada en las fotomicrografías a distintas X (Figura 9 y 10), podría ser la causante de los resultados de adherencia que actualmente se consideran como aceptables/buenos, sin embargo, se deben hacer otras pruebas para lograr determinar con certeza la capacidad de adherencia que presenta este sistema y otras distintas propiedades que puedan presentar al tener este tipo de estructura no descrito en otras investigaciones.

Conclusiones

El mejor anodizado de acuerdo a espesor fue el realizado con TEA y Dividivi; ya que, presentó en promedio una superioridad de $1.6 \mu\text{m}$ con respecto al sistema elaborado únicamente con TEA.

Los resultados obtenidos indican que el dividivi tiene un efecto significativo sobre la capa de anodizado del aluminio, incluso en bajas concentraciones.

La falla obtenida durante el ensayo Pull-off está únicamente relacionada con la adherencia entre el adhesivo y el recubrimiento polimérico.

La fuerza de adherencia que existe entre la capa de óxido del aluminio 7050 anodizado y el recubrimiento polimérico supera los 6894.76 kPa.

La estructura nodular de los poros podría ser el causante, de un efecto positivo en la adherencia del recubrimiento polimérico sobre el aluminio 7050 anodizado.

Referencias

[1] Romero, Nathaly. Uso de mezclas de Ácidos/sustancias naturales amigables con el medio ambiente, en la producción de Anodizado. Investigación Presentada para la optar al doctorado en ingeniería en la Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo, Venezuela. (2015)

[2] La norma ISO 4624: 2016. Pinturas y Barnices. Ensayo de Adherencia por Tracción. Pull-off test for adhesion. AENOR, Asociación española de Normalización y Certificación, 18 pp.

[3] Romero, Nathalie; de Rincón, Oladis Troconis; Millano, Valentina; Gallo, Jonathan; López, Gustavo; NACE International Corrosion Conference Proceedings; Houston: 1-15. Houston: NACE International. 2016

[4] La norma ASTM B 487: 2020. Método de Prueba standard para medición de metal y óxido de espesor de revestimiento por microscopio electrónico. ASTM, American Society for testing and Materials (USA).

[5] Espina. Desempeño de Anodizados con sustancias naturales mediante técnicas electroquímicas. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela (2011)

[6] La norma ASTM B 244:1997. Standard test method for measurement of thickness of anodic coatings on non-magnetic basis metal with for testing and Materials.

[7] Keller, Hunter y Robinson (1953) Structural Features of oxide coatings on aluminum. Journal of the electrochemical society, 100, 411pp

Nota especial

¹Artículo de investigación derivado del Trabajo Especial de Grado, titulado: Caesalpinia Coriaria como aditivo a la trietanolamina y su influencia en la adherencia de recubrimientos poliméricos sobre aluminio 7050 anodizado, presentado en la Universidad Rafael Urdaneta, Maracaibo, Venezuela.

|1+Emulsions main characteristics and behavior

Julio Moreno, Cateryna Aiello-Mazzarri and Richard Márquez

División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.

Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

Correo electrónico: juliomoreno20@gmail.com Richard-marquez@hotmail.com y
caiellomazzarri@gmail.com

Recibido: 16-02-2020

Aceptado: 12-04-2020

Abstract

This review presents the main factors that influence the oil/water emulsion behavior; among of them, three most important ones are the temperature, the water cut and the surfactant concentration; due to the changes produced in the emulsion physicochemical properties and morphology. Aggregation and solvation phenomena change the emulsion characteristics, due to the different modes of interaction between the dispersed phase and the continuous phases. Some equation for correct the viscosity of oils and some others to generate the emulsion viscosity are presented here, highlighting their applicability and their range of use. The piezo viscous effect it is a tool to produce emulsion viscosity data to higher pressures starting from data an atmosphere pressure. A detailed explanation of PIP, the morphology changes and its influence over the emulsion properties is presented here. The mechanism of occurrence of wall slip, and how the components and surface chemistry influence its occurrence of emulsion is explained. The main behavior of emulsion flow through pipes and packed beds making emphasis in the dispersed phase are explained in this review, joined with according to the literature cited, some of the best equations for the pressure drop approximations.

Key words: Emulsion behavior, droplet size, phase inversion, rheology of emulsions, non-Newtonian fluids, and pressure drop.

Emulsiones aceite/agua, características principales y comportamientos.

Resumen

Esta revisión presenta los principales factores de influencia en el comportamiento de emulsiones aceite/agua; entre los cuales, los más importantes son: la temperatura, el porcentaje de agua y la concentración de especies surfactantes; debido a los cambios producidos en las propiedades fisicoquímicas y la morfología de las emulsiones. Los fenómenos de agregación y solvatación cambian las características de las emulsiones debido a los diferentes modos de interacción entre la fase dispersa y la continua. Algunas ecuaciones para corregir la viscosidad de crudos y otras para reproducir la viscosidad de una mezcla son presentadas aquí, resaltando su aplicabilidad y su rango de uso. El efecto piezoviscoso es una herramienta para estimar viscosidad de emulsiones a altas presiones, a partir de datos a presión atmosférica. Una explicación detallada del punto de inversión de fase, los cambios en la morfología y su influencia sobre las propiedades de las emulsiones es presentado aquí. El mecanismo de ocurrencia del deslizamiento en la pared y como sus componentes y la química superficial influyen su ocurrencia en las emulsiones es explicado. El Comportamiento central de emulsiones a través de tuberías y lechos porosos haciendo énfasis en la fase dispersa es descrito en esta revisión, junto con, de acuerdo con la literatura citada, algunas de las mejores ecuaciones para la estimación de la caída de presión en el flujo de emulsiones.

Palabras clave: Comportamiento de la emulsión, tamaño de la gota, inversión de fase, reología de emulsiones, fluidos no newtonianos, caída de presión.

Introduction

Emulsions are fine dispersions of oil in water (O/W) or water in oil (W/O) with droplet sizes usually in the micrometers, formed naturally during flow of oil and water in porous rock formations or promoted in many stages of the oil production and processing, by the mixing with high shear forces in the presence of surface active components such as asphaltenes and resins. For this reason, the knowledge

of emulsion behavior is an important task or key factor that can be extremely advantageous, especially as more challenging reservoirs and heavy and extra heavy oils are increasingly being produced [1-53, 56-63].

Emulsion characteristics as others fluid properties, plays an important role for engineering purposes, and is widely used for design calculations, cost estimation and other transport-related properties, as a consequence, a vast number of researches have been done to understand the emulsion behavior, but up to the present, no adequate theory is available that can satisfactorily reproduce the experimental performance of emulsions O/W and W/O [1, 2, 15, 20, 22, 25, 26-32, 34, 44, 48, 49, 54, 55, 58, 60-63].

Engineers are confronted with a large number of emulsion viscosity theories in the literature ranging from highly theoretical models to simple empirical ones; however, many of these are applicable only to a single phase or are only suitable for estimating the emulsion performance over limited ranges of temperatures, pressures and compositions regions [1-28, 34, 50, 60].

For the reasons explained above, this work presents a review of some investigation about the effect of water cut (Φ), temperature (T), pressure (P), share rate ($\dot{\gamma}$) solid and natural surfactant concentrations or droplet size and distribution (d) among others, over the emulsions behavior; joined with the review of some equation useful to predict emulsion viscosity, pressure drop in pipes, inversion point, wall slip and the flow of emulsion through packed bed. This contribution could help the reader to understand the rheological behavior of emulsions to face the challenge of modeling and predicting emulsion transport properties, it could also be a source of information for developing multiphase flow simulators to optimize oil recovery and it will be an aid for petroleum and chemical engineers through the better the understanding of phenomenon happening in the oil fields, reducing environmental, economic and operational risk [9, 14, 16, 20, 45, 48, 49, 50, 52, 57].

Influence factors in W/O emulsions viscosity

Rheological studies show that temperature, pressure, shear rate, water cut, the presence of indigenous surfactants among others factors, are known to play an important role in the formation and stability of emulsions [1-21].

The viscosity of an emulsion can greatly exceed the crude or the water single phase, it shows an increase of the elasticity and viscosity with the water cut with a Newtonian behavior still maximum water cut; from that point the fluid turns to be non-Newtonian [1-9, 14, 21, 28, 48, 49].

At low water cuts when dilute emulsions are formed, the hydrodynamic forces during droplet collisions govern the viscosity behavior. As the water cut increases, towards highly concentrated emulsions, the resistance to flow can be induced by deformation and rearrangement of the network structure of the thin liquid films between the droplets, with an increase of viscosity much more pronounced when the temperature is low. For instance, for a mixing intensity of 5×10^6 erg/cm-seg, the maximum value of emulsion viscosity a 50°C is almost 3,5 times the dry oil (without water) viscosity at the same temperature. It is also known that continuous phase controls the viscosity of the emulsion as the temperature is increased or decreased [1-9, 14, 21, 28, 34, 44, 49].

Viscosity of emulsions is typically very large at reservoir temperatures (i.e. below 20°C) but it decreases with an increase in temperature. For example, the viscosity of gas-free Athabasca oil water emulsion at 20°C is greater than 500 cP, and it decreases to about 0.1 cP when the temperature is raised to 130°C . In some cases the reduction of emulsion viscosity can reach half of the initial value for temperature changes of 100°C . This emulsion viscosity reduction could be a result of an increase of Brownian motion with the rise of the temperature; therefore, the external forces such as shear stress and/or pressure

are offset by the internal forces, producing additional to a viscosity reduction, and a flow of molecules through the interfaces resulting in a reduction in emulsion stability and viscosity [24, 32, 33, 34, 44, 49].

The stability of emulsions is improved by the concentration of salts and nanoparticles with a particle size below 1 μm , for the adsorption of onto the water–oil interface generating a reduction of surface energy making the emulsion the droplets smaller. In other words, the emulsion droplet size distribution tends to have a narrower range with increasing the nanoparticles and salt concentration. Particles also can form multilayers, and this is considered as a guarantee of good emulsion stability [4, 21, 24, 29, 58].

The water cut has an opposite effect in the emulsion stability; the studies showed that an increase in the water cut decreases the stability of emulsions. By increasing water amount in the continuous phase, the droplet diameter of the emulsion increases, this indicates that droplets could pack closer. Consequently, the separation distance between droplets decreases and the small ones have less free space between the large one, this can intensify coalescence and Ostwald ripening phenomenon (when the dispersed phase is in some extent soluble in the continuous phase, smaller droplet diffuse into bigger ones because of the higher Laplace pressure) described in equation (1) [4, 5, 21 29].

$$V_s = \left(\frac{8\gamma V_m^2 DfC}{9kT} \right) t^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Where C is the equilibrium concentration of the molecules of the dispersed phase in the continuous one, Df their diffusion coefficient, Vm the molecular volume γ is the interfacial tension, T is temperature, k is the Boltzmann constant and t is time.

Emulsions often show a shear thinning behavior, this means that the viscosity decreases as the shear rate increases. The share rate can also eliminate the steric or electrostatic barrier that forms a droplet protective film, enhancing the coalesce contributing to the instability of emulsions; but it can also reduce average dispersed droplets size leading to an increase of the viscosity of the emulsion. It also reported that increasing stirring rate favors the emulsion inversion point, because it facilitates the breakup of the dispersed phase into small droplets, promoting the inclusion of the small ones into the continuous phase and the dispersed phase either, both of which improve the formation of multiple emulsions making easier the emulsion inversion point (PIP) [24, 32, 34, 45, 49, 56].

The droplet size distribution of the dispersed phase also has an important effect on the emulsions; particularly for high concentrations of the dispersed phase, this means that the viscosity of emulsion with smaller droplets is always higher than that of the bigger ones. The droplet size distribution of an emulsion is mainly influenced by the interfacial tension between the oil and the aqueous phase, the emulsifying agents, presence of solids and shear rate. It is also clear that emulsions with low water cuts have smaller droplets size diameter, with a tendency to form flocculation under the effect of Van der Waals forces. With an increase in dispersed phase, the droplets tend to collide and coalesce forming larger droplets if the steric or electrostatic barrier is previously eliminated by share forces as it was explained above. It is generally considered that the size of dispersed phase in a stable emulsion is of 10 μm or less [21, 24, 29, 45, 49, 63].

Aging has a significant influence on the rheological behavior of emulsions. The results have demonstrated that precipitated dispersed phase of aged emulsion rises with increasing its volume fraction and decreases with nanoparticle concentration. Aging produces also a droplet size distribution considerably smaller than those fresh emulsions, due to large dispersed phase sedimentation. Consequently,

the percentage of dispersed phase in the emulsion is reduced as well the droplet mean diameter and the viscosity. Equation (2) describes the settling velocity (V_s) for the process [4, 21, 24].

$$V_s = \frac{gD_p^2(\rho_w - \rho_o)}{18\mu} \quad (2)$$

Where D is droplet diameter; $(\rho_w - \rho_o)$ is density difference of water and oil respectively and μ is the viscosity of emulsion [23].

The presence of indigenous surfactants in the oils such as naphthenic acids and resins and the total mass of volatile aromatic components are known to play an important role in the formation and stability of emulsions. As with the presence of nanoparticles and salts, natural surfactants will increase the amount of molecules adsorbed at the water/oil interface providing an electrostatic and steric barrier to the coalescence mechanism among the dispersed droplets, enhancing the emulsion stability. In some cases there must be a previous step of activation with acids or other compounds to promote the adsorption of nanoparticles or salts at the droplet interphase [5, 9, 21, 24, 29, 45, 48, 49, 55, 56].

Asphaltenes are polycyclic molecules and contain polar groups (ester, ether, carbonyl) and acidic and basic groups (carboxylic and pyridine functional groups) that can be ionized in at certain range of pH and can also promote emulsion stabilization, as shown in the study of Sandoval (2014), an increase in the concentration of asphaltenes, can produce a smaller droplet size distribution; showing a dispersing effect because they are prone to form mechanically rigid or viscoelastic interfacial films around dispersed phase droplets, this means that hydrophobic particles are attracted to each other in the oil phase and the hydrophilic particles in the aqueous phase, contributing to the high stability of petroleum emulsion [6, 9, 24, 29, 45, 48, 49].

As natural surfactants, waxes, primarily consist of alkanes with little tendency to wet the oil–water interface, they, through Van der Waals interactions form a crystal network that stabilizes (W/O) emulsions by physical encasing the dispersed phase. The stabilization, which in the present context refers to the close contact of wax crystals with the oil/water interface, appears of one of two ways: the direct solidification of molten wax at the droplet interface or the migration of previously-formed crystals toward the oil/water interface, both result in the creation of a crystalline sheath around dispersed droplets that confers stability against coalescence by preventing direct droplet coalescence [8, 24, 29, 45, 48, 49].

Resins can lead generally to less stable emulsions because they solubilize asphaltenes in oil, and remove them from the interface. However, if asphaltenes are partly precipitated, resins can resolubilize them and produce and increase in the emulsion stability, but if the resin concentration is too high, the stability is not improved. Oils with A/R ratios higher than 0,6 tend to form stable emulsions, oils with A/R ratios higher than 0,6 tend to form unstable emulsions, while oils with high viscosity ($> 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) and asphaltenes content ($> 10\%$) or A/R = 0,75 tend to form entrained water-in-oil emulsions, in which the high viscosity of the oil entraps water in its interior. In oils with A/R = 0,5; the formation of a mesostable emulsion is expected, [8, 24, 29, 45, 48, 49].

Density or °API as expected has an inverse relationship with viscosity, the lower API gravity of oil the higher are both dehydrated oil viscosity and emulsion viscosity, but oils with similar API gravity, viscosities, molecular weight and water cut can generate emulsions with different viscosities. As a general rule the emulsion characteristics are very sensitive to oil composition. Oils with high density tend to form unstable emulsions when subjected to shear. [9, 28, 33, 49].

Pressure also produces a rheology modification, although the viscosity of simple liquids is not affected by moderate pressure increases, it imposed a significant effect on the rheological behavior of emulsions. As the pressure elevates, the emulsion viscosity also increases due to the compression of the free volume inducing greater interaction among molecules and slight density changes. For example, with an increase in pressure from atmospheric to 34,5 Mpa (5000 psi), the viscosity of a high molecular weight hydrocarbon increases by a factor of 4 at the same temperature, and over a similar increase in pressure, the oil emulsion viscosity would increase by a factor of 7. As must be expected, while molecular structure is more complex, larger is the effect of pressure over viscosity [9, 10, 11, 14, 32, 33].

It is also interesting to note that for an Athabasca oil emulsion, an increase in pressure of 10 Mpa resulted in a 49% increase in the emulsion viscosity at 43°C compared with a 33% increase at 120°C. Thus the effect of pressure is more significant at lower temperatures where the oil viscosity is high. Both low temperature and high pressure yield a remarkable increase in the viscosity [11].

Added surfactants plays a major role in the emulsion behavior, because if greater is the emulsifier concentration greater is its stability. As It has been reported that with an increase in emulsifier concentration, droplets become smaller due to lower interfacial tension. With a decrease in droplet size, the overall contacting surface increases and consequently the emulsion viscosity increases [15, 35, 53].

On the other hand, surfactants can also lower viscosity. Emulsions made with surfactants could develop from 5 to 10 times less viscosities than the pure crude oil of the emulsion is made of, this behavior is likely attributed to the efficiency of the surfactant in reducing the interfacial tension of the adsorption film in emulsion, making deformation of the dispersed phase easier. Attention must be paid because the reduction of emulsion viscosity compared with its oil depends on the surfactant kind [44].

Emulsions with low surfactant concentration have larger droplet sizes (range 3-300 μm) compared to those with high surfactant concentration (range 3-140 μm), droplet diameter distributions vary due to the different surfactant/oil ratio [53].

The aggregation and solvation Phenomena.

In emulsions, especially those formed by oils, with high contents of asphaltenes and resins, the formation of aggregates made by this molecules normally usually occurs. These aggregates influence directly the viscosity and rheological behavior of emulsions, and their occurrence is commonly attributed to the Van der Waals intermolecular forces and the polarity difference between the parts of the asphaltenes, which acts as natural surfactants leading to the formation of colloidal suspensions. For these reasons, aggregates such as these retain in their structure a significant part of the continuous phase available, leading to an increase in the effective concentration of the dispersed phase. Consequently, aggregates rise the emulsion viscosity [14, 16, 48].

In the solvation part of the continuous phase is adsorbed onto the surface of the dispersed phase droplets via bond formation, hydrogen bonding, and van der Waals forces mainly due to the presence of natural or added surfactants. This phenomenon also leads to the immobilization of the continuous phase modifying the emulsion viscosity as other properties [14, 16, 48].

Some equations to correct oil viscosity as a function of water cut.

A vast amount of research on the rheological characterization of emulsions has led to a huge numbers of correlations for emulsion viscosity prediction. Here we present the most common of them [16].

Benayoune (1998) applied the models of Mooney (1946), Richardson (1958) and Mooney (1961), represented in the equations (3), (4) and (5) respectively to model the emulsion viscosity. In the cor-

relations, μ and μ_0 are the emulsion and the dry oil viscosity, Φ is the water cut, a and k are adjustable parameter ranging between 1,35 and 1,91 .

$$\frac{\mu}{\mu_0} = e^{\frac{2,5 \Phi}{1-k \Phi}} \quad (3)$$

$$\frac{\mu}{\mu_0} = e^{a \Phi} \quad (4)$$

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\sqrt{1+0,5 \Phi}}{1-\Phi} e^{\frac{1,25 \Phi}{1-\Phi}} \quad (5)$$

The fitting of the three models gives very good agreements to the experimental data obtained still reaching the inversion point [1].

In the same order of ideas, Johnsen (2002), measured the viscosity of eight oils from the North Sea as a function of water cut finding; as it was first showed by Benayoune (1998), and increase of viscosity due to rise of water cut and more important, the rise of viscosity appears to be quite insensitive to the oil type [3].

The experimental relative viscosities measured here, also were compared with four published correlations of Mooney (1951), Pal and Rhodes (1989), Rønningsen (1993, 1995) and Pal (2000). They showed good agreement with the experimental data, but the Mooney, the P&R and the Pal correlations were oil-specific and have to be tuned to experimental data for each fluid system. Overall, the correlation of Pal and Rhodes, closely followed by the Mooney correlation, and turned out to be the most accurate one and is recommended if experimental data are available for tuning [3].

The Rønningsen correlation does not require any measured values for tuning. Nevertheless, it provides reasonable estimates of the relative viscosity of water-in-oil dispersions for a wide range of oils and conditions. It provides accuracy around 40%. The Pal (2000) correlation is found to be highly sensitive to the choice of tuning value. For most of the systems studied, the Pal (2000) correlation underestimates the relative viscosity at low and medium water cuts when being tuned to the maximum water cut with stable and non-inverted dispersion. When it is tuned at a lower water cut, it strongly overestimates the relative viscosities at high water cuts [3].

Pajouhandeha (2015) fitted his viscosity measurements to the models described below [1, 4, 16]:

Table 1. Models and correlation for emulsion's relative viscosity

Type	Author	Model or correlation	
Lineal	Einstein (1906)	$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 1,25 \Phi$	(6)
	Taylor (1932)	$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \left(\frac{5k+2}{2k+1} \right) \Phi$	(7)
	Yaron and Gal-Or (1972)	$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \Phi \left[\frac{5,5(4\Phi + 10) - \frac{84\Phi^{\frac{2}{3}}}{11} + \left(\frac{4}{k} \right) \left(1 - \Phi^{\frac{7}{3}} \right)}{10 \left(1 - \Phi^{\frac{10}{3}} \right) - 25\Phi \left(1 - \Phi^{\frac{4}{3}} \right) + \frac{10}{k} (10 - \Phi) \left(1 - \Phi^{\frac{7}{3}} \right)} \right]$	(8)
	Choi and Schowalter (1975)	$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \Phi \left[\frac{2 \left[(5k+2) - 3(k-1)\Phi^{\frac{7}{3}} \right]}{4(k+1) - 5(5k+2)\Phi + 42\Phi^{\frac{5}{3}} - 5(5k-2)\Phi^{\frac{7}{3}} + 4(k-1)\Phi^{\frac{10}{3}}} \right]$	(9)
Power	Guth and Simha (1936)	$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2$	(10)
	Eilers (1941)	$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(1 + \frac{1,25\Phi}{1-k\Phi} \right)$	(11)
	Roscoe and Brinkman (1952)	$\frac{\mu}{\mu_0} = (1 - \Phi)^{-2,5}$	(12)
	Krieger and Dougherty (1959)	$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-2,5\Phi_m}$	(13)
	Phan-Thien and Pham (1997)	$\frac{\mu}{\mu_0} \left(\frac{2\frac{\mu}{\mu_0} + 5k}{2 + 5k} \right)^{1,5} = (1 - \Phi)^{-2}$	(14)
	Bicerano et al. (1999)	$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-2} \left[1 - 0,4 \left(\frac{\Phi}{\Phi_m} \right) + 0,34 \left(\frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^2 \right]$	(15)
	Pal (2000)	$\frac{\mu}{\mu_0} \left(\frac{2\frac{\mu}{\mu_0} + 5k}{2 + 5k} \right) = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-2}$	(16)
	Pal (2001)	$\frac{\mu}{\mu_0} \left(\frac{2\frac{\mu}{\mu_0} + 5k}{2 + 5k} \right) = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-2\Phi_m}$	(17)

Exponential	Mooney (1961)	$\frac{\mu}{\mu_0} = e^{\frac{2,5\Phi}{1-K}}$	(18)
	Barnea and Mizrahi (1975)	$\frac{\mu}{\mu_0} = c \left(\frac{\frac{2C}{3} + K}{c + K} \right) C = e^{\left(\frac{5\Phi}{3(1-\Phi)} \right) \left(\frac{0,4+K}{1+K} \right)}$	(19)
	Pal (2001)	$\frac{\mu}{\mu_0} \left(\frac{2 \frac{\mu}{\mu_0} + 5k}{2 + 5k} \right)^{1,5} = e^{\frac{2,5\Phi}{1-\Phi_m}}$	(20)

Where Φ denotes dispersed phase volume fraction, Φ_m is the dispersed phase volume fraction at maximum packing concentration. K is a constant parameter between 1,28 and 1,30 in Eilers' equation, and between 1,35 and 1,91 in Mooney's equation. K in (12) is the ratio of dispersed phase viscosity to continuous phase viscosity. In (14) K is a factor that takes into account the presence of adsorbed surfactant on the droplets surface [4, 16].

Among all the models tested, Barnea and Mizrahi's correlation (exponential model) is the worst correlation for emulsion viscosity prediction, while Mooney's correlation (exponential model) has given the best results for these fresh emulsions among the mentioned correlations. The two best models after Mooney's model are Guth-Simha following of Eilers' [4].

When the authors talk about emulsion with nanoparticles, the fifteen correlations for the relative viscosity failed to take into account the nanoparticle concentration and the results showed the inaccuracy of these correlations. These models provide acceptable results only for the emulsions without nanoparticles [4].

The Hatschek model takes into accounts the influence of adsorbed films onto each droplet in the dispersed phase. The model has a parameter called hydration factor which as it was already mentioned accounts for the adsorbed film which increases the effective size of each droplet [7]. See equation (21).

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1}{1 - (h\Phi)^{\frac{1}{3}}} \quad (21)$$

The h goes from 0,25 to 1,25.

The Hatschek model has been tested in emulsions from the Athabasca region in Alberta with an average error of relative viscosity around $\pm 0,2$ for low water cut (0%–25%) and 0,5 for high water cut (25–40%) [7].

Dan (2006), propose an equation that contains the effect of hydration and floc, its form is [16]:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = (1 - k_e)^{2,5} \quad (22)$$

k_e can be calculated by the equation

$$k_e = k_e(\Upsilon) k_e(\Phi) \quad (23)$$

$K_e(\dot{\gamma})$ represents the effect of hydration and floc, and is a function of shear rate. The relationship between $K_e(\dot{\gamma})$ and shear-rate ($\dot{\gamma}$) can be determined by the experimental relationship between relative viscosity (μ_r) and shear rate ($\dot{\gamma}$) at the highest volume fraction of dispersed phase (Φ).

$$k_e(\Phi) = a \Phi^b \quad (24)$$

In equation (24) a and b are factors that can be found by power function curve fitting from two points [16].

Dan model should not be applied for water cut very close to inverse point, because the rigid high dispersed phase fraction will cause some abnormal phenomena such as collision and distortion of the dispersed phase droplets, and that would make the rheological characterization of emulsions more complex [16].

Zhang (2017) in his research titled Viscosity estimation and component identification for an oil-water emulsion with the inversion method used the next equation for the viscosity estimation of an oil water mixture [17, 18].

$$\frac{\mu}{\mu_0} = e^{k(1-\varepsilon)} \quad (25)$$

Where ε is the volume content of the continuous phase, dimensionless and k is 2,5. When the emulsion passes from W/O to O/W, Zhang propose the next equation [17]:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = (1 - \Phi)^{-2,5} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^m \quad (26)$$

The index m represents the degree of influence of the dispersed relative emulsion on the apparent viscosity. For light oil emulsions, an m -value of 0,75 is recommended; for heavy oil emulsion, an m -value of 1 is recommended. μ_c and μ_d are the viscosity of the continuous and dispersed phase.

Mukhair (2015) presented a correlation based in the Brinkman model but changing the constant power of Brinkman by a function that incorporates the variation of density and viscosity. The modified correlation can be written including the new factor as follows [23]:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = (1 - h_d)^{\frac{\rho_o \mu_o}{\rho_w \mu_w}} \quad (27)$$

Where ρ_o and ρ_w are oil and water density. μ_o and μ_w are oil and water viscosity. h_d is the dispersed phase holdup.

Equation (27) showed fairly good agreement with the experimental data having a mean square error of 27% when it was compared with the present experimental data. However for the same data homogenous model as Pal (2001) and Phan and Pham (1997) have mean square error of 51%.

Piezoviscous coefficient.

The influence of the pressure on the viscosity of crude oils emulsions, also called piezoviscosity, has been widely studied in the literature for monophasic systems. Different rheological models have been proposed to describe this behavior. Most of them take into account the viscosity at atmospheric pressure and a piezoviscous coefficient. Probably the most mentioned one is the empirical Barus model based on the Eyring theory. It assumes that, at a given temperature, the viscosity varies exponentially with pressure, where k is the piezoviscous coefficient (Pa-1), μ_0 the viscosity (Pa.s) of the fluid at atmospheric pressure and P the pressure (Pa). Barus model is perfectly suitable for the range of pressures encountered in the

oil transportation, and also describes accurately the pressure dependence of viscosity and in a large range of temperature [9, 10, 12, 14]:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = e^{k \Delta P} \quad (28)$$

ΔP is the difference between the measuring pressure and the atmospheric pressure. The experimental results show an exponential increase in viscosity with pressure, and confirm that the Barus model describes accurately the pressure dependence of viscosity and in a large range of temperature [14].

The studies also reveal the unusual temperature dependence observed for the piezoviscosity coefficient. Two domains can be distinguished with an increase or a decrease of k with temperature. In general, it is found that when temperature increases, k decreases. Martin-Alfonso et al (2006) showed that the coefficient for fuel oil decreases when the temperature increases between 10 and 50°C from 5×10^{-8} to $2,25 \times 10^{-8}$ Pa⁻¹. However, for temperatures lower than 10°C, their piezoviscous coefficients level off and tend to decrease, they attributed this phenomenon to the solidification of the heaviest components and the resulting microstructural changes. According to Chaudemanche (2009), the non-monotonous variation of the piezoviscosity coefficient with temperature can be related to the viscoelastic properties of the fluid. Actually, the author, assume that the heavy oils behave at low temperature as a solid. When temperature decreases, it gets more and more solid-like and resists much more to the applied pressure. As a result, the coefficient diminishes. At high temperature, we assume that the heavy oil behaves like a liquid with the intrinsic decrease of the piezoviscous coefficient with temperature [12, 13, 14].

The piezoviscous coefficients and viscoelastic properties of a fluid are connected. Actually, the coefficient is an increasing function of temperature for a solid like behavior and a decreasing function of temperature for a liquid-like behavior [14].

By using molecular modelling, it was demonstrated that linear molecules show a lower piezoviscosity coefficient than ramified molecules for the same molecular weight. Linear molecules can move easily compared to ramified molecules. Thus, for linear molecules when a pressure is applied, the structure re-arrangement is facilitated. These observations imply that heavy oil composition might play a major role on the piezoviscosity changes [14].

Equations for predicting emulsion viscosity.

Here there are presented some equations useful to obtain the emulsion viscosity if there is not data of pure oil viscosity and the water cut.

Pal (1998) tried to take into account the effects of shear rate, average droplet size, droplet size distribution, viscosity of continuous phase and viscosity of dispersed phase on the viscosity of emulsions, and proposed a correlation with particle Reynolds number (Re_p), volume fraction of dispersed phase, maximum packing concentration of dispersed phase (Φ_m) and intrinsic viscosity [16].

For concentrated emulsions:

$$\Phi_m^{\frac{1}{2}} \left(1 - \mu_r^{\frac{-1}{\eta^{\Phi_m}}} \right) = [A_o + A_1 \log_{10} (Re_p)] + A_2 \log_{10} (Re_p)^2 \quad (29)$$

For low concentrations emulsions:

$$\Phi_m^{\frac{1}{2}} \left(1 - \mu_r^{\frac{-1}{\eta}} \right) = \left[A_o + A_1 \log_{10} (\text{Re}_p) \right] \quad (30)$$

Where η is the intrinsic viscosity

$$\eta = 2,5 \frac{(K - 0,4)}{(K + 1)} \quad (31)$$

K is defined as in equation (15)

Shi (2018) presented a correlation developed by Ronningsen in 1995 based on 110 point of viscosity of a W/O emulsion using different North Sea oil emulsions. This correlation considers the viscosity of the emulsion as a function of temperature and water cut. [18].

$$\ln \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right) = a_1 + a_2 T + a_3 \Phi + a_4 \Phi T \quad (32)$$

Where T is temperature and a1, a2, a3, and a4 are empirical coefficients.

Farah (2005) conducted a detailed study on the viscosity of water-in-oil emulsions and presented a model based on temperature and water volume fraction. In Farah's article, the viscosities of water-in-oil emulsions were measured at atmospheric pressure using a dynamic viscometer at different temperatures and water cut. The following correlation was developed using experimental data mentioned [18, 19].

For a temperature higher than wax appearance temperature

$$\ln (\ln \mu + 0,7) = k_1 + k_2 \Phi + k_3 \ln (T) + k_4 \Phi \ln (T) \quad (33)$$

For a temperature lower than wax appearance temperature

$$\ln (\ln \mu + 0,7) = k'_1 + k'_2 \Phi + k'_3 \ln (T) + k'_4 \Phi \ln (T) \quad (34)$$

k1, k2, k3, k4, k'1, k'2, k'3 and k'4 are empirical coefficients.

Azodi (2013) developed an equation for predicting the viscosity of oil–water emulsions, Its form is:

$$\mu = K_1 \gamma^n e^{\left(C_1 \Phi + \frac{C_2}{T} + C_3 \omega \right)} \quad (35)$$

K1, n, C1, C2 and C3 are constants and depend on the emulsion kind. ω is the emulsifier concentration, γ is the share rate, T is temperature and Φ is the water cut. The equation (35) was compared with the models of Johnsen and Rønningsen (2003) and Al-Roomi et al (2004) showing a better description of the viscosity data [35].

Al-Roomi et al (2004) presented his correlation for emulsion viscosity prediction based in crudes oil from Kuwait National Petroleum (KNPC). His equation has the form of [44]:

$$\mu = a \gamma^b \left(C \Phi + \frac{d}{T} \right) \quad (36)$$

Where a, b, c and d are constants. T is the temperature (K) and γ is the share rate. The author says that his correlation has high degree of correlation coefficient (98%) indicating the applicability of it to estimate viscosity of oil-in-water emulsion [44].

Wei (2013) Based on the effective medium theory, developed an equation for the emulsion viscosity estimation considering the water fraction (Φ), share rate (γ) and Sauter mean diameter of droplets for the calculation of non-Newtonian factor (kn) and particle Reynolds Number (Nre,p) [45].

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{\frac{\mu}{\mu_0} + 2,5K}{1 + 2,5K}\right)^{\frac{3}{5}} = \left[1 - K(f_w) K(N_{re,p}) f_w\right]^{-1} \quad (37)$$

Where:

$$N_{re,p} = \frac{\rho_c \gamma d_{32}^2}{4 \mu_c} \quad (38)$$

The Water fraction factor is:

$$K(f_w) = \frac{V_o}{V_1} = 1 + \frac{3 \Delta d_{32}}{d_{32}} \quad (39)$$

Sauter's mean diameter, μm

$$d_{32} = \frac{\sum_{j=1}^n \pi d_j^2}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{6} \pi d_j^3} \quad (40)$$

Thickness of the absorbed layer at droplet interface is (μm).

$$\Delta d_{32} \approx a_m = \left[\frac{f_{wm}}{f_m} - 1 \right] d_{32} \quad (41)$$

$$K = \frac{\mu_w}{\mu_o} \quad (42)$$

Non-Newtonian factor

$$K_n = K(f_m \gamma d_{32}) = K(f_w) K(N_{re,p}) \quad (43)$$

The subscript c means continuous phase. Fwm is the maximum packing fraction of the dispersed phase, %, fm real water fraction %. Dj dropletsize (μm).

$K(N_{re,p})$, the Particle Reynolds number factor expresses the action counteracting the rise of effective dispersed phase fraction, displaying as the droplet degree of effective dispersed phase fraction when an emulsion is subject to external shear. This factor is mainly affected by shear rate and droplet size distribution. Since oils forming emulsions are different in terms of composition and physical properties, surface active components and their contents, it is recommended that the particle Reynolds number factor is fitted to two experiments at one droplet size but different shear rates. The authors reported that the viscosity predicted by the model is in good agreement with the experimental results, with the maximum relative error of 11% [45].

Inversion Point.

Emulsion phase inversion point (PIP), is the phenomena where by a changing a system property, typically a phase concentration or temperature, causes an abrupt change in emulsion morphology (the dispersed phase becomes the continuous phase and vice versa), in our case corresponds to the water content at which the transition from a water-in-oil (w/o) to an oil-in-water (o/w) emulsion occurs. Emulsion phase inversion is believed to occur because of the complete coalescence of unstable emulsion as they closest packing arrangement condition is approached by addition of the dispersed phase. The PIP corresponds to a critical droplet packing arrangement and typically lies between 50 and 74 vol% of the dispersed phase for monomodal droplets, but can increase up to 85 vol% depending on the droplet size dispersivity [21, 35-56, 61].

Current understanding about this critical point for emulsion phase inversion suggests that it occurs due to some combination of the following mechanisms [21, 36-56, 61]:

1.- Addition of more dispersed phase under shear requires a new dynamic balance between droplet break up and coalescence. The coalescence rate increases more rapidly relative to the break up rate with increasing volume fraction of the dispersed phase. This results in an increase in mean droplet size which diverges to the PIP.

2.- The formation of multiple emulsions prior to phase inversion in the dispersed phase serves to increase the effective droplet phase volume. For example: a w/o emulsion becomes an o/w/o emulsion. Inclusion of smaller continuous phase droplets into the larger dispersed phase droplets increases their effective volume and enhances coalescence.

The dispersed phase addition rate has been reported to have an influence on the PIP value: a slow addition rate of the droplet phase under shear is reported to trigger an early emulsion inversion as a consequence of a high rate of multiple emulsion formation, in contrast to a fast addition rate [21, 36-52, 61].

Rondón (2008) [38] defines the PIP as a phase inversion process in which an emulsion changes its morphology from oil-in-water (O/W) to water-in-oil (W/O) or vice versa, by one of two different paths corresponding to so-called transitional and catastrophic inversions. Generally, catastrophic inversion is produced by the addition of the internal phase by increasing the dispersed phase volume until a critical value is attained at which the dispersed phase droplets are close enough to coalesce upon contact. It can also be induced, although in a lower manner, by the continuous stirring until the swap from water-in-oil to an oil-in-water emulsion (or vice versa) takes place. The inversion takes place through the formation of a multiple morphology, in which the dispersed droplets contain smaller inner droplets of the external phase. The multiple emulsions evolves with the transfer of more external phase as droplets inside the dispersed phase ones; this inclusion increases the dispersed phase volume, whose droplets finally touch one another at some critical value, at which the coalescence happens and the inversion is completed [21, 36-56].

The path of the increment in the mean droplet size when the emulsion conditions approaches to PIP is exponential, but it could be also a lineal path depending of viscosity, interfacial tension and chemistry of continuous phase. As it already known, asphaltenes are generally considered to form a cross-linked, rigid, viscoelastic structure at the oil–water interface and could offer a modification in the path of the emulsion approaching to PIP. Mostly all the emulsions shows a monomodal distribution of droplet diameter while the they get closer to PIP prior to phase inversion point, a bimodal distribution occurs likely indicating a formation of complex W/O/W or O/W/O emulsions [21, 36-52, 61].

During inversion process from W/O the viscosity increases gradually due to dispersed phase inclusion as droplets in the continuous phase leading to a multiple emulsion (W/O/W or O/W/O), in which the droplets of continuous phase contain droplets of the dispersed phase that become somehow inserted inside of them, until an abrupt viscosity fall takes place at moment of the morphology jumps into an O/W emulsion [21, 36-52, 61].

The rise of viscosity when the emulsion approach to PIP could be explained in three stages [37-56]:

1.- In the first one, the emulsion viscosity increases exponentially as the dispersed-phase volume fraction increases, thus corroborating the inclusion of the external continuous phase as droplets inside of the dispersed one.

2.- In the second zone, the emulsion viscosity still increases with the dispersed-phase volume, but with a lower rate of change. The decreasing in the viscosity increases is likely due to the growing probability of a droplets collision coalescence mechanism.

3.- Finally, and just before the inversion point, the observed viscosity reduction indicates that the coalescence takes place and produces a quick gain in dispersed phase connectivity, which is a precursor of inversion.

The increase of oil viscosity has also effects, as the viscosity of continuous phase increases the dispersed-phase mean diameter becomes greater at all times, particularly at the inversion point, which occurs at a much shorter time. With the increase of the dispersed phase viscosity, both, deformation and the breakup of the dispersed phase droplets turn out to be less efficient, under shear flow conditions. A lesser deformation implies an easier droplet interaction enhancing the tendency of coalescence; decreasing the critical dispersed-phase fraction [37-56].

The inversion phenomenon depends on the interactions between the surfactant system and the aqueous and oil phase. It has been shown that an increase in surfactant concentration for low viscosity systems (up to 0,2 cP) favors the multiple emulsions formation. This process contributes to increase the effective dispersed phase to attain a critical packing condition and prompt the inversion phenomena [37-56, 61].

An inversion propagation time is necessary to complete the process, particularly to attain constant viscosity. This inversion propagation time is the period through which the normal morphology propagates through the system, presumably as a result of the fading away of the remnants of the initial multiple morphology [38].

This decrease in the deformability of the droplets is also likely to reduce the formation of multiple morphologies by the reduction the droplet inclusion mechanism by the surfactant molecules at the inter-phase, as a consequence, the droplet deformation becomes more difficult and this inclusion mechanism fades [37-56, 61].

If the dispersed phase viscosity increases, this lead to a rise of emulsion viscosity when the emulsion get closer to PIP, but this increment more steady than the rise of emulsion viscosity if the continuous phase is more viscous, likely for the formation of an intermediate multiple emulsion with droplets with a pseudo-fibrous structure producing shorter PIP time [37-42].

Pressure drop in W/O emulsions.

In the flow of emulsions an increase in the pressure drop with the water cut and with the superficial velocities is found likely due to emulsion crowding at high dispersed phase volume fraction. However,

under the same conditions and with no-Newtonian emulsions, the stronger the non-Newtonian characteristics of fluid, the less friction pressure loss increment. This can be attributed to the reducing of effective and apparent viscosity of the fluids. For instance: in pipeline flow, the density of fluid samples is almost constant while the apparent viscosity of power law fluids is reduced due to the wall shearing action, the more deviation from 1 the value of n , the more obvious the shear thinning behavior (reduction of viscosity with share stress), this result must be taken with care because emulsions may remain Newtonian for a wide range of water cuts, and Non-Newtonian behavior may start at relatively high concentrations of the dispersed phase. [61, 62, 67-75].

The drag reduction phenomenon in pipeline flow of emulsions is likely influenced by the droplet size; droplets larger than the size of turbulent eddies can suppress turbulence, leading to drag reduction. The degree of drag reduction generally increases with the increase in the Reynolds number, especially at high dispersed-phase concentrations when a sharp decrease in the effective viscosity of the emulsion is found when the flow changes from laminar to turbulent [62, 69].

It is interesting to observe that the measured friction factors of stable and unstable emulsions, in laminar region, are in a good agreement with the single phase friction factor given by equation (46) as reported by Santos (2017), Plasencia (2013) and Al-Yaair (2014), Zhang (2016) and Metzner (1955) [57-62, 71, 72].

$$f = \frac{16}{\phi Re} \quad (44)$$

Where the Reynolds is

$$Re = \left(\frac{D^n V^{2-n}}{V^{8^{n-1}} K} \right) \left(\frac{4n}{1+3n} \right)^n \quad (45)$$

ε_0 is the dimensionless unsheared plug radius:

$$\varepsilon_0 = \frac{\tau_0}{\tau_w} = \frac{\tau_0}{\left(\frac{f \rho V^2}{2} \right)} \quad (47)$$

n is the rehological index.

K is the consistency coefficient

When $0 < n < 1$ the fluid is pseudoplastic, and when $n > 1$ the fluid is dilatant. V is lineal velocity ρ is the emulsion density.

In transition region the non-Newtonian data deviates appreciably from equation (44), because of the close resemblance between highly non-Newtonian fluids at low shear rates and the true solids, little eddies of the fluid in turbulent motion should behave more nearly like solid particles being the net effect of this phenomenon a more diffuse transition from laminar to turbulent flow, manifested by a much greater transition region than the 2,000 to 3,300 range of Reynolds numbers found for Newtonian fluids [60-73].

In the turbulent region, the unstable emulsion friction factors fall below the Newtonian curve with a deviation of no more than 20% and above an extension of the laminar relationship. The lower values friction factor obtained from turbulent data indicate that pressure drop is less than the value expected on the basis of laminar viscosity for this likely reasons: The first one is that emulsions exhibited drag reduction behavior in turbulent flow, likely due to coalescence and breakup of droplets of unstable, this dynamic process modifies significantly the turbulence of the carrier fluid. The second one is by viscoelastic effects in emulsions, that can arise due to elasticity of either individual droplets or a microstructure

formed between the droplets, in this order of ideas, Zakin (1979) explains that droplets under shear are continually flocculating, deflocculating, deforming, breaking, and reforming these modes of distortion in the dispersed phase, and the possibility of various relaxations modes can enhance the viscoelastic effect. The third reason could be the creation of a viscous sub-layer rich in continuous phase making possible the bulk fluid to slip [61, 62, 68, 69, 70-75].

Dodge (1959) proposed a correlation to predict friction factors on turbulent region for non-Newtonians fluids [68, 69, 72]

$$\sqrt{\frac{1}{f}} = \frac{4}{(n)^{0.75}} \left[\log \log N_{Re} (f)^{1-\frac{n'}{2}} \right] - \frac{0,4}{(n)^{1.2}} \quad (48)$$

Where N_{Re} is the generalized Reynolds number defined by the next equation (45)

The authors reported excellent agreement between predicted and experimental friction factors with flow behavior indexes ranging from 0,36 to 0,73 and generalized Reynolds number from 2900 to 36000 [68, 69, 72-75].

Other equation used for predicting the friction factor in emulsion turbulent flow is [72]:

$$f = \frac{0,0791}{n^5 N_{Re}^P} \quad (49)$$

$$P = \frac{2,63}{10^n} \quad (50)$$

Equation (49) reproduces values of friction factor silty lower than the experimental, this discrepancy has been attributed to the viscoelastic effect; as mentioned earlier [68, 69, 72-75].

In the flow of unstable emulsions the presence of a dispersed phase may affect the transition from laminar to turbulent conditions. Furthermore, a high concentration of the dispersed phase may delay the transition up to a Reynolds number of 10000. It is also important to highlight that for unstable emulsions there is a decrease in the emulsion friction factor (f) with decreasing pipe diameter at the same Re number. In this sense, Masalova (2013) reports the effect of wall slip increases in flow through tubes of smaller diameters. Furthermore, the degree of drag reduction increases substantially with the increase in the dispersed-phase concentration. The oil in-water emulsion, obtained after inversion, also exhibit drag reduction (as expected) but to a lesser degree [21, 56-63, 68, 69, 70-75].

The degree of drag reduction in unstable water in oil emulsion is much higher, probably due to different stability characteristics of W/O and O/W emulsions. In the case of the unstable oil in water emulsions, resistance to coalescence can occur due to electrical double-layer effect; the double layer may form due to preferential adsorption of ions in the continuous phase. In the case of unstable water in oil emulsions, the continuous phase is nonpolar and the dispersed droplets tend to flocculate rather rapidly due to the diffuse character of the double layer [61, 62, 67, 70-75].

For the surfactant-stabilized emulsions exhibit relatively little drag reduction. In some cases, the drag reduction activity vanishes completely because added surfactant can diminish dynamic coalescence/breakup process. Therefore, the pipeline flow behavior of the surfactant-stabilized emulsions could be predicted reasonably well using the usual equations of single-phase flow and frictions factors calculated by Blasius equation due to the fact that those kind of emulsions do not present coalescence/breakup process [61, 62, 67, 70-75].

$$f = \frac{0,791}{Re^{0,25}} \quad (51)$$

Flow through long pipes can enhance emulsion formation, the longer mixing period the smaller mean diameter of the droplets is observed at a given liquid velocity and a given intensity of mixing. Furthermore, by increasing the liquid mixture velocity and the intensity of mixing for a constant distance, the size of the droplets decrease to a maximum stable droplet diameter formed before a length of 600 times the internal pipe diameter [74].

There is a critical superficial water velocity in the order around of 0,6 m/s which is required for the onset of emulsification and the formation of unstable oil-water emulsions [74].

In the flow emulsions through long pipes phase inversion is observed in the flow regime of layers of oil-in-water and water-in-oil dispersion indicating that phase inversion takes place within the dispersion layer and only in a restricted part of the cross-sectional area of the pipe [74].

It is recommended that in the case of a lack of knowledge of the behavior of emulsions that the pressure drop should be approximated to the pressure drop of the water phase in the case of oil-in-water emulsions and by the pressure drop of the oil phase in the case of water-in-oil emulsions [74].

Wall Slip Phenomena.

The origin of wall slip can be described by the existence of one lubricating layers located near the walls and composed of continuous phase dragged from the bulk emulsion, this means that most of the deformation occurs near the confining walls whereas the bulk of the material behaves more or less like a solid body or exhibits negligible deformation. In others word, there is a lack of adhesion between the material and the shearing surface because the overall deformation is localize in a low-viscosity lubricating layer (depletion layer) [74-92].

Cloitre (2017) and Chin (2018) explain the wall slip as: In the absence of flow, the soft particles are pressed against the wall by the osmotic pressure of the bulk suspension. Due to the proximity of the particle and the wall, the particles are sensitive to various short-range forces such as dispersive forces, steric hindrance, electrostatic contributions, and hydrophobic-hydrophilic forces, and below the yield stress, there are no large-scale rearrangements, and in first approximation the particles are locked in their position and do not rotate. When a particle slides along the wall during flow, a thin layer of the solvent is created between the particle and the wall allowing the concentrated dispersions to slip [74-89].

Some authors describes the wall slip as a liquid layer separating soft suspended objects from the wall, that are maintained by the balance between the lubrication flow in the slip layer, which creates a lifting force that pushes the suspended particles away from the solid surface. Although the elastic force induced by particle deformation and related to the osmotic pressure in the concentrated system tends to reduce the slip layer thickness [74-92].

Depletion layer arises from steric, hydrodynamic, viscoelastic and chemical forces and constraints acting on the disperse phase immediately adjacent to the walls. The enrichment of the boundary near the wall with the continuous (and usually low-viscosity) phase means that any flow of the fluid over the boundary is easier because of the lubrication effect, this leads to an apparent decrease in the measured bulk viscosity. In the case of emulsions the deformability of the droplets and creaming enhance this effect. This is usually confined to a very narrow layer-with typical thickness of 0,1 - 10 μ m [74-92].

In emulsions, migration of the droplets away from the walls could be due to the deformability of them, repulsive and attractive forces and osmotic pressure which can occur even if no transverse gradient of shear rates is present. Consequently, a thin depletion layer can be formed, which gives rise to slippage when the sample is sheared [74-92].

Wall depletion phenomena are generally confined to a certain range of shear rates associated with constant values of shear stress or, in other words, around a critical stress at which a sudden drop in viscosity takes place. As some of the authors have previously pointed out the shear rate (or stress) range in which wall slip phenomena appear coincides with the region where the applied shear produces a continuous deflocculation of droplets. This deflocculation process, at least in concentrated emulsions, is associated with a dramatic decrease in viscosity in a short range of applied stresses [74-92].

Slip manifests itself in way that viscosity measured in different size geometries gives different answers if it is calculated by the normal way. In particular, the apparent viscosity decreases with decrease in geometry (size tube radius). Large particles of the disperse one and a large dependence of viscosity with the concentration of the dispersed phase are the circumstances which can give slip, especially if coupled with smooth walls and small flow dimensions. The effect is usually greatest at low speeds/flow rates and when the particles carry electrostatic charges and the continuous phase is electrically conductive. Walls themselves can repel adjacent particles because of various physicochemical forces arising between the particles and the walls [74-92].

The formation of the depletion layer is mainly controlled by the volume fraction of the system coupled to the particle size of the dispersed phase; this means that as the volume fraction continuous phase increases droplet-wall repulsions dominate. However, as the amount of dispersed phase, and therefore, the number of droplets, present in the sample increases, the repulsion between the droplets due to packing restrictions starts to dominate over the droplet-wall repulsion ensuring that the depletion layer thickness decreases up to a maximum volume fraction where the formation of a depletion layer is no longer possible [74-92].

Two-phase dispersed systems often show slip effects under steady-flow conditions or even during oscillatory measurements. Slip takes place because of the displacement of the disperse phase away from solid boundaries. In the case of emulsions this effect is even more dramatic due to the deformability of the droplets and by creaming. Thus, slip is often more pronounced when an emulsion is formed by large droplets, or when it is weakly flocculated and the flocs behave as individual large droplets under the action of gravity [74-92].

Slip is usually more significant at low shear rates. It has been shown that emulsions show a low-shear rate-limiting viscosity and above a critical shear-rate/shear-stress a large decrease in viscosity is noticed. Normally the flow of an emulsion shows very high viscosity in the Newtonian region at low shear stresses and then a shear-thinning region characterized by a drop in the viscosity. This flow behavior is related to a dramatic structural breakdown and rearrangement induced by shear stress viscosity [74-92].

The most important factor to be considered in relation to wall slip is the emulsion composition, probably the existence of different interparticle interactions influence emulsion lubricating layer formation. For instance, a very structured continuous phase (gel-like) seems to reduce or damp the wall slip phenomena, but in the wall slip regime, this phenomenon seems to be independent of the dispersed phase concentration, but strongly dependent of surface characteristics and chemistry. As a general rule, wall slip decreases with the rise in the dispersed phase concentration because more collisions between particles and between particles and wall take place, which results in the increases of frictional force [74-92].

Wall slip increases as the particle size increases. This is because it is harder for particles with a larger size to fill the space around the solid boundary, leading to the formation of thicker slip layer and causing the rise of slip velocity. This means, the larger the particle size, the thicker the slip layer, the higher the wall slip velocity [74-92].

Temperature or thermal effects near walls can, in principle, result in what looks like slip, because heat generation in very viscous materials due to high shear rate is near the wall of pipes, would lead to a decrease in viscosity; however, if the heat transfer in the wall is good enough, the effect is mitigated. Said in others words, the reduction in viscosity makes it is easier for the particles to slip and move away from the wall. In the same orders of ideas, the viscosity is one of the major factors affecting the wall slip. As the viscosity increases, it will be more difficult for the particles in the suspension to slip near the wall [74-92].

Gravity also modifies wall slip because it pushes the particles against the wall modifying the surface roughness. Gas cushions on the solid interface may appear under the influence of thermal fluctuations near a solid wall or due to the release of a gas dissolved in a fluid also promotes wall slip. It is well established that large particles or flocs, the appearance of creaming enhance slip effects [74-92].

It is known that the amount of slip clearly decreases as the emulsifier concentration increase. In addition to this, a higher agitation speed imposed during emulsification reduces wall slip, for instance; when a very low value of droplet diameter is obtained, wall depletion is practically eliminated, due to the stronger interparticle interactions which enhance the formation of a structural network and its stability against creaming. However, it was also noticed that emulsions with similar droplet diameter but different composition might show very different values of wall slip because the magnitude of the interdroplet interactions [74-92].

Wall slip and it is highly dependent on the properties of surfaces. Depending on their chemical nature, shearing surfaces can be made either attractive or repulsive with respect to the particles of the dispersion. Surfaces which are totally wetted by the continuous phase are responsible for the formation of a continuous lubricating film: the particles of the dispersed phase are depleted from the wall which is in favor of wall slip. On the opposite, if the surface is wetted by dispersed phase particles, they tend to stick on it contributing to create some artificial roughness and delay the slip [74-92].

If a continuous-rich layer establishes near the wall, and covers the rough surface of the pipe, the roughness of the surface may not play a significant role. However, if the liquid-rich layer is not thick enough to cover the surface roughness, slip may take place [74-92].

Wall slip velocity consistently increases with increasing the wall shear stress and, at a constant wall shear stress; it increases with decreasing pipe diameter. As the diameter of the pipes decreases, the surface area to volume ratio increases, implying that smaller channels have a relatively larger interfacial area, making them more pronounced to the slippage [74-92].

Wall slip velocities are less sensitive to changes in pipe size, at low values of the shear stress; but when the shear stress increases, wall slip velocities are more sensitive [74-92].

Flow of emulsions through packed beds.

The issues related to emulsion transport in porous media can be found in many industrial processes, and understanding the phenomena occurring during the flow of emulsion through porous deposit has a significant importance in engineering [93-110, 112].

During the O/W emulsion flow in porous structure, it is important to determine whether the dispersed system can be treated as homogenous fluid or not. If the dispersed phase droplets are small enough, compared to the flow channels, it is possible to state that the fluid is a homogenous medium with complex a rheology. However, in most practical cases, the dispersed phase droplets are significantly bigger than pores, which mean that their presence cannot be neglected, in this case it is necessary to consider how other emulsion properties such as droplets sizes influences the flow [96-99, 101, 102, 110-114].

During the emulsion flow through porous media, a reduction in the permeability can be observed. In the case where the pore radius is similar or greater than the particle radius, the droplet can flow periodically varying diameter due to pore configuration, but some of them entering the pore deform significantly and generate a lower radius in the front than the radius of the droplet back, If the actual pressure difference along the pore is lower than the flow pressure, the droplet is trapped within the pore, if the drag forces produced by the continuous phase fluid flow, become large enough to overcome the capillary pressure threshold the droplet trapped in the pore will flow, This critical velocity is a function of surface properties such as adhesion or zeta potential value of the system and the droplet size to pore size ratio. Large flow velocities can result in droplet breakup, if the capillary number is equal or exceeds unity. [96-99, 101, 102, 110-114].

Equation (52) can be used to determinate the pressure necessary to push a dispersed phase droplet through the pore. If Actual pressure differential across the pore is less than that predicted by equation (52), the emulsion droplet plugs the pore throat. If it higher the dispersed phase droplet undergoes distortions to pass through the pore constriction [96-99, 101, 102, 110].

$$\Delta P = 2\sigma \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] \quad (52)$$

Where:

σ : Superficial tension

r_1 : Pore radii

r_2 : Droplet radii

In emulsions with droplets with sizes smaller than the pores, the particles can flow easily through the structure, but can also be captured in porous bed or pockets due to its interception to porous walls, which is related to the acting of Van der Waals and hydrodynamic forces, reducing the permeability. Physicochemical attachment and detachment of the dispersed phase can be attributed to small scale heterogeneities of the pore-surface dispersed-phase properties. In particular, surface charge heterogeneities on both the dispersed and solid phases play a fundamental role in the dispersed phase transportation [96-99, 101, 102, 110-114].

Another parameter, which essentially affects the emulsion flow through porous media, is the concentration of dispersed phase. This factor strongly influences the fluid rheological properties. When emulsion phases are Newtonian, they still show non-Newtonian behavior, presenting a rapid rise in the apparent viscosity for the elastic instability. It is normally assumed that, the higher the concentration is, the longer the flow time through the porous medium [93, 98, 111].

The elastic instability is associated with the formation of apparent stagnation zones (dead zones) around stagnation points, and the latter is linked to the instability of dead zones and their violent disintegration into small eddies, but the rise in emulsion viscosity caused by the flocculation of droplets counteracts elastic flow instability [93, 98].

During the emulsion flow through porous media it was also observed that, at the beginning of the process, the concentration of emulsion that flows out from the porous bed is lower than the concentration of emulsion injected into the porous structure. However, during the process, the concentration of emulsion leaving the bed increases, and finally reaches the value similar to the concentration of emulsion entering the porous medium; this shows that droplets in the dispersed phase are temporarily trapped and then released after some time (sticky time). This phenomenon is caused by the “straining” mechanism, in which the dispersed phase is retained inside the porous bed and only the continuous phase flows. When small pores are blocked by dispersed phase droplets, it leads to a situation when flow occurs only through the main large paths. In such pores emulsion is not captured and its structure does not change, which explains the invariable concentration of dispersed phase after some time [96-98, 100, 101, 112].

The structure of emulsion changes, during its flow through porous structure. It has been observed that, at the beginning of the flow, the droplets leaving the porous bed are smaller than the ones that are initially injected; however, during the process their size changed and bigger ones are presented in outflow. Finally the droplets size distribution is similar to the droplets size distribution in emulsion entering the bed. This change is less noticeable in the case of lower concentrated emulsions. In case of high concentrated emulsions, the amount of bigger droplets is so significant that all available spaces are filled instantly, which results in the situation where only the slight changes in diameters can be observed. Big droplets, during flow through the structure of the bed, are not only stopped, but also sometimes being ripped into smaller ones [96-98, 102, 112].

The pressure fluctuations seem in the emulsion flow through porous media can be explained as: with the passage of a single large droplet through the capillary throat. As the tip of the droplet passes through the smallest diameter section, pressure reaches a local maximum value and then it drops as the front of the droplet moves into the diverging portion of the constriction. A new pressure rise occurs whenever a large droplet starts to protrude the capillary throat [101, 102, 112].

Pores media wettability plays an important role in the flow of emulsions in porous media. If the structure is wetted by the continuous phase, it will capture some amount of carrier leading to a purer flow of dispersed phase. A medium wetted by the dispersed phase will plug the porous structure by the hindrance effect, enhancing the formation of free droplets phase [110].

Most workers have used the definition of Reynolds (Re') proposed by Ergun (1953) of friction factor for the flow of Newtonian liquids through packed bed modified by Kembrowski and Michniewicz (1979) for non-Newtonian liquids, and presented by Chhabra (1991) [103-107]. The Re' is described as follows.

$$Re' = \frac{\rho V_o^{2-n} Dp^n}{K(1-\phi)^n} \left(\frac{4n}{3n-1} \right)^n \left(\frac{15\sqrt{2}}{3\phi^3} \right)^{1-n} \quad (53)$$

Where:

Dp is volume equivalent diameter,

V_o is superficial liquid velocity,

n is power law flow behavior index

K is power law consistency coefficient (0,02 up to 1,3)

ϕ is the porosity

Ergun have shown that equation (53) it is applicable to determinate the friction factor for the flow of non-Newtonian liquids through packed for Re' between 0,0016 and 2,5 and n between 0,4 and 0,7 [103-107].

$$f = \frac{150}{Re} + 1,75 \quad (54)$$

Here is important to mention that considerable confusion exists in the literature regarding the numerical constants appearing in equation (53), especially the value of 150. Indeed, the values ranging from 115 to 180 have been suggested in the literature, for beds of uniform size spherical particles. Even wider variations in the values of constants in equation (53) have been observed for beds of non-spherical particles. This correlation predicts results of pressure drop measurements with an average error of 13% for Re' from 0,001 up to 100 [103-110].

Some evidence suggests strongly that emulsions can be produced in the porous media. Emulsions could be formed within the pore-throat structure where the velocity gradients or shear rates are very high because the disruptions of the bulk interface between the two liquids, leading to the initial formation of the dispersed phase. Interfacial tension and viscosity ratio of the immiscible liquids play a dominant role in the emulsification of these liquids in porous media [110, 111, 112, 113].

Conclusions

The most important factor of influence in the behavior of oil/water emulsion is the temperature for all de changes produced when and emulsion is submitted to it property, among them, the reduction of continuous phase viscosity followed by the emulsion viscosity and the rise in the Brownian motion of molecules leading to a destabilization of the dispersed phase, enhancing the elimination of surfactants layers making easier the coalescence of droplets into bigger ones, ending in the two phase separation.

Surfactant concentration added or not, play according to our knowledge, the second of the more important factors influencing the emulsion behavior; because the morphological changes that a surfactant can make; like reducing the mean droplet diameter distribution, stabilize the droplets with a protecting layer preventing them to coalesce with others droplets; in some cases, if the emulsion is well stabilized, the emulsion can behave as a homogenous fluid. The surfactant can make possible solvation and aggregation phenomena, leading to deep changes in the emulsion microstructure.

A series equation for correcting oil phase viscosity as a function of water cut (ϕ) and other variables as a temperature are presented in this small review, but due to the fact that most of them have parameters that must be determined from experimental data, the usage of each one of the equation should pass through a previous stage of validation with experimental data. Precaution must be taken if one of these equations would be used without this validation stage.

PIP or phase inversion point, is triggered by a series of morphological changes in the emulsion for the share rate, adding of dispersed phase or other mechanism that aids the coalescence of dispersed phase and the formation of multiple emulsions (O/W/O or W/O/W) still the inversion is complete.

The transition from laminar flow to turbulent flow in emulsions is delayed up to Reynolds numbers above 10000 for the viscoelastic effects. Unstable emulsions in pipes or channels, usually shows a drag reduction due to wall slip, coalescence and breakup of droplets or by viscoelastic effects in the emulsion in the turbulent region. When the emulsions are stables, the mechanisms of drag reduction vanish.

Wall slip phenomena occurs in the flow of emulsions basically for the appearance of a less viscous layer made of mostly continuous phase, created by a series of short-range forces and is triggered after a critical stress associated with a continuous deflocculation of droplets.

The flow of emulsions in packed beds is highly influenced by the droplets diameter distribution, this parameter determines if the fluid should be treated as a homogenous or as dispersion. Droplets bigger than the pore throat will plug it reducing the permeability, droplets smaller than the pore throat could pass free through the pore. A variety of interaction pore wall/droplet can be found, and they can be responsible for the reduction in the flow through the porous structure. Instead of all written above, the flow of emulsion in porous media is a very complex task because all the chemical interactions and the emulsion rheological performance.

Acknowledgements

The authors wish to Acknowledge to the University of Zulua for its support in the development of this doctoral research.

References

- [1]. Benayoune M., Khezzar L., Al-Rumhy M. Viscosity of water in oil emulsions. *Petroleum Science and Technology* vol 16 (8-7), (1998) 767-784.
- [2]. Baled O., Gamwo I., Enick R., McHugh M. Viscosity models for pure hydrocarbons at extreme conditions: A review and comparative study. *Fuel* vol 218, (2018) 89–111.
- [3]. Johnsen E., Rønningsen H. Viscosity of ‘live’ water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations. *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 38, (2003) 23– 36.
- [4]. Pajouhandeh A., Kavousi A., Schaffie A., Ranjbar M. Towards a Mechanistic Understanding of Rheological Behaviour of Water-in-Oil Emulsion: Roles of nanoparticles, water volume fraction and aging time. *South African Journal of Chemistry* vol 69, (2016) 113-123.
- [5]. Abd R., Nour A., Sulaiman A. Kinetic stability and rheology of water-in-crude oil emulsion stabilized by cocamide at different water volume fractions. *International Journal of Chemical Engineering and Application* vol 5 (2), (2014) 204-209.
- [6]. Sandoval L., Cañas W., Martínez R. Comportamiento reológico de emulsiones agua en aceite para aceites vivos pesados y extra-pesados: evaluación experimental. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol 5 (4), (2014) 5-24.
- [7]. Sefton, E., Sinton D. Evaluation of selected viscosity prediction models for water in bitumen emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 72, (2010) 128–133.
- [8]. Haj-shafiei S., Ghosh S., Rousseau D. Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts. *Journal of Colloid and Interface Science* vol 41, (2013) 11–20.
- [9]. Marcia C., Miranda L., Carvalho A., Miranda D. Viscosity of water-in-oil emulsions from different API gravity behavior crude-oils. *Energy & Fuels*, vol 32 (3), (2018) 2749-2759.
- [10]. Braus C. Isothermals, isopiestic and Isometrics relative to Viscosity. *The American journal of science* vol 45 (266), (1893) 87-96.
- [11]. Mehrotra A., Svrcek W. Viscosity of Compressed Athabasca Bitumen. *The Canadian journal of chemical engineering* vol 64, (1986) 844-847.
- [12]. Martín-Alfonso M., Martínez-Boza F., Partal P., Gallegos C. Influence of pressure and temperature on the flow behavior of heavy fuel oils. *Rheological Acta* vol 45, (2006) 357–365.

- [13]. Martín-Alfonso M., Martínez-Boza F., Navarro F., Fernández M., Gallegos C. Pressure-temperature-viscosity relationship for heavy petroleum fractions. *Fuel* vol 86, (2007) 227-233.
- [14]. Chaudemanche C., Henaut I., Argillier J. Combined effect of pressure and temperature on rheological properties of water-in-crude oil emulsions. *Applied Rheology* vol 19 (6), (2009) 62210.
- [15]. Khan M. Rheological properties of heavy oils and heavy oil emulsions. *Energy sources* vol 18 (4), (1996) 385-391.
- [16]. Dan D., Jing G. Apparent viscosity prediction of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 53, (2006) 113-122.
- [17]. Zhang J., Yuan H., Zhao J., Mei N. Viscosity estimation and component identification for an oil-water emulsion with the inversion method, *Applied Thermal Engineering* vol 111, (2017) 759-767.
- [18]. Shi S., Wang Y., Liu Y., Wang L. A new method for calculating the viscosity of W/O and O/W emulsion, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 171, (2018) 928-937.
- [19]. Farah M., Oliveira R., Caldas J., Rajagopal K. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 48, (2005) 169- 184.
- [20]. Rahman M., Islam M., Ahmed S., Rahman M., Hossain M. (2016). PVT Properties of Heavy Oil – A Critical Review. Paper presented in: International Conference on Petroleum Engineering, December 31. Dhaka, Bangladesh.
- [21]. Plasencia J., Pettersen B., Nydal O. Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 101, (2013) 35-43.
- [22]. Alqahtani N., AlQuraishi A., Al-Baadani W. New correlations for prediction of saturated and undersaturated oil viscosity of Arabian oil fields, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* vol 8, (2018) 205-215.
- [23]. Mukhaimer A., Sarkhi A., El Nakla M., Ahmed H., Al-Hadhrani L. Pressure Drop and Flow Pattern of Oil-Water Flow for Low Viscosity Oils: Role of Mixture Viscosity, *International Journal of Multiphase Flow* vol 73 (2015) 90-96.
- [24]. Anisa I., Nour A. Affect of Viscosity and Droplet Diameter on water-in-oil (w/o) Emulsions: An Experimental Study, *World Academy of Science, Engineering and Technology* vol 38, (2010) 691-694.
- [25]. Basha M., Shaahid S., Al-Hems L. (2017). Effect of Water Cut on Pressure Drop of Oil (D130) –Water Flow in 4”Horizontal Pipe. Presentation given in: 3rd International Conference on Mechanical and Aeronautical Engineering, 13-16 December. Dubai, UAE.
- [26]. Ganat T., Ridha S., Hrairi M., Arisa J., Gholami R. Experimental investigation of high-viscosity oil-water flow in vertical pipes: flow patterns and pressure gradient, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* vol 9, (2019) 2911-2918.
- [27]. Kamel A., Alomair O., Elsharkawy A. Measurements and predictions of Middle Eastern heavy crude oil viscosity using compositional data, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 137, (2019) 990-1004.

[28]. Elsharkawy A., Alikhan A. Models for predicting the viscosity of Middle East crude oils, *Fuel* vol 78, (1999) 891–903.

[29]. Langevin D., Poteau S., Hénaut I., Argillier J. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* vol 59 (5), (2004) 511-521.

[30]. Soto-Cortes G., Pereyra E., Sarica C., Rivera-Trejo F., Torres C. Effects of high oil viscosity on oil-gas upward flow behavior in deviated pipes, *Experimental Thermal and Fluid Science* vol 109, (2019) 109896.

[31]. Hajirezaie S., Pajouhandeh A., Hemmati-Sarapardeh A., Pournik M., Dabir B. Development of a robust model for prediction of under-saturated reservoir oil viscosity, *Journal of Molecular Liquids* vol 229, (2017) 89–97.

[32]. Li Y., Gao H., Wei B., Chen Y., Li D., Luo Q. Viscosity profile prediction of a heavy crude oil during lifting in two deep artesian wells, *Chinese Journal of Chemical Engineering* vol 25 (7), (2017) 976-982.

[33]. Malta J., Calabrese C., Nguyen T., Trusler J. Measurements and modelling of the viscosity of six synthetic crude oil mixtures, *Fluid Phase Equilibria* vol 505, (2020) 112343.

[34]. Pertuz M., Pino G., León J., Pérez C., Díaz C. Nuevos modelos para el cálculo de la viscosidad de crudos extrapesados en campos colombiano, *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* vol 5 (4), (2014) 23-34.

[35]. Azodi M., Solaimany A. An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 106, (2013) 1–8.

[36]. Ling N., Haber A., May E., Fridjonsson E., Johns M. NMR studies of emulsion microstructure approaching the phaseinversion point, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 462, (2014) 244–251.

[37]. Galindo J., Sadtler V., Choplin L., Salager J. Viscous oil emulsification by catastrophic phase inversion: influence of oil viscosity and process conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol 50, (2011) 5575–5583.

[38]. Rondón M., Sadtler V., Marchal P., Choplin L., Salager J. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 7. Emulsion evolution produced by continuous stirring to generate a very high internal phase ratio emulsion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol 47 (7), (2008) 2314-2319.

[39]. Bouchama F., Van Aken G., Autin A., Koper G. On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 231, (2003) 11–17.

[40]. Rondón M., Sadtler G., Choplin L., Salager J. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 5. Effect of the water-to-oil ratio and surfactant concentration on the inversion Produced by Continuous Stirring, *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol 45, (2006) 3074-3080.

[41]. Rondón M., Madariaga L., Sadtler V., Choplin L., Márquez L., Salager J. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 6. Effect of the phase viscosity on the inversion produced by continuous stirring, *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol 46, (2007) 3595-3601.

[42]. Mira I., Zambrano N., Tyrode E., Márquez L., Peña A., Pizzino A., Salager J. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. Effect of the stirring intensity on the dynamic inversion frontier, *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol 42, (2003) 57-61.

[43]. Zambrano N., Tyrode E., Mira I., Márquez L., Rodríguez M., Salager J. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal Morphology. 1. Effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier, *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol 4, (2003) 50-56.

[44]. Al-Roomi J., George R., Elgibaly A., Elkamel A. Use of a novel surfactant for improving the transportability/transportation of heavy/viscous crude oils, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 42, (2004) 235-243.

[45]. Wei W., Pengyu W., Kai L., Jimiao D., Kunyi W., Jing G. Prediction of the apparent viscosity of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions, *Petroleum Exploration and Development*, vol 40 (1), (2013) 30-133.

[46]. Barrabino A., Keleşoğlu S., Humborstad G., Simon S., Sjöblom S. Phase inversion in emulsions studied by low field NMR, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 443, (2014) 368-376.

[47]. De Oliveira S., Kashefi K., Mengotti R., Tavares F., Pinto J., Nele M. Emulsion phase inversion of model and crude oil systems detected by near-Infrared spectroscopy and principal component analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 538, (2018) 565-573.

[48]. Do Carmo W., Lenzi M., Lenzi E., Fortuny M., Santos A. A fractional model to relative viscosity prediction of water-in-crude oil emulsions, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 172, (2019) 493-501.

[49]. Neto D., Sad C., Silva M., Santos F., Pereira L., Corona R., Silva S., Bassane J., Castro E., Filgueiras R., Romão W., Lacerda V. Rheological study of the behavior of water-in-oil emulsions of heavy oils, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 173, (2019) 1323-1331.

[50]. Mc. Cain W. Reservoir-fluid property correlations-state of the art. *SPE Reservoir Engineering* vol 6 (2), (1991) 266-272.

[51]. Zhang j., Yuan H., Li Y., Zhao J., Si H., Mei N. Estimation of viscosity and inversion point for oil-water mixture, *Energy Procedia* vol 153, (2018) 180-185.

[52]. Ren Y., Jiang G., Zhang Z., An Y., Liu F. Phase inversion pathways of emulsions stabilized by ethoxylatedalkylamine surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 452, (2014) 95-102.

[53]. Vlachou M., Konstantinos A., Kostoglou M., Karapantsios T. Droplet size distributions derived from evolution of oil fraction during phase separation of oil-in-water emulsions tracked by electrical impedance spectroscopy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 586, (2020) 124292.

[54]. Nangarajan N., Honarpour M., Sampath K. (2006) Reservoir fluids sampling and characterization-Key to efficient reservoir management. Paper presented in: The International Petroleum Exhibition and Conference, 5-8 November. Abu Dhabi, UAE.

[55]. Zhang R., Yang Y., Tu R., J H., Wang J., Zhou J., Chen D. Emulsion phase inversion from oil-in-water (1) to water-in-oil tooil-in-water (2) induced by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of sodium stearate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 477 (2015), 55–62.

[56]. Yang F., Li C., Xu C., Song M. Studies on the normal-to-abnormal emulsion inversion of waxy crude oil-in-water emulsion induced by continuous stirring, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 81, (2012) 64–69.

[57]. Al-Yaari M., Hussein I., Al-Sarkhi A. Pressure drop reduction of stable water-in-oil emulsions using organoclays, *Applied Clay Science* vol 95, (2014) 303-309.

[58]. Al-Yaari M., Al-Sarkhi A., Hussein I., Chang F., Abbad M. Flow characteristics of surfactant stabilized water-in-oil emulsions, *chemical engineering research and design* vol 92, (2014) 405–412.

[59]. Santos R., Brinceño M., Loh W. Laminar pipeline flow of heavy oil-in-water emulsions produced by continuous in-line emulsification, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 156, (2017) 827–834.

[60]. Guo J., Yang Y., Zhang D., Wu W., Yang Z., He L. A general model for predicting apparent viscosity of crude oil or emulsion in laminar pipeline at high pressures, *Journal of Petroleum Science and Engineering* vol 160, (2018) 12-23.

[61]. Pal R. Pipeline Flow of Unstable and Surfactant- stabilized Emulsions, *American Institute of Chemical Engineers* vol 39 (11), (1993) 1754-1764.

[62]. Omer A., Pal R. Pipeline Flow Behavior of water-in-oil Emulsions with and without a Polymeric Additive, *Chemical Engineering Technology* vol 33 (6), (2010) 983–992.

[63]. Masalova I., Malkin A., Slatter P., Wilson K. The rheological characterization and pipeline flow of high concentration water-in-oil emulsions, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* vol 112, (2003) 101–114.

[64]. Zakin J., Pinaire R., Borgmeyer M. Transport of oils as oil-in-water emulsions, *Journal of Fluids Engineering* vol 101 (1), (1979) 100-104.

[65]. Metzner A., Reed J. Flow of Non-Newtonian fluids-correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions, *American Institute of Chemical Engineers* vol 1 (4), (1955) 434-440.

[66]. Zhang J. Xu J. Rheological Behaviour of oil and water emulsions and their flow Characterization in Horizontal Pipes, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* vol 94, (2016) 324-331.

[67]. Zhang J., Chen D., Yan D., Yang X. (1991) Pipelining of Heavy Crude Oil as Oil-in-Water Emulsions. Paper presented in: Production Operations Symposium 7-9 April. Oklahoma City, UU.EE.

[68]. Dodge D., Metzner A., Turbulent flow of mon-Newtonian systems, *American Institute of Chemical Engineers* vol 5 (2), (1959) 189-204.

[69]. Wilson K., Thomas A. A New Analysis of the Turbulent Flow of Non-Newtonian Fluids, *The Canadian Journal Of Chemical Engineering* vol 63, (1985) 539-545.

[70]. Pinho F., Whitelaw J. Flow Of Non-Newtonian Fluids in a Pipe, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanic* vol 34, (1990) 129-144.

[71]. Lim J., Wong S., Law M., Samyudia Y., Dol S. A Review on the effects of emulsions on flow behaviors and common factors affecting the stability of emulsions, *Journal of Applied Sciences* vol 15 (2), (2015) 167-172.

[72]. Garcia E., Steffe E. Comparison of friction factor equations for non-Newtonian fluids in pipe flow, *Journal of Food Process Engineering* vol 9, (1987) 93-120.

[73]. Briceño M., Salager J., Bertrand J. Influence of dispersed phase content and viscosity on the mixing of concentrated oil-in-water emulsions in the transition flow regime, *Chemical Engineering Research and Design* vol 78 (8), (2001) 943-948.

[74]. Nädler M., Mewes D. Flow induced emulsification in the flow of two immiscible liquids in horizontal pipes, *International Journal of Multiphase Flow* vol 24 (1), (1997) 55-6.

[75]. Pal R., Bhattacharya S., Rhodes E. Flow Behaviour of Oil-In-Water Emulsions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* vol 64 (1), (1986) 3-10.

[76]. Paredes J., Shahidzadeh N., Bonn D. Wall slip and fluidity in emulsion flow, *Physical Review E* vol 92 (4), (2015) 042313.

[77]. Franco M., Gallegos C., Barnes H. On slip effects in steady-state flow measurements of oil-in-water food emulsions, *Journal of Food Engineering* vol 36, (1998) 98-102.

[78]. Malkin A., Patlazhan S. Wall slip for complex liquids—phenomenon and its causes, *Advances in Colloid and Interface Science* vol 257, (2018) 42-57.

[79]. Barnes H. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* vol 56 (3), (1995) 221-251.

[80]. Sanchez M., Valencia C., Franco J., Gallegos C. Wall slip phenomena in oil-in-water emulsions: effect of some structural parameters, *Journal of Colloid and Interface Science* vol 241, (2001) 226–232.

[81]. Cloitre M., Bonnecaze R. A review on wall slip in high solid dispersions, *Rheologica Acta* vol 56, (2017) 283–305.

[82]. Egger H., McGrath K. Estimating depletion layer thickness in colloidal systems: Correlation with oil-in-water emulsion composition, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 275 (2007), 107–113.

[83]. Paredes J., Shahidzadeh N., Bonn D. Wall slip and fluidity in emulsion flow, *Physical Review* vol 92 (2015), 042313.

[84]. Ahmad I., Issham I., Zoveidavianpoor M., Mohsin R., Piroozian A., Misnan M., Sariman M. Review of oil–water through pipes, *Flow Measurement and Instrumentation* vol 45 (2015), 357-374.

[85]. Bécu L., Grondin P., Colin A., Manneville S. How does a concentrated emulsion flow? Yielding, local rheology, and wall slip, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 263, (2004) 146–152.

[86]. Bower C., Gallegos C., Mackley M., Madiedo J. The rheological and microstructural characterization of the non-linear flow behavior of concentrated oil-in-water emulsions, *Rheologica Acta* vol 38, (1999) 145–159.

[87]. Zhang X., Lorenceau E., Bourouina T., Basset P., Oerther T., Ferrari M., Rouyer F., Goyon J., Coussot P. Wall slip mechanisms in direct and inverse emulsions, *Journal of Rheology* vol 62, (2018) 1495-1513.

[88]. Seth J., Cloitre M., Bonnecaze R. Influence of short-range forces on wall-slip in microgel pastes, *Journal of Rheology* vol 52, (2008) 1241-1268.

[89]. Ren C., Sai L., Shaliza I., Wan Zurina J. Factors affect wall slip: particle size, concentration, and temperature, *Applied Rheology* vol 28, (2018) 15775.

[90]. Habibi M., Dinkgreve M., Paredes J., Denn M., Bonn D. Normal stress measurement in foams and emulsions in the presence of slip, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* vol 238, (2016) 33-43.

[91]. Yilmazer Y., Kalyon D. Slip effects in capillary and parallel disk torsional flows of highly filled suspensions, *Journal of Rheology* vol 33 (8), (1989) 1197-1212.

[92]. Abchiche H., Mellal M., Bensakhria A., Trari M. Comparative study of correction methods of wall slip effects for CMC solutions, *Comptes Rendus Mecanique* vol 343, (2015) 322–330.

[93]. Róžańska S., Róžański J. Flow of emulsions stabilized by polymers through packed bed, *Transport in Porous Media* vol 128, (2019) 321–343.

[94]. Al-Fariss T., Fakeeha A., Al-Odan M. Flow of oil emulsion through porous media, *Journal of King Saud University –Engineering Sciences* vol 6, (1994) 1-16.

[95]. Al-Fariss., Inder L. Flow through porous media of a shear-thinning liquid with yield stress, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* vol 65 (3) (1987) 391-405.

[96]. McAuliffe C. Oil-in-water emulsions and their flow properties in porous media, *Journal of Petroleum Technology* vol 25 (6), (1973) 727-733.

[97]. Błaszczak M., Sęk J., Pacholski P., Przybysz L. The analysis of emulsion structure changes during flow through porous structure, *Journal of Dispersion Science and Technology* vol 38 (8), (2017) 1154–1161

[98]. Perazzo A., Tomaiuolo G., Preziosi V., Guido S. Emulsions in porous media: From single droplet behavior to applications for oil recovery, *Advances in Colloid and Interface Science* vol 256, (2018) 305-325.

[99]. Zinchenko A., Davis R. Emulsion flow through a packed bed with multiple drop breakup, *Journal of Fluid Mechanics* vol 725, (2013) 611-663.

[100]. Cortis A., Ghezzehei T. On the transport of emulsions in porous media, *Journal of Colloid and Interface Science* vol 313, (2007) 1–4.

- [101]. Cobos S., Carvalho M., Alvarado V. Flow of oil–water emulsions through a constricted capillary, *International Journal of Multiphase Flow* vol 35, (2009) 507–515.
- [102]. Moradi M., Kazempour M., French J., Alvarado V. Dynamic flow response of crude oil-in-water emulsion during flow through porous media, *Fuel* vol 135, (2014) 38–45.
- [103]. Chhabra R., Srinivas B. Non-Newtonian (purely viscous) fluid flow through packed beds: effect of particle shape, *Powder Technology* vol 67, (1991) 15-19.
- [104]. Ergun S. Fluid through packed beds, *Chemical Engineer Progress* vol 48 (2), (1953) 89-94.
- [105]. Chhabra R., Comiti J., Machač I. Flow of non-Newtonian fluids in fixed and ewtonian beds, *Chemical Engineering Science* vol 56, (2001) 1-27.
- [106]. Kembtowski Z., Michniewicz M. A new look at the laminar flow of power law fluids through granular beds, *Rheologica Acta* vol 18, (1979) 730–739.
- [107]. Kaur N., Singh R., Wanchoo R. Flow of ewtonian and non-newtonian fluids through packed beds: an experimental study, *Transport in Porous Media* vol 90, (2011) 655-671.
- [108]. Romero M., Carvalho M. Experiments and network model of flow of oil-water emulsion in porous media, *Physical Review E* 84, (2011) 046305.
- [109]. Zhou Y., Wang D., Wang Z., Cao R. The formation and viscoelasticity of pore-throat scale emulsion in porous media, *Petroleum Exploration and Development* vol 44 (1), (2017) 111–118
- [110]. Kokal S., Maini B., Woo R. Flow of emulsions in porous media, *Advances in Chemistry* vol 231, (1992) 219-262.
- [111]. Goodarzi F., Zendejboudi S. A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* vol 97, (2019) 281–309.
- [112]. Rezaei N. Firoozabadi A. Macro-and microscale waterflooding performances of crudes whichform w/o emulsions upon mixing with brines, *Energy & Fuels* vol 28, (2014) 2092–2103.
- [113]. Zhou Y., Yin D., Chen W., Liu B., Zhang X. A comprehensive review of emulsion and its field application forenhanced oil recovery, *Energy Science & Engineering* vol 7, (2019) 1046–1058.
- [114]. McAuliffe C. Crude-oil-in-water emulsions to improve fluid flow in an oil reservoir, *Journal of Petroleum Technology* vol 25 (6), (1973) 721-726.

Manual práctico para mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster

Mayela Valentina Pérez Ortigoza y Jesús Medina

Especialización de Obras Civiles. Mención Edificaciones. Universidad Rafael Urdaneta, Facultad de Ingeniería. Maracaibo, Venezuela.

Correo electrónico: mayelaperez32@hotmail.com y jmedinaf@gmail.com

Recibido: 16-02-2020

Aceptado: 20-04-2020

Resumen

La investigación tuvo como propósito realizar un manual práctico para mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster, aplicando los principios recomendados por Hamon y Pérez [1], Carranza y Taco [2], Ballaben [3], entre otros. El tipo de investigación fue descriptiva, con un diseño no experimental transeccional. La técnica para recolectar los datos fue la observación directa de documentos bibliográficos y normativos principalmente. Se tomó como unidad de análisis, los perfiles tubulares de acero los cuales se analizaron de acuerdo a las condiciones que inciden en el proceso de selección del perfil óptimo, así como las necesidades de los usuarios que ayudaron a determinar los parámetros de selección de dichos perfiles de acuerdo con el diseño de las tenso-membranas para el aprovechamiento efectivo del trabajo del sistema estructural en conjunto. Posteriormente se analizaron y se discutieron los resultados obtenidos, presentando una propuesta de las consideraciones técnicas para dar conclusiones y recomendaciones de la misma.

Palabras clave: Mástiles de acero, estructuras tensadas, membranas de fibra de poliéster.

Practical handbook for steel mast in structures tensioned by polyester fiber membranes

Abstract

The purpose of the research was to make a practical handbook for steel masts in structures tensioned by polyester fiber membranes, applying the principles recommended by the authors: Hamon et al., Carranza et al., and Ballaben. The type of research was descriptive, with a non-experimental, transectional design. The technique to collect the data used was the search for documentary information, based on bibliographic texts, various types of documents, national and foreign magazines, brochures, internet, etc. The base element or unit of analysis was taken as the tubular steel profiles, of which the conditions that affect the selection process of the optimal profile were analyzed, as well as the needs of the users who helped determine the selection parameters of said profiles in accordance with the design of the tensile-membranes for the effective use of the work of the structural system as a whole. Subsequently, the results obtained were analyzed and discussed, presenting a proposal of the technical considerations to give conclusions and recommendations.

Key words: Steel masts, tensioned structures, polyester fiber membranes.

Introducción

Las membranas textiles han entrado a Venezuela con relativo retraso, a pesar de que la ubicación del país dentro de la franja ecuatorial; le da un clima moderado, permite la utilización de espacios abiertos todo el año, a lo que se le suma la presencia de vientos máximos en la costa de 7 m/s, condiciones ideales para el uso de cubiertas textiles.

A partir de la edificación de este tipo de cubiertas, fueron evolucionando los sistemas constructivos a partir de los nuevos conocimientos adquiridos por los profesionales en las áreas de la ingeniería civil y la arquitectura nacional e internacionalmente, aportando nuevas tecnologías para el desarrollo del país de forma exponencial. Actualmente la demanda de estructuras tensionadas tiene un creciente aumento, ya que son relativamente nuevos para el mundo de la ingeniería, además existe un reducido conocimiento científico acerca de las mismas.

Las estructuras flexibles, tales como: las mallas de cables, los ten Sigrid y las membranas (estructuras de tensión) son conocidas por la simplicidad de sus elementos, así como por su fácil ensamblaje, mínimo consumo de materiales, mínimo desperdicio y eficiencia energética. Estos aspectos les permiten sobrepasar a cualquier otro sistema estructural en términos de ligereza y capacidad para cubrir grandes luces.

Uno de los problemas que este crecimiento tecnológico ha generado es que no todas las empresas que construyen estructuras textiles tienen la preparación técnica adecuada ni el método apropiado para edificar este tipo de cubiertas; es por esto que comienza a ser necesario establecer normas, procedimientos y metodologías que permitan regular el diseño de este tipo de estructura y asegurar la calidad de las obras.

Teniendo en cuenta una guía por medio de la cual se disponga de consideraciones de acuerdo con la geometría en planta de mástiles de acero como sistema de soporte indirecto en tenso-membranas con el fin de seleccionar la alternativa más efectiva para el aprovechamiento de un mejor tensado en la constitución de las mismas, de acuerdo con las normativas del país; considerando este método de fácil acceso y construcción, generando en este sentido, un aporte visualmente futurista y atractivo hacia la tecnología de la construcción tendiendo a ser un tipo de sistema constructivo que aporte soluciones hacia el desarrollo sostenible y económico a nivel global.

Por lo anteriormente expuesto, se plantea la siguiente pregunta: ¿Cuáles son las consideraciones que se deben analizar para la selección de mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster, según su geometría en Planta? Esta interrogante nos direccionó hacia el siguiente objetivo general: Proponer un manual práctico para la selección de mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster, según su geometría en Planta. Para lograr este objetivo, primero se debe describir los sistemas de soporte indirecto de acero como elemento estructural constructivo. Segundo, se hace importante, analizar las consideraciones requeridas para la selección de mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster. Y, finalmente lo anterior permitirá diseñar un manual práctico para la selección de mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster, según su geometría en planta.

Metodología

En este tipo de investigación establecida como descriptiva se clasifica como un estudio de medición de variables independientes, ya que las variables a estudiar en la misma no se correlacionan entre sí, así mismo, estas serán: estudiadas, medidas y evaluadas de manera independiente. La presente investigación tiene un diseño no experimental ya que, no se manipula la variable objeto de estudio por parte de los investigadores. El estudio se realizó en un solo momento, sin llevar a cabo pruebas ni chequeos periódicos, relacionando así la variable, con los fenómenos que inciden en la selección de los mástiles de acero; delimitado por un período de tiempo específico, por lo tanto, para la presente investigación se estableció un diseño transeccional. En este orden de ideas, el presente estudio fue una investigación documental, puesto que se describió los elementos que inciden en la selección de los mástiles de acero cuyo valor es pertinente analizar desde los documentos existentes en la materia.

Sus unidades de análisis estuvieron conformadas por mástiles de acero en estructuras tensadas, siendo ellos el elemento central de estudio, ya que de ellos depende la selección adecuada de los mismos.

Durante esta investigación se utilizó el tipo de observación indirecta, debido a que se obtuvo información a través de fuentes secundarias, es decir, sin alterar los eventos estudiados, tales como el proceso de diseño del sistema estructural; así mismo se aplicó la técnica de la observación documental para sustentar análisis de las consideraciones técnicas para la adecuada selección de los mástiles de acero del sistema estructural.

Resultados

De acuerdo a los análisis realizados en la siguiente propuesta se evidencian los resultados obtenidos y son reflejados mediante la estructura de un Manual práctico para la selección de mástiles de acero en estructuras tensadas por membranas de fibra de poliéster, según su geometría en planta:

1. Preámbulo del Manual.

Misión

La misión del manual práctico para la selección de mástiles de acero, está centrada en ofrecer consideraciones técnicas que satisfagan las necesidades de ingenieros, arquitectos y diseñadores estructurales, apoyados en el mejoramiento continuo, la participación y compromiso de todos los profesionales inmersos en el diseño y cálculo de sistemas estructurales de soporte indirecto, guiadas en estos lineamientos y para el aprovechamiento máximo de su tensado de acuerdo con su geometría en planta.

Visión

Garantizar la contribución hacia la vida útil de las estructuras, con el fin de contribuir con el proceso de selección de los mástiles, el cual se espera que surja de provecho para las entidades encargadas de realizar y diseñar este tipo de estructuras garantizándose así la calidad de las mismas.

Objetivos generales

Aportar soluciones técnicas a los factores involucrados en el proceso de selección de mástiles de acero estructural

Recomendar perfiles tubulares adecuados según las consideraciones técnicas del sistema estructural y las condiciones del entorno.

Brindar una guía práctica para el usuario y/o profesional interesado en la selección de mástiles de acero para dar solución al diseño del sistema estructural de soporte indirecto, según lo requiera su proyecto

Contribuir al aprovechamiento del mejor tensado de las tenso-membranas según su geometría en planta de cualquier proyecto civil que involucre un sistema estructural de soporte indirecto.

Alcance

Por extensión, esta guía no contiene instrucciones detalladas del proceso de diseño del sistema estructural de soporte indirecto de las tenso-membranas, ya que es un proceso que depende del tipo de soporte, dimensiones y un conjunto de características definidas por el diseñador lo que implica una infinidad de características y combinaciones a nivel de diseño; y por ello se inclina más al proceso de selección del perfil óptimo de acuerdo con la capacidad de esfuerzo a soportar por dicho sistema. Cabe destacar que

la descomposición de fuerzas para llevar a cabo el proceso de cálculo de este tipo de sistema, también dependerá de los factores anteriormente mencionados, es por esto que se omiten en el presente manual.

2. Introducción.

Debido a la constante evolución y avance de la tecnología en el mundo, surgen nuevas soluciones a problemas de índole ingenieril para garantizar la optimización de los procesos de diseño y cálculo estructural de los diversos sistemas inherentes a dicha disciplina. En el caso de las tenso-membranas, se han convertido en una de las soluciones arquitectónicas de vanguardia empleadas por excelencia, para proveer el cerramiento horizontal de espacios con grandes luces, aplicadas como cubiertas.

En este sentido, se ha demostrado que una de las dificultades que el crecimiento tecnológico ha generado, es que no todas las empresas que construyen estructuras textiles tienen la preparación, ni el método apropiado para edificar este tipo de cubiertas; es por esto que se requiere establecer normas, procedimientos y metodologías que permitan regular el diseño de este tipo de estructura y asegurar la calidad en la aplicación del sistema de soporte indirecto en la construcción.

En el presente manual se establecen las consideraciones para la exitosa selección de los perfiles indicados para llevar a cabo posteriormente el proceso de diseño, cálculo y ejecución de este tipo de proyectos.

3. Fases del Manual.

Fase 1. Consideraciones generales

Resulta de gran importancia consideración de la posición de la tenso-membrana respecto a la incidencia de la dirección del flujo de viento, siendo éste una de las cargas principales que afecta directamente en la selección de los perfiles, ya que se requiere de su inclusión estricta en el proceso de descomposición de fuerzas en el cálculo estructural, tomando en cuenta de igual manera: los efectos de empuje y succión de viento según sea el caso. Dentro de las consideraciones, es preciso tomar en cuenta el peso propio del sistema, aunque una de las ventajas que ofrece el mismo, es la ligereza y peso propio inferior a 1 kp/m^2 ; sin embargo, es de importancia ya que es una carga a considerar en el cálculo estructural.

La altura de cada perfil también es relevante en el proceso de selección de los mismos, sin embargo, los fabricantes proveen perfiles con una altura máxima de 12 metros para evitar el pandeo lateral torsional elástico. Con la correcta selección de perfiles, su estudio, cálculo y proceso de diseño estructural, este sistema puede poseer la capacidad de cubrir superficies superiores a los 100.000 m^2 para cualquier tipo de función.

Fase 2. Selección de ángulo de inclinación

Para llevar a cabo el proceso de selección del perfil tubular óptimo se requiere la definición detallada del diseño de la tenso-membrana, algunos aspectos arquitectónicos a considerar, son los que definirán el tipo de perfil a seleccionar. Como primer aspecto a considerar para la selección del perfil tubular óptimo es la selección del ángulo de inclinación del mismo.

Las tenso-membranas si bien es cierto, son nuevos sistemas y estrategias de diseño estructural que permiten guiar la nueva libertad formal, lo que conlleva a la utilización clara y simbólica de un icono visual de gran relevancia. Si bien es cierto, el diseño estructural de vanguardia permite la libertad formal, estructuralmente, a continuación, en la Tabla 1, se recomiendan ángulos de inclinación para perfiles tubulares de acero entre el rango de $30^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, para garantizar la capacidad estática de los perfiles tubulares circulares.

Tabla. 1. Ángulos de inclinación recomendados para la selección del perfil óptimo.

Θ
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°

En el caso que el ángulo de inclinación establecido en el diseño del proyecto, no se presente reflejado en la tabla anterior, se debe realizar su respectiva interpolación. Los ángulos de inclinación presentados, se destacan entre el rango satisfactorio para garantizar la condición de capacidad eficiente de los perfiles tubulares a seleccionar por el usuario.

Fase 3. Perfiles óptimos

Para la selección del perfil óptimo se debe considerar el tipo de sección que se requiere según el diseño arquitectónico establecido, en este manual se presentan perfiles tubulares de sección cuadrada y circular como solución y respuesta a los ángulos previamente definidos los cuales cumplen con las capacidades eficientes para cada perfil. A continuación, en la Tabla 2 se presentan los perfiles que fueron seleccionados según los catálogos de los fabricantes: Hierrobeco [4] y Unicon [5] quienes se dedican a la fabricación de perfiles de acero a nivel nacional cumpliendo con las normativas del país.

Tabla 2. Perfiles de sección circular óptimos según ángulos de inclinación.

Θ	PERFILES ÓPTIMOS				
	DIAMETRO (Pulgadas)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Área (cm ²)	Peso (kgf/m)
30°	10 ¾	273.1	9.00	74.7	58.61
40°	9 5/8	244.5	7.00	52.2	41.00
50°	8 5/8	219.2	5.50	36.9	28.97
60°	7 5/8	193.7	4.50	26.7	20.99
70°	6	152.4	4.00	18.6	14.64
80°	5 ½	139.7	3.40	14.6	11.43
90°	5	127.0	3.00	11.7	9.17

Se presentaron los perfiles circulares óptimos para cada ángulo de inclinación, presentando sus diámetros en unidades de medida de; pulgadas y milímetros, así como también se presentó el espesor, área y peso de cada perfil respectivamente. A continuación, se presentan los perfiles óptimos a seleccionar de sección cuadrada:

Tabla 3. Perfiles de sección cuadrada óptimos según ángulos de inclinación

Θ	PERFILES ÓPTIMOS				
	H x B (mm)	Espesor (mm)	Radio en esquinas (mm)	Área (cm ²)	Peso (kgf/m)
30°	220 x 220	9.00	13.50	73.18	57.45
40°	200 x 200	7.00	10.50	52.36	41.10
50°	175 x 175	5.50	8.25	36.25	28.46
60°	155 x 155	4.50	6.75	26.39	20.72
70°	120 x 120	4.00	6.00	18.01	14.10
80°	110 x 110	3.04	5.10	14.10	11.07
90°	100 x 100	3.00	4.50	11.32	8.89

Se presentaron los perfiles de sección cuadrada óptimos para cada ángulo de inclinación, presentando sus dimensiones base (B) x altura (H) en unidades de medida de; milímetros, así como también se presentó el espesor, radio de esquina, área y peso de cada perfil respectivamente.

Los perfiles seleccionados (en ambas secciones), corresponden a los ángulos establecidos según la capacidad a tracción que debe soportar por cada inclinación, entre menor es el ángulo, mayor será el perfil para garantizar la resistencia de diseño, ya que en estas condiciones la membrana tiende a soportar una tensión mayor.

Fase 4. Capacidad de esfuerzos a tracción

La resistencia de diseño de los elementos a tracción $\phi \times P_n$, será el mayor valor entre el estado límite de cedencia sobre el área total y el estado límite de rotura, sobre el área efectiva. Se tienen las siguientes ecuaciones, donde la tracción de cedencia sobre área total se considera por la expresión $P_n = F_y \times A$ $\rightarrow \phi = 0.90$ y la tracción de rotura sobre es el área neta efectiva. $P_n = F_u \times A_e \rightarrow \phi = 0.75$. Es por esto que, de estos factores depende la capacidad de soporte a tracción de cada sección planteada. Los valores de las capacidades fueron obtenidos manual de diseño de estructuras de acero con perfiles tubulares de acero, producido por la industria UNICON[5]

A continuación, en las Tablas 4 y 5, se presentan, los ángulos de inclinación para los perfiles de acero y las dimensiones de las secciones obtenidas, así mismo, la tracción de rotura y de cedencia se denota con el símbolo ϕ .

Tabla 4. Capacidad de miembros a tracción para perfiles de sección circular

Θ	TRACCIÓN DE CEDENCIA	TRACCIÓN DE ROTURA				
	$\phi = 0,90$	$\phi = 0,75$				
	ϕP_n (ton)	ϕP_n (ton)	ϕP_n (ton)	ϕP_n (ton)	ϕP_n (ton)	ϕP_n (ton)
		$A_e = 0.95A$	$A_e = 0.90A$	$A_e = 0.85^a$	$A_e = 0.80A$	$A_e = 0.80^a$
30°	220,21	216.25	204.87	193.48	182.10	170.72
40°	153.96	151.20	143.25	135.29	127.33	119.37
50°	108.78	106.82	101.20	95.58	89.95	84.33
60°	78.82	77.40	73.33	69.26	65.18	61.11
70°	54.97	53.96	51.14	48.30	45.46	42.61
80°	42.91	42.13	39.92	37.70	35.48	33.26
90°	34.44	33.82	32.04	30.26	28.48	26.70

Tabla 5. Capacidad de miembros a tracción para perfiles de sección circular

Θ	TRACCIÓN DE CEDENCIA	TRACCIÓN DE ROTURA				
	$\phi = 0,90$	$\phi = 0,75$				
	ϕP_n (ton)	ϕP_n (ton) $A_e = 0.95^a$	ϕP_n (ton) $A_e = 0.90A$	ϕP_n (ton) $A_e = 0.85A$	ϕP_n (ton) $A_e = 0.80A$	ϕP_n (ton) $A_e = 0.80A$
30°	216.54	212.63	201.44	190.25	179.06	167.87
40°	154.79	152.00	144.00	136.00	128.00	120.00
50°	107.12	105.19	99.65	94.11	88.58	83.04
60°	77.96	76.56	72.53	68.50	64.47	60.44
70°	53.23	52.27	49.52	46.77	44.02	41.27
80°	41.66	40.91	38.76	36.60	34.45	32.30
90°	33.47	32.87	31.14	29.41	27.68	25.95

Estos valores presentados, le proporcionará al usuario del manual para la selección de perfiles óptimos para las tenso membranas, factores aproximados de capacidad de soporte en unidades de peso según las dimensiones de la sección y el ángulo de inclinación del perfil. Se debe considerar que previa la consideración de los valores de capacidades de carga se debe realizar la respectiva descomposición fuerzas en la estructura para efectuar el cálculo estructural de la tenso-membrana. Existen infinitas combinaciones y posiciones en las cuales se pueden colocar los perfiles, es por ello que se debe considerar en todo momento la geometría en planta del diseño y tener definido correctamente el ángulo de inclinación de los perfiles tubulares a aplicar en el diseño.

Conclusiones

El sistema de soporte indirecto se compone por los siguientes elementos: membrana textil de fibra de poliéster (puede alcanzar una resistencia de 600 kn/m), cables espirales o de cordones, tensores abiertos y/o cerrados, terminales (trenzados, con abrazaderas, con casquillos, fundidos, prensados y/o de cono interior) completando así su soporte a nivel de fundación mediante anclajes (activos y/o) pasivos; así mismo cuenta con mástiles de acero (empotrados o articulados de sección circular o cuadrada), siendo este, el elemento que proporciona el soporte estructural, posee cabezales de mástiles que definen la red conductora con los cables (de 50 mm² de sección o varilla de 8-10 mm de diámetro); además de ellos, según se requiera en el diseño, se pueden emplear guardacabos como elemento accesorio. El diseño de la tenso-membrana y su geometría en planta son los principales factores que determinan la variabilidad de los elementos del sistema.

Se partió del hecho de asumir que las tenso-membranas tienen la particularidad de resistir esfuerzos a tracción, es por ello que se establecieron los esfuerzos a tracción que soporta cada perfil según lo establecido en los catálogos suministrados por los fabricantes y según sus ángulos de inclinación que se requiera en el diseño. Para la selección de los perfiles óptimo se debe considerar (como principal factor), los ángulos de inclinación de los mismos; con un rango entre $30^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ según el diseño arquitectónico, para garantizar el trabajo efectivo del sistema. Así mismo, se debe tomar en cuenta la geometría en planta del conjunto, ya que de ella depende la disposición de los diversos dispositivos inherentes al sistema.

Resultó de gran importancia recomendar el estudio de la posición de la tenso-membrana respecto a la incidencia de la dirección del flujo de viento, siendo éste una de las cargas principales que afecta directamente en la selección de los perfiles, ya que se requiere de su inclusión estricta en el proceso de

descomposición de fuerzas en el cálculo estructural, tomando en cuenta de igual manera: los efectos de empuje y succión de viento según sea el caso. Dentro de las consideraciones, es preciso tomar en cuenta el peso propio del sistema, aunque una de las ventajas que ofrece el mismo, es la ligereza y peso propio inferior a 1 kp/m^2 ; sin embargo, es de importancia ya que es una carga a considerar en el cálculo estructural.

Se concluyó que la altura a considerar de cada perfil también es relevante en el proceso de selección de los mismos, sin embargo, los fabricantes proveen perfiles con una altura máxima de 12 metros para evitar el pandeo lateral torsional elástico. Se determinó que, con la correcta selección de perfiles, su estudio, cálculo y proceso de diseño estructural, este sistema puede poseer la capacidad de cubrir superficies superiores a los 100.000 m^2 para cualquier tipo de función.

Referencias

- [1] Hámon, M. y Pérez, M. Criterios básicos en el análisis y diseño de tensoestructuras. Trabajo Especial de Grado. Ingeniería Civil. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. (2006)
- [2] Carranza, F. y Taco, J. Cálculo y diseño estructural para la cubierta del mercado central de la parroquia de píttag en base a tenso-estructura con el uso de bambú gigante (*dendrocálamus asper*). Trabajo Especial de Grado. Ingeniería Civil. Escuela politécnica del ejército. Sangolquí, Ecuador.(2011)
- [3] Ballaben, J. Mástiles arriostrados: análisis dinámico no lineal y cuantificación de incertidumbres. Universidad del Sur. Trabajo Especial de Doctorado en Ingeniería. Ingeniería Civil. Bahía Blanca, Argentina.(2016)
- [4] HB Hierrobeco: Catálogo de Productos Recuperado de: http://www.hierrobeco_.com/wp_content/uploads/2020/09/catalogo_productos_hierrobeco_01_07.pdf
- [5] UNICON. Diseño de Estructuras de Acero con Perfiles Tubulares. Primera Edición. Caracas, Venezuela (2011)

Manual de procedimiento para la elaboración, preparación y montaje de zapatas de acero al carbono

Maria Daniela Sanchez Cañizales y Jesús Medina

Especialización de Obras Civiles. Mención Edificaciones. Universidad Rafael Urdaneta, Facultad de Ingeniería, Maracaibo, Venezuela.

Correos electrónico: mdsc97@gmail.com y jmedinaf@gmail.com

Recibido: 16-02-2021

Aceptado: 20-04-2021

Resumen

La presente investigación es de carácter metodológico del tipo proyecto factible, donde se plantea un diseño de investigación explicativo-descriptivo, documental. Dado que no se tiene mucha información acerca de las zapatas de acero y se desconoce los procedimientos se vio la necesidad de unir dicha información en un solo documento. El propósito fundamental de esta investigación fue proponer un manual de procedimientos para la elaboración, preparación y montaje de zapatas de acero al carbono, que sirve como aporte a los profesionales del área de la construcción y de la inspección de obras, además de ser una especie de guía y orientación al momento de llevar a cabo todo el proceso que abarca desde seleccionar los perfiles para la elaboración de la zapata hasta el montaje en sitio, en donde se presentan los posibles problemas como lo es la corrosión y sus distintas soluciones. El manual les permitirá a los ingenieros civiles, arquitectos y afines a desarrollarse en esta área y contar con una herramienta que les proporcione una rápida consulta con sus procedimientos de inspección. Los resultados obtenidos permitieron dar respuesta a los objetivos específicos planteados, sirviendo de base para la propuesta del manual.

Palabras clave: Manual, procedimientos, elaboración, preparación, montaje, zapatas, acero.

Handbook for the elaboration, preparation an assembly of carbon steel footings

Abstract

The present investigation is of a methodological nature of the feasible project type, where an explanatory-descriptive, documentary research design is proposed. Since there is not much information about steel footings and the procedures are unknown, it was necessary to combine this information in a single document. The main purpose of this research was to propose a manual of procedures for the elaboration, preparation and assembly of carbon steel footings, which serves as a contribution to professionals in the area of construction and works inspection, in addition to being a kind of guidance and orientation when carrying out the entire process that ranges from selecting the profiles for the manufacture of the shoe to the assembly on site, where possible problems such as corrosion and its different solutions are presented. The manual will allow civil engineers, architects and the like to develop in this area and have a tool that provides them with a quick consultation with their inspection procedures. The results obtained made it possible to respond to the specific objectives set, serving as the basis for the proposal of the manual.

Key words: Handbook, procedures, elaboration, preparation, assembly, footings, steel

Introducción

La industria de la construcción civil ha ido evolucionando de acuerdo a los avances tecnológicos y al crecimiento demográfico a nivel mundial, con el fin de crear soluciones más eficientes, capaces de aumentar la productividad, disminuir los desperdicios y satisfacer la creciente demanda.

El acero al carbono es el material de construcción que representa la mejor alternativa para cam-

biar el panorama de la industria y la racionalización de sus procesos, además que ofrece una respuesta ecológica de preservación, por ser un material reciclable por excelencia [7, 8, 9,11].

Ahora bien, el diseño de zapatas de acero estructural como elementos de infraestructura resultan una tendencia innovadora gracias a su proceso constructivo, el cual acelera el tiempo de ejecución, se conforma por un único material y resulta más ligero[1].

Dichas fundaciones superficiales se apoyan en capas poco profundas de suelo, su utilización puede variar, ya sea para estructuras provisionales como para duraderas, por ello resulta importante conocer el tipo de suelo en el que se va a fundar la estructura para así tomar las previsiones necesarias, debido a que el acero estructural cuenta con la desventaja de deteriorarse gradualmente según el entorno y la superficie de contacto [2, 3, 5, 6].

Es por ello que se elaboró un manual que explica detalladamente y de manera organizada, el procedimiento para llevar a cabo la elaboración, preparación y montaje de zapatas de acero al carbono, con el fin de que sea utilizado como herramienta y guía, por ingenieros civiles, arquitectos y afines.

El manual contempla las distintas etapas necesarias para llevar a cabo el proceso constructivo, desde la descripción de los elementos que componen cada parte, desde los perfiles metálicos para la base, los rigidizadores y el pedestal; la configuración de la zapata; Se describen las posibles patologías que se pueden presentar en ellas, las cuales se clasifican en dos tipos, por corrosión y por deformaciones, siendo este uno de los temas más importantes, ya que permite tomar acción antes de que ocurra algún daño o pérdida y además contribuir con la vida útil del elemento o estructura. Por último, y en base al objetivo anterior, se presentan las distintas soluciones para la prevención contra la corrosión, en el que se destaca los distintos tipos de pinturas anticorrosivas, los espesores necesarios y las técnicas a aplicar [10,12].

Metodología

Este trabajo se puede concebir como investigación de tipo proyectiva, basada en una documental, por lo que el resultado implica una nueva herramienta en el objeto de estudio, en este caso el diseño de un manual. Dentro de la tipología de la investigación se considera de nivel descriptiva, dado que se presenta la definición de los aspectos pertinentes que engloban las variables a considerar a lo largo del desarrollo del tema como los materiales a utilizar, las herramientas, equipos, técnicas, soluciones y posibles problemas, lo que conlleva a una recopilación de información, enfocada en la secuencia de actividades que se llevan a cabo para los mismos, siguiendo los criterios establecidos en las normas COVENIN[8] y AISC[4]. Además de tomar como referencia los aportes teóricos de diversos autores que han colaborado en esta área de estudio.

Así mismo, esta investigación se enmarca en un diseño no experimental puesto que la variable no es manipulada arbitrariamente durante la investigación, de igual manera es transaccional univariable ya que se realizó en un tiempo y momento único, donde se obtienen datos en una sola oportunidad sin hacer repeticiones y comparar datos.

En el presente estudio se utilizó como técnica de recolección de datos la observación de tipo documental simple o no participante, ya que no se intervino en el medio donde se realiza el estudio. Por lo que este tipo de observación está basado en la obtención de información.

El proceso en la investigación se basó en un procedimiento riguroso formulado lógicamente, para la adquisición, organización y transmisión de la información requerida, en la cual se siguieron diferentes etapas para llegar a la realización final de todo proyecto de investigación.

Para elaborar el presente trabajo de investigación, se consideraron ciertas etapas entre las que se

pueden mencionar como principal la selección del tema, debido a que toda investigación tiene como origen una inquietud y una pregunta en torno de determinados fenómenos, acontecimientos, hombres y objetos; adicionalmente se recaba la bibliografía básica sobre el tema.

En este sentido, posteriormente se realizó una lectura rápida del material, con el fin de ubicar las principales ideas y conocer la calidad del material recabado. Ahora bien, luego de los procedimientos mencionados anteriormente, se delimitó el tema, se midió la dimensión y el alcance de la variable, así como su aspecto formal y su complejidad. Aunado a la delimitación, es necesaria la justificación del mismo; indicando las características que llevaron a escoger el tema para su desarrollo, las cuales fueron de orden externo u objetivo, y de orden interno o subjetivo.

En el mismo orden de ideas, se elaboró el esquema de trabajo, el cual consta de un registro visual que representa el esqueleto escrito con el que se concluye el proceso de investigación, para finalmente pasar a la redacción del trabajo final, siendo esta fase la que permite llegar a la conclusión de la investigación, la cual comunica los resultados, los cuales pueden ser consultados por cualquier persona que requiera dicha información.

Al llevar a cabo este proceso de investigación, se obtuvo un proyecto que comunica con la mayor claridad y coherencia posible, los resultados, descubrimientos, comprobaciones o reflexiones logradas a través de todo el proceso investigativo.

Resultados

De acuerdo a los análisis realizados en la siguiente propuesta se evidencian los resultados a través de la estructura de un manual de procedimiento para la elaboración, preparación y montaje de zapatas de acero al carbono.

1. Introducción del Manual.

El conjunto de procedimientos y consideraciones técnicas para facilitar la implementación eficaz de un sistema de fundación en edificaciones está dividido en tres partes, concretamente para:

- Preparar un procedimiento para la elaboración de las zapatas de acero al carbono
- Introducir una serie de recomendaciones asociadas a la preparación, para el montaje y la inspección de las zapatas de acero al carbono.
- Asegurar la correcta instalación de las zapatas propio de un sistema de fundación, como son las aisladas.

Tanto en el área del diseño como en el de la construcción de obras civiles es de vital importancia regirse por todas las normas existentes para tales fines y no realizar fabricaciones y montajes con elementos estructurales de forma empírica, para garantizar el comportamiento más idóneo de la transmisión de las cargas y solicitudes de diseño a las que van a ser sometidas.

Es por eso la importancia de tener a la mano un manual que muestre la elaboración, preparación, y montaje de zapatas de acero al carbono. En esta guía se presenta la recopilación de estos detalles que sirven como apoyo y orientación para la ejecución dichas estructuras.

2. Fases del Manual.

Fase 1. Elaboración de las zapatas.

En primera instancia, es de gran importancia mencionar que el personal humano que participará de cualquier manera en la ejecución de las zapatas de acero al carbono debe poseer los conocimientos,

la capacitación, la experiencia necesaria y de ser requerido para algún tipo de trabajo como la soldadura, deberá contar con la certificación.

Antes de comenzar con las fundaciones, deberán realizarse las siguientes tareas:

A. Estudio Geotécnico

El estudio geotécnico tiene por finalidad conocer las características del terreno que soportará la obra desde su fase de ejecución.

B. Preparación de la superficie

- Excavación
- Mejoras del terreno
- Nivelación
- Capa de hormigón de limpieza o pobre

De acuerdo, se esté avanzando con la elaboración de las zapatas, deberá destinarse al personal apto para llevar a cabo la inspección y así el control de calidad. Tomando en cuenta los trabajos de replanteo, comprobar las dimensiones de las zapatas, verificar el fondo de la excavación, verificar las cotas del hormigón de limpieza y por último en esta fase, comprobar el tipo y la calidad del hormigón vertido.

Fase 2. Preparación de las zapatas.

A. Diseño de la base de la zapata

Las zapatas de acero al carbono son del tipo aisladas, pueden ser de planta cuadrada o rectangular. En este caso, se describen únicamente las zapatas de base cuadrada.

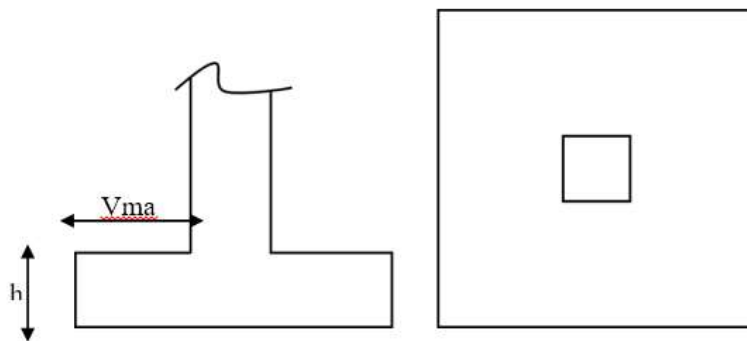


Figura 1. Configuración de la zapata

B. Planos

Una vez definido el diseño de la zapata, se procede a la elaboración de los planos. Los cuales deberán presentar de forma clara y ordenada, los datos necesarios para llevar a cabo su producción o construcción. Dichos planos serán estudiados y corroborados por el personal capacitado, antes y después de la producción.

C. Materiales

En el momento que se definen las dimensiones y cantidades de las piezas a fabricar, se hace el pedido de materiales necesarios. Es importante tomar en cuenta que al definir de manera correcta las medidas, evitara en lo posible los desperdicios, lo cual, desde el punto de vista económico, representa un gasto innecesario. Además, el pedir nuevos cortes de los perfiles, representa tiempo y dinero.

La elaboración de zapatas aisladas al carbono requiere los siguientes materiales:

- **Para la base:** perfiles metálicos (acero al carbono), del tipo laminar HEB, o aquel que cumpla con las condiciones y características mecánicas.
- **Para los rigidizadores:** planchas de acero, cuyo espesor viene determinado por el alma del perfil que compone la base.
- **Para el pedestal:** perfiles metálicos (acero al carbono), de sección hueca de forma cuadrada, o aquel que cumpla con las condiciones y características mecánicas.
- **General:** material de aporte como los electrodos E70XX, disolventes y pintura anticorrosiva.

D. Corte de materiales metálicos

Los materiales metálicos como los perfiles y las láminas, serán llevados al taller junto con los planos e indicaciones para su posterior corte, el cual debe seguir un procedimiento para que las piezas puedan contar con las dimensiones necesarias para el encaje de las mismas.

E. Soldadura

Las piezas que conforman la zapata serán soldadas de la siguiente manera: se comienza soldando los rigidizadores, en el perímetro indicado y solamente en los perfiles determinados, luego de soldados todos los rigidizadores, se procede a soldar los perfiles H entre sí y por último el pedestal en cuestión.

F. Limpieza

Luego de unidas las piezas, se realiza la debida limpieza con la finalidad de eliminar la escoria y salpicadura de soldadura. Existen diferentes métodos de limpieza dependiendo al grado de corrosión o impurezas presentes. Los métodos recomendados son los siguientes:

- Limpieza con disolventes
- Herramientas manuales
- Herramientas mecánicas
- Limpieza con flama en acero nuevo
- Chorro de abrasivo de arena

G. Alternativas de protección contra la corrosión de las zapatas

Después de tomado la decisión de proteger la estructura metálica, por la importancia de éste, el paso a seguir es muy importante y consiste en el análisis del tipo de ambiente que envuelve la estructura a proteger y de este depende el método de protección correcta a utilizar.

Como recomendación, las zapatas de acero al carbono deberán ubicarse en ambientes con ligeras exposiciones o concentraciones de vapores, químicos, humedad o vapor de agua condensada. Ya que dicho material en esta exposición puede llegar a corroerse a una velocidad menor de 3 milésimas por año.

Al haber analizado e identificado los distintos grados de exposición que se quieren proteger se procede a escoger entre las alternativas más comunes y sobre de las que hay más experiencia el método más efectivo, económico y sobre todo práctico.

- Sistema epoxico
- Sistema epoxi-uretano
- Sistema alquídico
- Sistema epoxi-vinílico
- Sistema epoxi-acrílico
- Sistema unicapa con barniz

Los distintos tipos de sistemas de recubrimientos cumplen las **normas LEED[13]**.

H. Embarque

Después de que el encargado del montaje, el encargado de la obra civil y la supervisión llegan a un acuerdo en la forma de atacar la obra y ya se ha elaborado un programa de montaje con fechas de entrega, se le asigna la responsabilidad al ingeniero residente el hacer la secuencia de los embarques que el fabricante mandara a la obra, ya que de esta forma se eliminan casi al máximo los almacenajes de las piezas en el sitio. Se carga cada una de las zapatas de acuerdo al plano establecido y se envía a la obra para su montaje. Se procura que durante el camino no se maltrate, raye o se despinte.

Uno de los aspectos más importantes para que un montaje sea redituable, es el cuidado que se tenga en la coordinación del fabricante con el montador para que no se interrumpan los embarques de las piezas de la obra, teniendo de esta forma un avance continuo y garantizado.

Fase 3. Montaje de las zapatas.

El montaje de las zapatas es el último paso para completar el procedimiento, el cual tiene influencia desde el inicio, ya que lo único que garantizara que las zapatas sean correctamente instaladas, es la verificación de todo el proceso, desde las dimensiones de un prediseño, el estudio del suelo, el replanteo del terreno, la excavación y compactación que asegurará que las condiciones son las adecuadas para soportar las fundaciones y estas la super estructura, hasta el ensamblado de las zapatas.

Es importante destacar que las dimensiones de las zapatas ya ensambladas deben ser la de los planos, con una tolerancia de ± 5 cm. Los chequeos de la soldadura y la pintura, aseguraran una larga vida útil.

La introducción de las zapatas de acero al carbono previamente formadas, deberá ser realizada por maquinaria dotada de dispositivos de control que impidan el descentrado de las masas. Luego de la colocación de las zapatas en el terreno, se procede al relleno del área con el material de acopio.

El uso de códigos y normas para el desarrollo del proyecto es de vital importancia ya que brinda seguridad contra los factores de riesgo tanto para el personal de trabajo como para el cliente después de terminada la obra.

Para el desarrollo del proyecto, puede ser de ayuda la elaboración de distintos “check list” que permitirán un avance sistemático y eficaz que facilite la realización de cada proceso tanto para la fabricación como para el montaje. Además, que puede formar parte en la elaboración de un informe final de la ejecución del proyecto.

Conclusiones

Ante los objetivos planteados se determinó, que las fundaciones del tipo zapatas aisladas de acero al carbono, son elementos estructurales que permiten soportar las cargas de edificaciones, presentando un nuevo diseño resistente que con el debido cuidado y mantenimiento permiten un sistema duradero y seguro.

Con respecto al primer objetivo se identificaron los elementos que conforman las zapatas de acero al carbono, los cuales son: elementos primarios que representan los perfiles metálicos. Los elementos secundarios que representan los rigidizadores y los terciario que son las conexiones para que los perfiles trabajen en conjunto.

Referente al segundo objetivo se describió la configuración que presenta la base de la zapata y el debido proceso constructivo, tomando en cuenta la disposición en el terreno.

Con base el tercer objetivo se determinaron las patologías más usuales en las zapatas de acero al carbono, las cuales se dividen en dos grupos: la corrosión y las deformaciones.

Acerca del cuarto objetivo se presentaron soluciones a las patologías ya sea de índole interna y externa según el tipo de ambiente al que será expuesta la zapata de acero al carbono.

Referencias

[1]Alfonzo, V y Sánchez, M. (2018). *Estudio del comportamiento estructural de zapatas de acero al carbono en edificio de estructura metálica de cuatro niveles*, (trabajo especial de grado), Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela.

[2]Braja, M. (2001). *Fundamentos de ingeniería geotecnia*. México D.F: Editorial International Thomson Editores

[3] Delgado Vargas, M. (1999). *Ingeniería de cimentaciones mecánica de suelos tomo II*. (segunda edición). México D.F. Alfaomega grupo editor.

[4] AISC, American Institute of Steel construction. Steel Construction Manual, 15 ed. 2017 (USA)

[5]Fratelli, M. (1993). *Suelos, fundaciones y muros*. Caracas, Venezuela: Ediciones Unive S.R.L. Recuperado de : <https://www.scribd.com/doc/135853410/Libro-de-Suelos-Fundaciones-y-Muros-Maria-Graciela-Fratelli>

[6]Lambe, W. y Whitman, R. (1974). *Mecánica de suelos*. México, D.F: Limusa Noriega Editores Recuperado de: <https://mecanicadesuelosuc.files.wordpress.com/2014/11/geotecnia-lambe.pdf>

[7]McCormac, J. y Csernak, S. (2013). *Diseño de estructuras de acero*. (5ta Edición). México, D.F: Editorial Alfaomega. Recuperado de: https://issuu.com/gustavochonlongalcivar/docs/p_ginas_de248353723-estructuras

[8]Norma COVENIN 1618 (1998A). *Estructuras de acero para edificaciones. Método de los estados límites. (1era Revisión)* Caracas, Venezuela. Recuperado de: http://www.funvisis.gob.ve/archivos/pdf/normas/norma_diseño_acero/1618-1998A.pdf

[9]Segui, W. (2000) *Diseño de estructuras de acero con LRFD*. (2da Edición), Tenesse, Estados Unidos: Editorial: International Thomson Editores. Recuperado de: <https://es.slideshare.net/rubenzela-mamani/diseo-de-estructuras-de-acero-con-lrfd-william-t-segui-2da-edicin>

[10]Teknos. (2013) *Handbook for corrosion protection of steel surfaces by painting*. (2da Edición) Finlandia. Recuperado de: <https://www.teknos.com/globalassets/teknos.com/industrial-coatings/metal-wet-paints-general/handbook-for-corrosion-protection.pdf>

[11]Urdaneta, F. (1998). *Diseño de estructuras de acero*, Tomo No. 1 Maracaibo, Venezuela: Ediluz

[12]Vallejo, J. (2006). *Conocimiento y prevencion de la corrosión*, (trabajo especial de grado), Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala. Recuperado de: http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_0513_M.pdf

[13] Leed (1993). Leadership in energy and environmental designs. Green Building Designs and construction. US. Green Building Councail.

Revista Tecnocientífica URU
Número 20, 2021 Enero - Junio
Maracaibo, Venezuela.

