

Metodología para la Cuantificación de Agua en Emulsiones Generadas con Crudos Colombianos
mediante Espectroscopia de RMN

Silvia Fernanda Benítez León

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

Daniel Ricardo Molina Velasco

Ph.D. en Química

Codirector

Maria Isabel Sandoval Martínez

M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A Dios, a la vida y a mi hermana mayor, Angélica.

Fernanda León

Agradecimientos

Con gran aprecio, agradezco:

A Dios

A mi hermana mayor *Ing. Angélica León*, por su apoyo y motivación en cada paso de este proceso desde el día uno, por impulsarme a ser perseverante frente a los momentos difíciles y a celebrar cada victoria por pequeña que fuera, por ser mi *partner in crime* en todo, siempre, sin preguntas, por ser mi ejemplo a seguir y mi lazarillo en los momentos donde no podía ver el camino correcto, por impulsarme a ser mi *mejor yo* así esto conllevara procesos complejos, por ser mi fan número uno en cualquier proyecto que me encaminara. Muchas Gracias.

Al *Ph.D. Daniel Ricardo Molina Velasco*, por ser mi director en el proyecto de investigación quien me orientó y aportó significativamente en este trabajo.

Al *Grupo de Investigación de Recobro Mejorado (GRM)* y a su director, el *Msc. Samuel Fernando Muñoz Navarro*, por permitirme realizar mi tesis de pregrado, por el uso de su laboratorio, las múltiples enseñanzas, consejos y sugerencias que aportaron durante todo el desarrollo de este proyecto.

Al *Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)* de la *Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE)* por el uso del equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) vital para este proyecto y a *Mary Helena Torres* por su apoyo y colaboración como instructora en el desarrollo de las mediciones de RMN que fueron necesarias para este proyecto.

A la *M.Sc. María Isabel Sandoval Martínez*, por ser mi mentora, por su apoyo en la codirección de este proyecto, por su colaboración en todas las etapas de este proceso, por su paciencia y por compartir sus conocimientos y experiencia que me ayudaron profundamente a que

este proyecto pudiera realizarse a cabalidad. Muchas gracias porque todos los encuentros permitieron no solo aportar a este proyecto sino a mi crecimiento como persona y profesional para la vida.

A mi amigo, el *M.Sc. Michell Andrey Jiménez Caballero*, por su inmensa paciencia, apoyo, colaboración, buena disposición que me brindó durante todo el proceso de investigación que este proyecto implicó, por ser un guía en todos los pasos y un amigo siempre, por corregirme con calma e indicarme alternativas para mejorar, por compartir sus conocimientos, por su ayuda en mi proceso de transición de estudiante a profesional, por la suerte que representó para mí tener la oportunidad de oro de haber sido acogida por él para ser su aprendiz, por su gran aporte a mi crecimiento, Muchas Gracias.

A mi amiga, familia y jefe, *Angie Juliana Meza García* por su apoyo, comprensión y flexibilidad que me permitió desarrollar este proyecto, quien me alentó y respaldó para seguir adelante en este proceso, muchas gracias por confiar en mí y ser un soporte para mi carrera y mi vida.

Finalmente, gracias a todas las personas que aportaron en mi formación personal y profesional y permitieron que esto fuera posible.

Los aprecio mucho y gracias por todo.

Fernanda León

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	16
1.1. Objetivo General	16
1.2. Objetivos Específicos	16
2. Fundamentos teóricos y estado del arte	17
2.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	17
2.1.1. Determinación de agua por Resonancia Magnética Nuclear	20
2.2. Emulsiones	20
2.3. Conceptos Estadísticos	23
2.3.1. Media y Varianza	23
2.3.2. Porcentaje de error	26
2.4. Viabilidad Técnica.....	26
2.4.1. Repetibilidad y Reproducibilidad	26
2.4.2. Validación Cruzada: Dejar Uno Afuera Leave One Out (LOO).....	27
3. Materiales y Métodos.....	28
3.1. Reactivos	28
3.2. Diagrama Experimental.....	30
3.3. Métodos	30
3.3.1. Caracterización del petróleo crudo.....	30
3.3.1.1. Nivel de agua y sedimentos.	31
3.3.1.2. Densidad, Gravedad Específica y Gravedad API.	31

3.3.1.3. Viscosidad.....	32
3.3.1.4. Espectroscopía Infrarroja mediante transformada de Fourier (FTIR).	33
3.3.1.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	33
3.3.2. Caracterización del agua	34
3.3.2.1. Medición de conductividad.....	34
3.3.2.2. Medición de pH.....	34
3.3.2.3. Concentración Micelar Crítica.....	35
3.3.3. Preparación de emulsiones.....	35
3.3.4. Cuantificación de agua en emulsiones por espectroscopia RMN de bajo campo.....	37
3.3.4.1. Parámetros de adquisición.	37
3.3.4.2. Adquisición de secuencia de pulsos InvRec y medición de tiempo de relajación T_1	40
3.3.4.3. Adquisición de curva de decaimiento - Secuencia “CPMG”.....	41
3.3.4.4. Adquisición de curva de distribución T_2	42
3.3.5. Pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad.....	42
3.3.6. Validación Cruzada: Dejar Uno Afuera Leave One Out (LOO).....	44
4. Resultados y análisis.....	46
4.1. Caracterización del petróleo crudo	46
4.1.1. Viscosidad.....	46
4.1.2. Espectroscopía Infrarroja FTIR.....	48
4.1.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	51
4.2. Caracterización del agua empleada en la formulación de emulsiones	55
4.2.1. Concentración Micelar Crítica	55
4.3. Determinación de agua mediante espectroscopia RMN de bajo campo	55

4.3.1. Parámetros de adquisición.....	56
4.3.2. Tiempo de relajación T_1	56
4.3.3. Tiempo de relajación T_2	57
4.3.4. Cuantificación de agua a partir de la correlación entre las curvas de distribución T_2 y el índice de amplitud del agua (RMN-IA).....	58
4.4. Cuantificación de agua mediante RMN en las muestras de tres crudos colombianos con diferente viscosidad	63
4.4.1. Cuantificación de agua mediante índice de amplitud y análisis de curvas de distribución de T_2 determinadas mediante RMN en las muestras de tres crudos colombianos con diferente viscosidad (RMN-IA)	67
4.4.2. Cuantificación de agua mediante curvas de calibración y valores de amplitud obtenidos por curvas de distribución T_2 determinadas mediante RMN en las muestras de tres crudos colombianos con diferente viscosidad (RMN-Curva de Calibración)	68
4.4.3. Repetibilidad y Reproducibilidad	73
4.5. Validación Cruzada Dejar Uno Afuera <i>Leave One Out</i> (LOO) aplicada al modelo de cuantificación de agua en emulsiones mediante RMN e índice de amplitud	76
4.6. Metodología para la cuantificación de agua en emulsiones de crudo.	78
5. Conclusiones	80
6. Recomendaciones	81
Referencias Bibliográficas	82
Apéndice	89

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Parámetros que alteran la estabilidad de las emulsiones.	22
Tabla 2. Propiedades físicas de los crudos empleados en la investigación	28
Tabla 3. Propiedades físicas del agua empleada en la investigación	29
Tabla 4. Proporción de los componentes de las emulsiones.	36
Tabla 5. Parámetros del equipo RMN de baja resolución para pruebas de secuencia CPMG	38
Tabla 6. Parámetros del equipo de RMN para determinación de T_1	40
Tabla 7. Parámetros para el ajuste de parámetros del equipo de RMN para T_2	42
Tabla 8. Grupos funcionales característicos de los crudos mediante espectroscopía FTIR	49
Tabla 9. Absorción de los crudos según la zona del espectro de UV - Vis	53
Tabla 10. Valores calculados de T_1 para las muestras de agua y crudo empleadas.....	57
Tabla 11. Parámetros de adquisición de T_2	58
Tabla 12. Variables para cuantificar el agua con base en el espectro T_2	60
Tabla 13. Cuantificación de agua para muestras de emulsiones de tres crudos mediante RMN con proporciones de 20,40,60,80% de agua	63
Tabla 14. Cuantificación de agua para muestras de emulsiones de tres crudos mediante RMN con proporciones de 30,50,70% de agua	65
Tabla 15. Rango de aplicabilidad Metodología de Cuantificación de agua (Índice de Amplitud-RMN)	67
Tabla 16. Resultados aplicación curva de calibración a muestras “desconocidas”	70
Tabla 17. Rango de aplicabilidad de la curva de calibración a muestras desconocidas	73
Tabla 18. Repetibilidad y Reproducibilidad	74

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Secuencia de pulsos CPMG.....	18
Figura 2. Propiedades de la distribución normal	25
Figura 3. Efecto de la temperatura en la viscosidad para el crudo liviano.	46
Figura 4. Efecto de la temperatura en la viscosidad para el crudo medio.	47
Figura 5. Efecto de la temperatura en la viscosidad para el crudo pesado.	47
Figura 6. Espectros FTIR de los crudos analizados.....	51
Figura 7. Espectros UV-Vis de los crudos analizados.....	52
Figura 8. Tensión Interfacial en función de la concentración del surfactante presente en el agua55	
Figura 9. Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para el agua.....	59
Figura 10. Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para el agua y el crudo pesado. 60	
Figura 11. Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para el crudo pesado.....	62
Figura 12. Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para agua, crudo pesado y una emulsión 50:50 de crudo pesado y agua.	62
Figura 13. Curva de calibración para cuantificación de agua en emulsiones de crudos colombianos de distintas viscosidades en el rango de $7,77^\circ - 39,81^\circ$ API.....	69
Figura 14. Correlación de los valores de concentración de agua observada en las emulsiones en función de los valores de concentración de agua estimados por la validación cruzada LOO.	78

Lista de Apéndices

Pág.

Apéndice A. Metodología para la cuantificación de agua en emulsiones de crudo. 89

Glosario

Crudo liviano: petróleo crudo de baja viscosidad y alta gravedad API, superior a 31°API, por lo que es más propenso a fluir con facilidad.

Crudo medio: petróleo crudo de viscosidad media con gravedad entre 22,3 y 31°API, lo cual presenta resistencia a fluir media.

Crudo pesado: petróleo crudo de alta viscosidad con gravedad inferior a 22,3°API presenta resistencia a fluir alta; por lo tanto, este tipo de crudos presenta condiciones de extracción más complejas y costosas que crudos ligeros de menor gravedad API, presenta en su composición asfaltenos y resinas.

Emulsión: mezcla de dos o más líquidos inmiscibles, es decir, que no pueden mezclarse en su totalidad como el agua y petróleo, en presencia de un agente emulsificante (surfactante).

Salmuera: disolución conformada por agua y una concentración de sal.

Surfactante: agente químico que reduce la tensión superficial entre dos líquidos para permitir que las moléculas se distribuyan más fácilmente en una solución, generando dispersiones o emulsiones. Son moléculas anfifílicas, es decir, presentan una parte hidrofílica (afín al agua, o compuestos polares) y una parte hidrofóbica (que rechaza el agua), lo que les permite actuar como una interfaz entre dos sustancias de polaridades diferentes, como en el caso de las emulsiones.

Viscosidad: propiedad física que mide la resistencia de un fluido a fluir debido a la fricción interna entre las capas del mismo; se relaciona con la fuerza que es necesaria para mover un fluido; altas viscosidades indican líquidos espesos con dificultad para fluir y bajas viscosidades indican líquidos acuosos con facilidad para fluir.

Resumen

Título: Metodología para la Cuantificación de Agua en Emulsiones Generadas con Crudos Colombianos mediante Espectroscopia de RMN*

Autor: Silvia Fernanda Benitez León*

Palabras Clave: Agua libre, Crudo Colombiano, Emulsiones, Recobro mejorado, RMN bajo campo, Surfactantes, Viscosidad.

Descripción:

La mayor parte de los crudos de petróleo extraídos presentan emulsiones que dificultan su producción, transporte y comercialización, por lo que conocer con precisión qué cantidad de agua hay en las emulsiones es vital. El método empleado para esa cuantificación es el Karl Fischer pero este conlleva algunas desventajas en tiempos y costos significativas.

En este trabajo se desarrolló un método para la cuantificación de agua en emulsiones crudo:agua, por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-1H) de baja resolución (7.5 MHz). Se emplearon crudos colombianos de distintas viscosidades: Crudo Panto 39,81 °API, Crudo Payoa 14,98 °API y Crudo Suria 7,77 °API, salmuera con 5.000 mg/L cloruro de sodio NaCl y 5.000 mg/L de surfactante dodecilsulfato de sodio (SDS) para simular emulsiones estables próximas a las condiciones naturales de los tres crudos. Para cuantificar el contenido de agua se realizaron mediciones del tiempo de relajación de la curva T_2 para las muestras de agua y emulsiones mediante RMN, que posteriormente fueron contrastadas con los valores de preparación para determinar su precisión.

La cuantificación de agua en emulsiones empleando RMN es posible y presenta un rango amplio de aplicación para crudos medios y pesados con 30% - 70% de agua y precisión de 0,70 – 13,80%, los crudos livianos pueden cuantificar desde 50% con precisión de 0,70 – 7,42%. La validación cruzada LOO determinó el Error Absoluto Medio: 1,6 y Error Cuadrático Medio: 2,082 indicando que el método tiene buen rendimiento y capacidad predictiva.

Finalmente, esta investigación permitió confirmar que la metodología planteada puede ser considerada como una alternativa al método tradicional de cuantificación de agua en emulsiones debido a que tiene rango amplio de aplicación, buena precisión y baja desviación de los resultados frente a los valores reales, por lo que puede ser utilizada como una herramienta confiable.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Ph.D. en Química. Codirector. Maria Isabel Sandoval Martínez, M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos.

Abstract

Title: Methodology for the Quantification of Water in Emulsions Generated with Colombian Crude Oils using NMR Spectroscopy*

Author(s): Silvia Fernanda Benitez León**

Key Words: Free Water, Colombian Crude Oil, Emulsions, Enhanced Oil Recovery, RMN-Low Field, Surfactants, Viscosity.

Description:

Most crude oils extracted contain emulsions that make their production, transportation, and marketing difficult, so accurately determining the amount of water present in emulsions is vital. Karl Fischer is the method used for this quantification is the method used, but it involves significant time and cost disadvantages.

In this work, a method was developed for the quantification of water in oil:water emulsions using low-resolution (7.5 MHz) Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$). Colombian crude oils of different viscosities were used: Panto Crude 39.81 °API, Payoa Crude 14.98 °API, and Suria Crude 7.77 °API, brine containing 5,000 mg/L sodium chloride (NaCl) and 5,000 mg/L sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant to simulate stable emulsions close to the natural conditions of the three crude oils. To quantify water content, T_2 relaxation time measurements were performed for water and emulsion samples using NMR, which were subsequently compared with the prepared values to determine their accuracy.

Quantifying water in emulsions using NMR is possible and has a wide range of applications for medium and heavy crude oils with 30%–70% water content and an accuracy of 0.70–13.80%. Light crude oils can be quantified from 50% with an accuracy of 0.70–7.42%. LOO cross-validation determined the Mean Absolute Error (MEE) of 1.6 and the Root Mean Square Error (RMS) of 2.082, indicating that the method has good performance and predictive capacity.

Finally, this research confirmed that the proposed methodology can be considered an alternative to traditional methods for quantifying water in emulsions due to its wide range of applications, good accuracy, and low deviation of results from actual values, making it a reliable tool.

* Degree Work

**Faculty of Sciences. School of Chemistry. Chemistry. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Ph.D. in Chemistry. Codirector. Maria Isabel Sandoval Martínez, M.Sc. in Hydrocarbon Engineering.

Introducción

Con base en lo anterior, a medida que la población mundial aumenta, la demanda energética incrementa proporcionalmente, por lo que la dependencia del petróleo seguirá estando presente. No obstante, los yacimientos de fácil acceso están llegando a sus niveles mínimos de reservas. Por tanto, los recursos para suplir la demanda se enfocan principalmente en los hidrocarburos pesados y extrapesados que representan reservas considerables, aunque éstas conllevan un gran reto a nivel tecnológico y económico, debido a las altas viscosidades que presentan y dificultan el proceso de producción (Saavedra y Jiménez, 2014).

El recobro mejorado del petróleo comprende las técnicas terciarias que emplea la industria petrolera para extraer el crudo de los yacimientos, en donde los métodos convencionales no permiten sostener el factor de recobro esperado. Estas técnicas generalmente suministran energía a los yacimientos, con el propósito de modificar las propiedades fisicoquímicas del crudo y de esta manera, facilitar su producción. Existen diversos métodos de recobro como los métodos térmicos, químicos, microbiológicos, de inyección de gases, entre otros.

En la actualidad, se estima que aproximadamente el 80% del crudo producido en el mundo se encuentra en estado emulsionado. En los procesos de extracción de hidrocarburos se presentan mezclas de petróleo crudo y agua de formación del yacimiento que, al pasar a través de la maquinaria de producción en las etapas de elevación a superficie y transporte, son sometidas a agitación al punto en que el agua se dispersa en el petróleo dando lugar a la emulsión (Marfisi y Salager, 2019).

La presencia de emulsiones es un problema que se presenta desde el tratamiento y producción hasta el transporte de crudos, impactando su comercialización, donde se debe cumplir

con los estándares mínimos de calidad, como el nivel máximo de agua y de sedimentos permitidos en los crudos (*Basic Sediment and Water, %BSW*), que en el caso de Colombia corresponde a un máximo de 0,5% BSW y que es igual a los estándares internacionales ASTM D-4377 (Guzman, 2018; Ultria, 2017; Pérez, 2017).

Por lo anterior, es importante conocer con precisión la cantidad de agua que está presente en las emulsiones de crudos. El método actualmente empleado en la industria de los hidrocarburos es el método Karl Fischer (KF), pero éste tiene limitaciones, puesto que es una técnica destructiva, cuya titulación requiere de periodos extremadamente largos para la determinación, los costos son elevados por la necesidad de emplear estándares de agua certificados y reactivos de KF nuevos para calibrar y titular. Asimismo, este método se basa en una reacción redox, implicando que cualquier otro compuesto presente en la muestra que sea activo a este tipo de reactivos, puede reaccionar y generar resultados errados (Thomas, 2019).

Por esta razón, el presente proyecto de investigación fue propuesto a partir de la pregunta: *¿Cómo se puede determinar la cantidad de agua presente en emulsiones generadas con crudo mediante una técnica analítica no intrusiva con alta precisión y exactitud?*, cuyo objetivo principal fue establecer una metodología para determinar la cantidad de agua en emulsiones generadas con crudos colombianos a nivel de laboratorio empleando espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, un método no intrusivo, no destructivo, que no genera desechos y de fácil acceso.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Desarrollar una metodología no intrusiva, con alta precisión y exactitud para determinar la cantidad de agua en emulsiones de crudos colombianos mediante espectroscopia de RMN.

1.2. Objetivos Específicos

Desarrollar una metodología por Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo para determinar la cantidad de agua en emulsiones con diferentes relaciones crudo/agua y con crudos de diferente viscosidad.

Comparar la efectividad de la técnica de RMN para la determinación de la cantidad de agua en las emulsiones contra los valores de preparación de las emulsiones.

Evaluar la viabilidad técnica y rango de aplicabilidad de RMN mediante pruebas de repetibilidad y reproducibilidad.

2. Fundamentos teóricos y estado del arte

2.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una de las técnicas más empleadas en la Química para la determinación de la estructura molecular, la interacción entre las moléculas e incluso, su dinámica de formación (Waksman y Saucedo, 2019).

Esta técnica se basa en el principio de la absorción de energía en radiofrecuencias por parte de núcleos atómicos magnéticamente activos, haciendo que los isótopos de los elementos que poseen momento magnético nuclear (μ) diferente a cero tiendan a orientarse con respecto a un campo magnético externo (B_0) al cual son sometidos (Galeano y Pastrana, 2020). Los μ de núcleos con espín $\frac{1}{2}$, como el del protón ^1H , se alinean respecto a B_0 o en contra de él; al estado de menor energía, alineado en el mismo sentido del B_0 se denomina espín α (alpha), mientras que al estado de mayor energía del protón alineado en contra del campo se denomina espín β (beta), teniendo en cuenta que α posee menos energía que β , hay un mayor número de espines α que β (Castell, 2010).

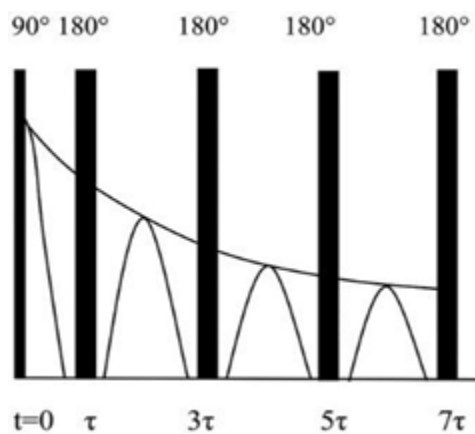
La RMN permite medir la frecuencia de resonancia del protón dependiendo de su energía y los tiempos de relajación espín – red (T_1) y espín – espín (T_2), son el tiempo que emplea el protón para regresar a su estado inicial después de ser excitado. Asimismo, la intensidad de la señal depende de la cantidad de protones presentes en la muestra y del tiempo de relajación, el cual refleja los posibles entornos químicos en que se encuentran los átomos de hidrógeno.

El tiempo de relajación T_2 se puede determinar mediante la secuencia de pulsos CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) representada en la **Figura 1**; esta secuencia permite eliminar los efectos del campo magnético no homogéneo (Liu et al., 2019). Esta secuencia consiste en un primer pulso de radiofrecuencia (RF) de 90° , seguido por n pulsos de RF de 180° , que dan lugar a

diversas recuperaciones de fase para dar lugar a n ecos de espín, tal como se observa en la **Figura 1**; la relajación de la magnetización tiene lugar a medida que avanza el tiempo, del mismo modo la amplitud de la señal del eco de espín decae a medida que se presentan los reenfoques.

Figura 1.

Secuencia de pulsos CPMG.



Nota. Adaptado de “Determination of Water content in crude oil emulsion by LF-NMR CPMG sequence” (p. 1125), por Liu, Feng. y Wang (2019), *Petroleum Science and Technology*, 37(10).

Diversos autores han realizado estudios sobre el uso de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear en la industria del petróleo, entre los cuales cabe destacar:

Según la norma ASTM D7171-05, se emplea un espectrómetro de RMN de baja resolución calibrado con patrones estándar de referencia para determinar la cantidad de hidrógeno en destilados medios como un porcentaje en masa. El equipo registra la señal resultante de la cantidad absoluta de hidrógeno en los estándares de referencia y en la muestra y se normaliza según la masa de la muestra. La relación de la señal por gramo de muestra se emplea para comparar el contenido

teórico de hidrógeno en los patrones estándar con el contenido en la muestra (American Society for Testing and Materials [ASTM], 2016).

En las normas ASTM D3701-1 y ASTM D4808-01, se emplean equipos de espectroscopia RMN de onda continua de baja resolución que permiten determinar la cantidad de hidrógeno como un porcentaje en masa mediante la integral del área bajo la curva de las señales presentes en los espectros (ASTM, 2012; ASTM, 2017).

Morgan et al. (2019) afirman que la espectroscopia RMN, a diferencia de otros métodos como las espectroscopías ópticas, de dispersión de láser o microscopías, es una técnica no destructiva, que no está limitada a unas gotas del sistema, en la cual no hay obstaculizaciones a causa de la opacidad de las emulsiones y donde no son necesarias diluciones o reactivos químicos adicionales para las determinaciones, lo cual reduce los costos. Esto permite no sólo determinar el contenido de agua, sino también proporcionar información sobre la permeabilidad y porosidad de las rocas, viscosidad del crudo, determinar propiedades fisicoquímicas de la fracción de crudo en la emulsión, entre otros.

Liu et al (2019) investigaron varios métodos para cuantificar el agua en emulsiones mediante espectroscopia RMN de bajo campo usando con la secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gil CPMG; para determinar el tiempo de relajación T_2 , y la relación señal-área del espectro T_2 , siendo esta última la que tiene mayor aplicación y no se limita por el contenido de agua de la emulsión.

A nivel internacional se han realizado estudios de la aplicación de RMN para cuantificar agua en emulsiones; sin embargo, a nivel nacional aún no se han desarrollado investigaciones para este fin; a pesar de esto, en 2020 se realizó en el Grupo de Investigación de Recobro Mejorado de la Universidad Industrial de Santander un proyecto donde se determinó la viscosidad de

emulsiones de agua en crudos pesados colombianos obtenidas por procesos de inyección de vapor empleando la técnica de RMN (Jaimes y Lezmes, 2020).

2.1.1. *Determinación de agua por Resonancia Magnética Nuclear*

La componente $M_{xy}(2n\tau)$ del vector de magnetización (M_0), y la curva de relajación se miden y se ajustan mediante una función multiexponencial discreta, tal como se muestra en la **Ecuación (1)**, donde el valor correspondiente a la amplitud de la señal, se representa por $M_{xy}(0)$ que indica la magnetización transversal inicial; la fracción de núcleos de ^1H con tiempo de relajación $T_{2,i}$ se representa por f_i (Liu, Feng y Wang, 2019) que corresponde a la amplitud.

$$\frac{M_{xy}(2n\tau)}{M_{xy}(0)} = \sum_{i=0}^m f_i \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_{2,i}}\right); 0 \leq n \leq N, m < N, \sum_{i=1}^m f_i = 1 \quad (1)$$

La amplitud de la señal es directamente proporcional a la densidad protónica de la muestra, en el caso del presente proyecto es directamente proporcional a la masa del agua a determinar. El Índice de Amplitud (IA) permite relacionar y cuantificar la masa del agua en la muestra, según la **Ecuación (2)** (Sandoval et al, 2021).

$$IA = \frac{\text{Amplitud del fluido}}{\text{Masa del fluido}} \quad (2)$$

2.2. Emulsiones

Las emulsiones son un tipo de coloides metaestables, poseen el mismo principio estructural; están formados por fluidos inmiscibles, donde una fase está dispersa en la otra,

generalmente en presencia de agentes tensoactivos que estabilizan la emulsión, pues en condiciones normales esta no tendría lugar (Leal, Schmitt, y Bibette, 2007).

Las emulsiones se obtienen debido al cizallamiento, es decir, a la fuerza aplicada a una determinada presión contra los fluidos, lo que conduce a la fragmentación de una fase en la otra. Las emulsiones se clasifican en emulsiones directas e inversas, donde las primeras constan de gotas de aceite dispersas en una fase continua de agua, lo que se denomina *oil-in-water (O/W)*, mientras que las emulsiones inversas constan de gotas de agua dispersas en una fase continua de aceite, lo que se denomina *water-in-oil (W/O)*.

Las emulsiones se forman principalmente de dos fases inmiscibles, donde la tensión superficial es distinta de cero y, es posible incluir otros fluidos de tipo hidrofílico o lipofílico, en cuyo caso se considera otro tipo de emulsiones: las emulsiones múltiples; sistemas de emulsiones simples donde hay gotas de fase continua dispersas dentro de las gotas de la fase dispersa; por lo tanto, la fase dispersa se tendría en cuenta como una emulsión que forma parte de otra emulsión, conocidas como *W/O/W* o *O/W/O*.

La vida útil de las emulsiones aumenta de acuerdo con la presencia de los agentes tensoactivos, encargados de cubrir las fases y evitar la coalescencia de las gotas. Por su parte, la estabilidad de la emulsión está directamente relacionada con la naturaleza y propiedades físicas de las fases, tales como tamaño de gota, distribución del tamaño de gota, viscosidad, película interfacial, contenido de sólidos, temperatura y la composición de la salmuera. Estos factores se describen en la **Tabla 1** (Montes, 2010; Velásquez y Pereira, 2014).

Tabla 1.*Parámetros que alteran la estabilidad de las emulsiones.*

Parámetro	Efecto sobre la estabilidad
Tamaño de gota	A mayor tamaño de gota se presenta menor estabilidad, debido a que hay mayor probabilidad de coalescencia de las gotas entre sí.
Distribución del tamaño de gota	Las gotas dispersas tienden a aumentar de tamaño debido a las colisiones, disminuyendo la estabilidad.
Viscosidad	A mayor viscosidad, menor frecuencia de colisiones habrá entre las gotas dispersas; por lo tanto, hay menos energía de colisión y mayor estabilidad.
Película interfacial	Reduce la tensión interfacial, evita la coalescencia, mejora la estabilidad.
Contenido de sólidos	Pueden actuar como agentes tensoactivos o surfactantes. Si su tamaño es menor al de las gotas de la emulsión, aumenta la estabilidad.
Temperatura	A menor temperatura, menor energía cinética, menos frecuencia de colisiones, mayor estabilidad.
Composición de salmuera	Si el pH de la salmuera es óptimo, (10 para agua destilada, 6-7 para salmuera), la estabilidad aumenta.

Nota. Adaptado de “Tecnologías de tratamiento de emulsiones en campos petroleros.” (p. 34-37) por Montes. (2010). *Universidad Industrial de Santander.*

2.3. Conceptos Estadísticos

Uno de los objetivos del proyecto es comparar la efectividad de la metodología de RMN en la cuantificación de agua en emulsiones frente a los valores reales de preparación de cada emulsión. Para dar cumplimiento con el objetivo es primordial determinar unos parámetros estadísticos como lo son el porcentaje de error, la desviación estándar y el error asociado a las medidas. Teniendo en cuenta que las emulsiones al ser preparadas en el laboratorio permiten conocer el valor real de la cantidad de agua, los parámetros serán determinados con base en los valores obtenidos por el método de RMN en comparación con el valor real.

Es necesario realizar repeticiones de las medidas con el fin de determinar la presencia de posibles errores aleatorios en los experimentos, para esto se emplean generalmente el valor promedio (media) y el grado de variabilidad de los datos determinados (varianza) (Miller y Miller, 2002).

2.3.1. Media y Varianza

El valor promedio de los datos se mide como la media aritmética, que corresponde a la razón de la suma de todas las medidas entre el número de medidas, tal como se observa en la **Ecuación (3)**, donde \bar{x} es la media, x corresponde a las medidas, y n es el número de medidas.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (3)$$

La desviación estándar (s) es una medida que permite determinar la variabilidad o dispersión de los datos de acuerdo con la **Ecuación (4)**. Asimismo, su valor al cuadrado corresponde a la varianza.

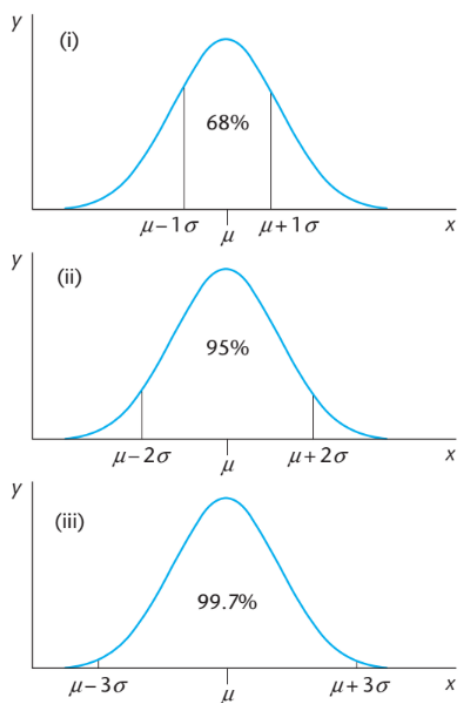
$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Estadísticamente, las mediciones de una población pueden tomar cualquier valor, por lo tanto, para describirla es necesario emplear una curva continua; el modelo matemático generalmente empleado es la distribución normal o Gaussiana, en la cual teniendo en cuenta su ecuación, la simetría de la curva depende de la media y la variabilidad depende de la desviación estándar.

Se ha comprobado que independientemente de los valores que tomen la media y la desviación estándar se cumple que la distribución aproximada de los valores se rige por la desviación estándar (también denominada como σ) de la media, así: el 68% se encuentran en el rango de $+1\sigma$, 95% de los valores se encuentran en el rango de $+2\sigma$ y el 99,7% de los valores se encuentran en el rango de $+3\sigma$, tal como se observa en la **Figura 2**.

Con base en lo anterior, es posible afirmar que la media de las muestras indica una estimación del valor real de la cantidad que se busca medir; sin embargo, la probabilidad de que la media coincida con dicho valor real es poca. Por tanto, es necesario indicar un intervalo de valores en los que es probable que se encuentre el valor verdadero, dicho intervalo se denomina intervalo de confianza y sus valores extremos corresponden a los límites de confianza. Este intervalo depende de la certeza que se requiera, encontrando que, para muestras pequeñas, los límites están dados por la **Ecuación (5)**, donde t corresponde a una constante según los grados de libertad ($n-1$). Este valor de desviación estándar permite evaluar la precisión entre los valores medidos en una serie de experimentos (Miller y Miller, 2002).

$$\bar{x} \pm \frac{t_{n-1}S}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Figura 2.*Propiedades de la distribución normal*

Nota. La media se denomina como μ , la desviación estándar se denomina como σ . i) aproximadamente el 68% de los valores de la población se encuentran en el rango de $+1\sigma$ de la media, ii) aproximadamente el 95% de los valores se encuentran en el rango de $+2\sigma$ de la media iii) cerca del 99,7% de los valores se encuentran en el rango de $+3\sigma$ de la media. Adaptado de “Estadística y Quimiometría para Química Analítica” 6ª Edición (p.22). por Miller y Miller. (2010). *Pearson Education*.

2.3.2. *Porcentaje de error*

La diferencia comprendida entre un valor aproximado o medido y un valor real o teórico puede ser medido mediante la fórmula del porcentaje de error, presentada en la **Ecuación (6)**; donde el Valor real corresponde al valor exacto o teórico frente al cual se va calcular la aproximación del Valor medido, que fue determinado a partir de una medición o experimento.

Este porcentaje de error permite evaluar la exactitud de los experimentos científicos; cabe recordar que la exactitud hace referencia a qué tan próximo está un valor medido del valor verdadero u original. (Miller y Miller, 2002).

$$\% \text{ Error} = \left(\frac{|Valor \text{ real} - Valor \text{ medido}|}{Valor \text{ real}} \right) \times 100 \quad (6)$$

2.4. **Viabilidad Técnica**

2.4.1. *Repetibilidad y Reproducibilidad*

La repetibilidad y reproducibilidad de las mediciones permiten determinar la variación de los datos debido al sistema de medición empleado, pueden ser expresadas de forma cuantitativa. La repetibilidad describe la precisión entre réplicas realizadas en una serie de mediciones, mientras que la reproducibilidad describe la precisión entre repeticiones de series de mediciones (Miller y Miller, 2002).

Más específicamente, se habla de repetibilidad al emplear las mismas condiciones de medición, que incluyen: “el mismo procedimiento de medición, el mismo observador, el mismo instrumento de medición empleado bajo en las mismas condiciones, el mismo lugar y la repetición

en un período corto de tiempo” (Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación [ICONTEC], 1997, p.11).

Por otro lado, se habla de reproducibilidad al emplear condiciones de medición que varían, es importante especificar cuál o cuáles varían, pueden incluir: “El principio de medición, el método de medición, el observador, el instrumento de medición, el patrón de referencia, el lugar, las condiciones de uso, el tiempo” (Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación [ICONTEC], 1997, p.11-12).

2.4.2. Validación Cruzada: Dejar Uno Afuera *Leave One Out* (LOO)

La validación cruzada es un enfoque de muestreo utilizado para evaluar modelos de datos, el objetivo principal es realizar una estimación imparcial del rendimiento del modelo motivo de estudio. El método utiliza una cantidad de los datos para probar el método y el resto de los datos para entrenarlo, hay distintas proporciones en las que se escogen qué datos se usan para probar el método: tres, cinco, diez datos de la cantidad total de datos, etc.

La validación cruzada Dejar Uno Afuera *Leave One Out* (LOO), consiste en la modelación de n particiones, siendo n el número de instancias en el conjunto de datos. En lugar de realizar una sola partición de los datos prueba y entrenamiento del método, realiza múltiples validaciones (n) utilizando un solo dato para probar todos los demás que generaron el modelo ($n-1$). Este método garantiza que no se excluya ninguno de los datos en la partición de prueba del método lo que lo hace ideal para trabajar conjuntos de datos pequeños (Witten, Frank, Hall, 2011).

3. Materiales y Métodos

3.1. Reactivos

Para la cuantificación de agua en emulsiones se utilizaron tres crudos de diferente gravedad API: un crudo liviano (39,81 °API), un crudo medio (14,98 °API) y un crudo pesado (7,77 °API). Asimismo, se utilizó el dodecilsulfato de sodio (SDS, Sigma-Aldrich, EE. UU.) como agente tensoactivo para la generación de las emulsiones. Las formulaciones de emulsiones se prepararon utilizando agua destilada con 5.000 mg/L de cloruro de sodio (NaCl, 99,9 %, Merck KGaA, Alemania) y 5.000 mg/L de surfactante SDS que presenta una conductividad promedio de 9,67 mS/cm, y pH de 7,45 a 24,5 °C. En la **Tabla 2** se encuentran consignados las propiedades físicas y los resultados de las pruebas de caracterización de cada crudo. En la **Tabla 3** se encuentran las propiedades físicas y resultados de las pruebas de caracterización realizadas al agua empleada en la formulación de las emulsiones.

Tabla 2.

Propiedades físicas de los crudos empleados en la investigación

Propiedad	Tipo de crudo		
	<i>Crudo Panto</i>	<i>Crudo Payoa</i>	<i>Crudo Suria 55</i>
	<i>Campo Sur CP-10</i>	<i>Campo Salinas</i>	<i>Campo Suria</i>
	<i>Liviano</i>	<i>Medio</i>	<i>Pesado</i>
Gravedad API (° API)	38,08	13,77	7,77
Salinidad del agua de formación (mg/L Cl ⁻)	500	160	14.662

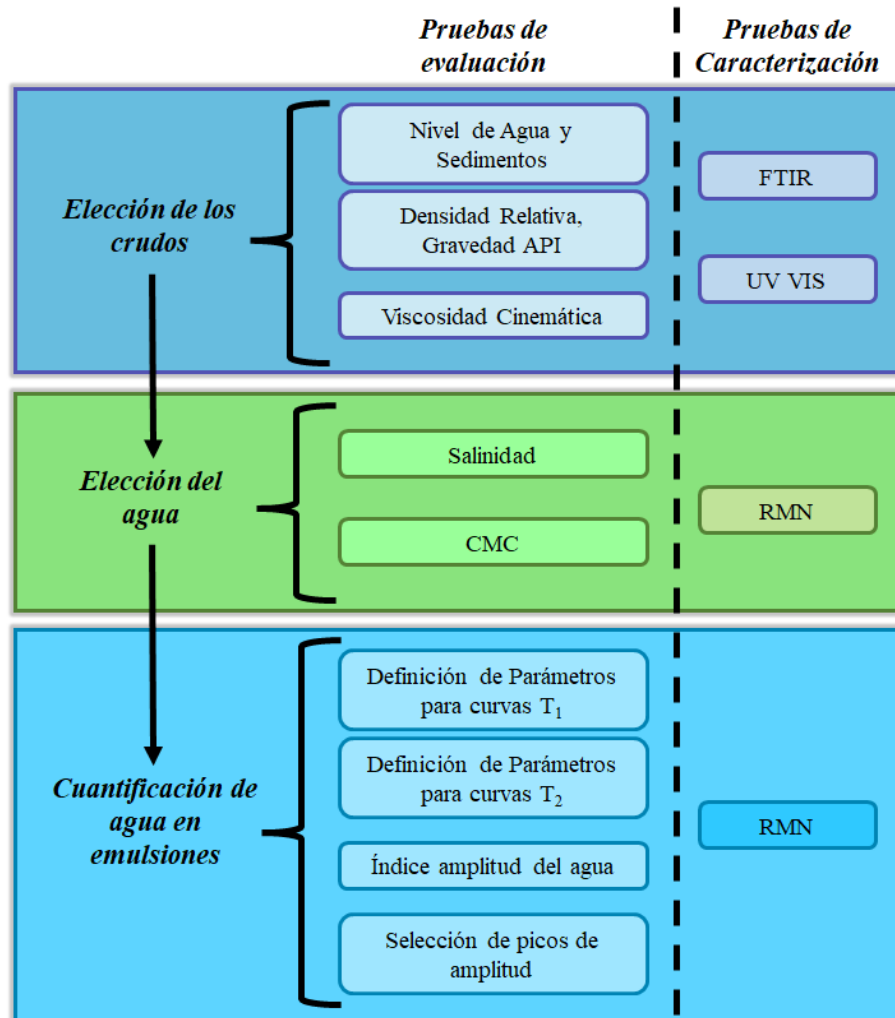
Densidad @25° C (g/mL)	0,826	0,966	1,016
Viscosidad @30° C (cP)	14,5	800	126.563
@45° C	2,60	152,88	34.168
@60° C	1,04	72,93	15.233
BSW (%)	<0,1	0	0

Tabla 3.

Propiedades físicas del agua empleada en la investigación

Propiedad	Magnitud
Concentración SDS (ppm)	5017
Concentración NaCl (ppm)	5141
Conductividad (mS/cm)	9,67
pH	7,45
CMC	467,96

3.2. Diagrama Experimental



3.3. Métodos

3.3.1. Caracterización del petróleo crudo

La caracterización de los tres crudos muertos de petróleo se llevó a cabo mediante pruebas de nivel de agua y sedimentos, densidad relativa, gravedad específica, gravedad API, viscosidad, espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), y espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis).

3.3.1.1. Nivel de agua y sedimentos. El protocolo para la determinación del nivel de agua y sedimentos (Basic Sediment and Water, BSW, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo según el procedimiento técnico (Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño a la Formación, 2022).

El procedimiento se lleva a cabo utilizando una centrífuga Koehler con las siguientes condiciones de trabajo: Temperatura 140° F o 60° C, RPM:1800, Tiempo: 10 min. Se adicionaron 50 mL de crudo en el tubo de centrífuga tipo zanahoria, luego se añadieron 50 mL de tolueno y 0.2 mL de desmulsificante, se realizó una réplica de esta muestra, se taparon los tubos y se agitaron por inversión para posteriormente colocarlos en baño de temperatura/horno hasta 140° F \pm 5 ° F. La temperatura final de las muestras debe estar por debajo de 135° F. Se sacaron e invirtieron los tubos para asegurar que las mezclas fueran uniformes, los tubos se colocaron en posiciones opuestas en el plato de centrífuga, la cual debe estar precalentada, se cerró y centrifugó por 10 min a 1800 rpm. Se observaron las muestras al finalizar la centrifugación y se registraron los datos correspondientes al volumen combinado de agua y sedimentos del fondo de cada tubo de centrífuga. Se tomó el valor más cercano a cada 0.05 mL desde 0.1 mL hasta 1 mL, y el más cercano a 0.1 mL para resultados mayores a 1 mL, según lo indicado en el protocolo. Los resultados se encuentran consignados en la **Tabla 2**.

3.3.1.2. Densidad, Gravedad Específica y Gravedad API. La densidad absoluta fue medida mediante el método del picnómetro según el protocolo propuesto por la norma técnica ASTM D1475-13 para determinación de la densidad de materiales bituminosos semi sólido (ASTM, 2020), donde el picnómetro con un volumen exacto conocido se pesó vacío y limpio, w , posteriormente se pesó el picnómetro luego de adicionar la muestra de crudo, W ; la densidad se

determinó como el cociente entre la masa de la muestra y el volumen del picnómetro, V , según la **Ecuación (7)**. Estos resultados se encuentran consignados en la **Tabla 2**.

$$D = \frac{(W - w)}{V} \quad (7)$$

Los datos de densidad fueron determinados a una temperatura de 25° C, posteriormente se determinó la Gravedad Específica, GE, a 25° C según la **Ecuación (8)**, empleando la densidad del fluido de referencia (agua) a 25° C según las tablas de corrección de densidad (Vaxa Software, 2009).

$$\text{Gravedad Específica}_{\text{Fluido a } 25^{\circ}\text{C}} = \frac{\rho_{\text{fluido } 25^{\circ}\text{C}}}{\rho_{\text{Referencia } 25^{\circ}\text{C}}} \quad (8)$$

Con el valor calculado anteriormente y empleando la tabla de Reducción de la Gravedad Específica a 60° F (ASTM, 1952), es posible determinar la gravedad API a 60° F (15° C) según la **Ecuación (9)**. Los resultados se encuentran consignados en la **Tabla 2**.

$$\text{Gravedad API}_{\text{Fluido } 60^{\circ}\text{F}} = \frac{141,5}{\text{Gravedad Específica}_{\text{Fluido a } 60^{\circ}\text{F}}} - 131,5 \quad (9)$$

3.3.1.3. Viscosidad. Las mediciones de viscosidad se realizaron utilizando el equipo Lamy First Pro-Plus (Lamy Rheology©, Francia) con el husillo N°7 adaptado a un baño de circulación refrigerado, VWR AD07R-20-V12E ® (VWR International, EE. UU.); que permite un control preciso de la temperatura durante las mediciones. Durante las mediciones de viscosidad se

utilizaron 60 mL de cada crudo con 300 rpm durante 60 s. Estos resultados se reportan en la **Tabla 2**. Obtenidos mediante el análisis de las curvas de viscosidad presentadas en la **Sección 4.1.1**.

3.3.1.4. Espectroscopía Infrarroja mediante transformada de Fourier (FTIR). La caracterización por espectroscopía FTIR se realizó utilizando el equipo Nicolet™ iS50 FTIR Thermo Scientific® (Thermo Fisher Scientific®, EE.UU.), en donde se insertaron las muestras de los crudos a temperatura ambiente (25° C) y se hizo incidir radiación infrarroja en el rango de 400 a 4.000 cm^{-1} y 32 Barridos o *scans*, con el fin de determinar la presencia de grupos funcionales característicos en cada fluido a analizar. Los resultados obtenidos por espectroscopía FTIR se encuentran en la **Sección 4.1.2**.

3.3.1.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis). La caracterización por espectroscopía UV-Vis se llevó a cabo empleando el equipo Multiskan™ GO Microplate® (Thermo Fisher Scientific®, España). Las muestras de crudo fueron disueltas en cloroformo a 70 mg/L previos al análisis, teniendo en cuenta que en estudios previos se ha reportado que las señales de absorbancia para concentraciones superiores a esa concentración no pueden ser detectadas debido a la presencia de ruido y, señales de absorbancia para concentraciones próximas a 10 mg/L no permiten la detección de especies mediante la técnica debido a que la concentración de crudo en la dilución es mínima, mientras que 70 mg/L se destaca por la presencia de bandas que pueden diferenciarse con facilidad y con separación considerable, lo que permite simplificar el proceso de análisis del espectro. (E. Banda-Cruz et al., 2017; Salas Chía & Núñez Méndez, 2020).

Las muestras diluidas a 70 mg/L se añadieron a las celdas de cuarzo y fueron medidas en el rango de 200 a 800 nm, donde es posible localizar compuestos bencénicos o nafténicos y

porfirinas presentes en soluciones de asfáltenos. (E. Banda-Cruz et al., 2017; Salas Chía & Núñez Méndez, 2020). Los resultados obtenidos por espectroscopía UV-VIS se encuentran en la **Sección 4.1.3.**

3.3.2. Caracterización del agua

El agua empleada en la generación de las emulsiones a analizar fue caracterizada mediante pruebas de conductividad, medición de pH y Concentración Micelar Crítica.

3.3.2.1. Medición de conductividad. La medición de la conductividad se midió con el conductímetro de sobremesa Orion Star A112 (Thermo Fischer Scientific©, España), se insertó la sonda en la muestra y se revolvió, posteriormente se retiró la sonda y se enjuagó con agua destilada para repetir las mediciones. El equipo se calibró midiendo la conductividad del estándar, primero se lavó la sonda con agua destilada y posteriormente se insertó en la muestra del estándar, se revolvió y se calculó la conductividad, donde el equipo reconoció el estándar. El resultado de la medida de la conductividad se encuentra en la **Tabla 3.**

3.3.2.2. Medición de pH. El pH se midió empleando el pH metro PH700 Meter (Apera Instruments, LLC ©, EEUU), se retiró el electrodo de su solución de almacenamiento, se sumergió en una solución tampón de pH 7, se esperó a que la lectura del equipo se estabilizará en 7 y se calibró, posteriormente se lavó el electrodo en agua destilada, se secó, después se sumergió en la solución de salmuera y surfactante, se registró el valor, finalmente se lavó en agua destilada, el procedimiento de medición utilizando la salmuera se realizó por triplicado. El valor de pH cuantificado para el agua empleada en el proyecto se encuentra en la **Tabla 3.**

3.3.2.3. Concentración Micelar Crítica. La concentración micelar crítica (CMC) del surfactante SDS empleado en el agua para generación de emulsiones se determinó mediante técnicas tensiométricas. Para esta determinación se hicieron disoluciones con diferentes concentraciones del surfactante desde 0 hasta 20.000 mg/L y las tensiones de gota colgante para cada disolución fueron medidas a temperatura ambiente a 25° C haciendo uso del equipo Dataphysics OCA 15EC® y el software SCA 20 Module® (DataPhysics Instruments GmbH®, Filderstadt, Baden-Wurtemberg, Alemania). Los valores de tensión se graficaron en función de la concentración de surfactante en escala logarítmica, donde el punto de inflexión se establece como el valor de CMC. Los resultados de la determinación de la CMC se reportan en la **Sección 4.2.1**. El valor de la CMC determinado mediante el análisis y tratamiento de datos se encuentra en la **Tabla 3**.

3.3.3. Preparación de emulsiones

La preparación de las emulsiones se realizó empleando el equipo Agitador Vortex Modelo ZX3 (VELP Scientifica Srl, Italia), en el cual se agitaron las muestras previamente calentadas aproximadamente a 40° C, a una velocidad gradual de 800 rpm durante 2 minutos.

Con el propósito de abarcar los dos tipos de emulsiones que existen, agua en crudo (*W/O*) y crudo en agua (*O/W*) se utilizaron las proporciones descritas en la **Tabla 4**, donde se realizaron muestras de emulsiones con proporciones de agua de 20,40,60,80% y muestras de agua sola y crudo solo.

Tabla 4.*Proporción de los componentes de las emulsiones.*

Emulsión en proporción Crudo:Agua	<i>Crudo (%)</i>	<i>Agua (%)</i>
0:5	0	100
1:4	20	80
2:3	40	60
3:2	60	40
4:1	80	20
5:0	100	0

3.3.4. *Cuantificación de agua en emulsiones por espectroscopia RMN de bajo campo*

Los espectros del tiempo de relajación transversal T_2 fueron tomados con el espectrómetro RMN, marca Bruker, Minispec mq NF 4093 de 7.5 MHz. Las muestras se pesaron, se agregaron al portamuestra, se taparon y insertaron a 40° C en el espectrómetro de RMN (5,1 cm de diámetro). Se procuró que todas las muestras tuvieran aproximadamente el mismo volumen o la misma altura en el portamuestra para evitar variaciones entre la amplitud de las señales, en la cual se basará la determinación de la cantidad de protones (hidrógenos), que tienen una relación directa con la cantidad de agua a determinar. Cabe destacar que es vital que se mantenga también el mismo volumen entre muestras debido a que la intensidad de las señales que se generan en el equipo está directamente relacionada con la cantidad de analito que se encuentra presente en el volumen de la muestra. (Pauli et al, 2014).

El proceso experimental de cuantificación de agua mediante RMN empleado en el proyecto se describe a detalle en el Apéndice A, para llevar a cabo la cuantificación es necesario en primera instancia determinar los parámetros de adquisición del equipo, determinar el tiempo de relajación T_1 para las muestras emulsionadas, crudos y agua, posteriormente determinar el tiempo de relajación T_2 , analizar los espectros de T_2 para obtener las gráficas de distribución del tiempo T_2 , de las cuales se extrae la información necesaria para cuantificar.

3.3.4.1. Parámetros de adquisición. Para el uso del equipo, se deben definir los parámetros de adquisición de datos, tales como: El número de *Scans* o barridos que realiza el equipo por cada punto, el *Recycle Delay* (RD); Tiempo de retraso de reinicio del ciclo, que corresponde al tiempo permitido entre cada barrido, el *Gain* o ganancia del receptor; que indica el ajuste de amplificación de señal, el *Tune Gain* o ganancia del receptor automatizada; corresponde al ajuste automático de

la ganancia del receptor según el tipo de muestra, y los *Dummy shots* o pulsos de prueba; número de barridos que se ejecutan previo a cada ciclo de secuencia de pulsos.

Los parámetros de aplicación deben definirse para cada sesión: el nombre del archivo, el valor de Tau que corresponde al tiempo entre ecos de la secuencia CPMG, el número total de ecos y el número de ecos no ajustados; que corresponden a la cantidad de ecos que se realizarán en la secuencia, pero no serán tenidos en cuenta para el ajuste de curva de decaimiento. En la **Tabla 5** se presentan detalladamente los conceptos y valores utilizados de los parámetros mencionados anteriormente.

Tabla 5.

Parámetros del equipo RMN de baja resolución para pruebas de secuencia CPMG

Parámetro	Rango de valores permitidos	Unidades	Descripción
Tiempo de relajación (τ)	0,04 – 100	ms	Tiempo que controla el espaciado entre ecos en la secuencia CPMG.
Número de Ecos	1 – 32.000	-	Número de ecos de la secuencia CPMG.
Número de Ecos no ajustados	-	-	Número de ecos que se realizan en la secuencia y no se ajustan a la curva de decaimiento.

Número de			
<i>Scans</i> /Barridos	1 – 32.000	-	Número de barridos.
<i>Recycle Delay</i>			
(RD)			
Tiempo de retraso del reciclaje	0,01 – 42,9	s	Tiempo entre barrido y barrido.
<i>Gain</i>			Ajuste de la amplificación de la señal en el receptor, depende proporcionalmente de la cantidad de masa o protones presentes en la muestra.
Ganancia del Receptor	40 – 119	dB	
<i>Tune Gain</i>			
Ganancia del receptor Automática	40 – 119	dB	Realiza el ajuste automático del <i>gain</i> para cada muestra.
<i>Dummy Shots</i>			
Pulsos de Prueba	-		Número de barridos que se realizan previo al inicio de Scans que se archivan en el equipo, permite romper la inercia magnética.

3.3.4.2. Adquisición de secuencia de pulsos InvRec y medición de tiempo de relajación T_1 . La medición del tiempo de relajación T_1 se determinó mediante la aplicación de la técnica de inversión y recuperación, que consiste en la excitación del vector M_z bajo la influencia del campo B_0 en un ángulo de 180° , se espera un tiempo de relajación τ , luego se presenta una segunda fase de excitación a un ángulo de 90° que permite la adquisición de datos. Esta secuencia debido al extenso tiempo requerido para determinar cada punto toma un tiempo considerable en la adquisición de las curvas completas a medida que se aumenta el número de puntos en la curva. Las condiciones de adquisición para la curva T_1 varían según el tipo de muestra, como se indica en la **Tabla 6**.

Tabla 6.

Parámetros del equipo de RMN para determinación de T_1 .

Parámetro	N° Barridos Scans	Ganancia del Receptor Gain	Separación del Primer Pulso [ms]	Separación del Pulso Final [ms]	Número de puntos de datos
Agua	16	Ajuste Automático	5-50	15-20	Mínimo 30
Crudo Liviano	16	Ajuste Automático	0-10	5-40	Mínimo 30
Crudo Pesado	16	Ajuste Automático	0-1	0-10	Mínimo 30

El valor de T_1 a obtener es de vital importancia para poder determinar el tiempo de magnetización que se define en la adquisición de la secuencia CPMG, el cual corresponde al tiempo necesario para recuperar la magnetización en un valor de e^{T/T_1} ; la literatura define que el tiempo de magnetización, denominado en el equipo como tiempo de retraso de reinicio del ciclo *Recycle Delay* (RD) es mínimo cinco (5) veces el tiempo de relajación T_1 del fluido para garantizar la total recuperación de la magnetización. Los resultados de la curva T_1 que permitieron definir el parámetro RD para el proyecto se encuentran consignados en la **Tabla 10**.

3.3.4.3. Adquisición de curva de decaimiento - Secuencia “CPMG”. Hay diversas aplicaciones para el análisis de los tiempos de relajación T_2 obtenidos mediante la curva de decaimiento por la secuencia CPMG acoplada a RMN. En la presente investigación se utilizó la aplicación `t2_cpmg_table_mq_nf`, que permite determinar el valor de T_2 por medio del ajuste de las curvas mono- y biexponenciales aplicado a los datos obtenidos por la secuencia de pulsos CPMG. Para cada muestra, se tienen en cuenta las condiciones de referencia y señal máxima, donde esta última se determina ajustando los parámetros de la muestra (Rueda, 2017).

En la **Tabla 7** consignados los parámetros de referencia de acuerdo con un estudio similar de Jaimes y Lezmes (2020, p. 61); a partir de estos valores se ajusta el equipo durante el diseño experimental para realizar modificaciones, de ser necesarias, a los valores a establecer como constantes en la realización del proyecto.

Tabla 7.

Parámetros para el ajuste de parámetros del equipo de RMN para T₂.

Parámetros	Tau [ms]	N° de Ecos	N° de Barridos <i>scans</i>	Tiempo de retraso de reinicio del ciclo <i>Recycle Delay</i> (RD) [s]	Ganancia del Receptor <i>Gain</i> [dB]	Pulsos de Prueba <i>Dummy</i> <i>shots</i>
Valores	0,0576	6000	32	18	67	2

Nota. Adaptado de “Estimación de la viscosidad de Emulsiones de Agua en un crudo pesado Colombiano Generadas en un Proceso de Inyección de Vapor Mediante RMN.” por Jaimes y Lezmes. (2020). *Universidad Industrial de Santander.*

3.3.4.4. Adquisición de curva de distribución T₂. Las curvas de distribución se obtienen mediante la transformada inversa de Laplace (ILT) de las curvas anteriormente obtenidas (CPMG). Las curvas ILT se obtienen mediante el uso del software Bruker Dynamics Center y con base en las curvas de distribución de T₂ de cada muestra de emulsiones, se realizó la cuantificación de agua como el cociente entre el área de la señal de la amplitud de cada muestra y el índice de amplitud (IA) del agua.

3.3.5. Pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad

El proyecto tiene como objetivo evaluar la viabilidad técnica y rango de aplicabilidad de RMN mediante pruebas de repetibilidad y reproducibilidad; con el fin de cumplir con este objetivo,

las mediciones de la cantidad de agua se realizarán por duplicado, para así obtener la media y desviación estándar de los datos. Las pruebas de reproducibilidad se llevarán a cabo variando la condición del tiempo en el que se realizarán las mediciones, es decir, por ejemplo, se realizan las mediciones en un tiempo cero y n días después se realizan nuevamente las mediciones por un segundo operario.

El coeficiente de repetibilidad RC, hace referencia al valor que determina la máxima diferencia a esperar entre un conjunto de mediciones repetidas de una misma magnitud realizadas en condiciones idénticas, con una probabilidad del 95%, es decir: el intervalo en el que puede esperarse que se obtengan los valores de las mediciones. Al considerar una distribución normal, es posible representar esto según la **Ecuación (10)**, donde σ , es la desviación estándar entre medidas.

$$RC = 1,96 * \sqrt{2\sigma^2} \quad (10)$$

En casos especiales donde las mediciones se realizan dos veces para cada magnitud, la ecuación anteriormente presentada puede reescribirse como la **Ecuación (11)**, donde m_1 y m_2 corresponden a las dos mediciones realizadas en cada uno de los n parámetros a medir (Barnhart y Barboriak, 2009).

$$RC = 1,96 * \sqrt{\frac{\sum(m_2 - m_1)^2}{n}} \quad (11)$$

La reproducibilidad por su parte corresponde a la precisión de las mediciones en condiciones de reproducibilidad (ISO 5275-2, 1994) y se determina como la desviación estándar de los resultados obtenidos bajo esas condiciones (ISO 5275-3, 2023), según la **Ecuación (12)**,

donde n , corresponde al número total de datos, i corresponde a cada iteración o medida, y los valores medidos.

$$SI_0 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (12)$$

3.3.6. Validación Cruzada: Dejar Uno Afuera Leave One Out (LOO)

La validación cruzada LOO fue ejecutada mediante Python con el propósito de analizar los resultados obtenidos de cuantificación de agua en las emulsiones mediante RMN con índice de amplitud (RMN-IA), Python generó el modelo n veces según el número total de datos que se tenían de RMN y con este se generó la validación del modelo para el cual se calcularon diferentes métricas estadísticas que permiten evaluar la concordancia entre los valores experimentales y los valores predichos por LOO.

Se determinó el Error Absoluto Medio (MAE) que indica el promedio de las diferencias absolutas entre valores observados y valores predichos por el modelo. Valores bajos de MAE indican que las predicciones se encuentran muy próximas a los valores reales. El MAE se calcula según la **Ecuación (13)**, donde n , Número total de observaciones; y_i , valor observado de la i -ésima muestra; \hat{y}_i , valor predicho por el modelo para la i -ésima muestra; $|y_i - \hat{y}_i|$, error absoluto de la i -ésima predicción (McBride, 2024).

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (13)$$

Luego se determinó la raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE), que tiene en cuenta el cuadrado de la diferencia antes de realizar el promedio y raíz cuadrada, por lo que los errores más grandes harán que este parámetro se vea afectado y sea mayor, es por esto que un RMSE pequeño refleja la buena capacidad del modelo para minimizar desviaciones considerablemente significativas en las predicciones, se determina según la **Ecuación (14)**, donde n , y_i , \hat{y}_i fueron definidos anteriormente, $(\hat{y}_i - y_i)^2$, error al cuadrado de la i -ésima predicción (penaliza los errores más grandes) (McBride, 2024).

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{N}} \quad (14)$$

También se determinó el Coeficiente de Determinación (R^2) que cuantifica la variabilidad de los datos experimentales obtenidos mediante el modelo, valores cercanos del coeficiente a uno evidencian que el ajuste es adecuado y tiene alta capacidad explicativa, se determina según la **Ecuación (15)**, donde n , y_i , \hat{y}_i fueron definidos anteriormente, \bar{y} , media aritmética de los valores observados y_i (McBride, 2024).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (15)$$

4. Resultados y análisis

4.1. Caracterización del petróleo crudo

4.1.1. Viscosidad

Los resultados de la prueba de reducción de Viscosidad para el crudo liviano, Panto con gravedad API de 38 se presentan en la **Figura 3** para el crudo medio, Payoa con gravedad API de 13,77 se presentan en la **Figura 4** y para el crudo Suria con gravedad API de 7,77 se presentan en la **Figura 5**.

Figura 3.

Efecto de la temperatura en la viscosidad para el crudo liviano.

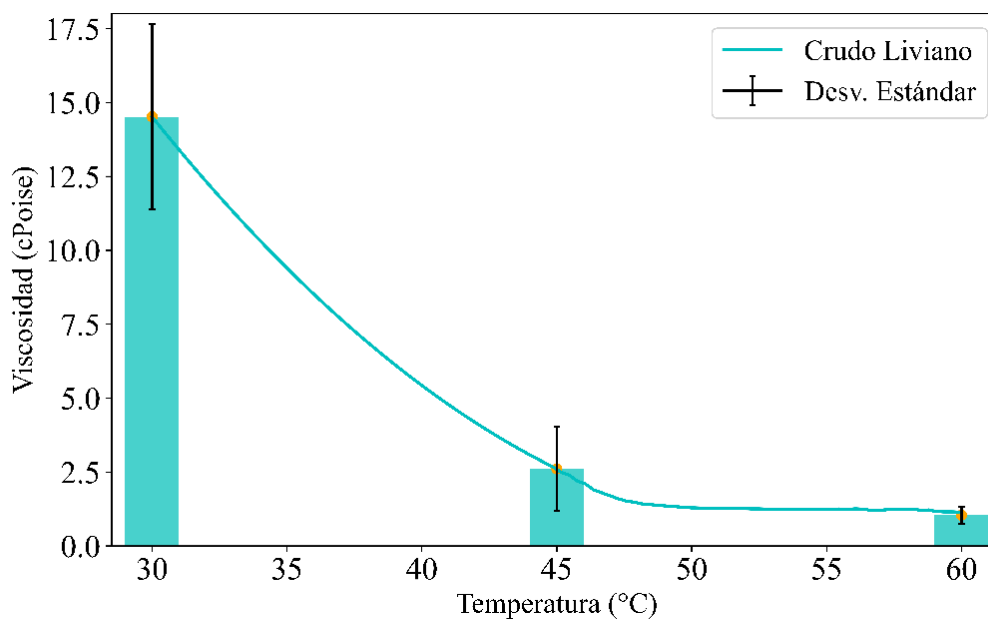
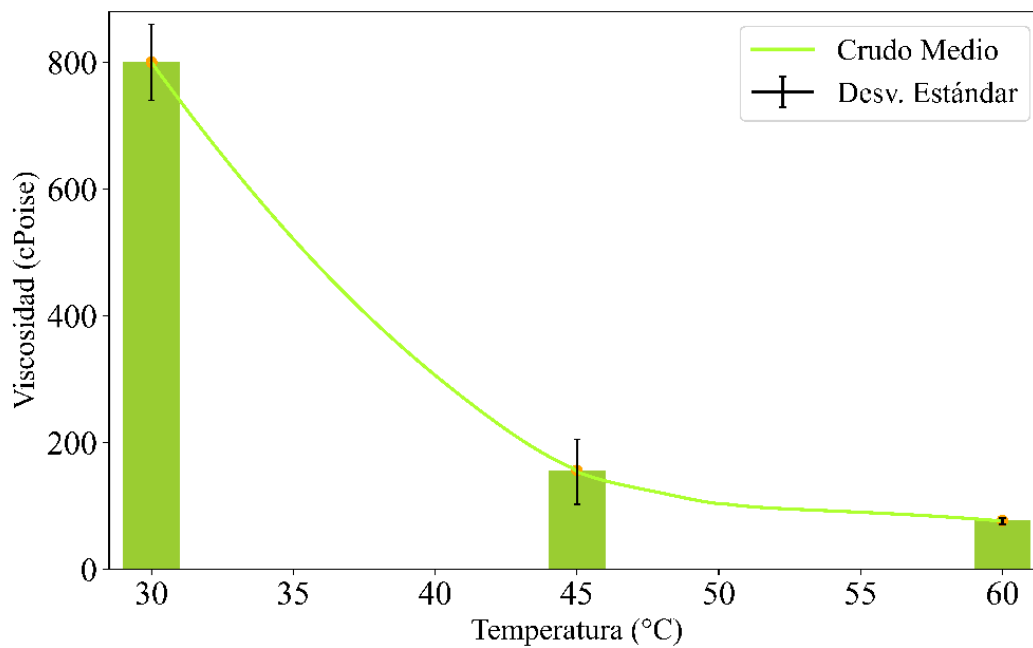
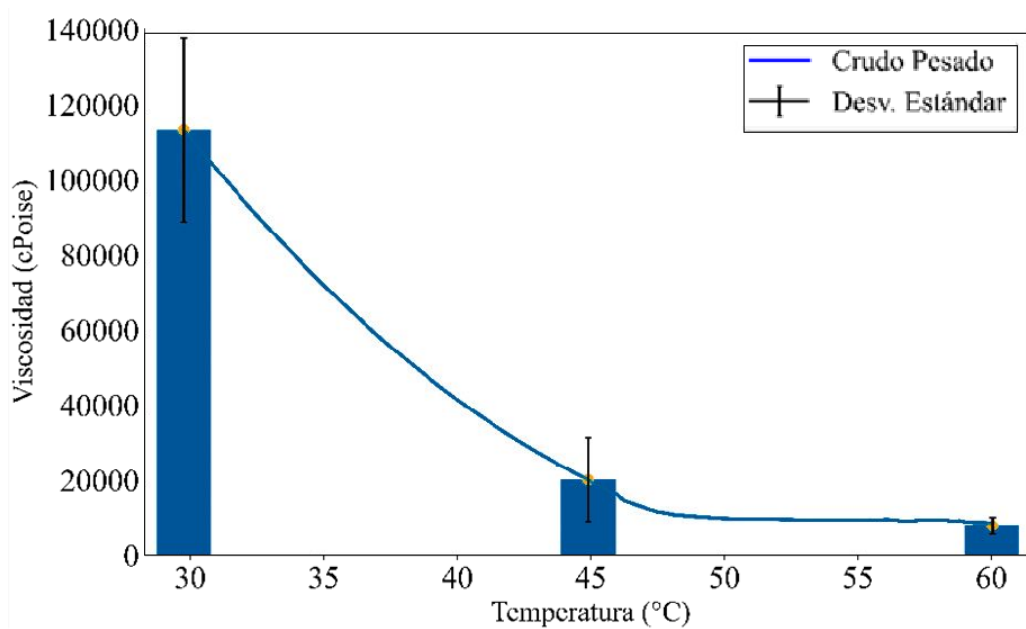


Figura 4.

Efecto de la temperatura en la viscosidad para el crudo medio.

**Figura 5.**

Efecto de la temperatura en la viscosidad para el crudo pesado.



La viscosidad de un fluido mide la resistencia que este opone a fluir debido a la fricción que se presente al aplicarle una fuerza. De las figuras anteriormente presentadas se puede observar que la viscosidad está relacionada de forma inversamente proporcional con la gravedad API de los crudos, donde a medida que la gravedad API aumenta, la viscosidad del crudo disminuye. (Barberii, 1988), esto al observar que el crudo liviano que presenta mayor API: 38,08, presenta la menor viscosidad y el crudo pesado con menor API: 7,77, presenta la mayor viscosidad.

También fue posible observar mediante las figuras presentadas que la viscosidad de los crudos se ve afectada por los cambios de temperatura: donde los crudos se tornan más fluidos a medida que se aumenta la temperatura. (Barberii, 1988); esto se pudo evidenciar en las tres figuras, puesto que hubo un decaimiento de la curva de viscosidad en 60° C frente a las magnitudes presentadas a 30 y 45° C.

4.1.2. Espectroscopía Infrarroja FTIR

En la **Figura 6** se pueden observar los espectros FTIR de los tres crudos colombianos utilizados en esta investigación y en la **Tabla 8** se relaciona la asignación tentativa de bandas características y grupos funcionales presentes en los crudos.

Cabe destacar que hay dos regiones en el espectro para la identificación de señales y picos: La zona desde 4000 hasta $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde generalmente a movimientos de estiramiento, generalmente denominada como región de frecuencias de grupo y la zona desde ~ 1450 hasta 400 cm^{-1} denominada como la región de la “huella dactilar” debido a la alta dificultad de asignación de bandas de absorción por los únicos tipos de patrones de bandas que se presentan en esta sección. (Klein, 2019).

Inicialmente, en la zona de $\sim 2950 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ todos los espectros presentan señales correspondientes a los movimientos de estiramiento simétrico y asimétrico del $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$, en la zona de $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ se presenta en el espectro del crudo medio una banda correspondiente al estiramiento del $\text{C}=\text{O}$, lo que indica la posible presencia del grupo cetona; sin embargo, en esta región también se presentan sobretonos debido a anillos aromáticos sustituidos, en la zona de $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ se identifican bandas en todos los espectros de estiramiento del $\text{C}=\text{C}$ características de sistemas aromáticos puesto que en esta zona se presenta el estiramiento del anillo de fenilo.

Por otro lado, en la zona de la “huella dactilar” se observan bandas en los espectros de los tres crudos entre 1450 y 1350 cm^{-1} que pueden corresponder a flexiones asimétricas del $-\text{CH}$ de los $-\text{CH}_3$ y flexiones simétricas del $-\text{CH}$ presente en los $-\text{CH}_2$, también se presenta la flexión de tipo tijereteo fuera del plano del $-\text{CH}_3$. En $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ se presentan bandas de estiramiento del $\text{S}=\text{O}$, de lo cual se puede deducir que es probable que los crudos contengan grupos de sulfonato en su estructura. Finalmente, en la zona de 900 a 700 cm^{-1} se presentan en los tres espectros bandas de movimientos de flexión correspondientes a aleteo y torsión fuera del plano del $-\text{CH}$ en sistemas aromáticos.

Tabla 8.

Grupos funcionales característicos de los crudos mediante espectroscopía FTIR

Número de onda (cm^{-1})	Origen	Descripción
~ 2950	$\nu_{\text{as}} (-\text{CH}_3)$	Estiramiento asimétrico del $-\text{CH}_3$
~ 2920	$\nu_{\text{as}} (-\text{CH}_2)$	Estiramiento asimétrico del $-\text{CH}_2$
~ 2860	$\nu_{\text{s}} (-\text{CH}_2)$	Estiramiento simétrico del $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$

	ν C=O	Estiramiento C=O
~1700	Sobretono anillo benceno	Anillo aromático que presenta pentasustitución (Crudo medio)
~1600	ν C=C	Estiramiento en sistemas aromáticos
~1460	δ_{as} (-CH) y δ_s (-CH)	Flexión asimétrica del (-CH) presente en el CH ₃ y Flexión simétrica del (-CH) tipo tijereteo en el CH ₂
~1375	δ_s (-CH ₃)	Flexión tijereteo del -CH ₃
~1030	ν S=O	Estiramiento del S=O
~870, 812, 745	ω y τ C-H	Aleteo y torsión del C-H en sistemas aromáticos condensados
~725	ρ -CH ₂	Balaceo del (-CH ₂) _n oscilación en fase n \geq 4, en sistemas aromáticos

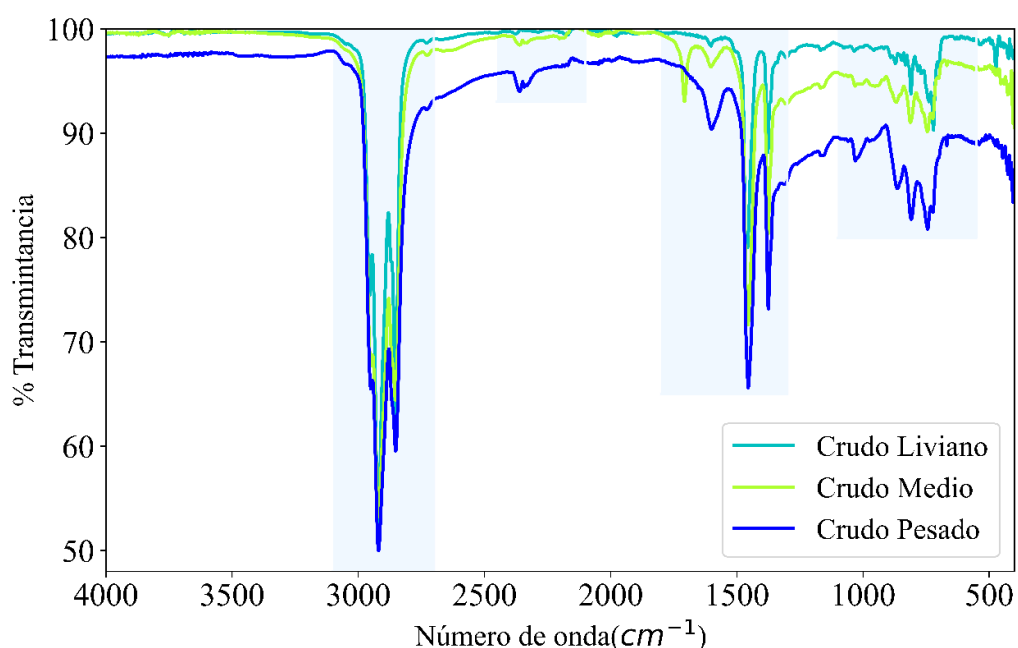
Nota. (Quintero et al, 2014; Rojo, F., s.f. y Universidad de Granda, 2002).

Los tres espectros tienen bandas muy similares a lo largo del espectro, donde cabe destacar que en las zonas donde se superponen las bandas: ~2900, 1400, 900- 700 cm⁻¹ se puede observar que la banda del crudo pesado tiene la mayor intensidad, la del crudo liviano la menor intensidad y el crudo medio se ubica siempre en el centro de las bandas anteriormente mencionadas, esto es de vital importancia debido a que al realizar la comparación entre tres crudos que a pesar de tener compuestos muy similares en su estructura química, presentan una variación considerable en la viscosidad que hace referencia al contenido de asfaltenos y por lo tanto de grupos aromáticos

presentes en las muestras, debido a que en las zonas de 1600 y en el rango de 900 - 700 cm^{-1} específicas de movimientos vibracionales correspondientes a grupos aromáticos se cumple la relación donde el crudo liviano presenta la menor intensidad, el crudo pesado la mayor intensidad y el crudo medio se encuentra en el centro de los dos últimos esto debido a que la cantidad de aromáticos y por ende, de asfaltenos en los crudos va aumentando a medida que su viscosidad aumenta.

Figura 6.

Espectros FTIR de los crudos analizados.



4.1.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

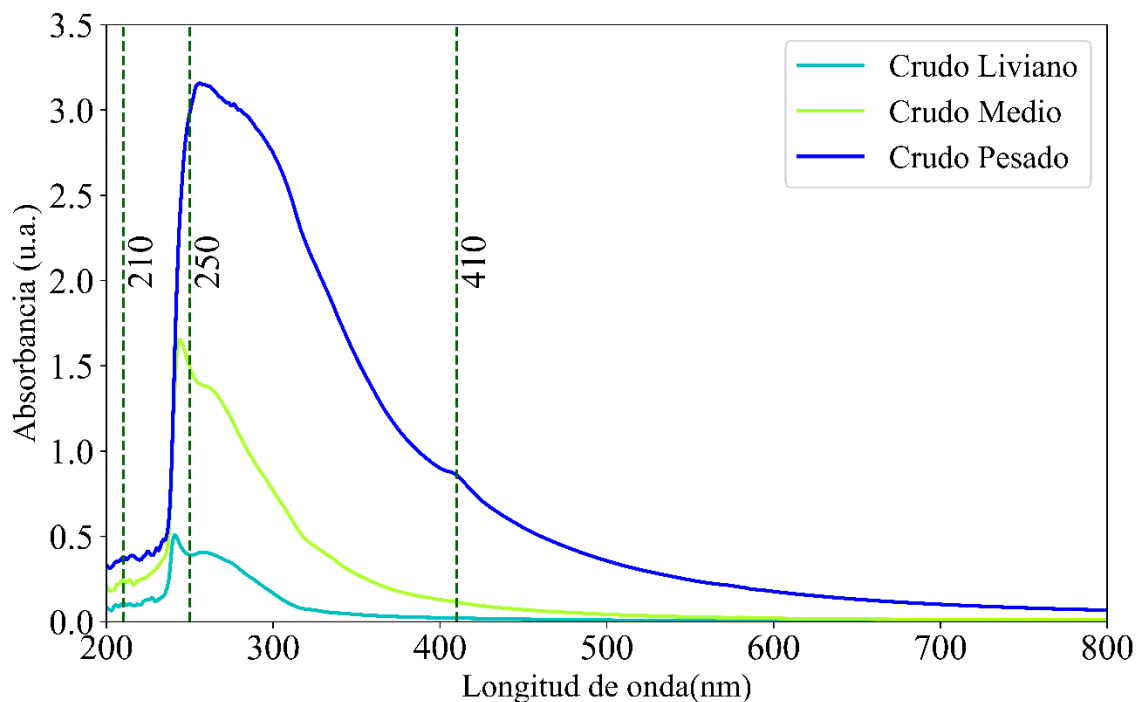
La espectroscopía UV-Vis se utilizó para caracterizar los tres crudos empleados en esta investigación, sus espectros de absorbancia en función de la longitud de onda se observan en la **Figura 7**, donde cualitativamente se puede observar la presencia de tres bandas de absorbancia

predominantes, una aproximadamente en la zona de 230 nm correspondiente a compuestos bencénicos, una banda aproximadamente en 250 nm que corresponde a compuestos nafténicos y por último una banda alrededor de 410 nm correspondiente a la banda de Soret, que indica presencia de compuestos porfirínicos y/o compuestos aromáticos condensados (policíclicos). (Banda-Cruz, E., 2016).

Con la información obtenida mediante los espectros se generó la **Tabla 9**, donde se consigna la absorbancia de cada uno de los crudos en las tres zonas anteriormente descritas, donde los aromáticos están en la zona de 230-250 nm, carboxilos o posibles enlaces triples en la zona de 200-210 nm, y la banda de Soret en 400 nm.

Figura 7.

Espectros UV-Vis de los crudos analizados.



Nota. La gráfica presenta los espectros UV-Vis de los crudos sin ningún tipo de aditivos, donde se observan tres bandas predominantes correspondientes a los compuestos: (1) bencénicos a ~230 nm, (2) nafténicos a ~250 nm y (3) porfirínicos a ~410 nm.

Tabla 9.

Absorción de los crudos según la zona del espectro de UV - Vis

Crudo	Absorbancia		
	Nafténicos	Nafténicos	Porfirínicos
Liviano	0,122	0,500	0,021
Medio	0,329	1,632	0,114
Pesado	0,390	3,146	0,847

La banda de la zona de ~210 nm se asocia a transiciones electrónicas de tipo en enlaces dobles de C=C y en anillos aromáticos simples. La absorción alrededor de 250 nm corresponde a transiciones tipo típicas en grupos carbonilos C=O y heteroátomos de Nitrógeno, Azufre y Oxígeno (N, S, O) presentes en las estructuras polares del crudo, la absorción alrededor de 410 nm corresponde a la banda de Soret que hace referencia a la presencia de compuestos porfirínicos (predominante en el espectro del crudo pesado). (Banda, E., 2016).

Los tres crudos presentan bandas de absorción predominantes en la región ultravioleta (200 -300 nm) y una disminución hacia longitudes de onda mayores; sin embargo, se presentan diferencias en la intensidad de las bandas que cabe destacar dependiendo de cada crudo:

El crudo liviano (39,81° API), presenta los menores valores de absorbancia a lo largo del rango analizado (200-800 nm), donde se destaca una banda en la zona de 250 nm, la baja intensidad de las bandas y la rápida disminución de la señal después de 300 nm para esta muestra indican que el contenido de compuestos aromáticos es reducido y que su predominancia se centra en la presencia de hidrocarburos alifáticos y aromáticos simples; esto debido a que las señales posteriores a 300 nm, sobre todo en la zona de 400 son características de los aromáticos condensados.

El crudo medio (14,98° API) por su parte muestra valores de absorbancia intermedios entre las dos curvas de liviano y pesado con dos bandas a destacar: una banda máxima alrededor de 250 nm, la absorción se extiende hasta aproximadamente 350 nm y luego decae, por lo que se puede considerar que hay presencia de compuestos aromáticos sustituidos y grupos polares en mayor proporción que en el crudo liviano.

El crudo pesado (7,77° API) presenta la absorbancia más intensa a lo largo del rango, con su punto máximo en ~250 nm y una banda mucho más amplia que se extiende hasta el rango visible, alrededor de 550 nm con un pico importante en ~410 nm, estas características indican la presencia de porfirinas, principalmente de vanadio y níquel, sistemas aromáticos condensados y de alta conjugación que están presentes en las fracciones de resinas y asfaltenos. (Zhao, 2015).

El análisis comparativo de los tres espectros de la **Figura 7** muestra una tendencia clara donde a medida que aumenta la viscosidad del crudo, la intensidad de las bandas de absorción también aumenta y las bandas tienden a ensancharse hacia longitudes de onda mayores, lo que refleja un incremento en el contenido de algunos compuestos entre los que cabe destacar los aromáticos complejos, resinas y asfaltenos, que concuerda con la naturaleza química de los crudos más pesados.

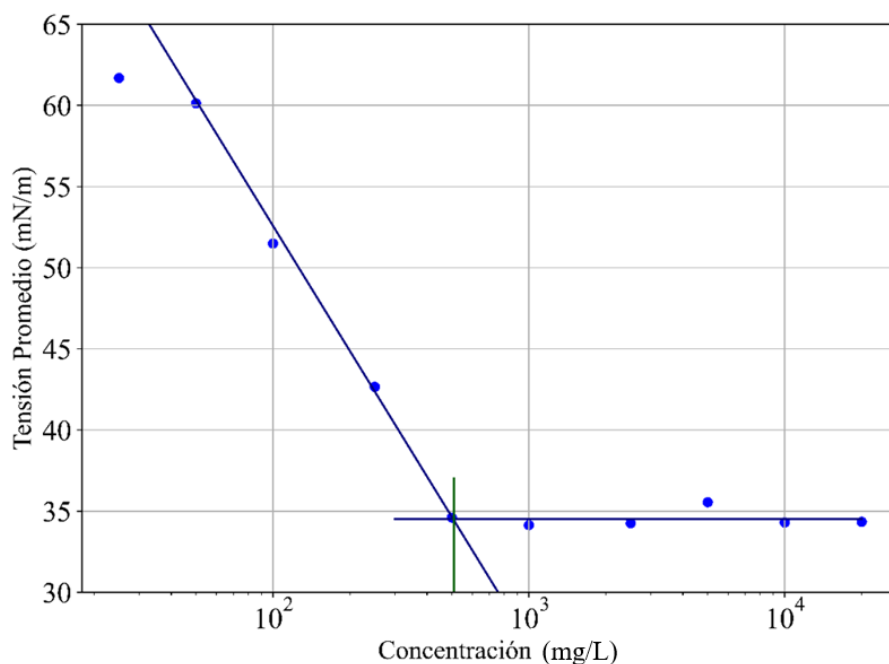
4.2. Caracterización del agua empleada en la formulación de emulsiones

4.2.1. Concentración Micelar Crítica

La **Figura 8** corresponde a la variación que se presentó en la tensión interfacial a medida que se varió la concentración del surfactante SDS en el agua empleada en la investigación.

Figura 8.

Tensión Interfacial en función de la concentración del surfactante presente en el agua



4.3. Determinación de agua mediante espectroscopia RMN de bajo campo

La cuantificación de agua empleando la espectroscopia RMN de bajo campo se realizó mediante la determinación de las curvas T_1 y T_2 , donde las curvas T_1 permitieron determinar los parámetros operacionales necesarios para generar las curvas del tiempo de relajación T_2 : el tiempo de retraso de reinicio del ciclo o *Recycle Delay (RD)* ya que el $RD=5*T_1$.

Las curvas del tiempo de relajación T_2 se utilizaron para obtener la amplitud de las señales del agua presente en las muestras, que mediante el uso de la relación con el índice de amplitud (IA) del agua/blanco con el que se prepararon las emulsiones (**Ecuación (2)**) se logró cuantificar el agua de cada muestra.

4.3.1. Parámetros de adquisición

Los parámetros para la cuantificación de agua presente en emulsiones de crudos colombianos de diferentes gravedades API fueron los siguientes:

4.3.2. Tiempo de relajación T_1 .

Los tiempos de relajación T_1 medidos se reportan en la **Tabla 10**, en donde determinaron los valores para el agua empleada para la formación de las emulsiones, para cada crudo de manera individual, y finalmente, a una muestra de emulsión para cada crudo empleando el agua analizada. Con base en los resultados de T_1 se calculó el valor del *Recycle Delay*, que corresponde al tiempo permitido entre *Scans* o Barridos, el cual debe ser mínimo cinco veces el valor de T_1 .

De los resultados de la **Tabla 10** se puede concluir que para analizar todas las muestras bajo los mismos parámetros es necesario iniciar el equipo empleando el valor de Tiempo de Retraso de Reinicio del ciclo o *Recycle Delay* a partir de 16 s en adelante.

Tabla 10.

Valores calculados de T_1 para las muestras de agua y crudo empleadas

Muestra	T_1 Calculado [s]	Valor de Tiempo de Retraso de Reciclaje (RD) mínimo calculado a partir de T_1 [s]
Disolución acuosa de 5000 mg/L de SDS y 5000 mg/L de NaCl	3,2	16
Crudo liviano	0,021	0,105
Crudo Medio	0,041	0,205
Crudo Pesado	0,017	0,085

4.3.3. Tiempo de relajación T_2

Los valores de los parámetros para determinar la curva de distribución del tiempo de relajación T_2 se ajustaron para poder analizar los tres crudos y el agua.

Con base en el parámetro RD obtenido mediante las curvas de relajación T_1 y mediante el ajuste de los parámetros operacionales presentados en la **Tabla 7**, se obtienen los valores de trabajo para operar el equipo en la determinación de curvas T_2 tal como se muestra en la **Tabla 11**.

Tabla 11.*Parámetros de adquisición de T₂*

Parámetros	Tau [ms]	N° de Ecos	N° de Barridos <i>scans</i>	Tiempo de Retraso de Reciclaje <i>Recycle Delay</i> <i>RD [s]</i>	Ganancia del Receptor <i>Gain</i> [dB]	Pulsos de Prueba <i>Dummy</i> <i>shots</i>
Valores	0,5	6000	16	20	52	2

4.3.4. Cuantificación de agua a partir de la correlación entre las curvas de distribución T₂ y el índice de amplitud del agua (RMN-IA)

Las curvas de relajación de tiempo T₂ proporcionan la información necesaria para calcular el índice de amplitud del agua en las muestras como la relación entre la amplitud y la masa, que posteriormente este valor se emplea para determinar la cantidad de agua presente en las emulsiones preparadas, teniendo en cuenta la amplitud de la emulsión y el índice de amplitud del agua.

La **Figura 9** corresponde a la gráfica de la curva de tiempo de relajación T₂ del agua, a partir de la cual se determinó el índice de amplitud haciendo uso de la **Ecuación (2)**:

$$IA = \frac{\text{Amplitud del fluido}}{\text{Masa del fluido}} \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que la masa de agua utilizada en la muestra analizada fue de 20,272 g y la amplitud total del espectro de agua fue de 77,19, obteniéndose un valor de índice de amplitud de 3,807. Estos valores están consignados en la **Tabla 12**.

$$\text{Índice de amplitud} = \frac{77,19}{20,272g} = 3,807$$

Posteriormente se cuantificó el valor de la masa despejando la variable de la relación del índice de amplitud, tal como se presenta en la **Ecuación (16)**. Estos valores están consignados en la **Tabla 12**.

$$\text{Masa del fluido} = \frac{\text{Amplitud del fluido}}{IA (\text{agua})} \quad (16)$$

$$\text{Masa del fluido} = \frac{36,09}{3,807g^{-1}} = 9,479g$$

Figura 9.

Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para el agua.

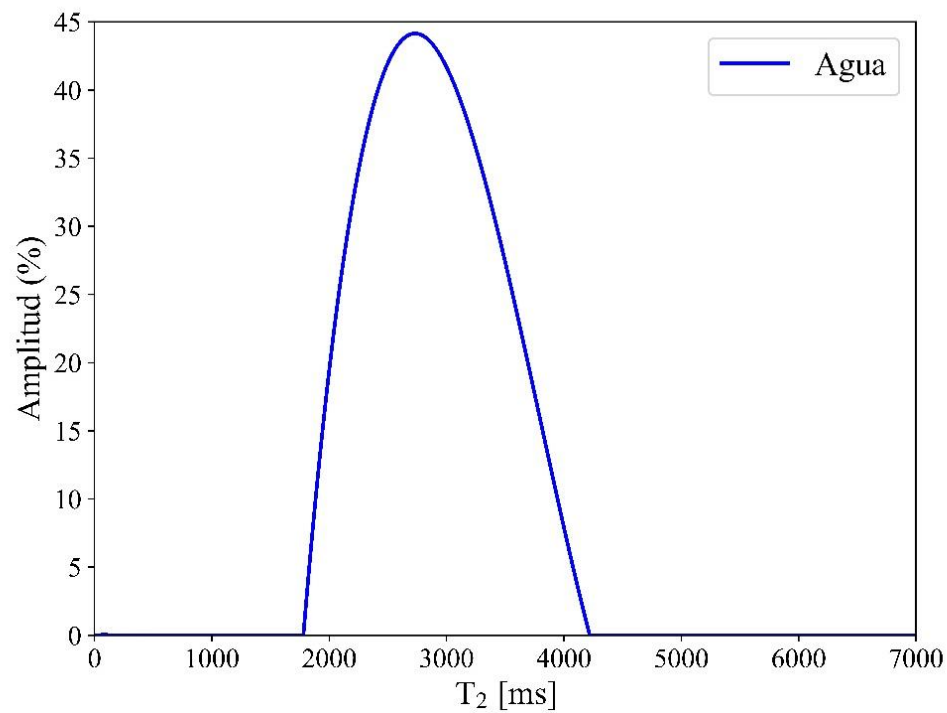


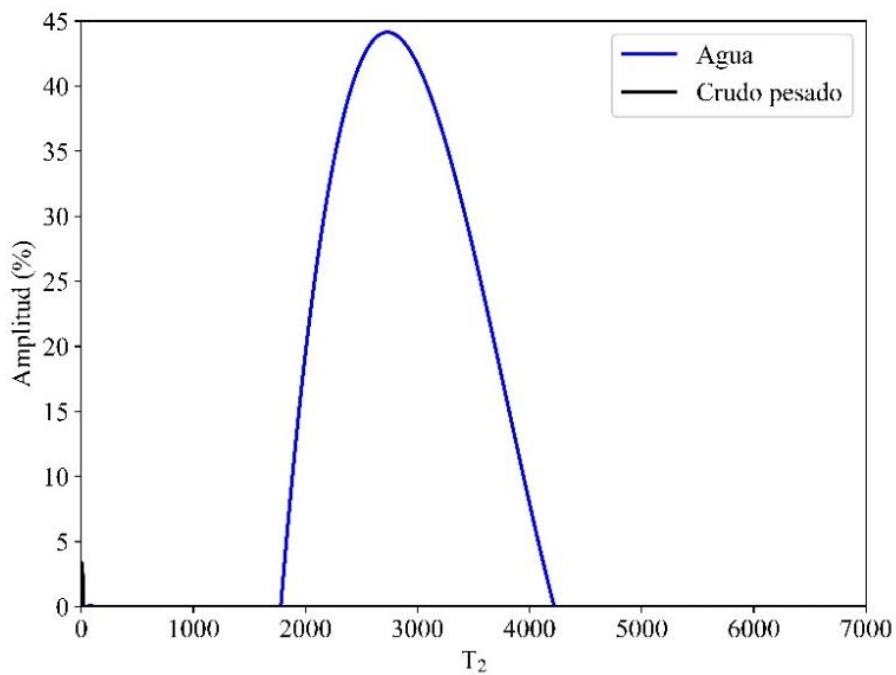
Tabla 12.

Variables para cuantificar el agua con base en el espectro T_2

Variable	Valor
Masa muestra de agua (g)	20,272
Amplitud del agua	77,19
Índice de Amplitud	3,807
Amplitud de la emulsión	36,09
Masa muestra de agua real en la emulsión (g)	9,479

Figura 10.

Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para el agua y el crudo pesado.



Para el análisis de los espectros es importante recalcar que tal como se observa en la **Figura 9**, el agua presenta un tiempo de relajación alrededor de 2.000 ms, por lo que las amplitudes que se presenten posteriores a esa zona se considerarán como agua libre.

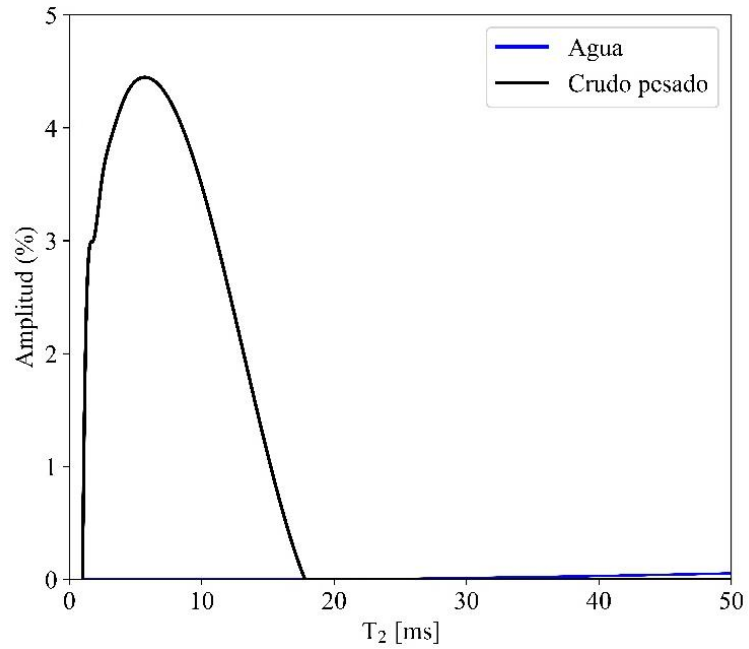
En la **Figura 10** es posible observar el espectro de la curva del tiempo de relajación T_2 para el agua en color azul y el crudo pesado en color negro; sin embargo, el tiempo de relajación del crudo pesado es muy rápido, por lo que es casi imperceptible comparado con la misma escala del tiempo de relajación del agua.

Para ver más a detalle en qué zona se presenta la relajación del crudo se generó la **Figura 11**, donde es posible observar que el crudo pesado alrededor de 20 ms ya se ha relajado casi a totalidad, esto supone que se relaja aproximadamente cien veces más rápido que el agua, por eso en la **Figura 10** no era posible distinguir la curva negra del crudo, que se presentó como una recta con amplitud de cero a lo largo del eje x. Este análisis del espectro del crudo permite indicar que en la zona comprendida desde 0 hasta 100 ms las amplitudes que se presenten corresponden a crudo.

La **Figura 12** presenta el tipo de espectros que se analizaron en la presente investigación, donde se observaron bajo la misma escala las curvas de: agua, crudo y emulsión en alguna proporción, en este caso del ejemplo la proporción fue 50:50. Según lo indicado previamente el análisis de las gráficas anteriores indica que las amplitudes previas a 100 ms se consideran como crudo, posteriores a 2.000 ms se consideran como señales correspondientes al agua, por lo tanto en este último espectro es posible afirmar que los valores de amplitud para la curva morada comprendidos desde a 2.000 ms hasta 7.500 ms corresponden al agua libre presente en esa emulsión. En la **Tabla 12** se consignó el valor de la amplitud empleado para realizar la cuantificación de agua en la emulsión.

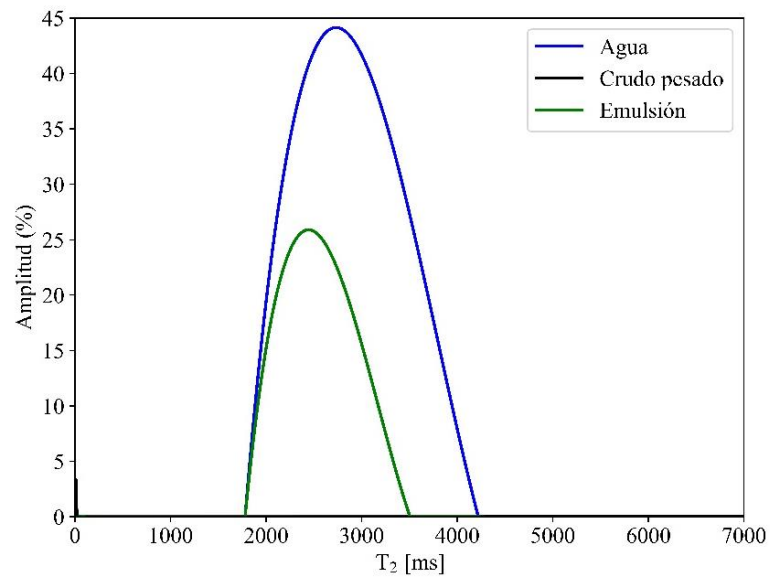
Figura 11.

Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para el crudo pesado.

**Figura 12.**

Espectro de distribución del tiempo de relajación T_2 para agua, crudo pesado y una emulsión

50:50 de crudo pesado y agua.



4.4. Cuantificación de agua mediante RMN en las muestras de tres crudos colombianos con diferente viscosidad

Los tres crudos se emplearon para generar emulsiones con distintas concentraciones de salmuera a 40° C, se determinaron sus parámetros operacionales mediante la determinación de la curva T₁ y ajuste para obtener los parámetros de la curva T₂ mostrados anteriormente. Las muestras analizadas y su cuantificación de agua mediante espectroscopía de RMN se encuentran consignados en la **Tabla 13** y **Tabla 14**, donde se analizaron muestras con concentraciones de agua desde 20% hasta 80% aumentando 20% entre cada muestra y muestras con concentraciones del 30%, 50% y 70% respectivamente.

Tabla 13.

Cuantificación de agua mediante RMN para muestras de emulsiones de tres crudos con proporciones de 20,40,60,80% de agua

	Emulsión		RMN				%Error
	Masa de agua (g)	Masa de crudo (g)	Agua (%m/m)	Amplitud	Masa de agua (g)	Agua (%m/m)	
Crudo							
LA	6,400	1,602	80,0	22,019	5,783	78,3	2,09
LA SA	6,400	1,602	80,0	23,980	6,298	79,7	0,32
LB	4,890	3,249	60,1	16,842	4,423	57,7	4,04
LB SA	4,890	3,249	60,1	20,929	5,497	62,9	4,61
LC	3,230	4,805	40,2	11,665	3,064	38,9	3,15

LC SA	3,230	4,805	40,2	11,205	2,943	38,0	5,51
LD	1,670	6,435	20,6	4,444	1,167	15,4	25,49
LD SA	1,670	6,435	20,6	3,068	0,806	11,1	45,99
MA	6,434	1,615	79,9	22,874	6,007	78,8	1,40
MA SA	6,434	1,615	79,9	22,884	6,010	78,8	1,40
MB	4,846	3,252	59,8	17,401	4,570	58,4	2,37
MB SA	4,846	3,252	59,8	17,784	4,671	59,0	1,49
MC	3,484	4,879	41,7	12,346	3,242	39,9	4,16
MC SA	3,484	4,879	41,7	11,376	2,988	38,0	8,83
MD	1,603	6,4	20,0	5,585	1,467	18,6	6,91
MD SA	1,603	6,400	20,0	5,670	1,489	18,9	5,76
PA	6,51	1,665	79,6	22,425	5,890	78,0	2,10
PA SA	6,51	1,665	79,6	22,989	6,038	78,4	1,57
PB	4,8	3,214	59,9	16,089	4,226	56,8	5,17
PB SA	4,8	3,214	59,9	17,121	4,497	58,3	2,63
PC	3,29	4,802	40,7	11,109	2,918	37,8	7,04
PC SA	3,29	4,802	40,7	11,655	3,061	38,9	4,25
PD	1,63	6,557	19,9	5,634	1,480	18,4	7,53
PD SA	1,63	6,557	19,9	5,414	1,422	17,8	10,50

Tabla 14.

Cuantificación de agua para muestras de emulsiones de tres crudos mediante RMN con proporciones de 30,50,70% de agua

Crudo	Emulsión			RMN			%Error
	Masa de agua (g)	Masa de crudo (g)	Agua (% m/m)	Amplitud	Masa de agua (g)	Agua (%m/m)	
							% Emul Vs % RMN
LR1A1	5,682	2,435	70,00	20,34	5,34	68,69	1,87
LR1A2	5,682	2,435	70,00	20,42	5,36	68,77	1,76
LR1B1	5,682	2,435	70,00	21,42	5,63	69,79	0,30
LR1B2	5,682	2,435	70,00	21,16	5,56	69,53	0,67
LR2A1	4,018	4,010	50,05	15,76	4,14	50,79	1,49
LR2A2	4,018	4,010	50,05	14,51	3,81	48,73	2,63
LR2B1	4,018	4,010	50,05	17,63	4,63	53,59	7,09
LR2B2	4,018	4,010	50,05	17,32	4,55	53,14	6,18
LR3A1	2,416	5,604	30,12	11,37	2,99	34,77	15,42
LR3A2	2,416	5,604	30,12	6,31	1,66	22,82	24,26
LR3B1	2,416	5,604	30,12	11,12	2,92	34,27	13,76
LR3B2	2,416	5,604	30,12	10,94	2,87	33,88	12,48
MR1A1	5,672	2,429	70,02	19,38	5,09	67,70	3,31
MR1A2	5,672	2,429	70,02	19,06	5,01	67,33	3,83
MR1B1	5,672	2,429	70,02	19,79	5,20	68,16	2,66

MR1B2	5,672	2,429	70,02	19,98	5,25	68,36	2,36
MR2A1	3,99	4,014	49,85	13,10	3,44	46,15	7,42
MR2A2	3,99	4,014	49,85	13,10	3,44	46,16	7,41
MR2B1	3,99	4,014	49,85	14,87	3,91	49,32	1,07
MR2B2	3,99	4,014	49,85	15,40	4,05	50,20	0,70
MR3A1	2,537	5,720	30,73	7,85	2,06	26,49	13,80
MR3A2	2,537	5,720	30,73	7,94	2,09	26,72	13,03
MR3B1	2,537	5,720	30,73	9,26	2,43	29,84	2,87
MR3B2	2,537	5,720	30,73	8,94	2,35	29,10	5,28
PR1A1	5,611	2,499	69,18	19,95	5,24	67,71	2,13
PR1A2	5,611	2,499	69,18	19,88	5,22	67,63	2,25
PR1B1	5,617	2,499	69,18	19,56	5,14	67,28	2,76
PR1B2	5,617	2,499	69,18	19,63	5,16	67,36	2,64
PR2A1	4,019	3,984	50,21	14,45	3,80	48,79	2,85
PR2A2	4,019	3,984	50,21	14,33	3,76	48,57	3,28
PR2B1	4,019	3,984	50,21	14,06	3,69	48,09	4,22
PR2B2	4,019	3,984	50,21	14,15	3,72	48,26	3,90
PR3A1	2,416	5,619	30,07	8,42	2,21	28,24	6,09
PR3A2	2,416	5,619	30,07	8,31	2,18	27,97	6,98
PR3B1	2,416	5,619	30,07	8,34	2,19	28,05	6,73
PR3B2	2,416	5,619	30,07	8,34	2,19	28,04	6,74

4.4.1. Cuantificación de agua mediante índice de amplitud y análisis de curvas de distribución de T_2 determinadas mediante RMN en las muestras de tres crudos colombianos con diferente viscosidad (RMN-IA)

De los resultados obtenidos en la **Tabla 14**, se puede destacar que la cuantificación de agua en las emulsiones empleando espectroscopía de RMN y analizando los datos mediante la relación con el índice de amplitud permite obtener resultados muy próximos a los valores reales teniendo en cuenta los criterios consignados en la **Tabla 15**, donde se resalta que tanto los crudos medios y pesados pueden ser analizados desde el 30% hasta el 70% de concentración de agua en las emulsiones con certeza entre 0,70-13,80% y 2,13 -6,98% respectivamente frente al valor real; por su parte, las muestras de emulsiones de crudo liviano pueden ser analizadas a partir de concentraciones de agua en la emulsión desde el 50% hasta el 70% con confiabilidad desde 0,30% hasta 7,09% de precisión frente al valor real.

Tabla 15.

Rango de aplicabilidad Metodología de Cuantificación de agua (Índice de Amplitud-RMN)

Crudo	Concentración de agua en la muestra (%m/m)	Viabilidad
Liviano 39,81°API	<50	No
	50-70	Sí Precisión 0,30%-7,09%

Medio 14,98°API	30-50	Sí Precisión: 0,70-7,42%
	<70	Sí Precisión: 5,28-13,80%
Pesado 7,77°API	30-50	Sí Precisión: 2,13-4,22%
	<70	Sí Precisión: 6,09-6,98%

4.4.2. Cuantificación de agua mediante curvas de calibración y valores de amplitud obtenidos por curvas de distribución T_2 determinadas mediante RMN en las muestras de tres crudos colombianos con diferente viscosidad (RMN-Curva de Calibración)

La **Tabla 13** se empleó para analizar la posibilidad de otra metodología para cuantificar agua en emulsiones distinto al presentado en la **Sección 3.3.4**, donde se aprovecha el beneficio de que las muestras que presentan un aumento de n veces la concentración entre sí para generar una curva de calibración, por lo que el aumento entre cada muestra es del 20%.

A partir de los datos presentados en la **Tabla 13** se generó la curva de calibración y la ecuación de la curva presentadas en la **Figura 13**, la cual permite cuantificar la concentración de agua como porcentaje en masa (%m/m) en una muestra emulsionada desconocida para crudos colombianos de distintas viscosidades mediante el conocimiento de la amplitud de la curva de relajación T_2 obtenida por RMN empleando la **Ecuación (16)** obtenida de la curva de calibración:

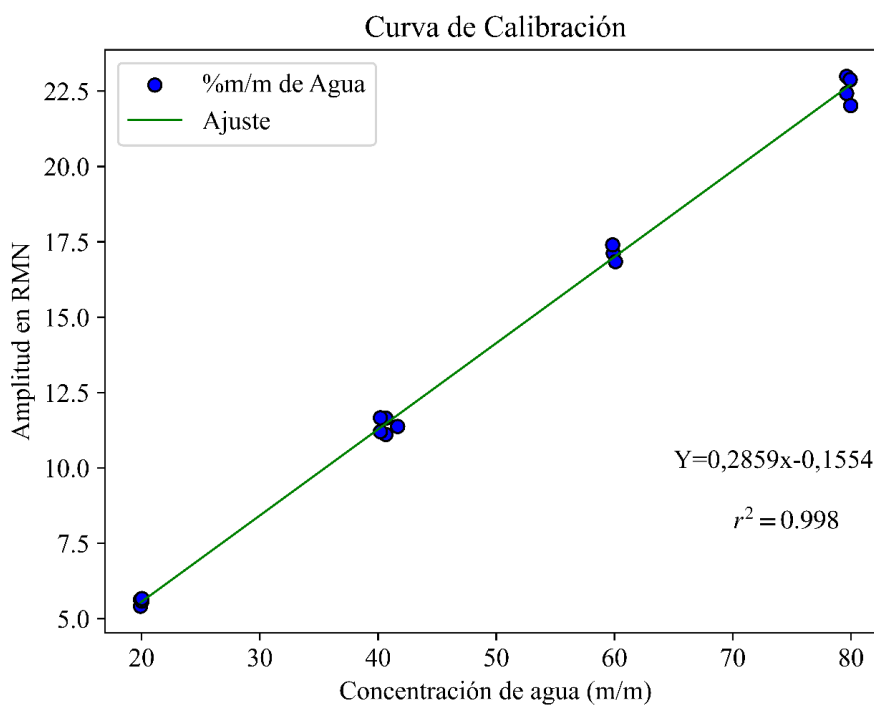
$$y = 0,2859x - 0,1554 \quad (17)$$

Donde y corresponde al valor de la amplitud determinado mediante el análisis de la curva T_2 por RMN y, x corresponde a la concentración de la masa de agua en la muestra (%m/m), por lo tanto, despejando x se puede obtener la masa de muestras desconocidas, tal como se muestra en la **Ecuación (18)**.

$$x = \frac{y + 0,1554}{0,2859} \quad (18)$$

Figura 13.

Curva de calibración para cuantificación de agua en emulsiones de crudos colombianos de distintas viscosidades en el rango de 7,77° - 39,81° API



La fórmula de la curva de calibración determinada a partir de los datos de la **Tabla 13** con concentraciones de 20,40,60,80%, se llevó a prueba para cuantificar el agua en las muestras de la **Tabla 14** (concentraciones de 30,50,70%) utilizando los valores de amplitud generando los resultados obtenidos en la **Tabla 16**.

Esta fórmula puede ser aplicada a muestras desconocidas teniendo en cuenta las indicaciones consignadas en la **Tabla 17**, donde se puede destacar que las muestras que presentan mayor precisión son las muestras de crudo pesado que pueden ser analizadas desde el 20% hasta el 80% de contenido de agua con una precisión desde 0,04% hasta 1,74%, seguidas de las muestras de crudo medio que también pueden ser analizadas en concentraciones del rango de 20-80% con una precisión de 0,34% hasta 9,16%, las muestras que presentan un rango de aplicación menor mediante este método son las de crudos livianos que pueden ser analizados desde 60% de contenido de agua en adelante con una precisión de 2,4% hasta 6,5%.

Tabla 16.

Resultados aplicación curva de calibración a muestras “desconocidas”

Crudo	Concentración de agua en la muestra (%m/m)		Amplitud RMN	% Error
	Preparada	Cuantificada por la curva de calibración		
PR1	69,18	70,92	20,12	2,51
PR1A1	69,18	70,34	19,95	1,66
PR1A2	69,18	70,08	19,88	1,29
PR1B1	69,21	68,96	19,56	0,35

PR1B2	69,21	69,21	19,63	0,00
PR2	50,21	50,95	14,41	1,46
PR2A1	50,21	51,09	14,45	1,74
PR2A2	50,21	50,65	14,33	0,87
PR2B1	50,21	49,71	14,06	1,01
PR2B2	50,21	50,02	14,15	0,38
PR3	30,07	30,32	8,52	0,85
PR3A1	30,07	29,98	8,42	0,28
PR3A2	30,07	29,60	8,31	1,57
PR3B1	30,07	29,71	8,34	1,20
PR3B2	30,07	29,70	8,34	1,22
LR1	70,00	79,59	22,60	13,71
LR1A1	70,00	71,68	20,34	2,41
LR1A2	70,00	71,95	20,42	2,79
LR1B1	70,00	75,46	21,42	7,81
LR1B2	70,00	74,55	21,16	6,50
LR2	50,05	56,68	16,05	13,24
LR2A1	50,05	55,67	15,76	11,24
LR2A2	50,05	51,30	14,51	2,51
LR2B1	50,05	62,22	17,63	24,33
LR2B2	50,05	61,11	17,32	22,10
LR3	30,01	23,30	6,51	22,36
LR3A1	30,12	40,32	11,37	33,85

LR3A2	30,12	22,60	6,31	24,96
LR3B1	30,12	39,45	11,12	30,97
LR3B2	30,12	38,79	10,94	28,78
MR1	70,02	70,13	19,90	0,17
MR1A1	70,02	68,33	19,38	2,40
MR1A2	70,02	67,22	19,06	3,99
MR1B1	70,02	69,78	19,79	0,34
MR1B2	70,02	70,44	19,98	0,61
MR2	49,91	50,26	14,22	0,71
MR2A1	49,85	46,35	13,10	7,02
MR2A2	49,85	46,36	13,10	7,00
MR2B1	49,85	52,55	14,87	5,42
MR2B2	49,85	54,42	15,40	9,16
MR3	30,73	30,88	8,68	0,51
MR3A1	30,73	27,98	7,85	8,92
MR3A2	30,73	28,32	7,94	7,83
MR3B1	30,73	32,94	9,26	7,21
MR3B2	30,73	31,81	8,94	3,53

Tabla 17.*Rango de aplicabilidad de la curva de calibración a muestras desconocidas*

Crudo	Concentración de agua en la muestra (%m/m)	Viabilidad
Liviano 39,81°API	<60	No
	>60	Sí Precisión 2,4%-6,5%
Medio 14,98°API	20-80	Sí Precisión: 0,34-9,16%
Pesado 7,77°API	20-80	Sí Precisión: 0,04-1,74%

4.4.3. Repetibilidad y Reproducibilidad

La repetibilidad y reproducibilidad del método desarrollado se midió mediante la desviación de los datos determinados por cada operario y la desviación de los datos obtenidos entre operarios, respectivamente. Los datos de medición de repetibilidad y reproducibilidad aplicados dentro del rango de aplicabilidad determinado para la metodología se encuentran en la **Tabla 18**.

Tabla 18.*Repetibilidad y Reproducibilidad*

Muestra	%m/m agua pesado en la muestra	%m/m agua cuantificado	% Error	Repetibilidad	Reproducibilidad	
LR1	70,00	A1	68,69	1,87	0,16	0,66
		A2	68,77	1,76		
		B1	69,79	0,30	0,51	
		B2	69,53	0,67		
MR1	70,02	A1	67,70	3,31	0,71	0,53
		A2	67,33	3,83		
		B1	68,16	2,66	0,41	
		B2	68,36	2,36		
MR2	49,85	A1	46,15	7,42	0,01	2,55
		A2	46,16	7,41		
		B1	49,32	1,07	1,73	
		B2	50,20	0,70		
MR3	30,73	A1	26,49	13,80	0,47	2,03
		A2	26,72	13,03		
		B1	29,84	2,87	1,45	
		B2	29,10	5,28		
PR1	A1	69,18	67,71	2,13	0,16	0,25

	A2		67,63	2,25	
	B1		67,28	2,76	0,16
	B2		67,36	2,64	
	A1		48,79	2,85	0,43
PR2	A2	50,21	48,57	3,28	
	B1		48,09	4,22	0,36
	B2		48,26	3,90	0,32
	A1		28,24	6,09	0,52
PR3	A2	30,07	27,97	6,98	
	B1		28,05	6,73	0,04
	B2		28,04	6,74	0,01

Es posible afirmar que la repetibilidad de las mediciones realizadas tanto por el operario A, como por el operario B son confiables, donde el coeficiente de repetibilidad para todos los datos se encuentra inferior a 1,8. La reproducibilidad entre las mediciones de los operarios según la desviación de estas es inferior a 2,56 para todas las pruebas; estos valores permiten observar la proximidad que se presentan entre las mediciones tanto entre mediciones realizadas por cada operario, como las mediciones entre operario A y operario B. Teniendo en cuenta los datos de la **Tabla 18**, se puede afirmar que tanto el operario A como el operario B tuvieron buena exactitud en sus mediciones debido a que aproximadamente el 70% de sus datos tuvieron un porcentaje de error inferior al 5% frente al valor real, además de esto, la precisión de sus datos fue consistente, teniendo en cuenta que el coeficiente de repetibilidad para el operario A en todas las mediciones fue inferior a 1 y para el operario B fue inferior a 1,8.

4.5. Validación Cruzada Dejar Uno Afuera *Leave One Out* (LOO) aplicada al modelo de cuantificación de agua en emulsiones mediante RMN e índice de amplitud

La validación cruzada "Dejar Uno Afuera" (LOO) se utilizó para evaluar el modelo desarrollado para la cuantificación de agua mediante el uso de espectroscopía de RMN correlacionando los valores de amplitud con el índice de amplitud. La validación cruzada realizó múltiples regresiones lineales ajustando la variable predictora x como la Amplitud determinada por RMN y la variable respuesta y como la Concentración de agua en la muestra (%m/m), donde se utilizó cada uno de los datos como conjunto de prueba individual y se emplearon los datos restantes para entrenar el modelo predictivo.

El modelo generado por la validación cruzada empleó los valores de concentración (%m/m) de agua cuantificados mediante RMN y los valores de amplitud consignados en la **Tabla 14** generando las métricas: Error absoluto medio (MAE): 1.599, Error cuadrático medio (RMSE): 2.082 y Coeficiente de Determinación R^2 de 0.984.

El MAE corresponde al error absoluto medio que se presenta entre los valores generados mediante RMN y los predichos por el modelo LOO, donde se incurre en un error medio de aproximadamente 1.60 unidades al realizar las predicciones de los valores de cantidad de agua, un valor aceptable debido a que el conjunto de datos oscila entre 20 y 70.

El RMSE por otra parte, es una métrica que resalta más fuertemente aquellos errores que son mayores considerablemente, fue de 2.082 lo que indica que hay observaciones de RMN que presentan algunos errores más pronunciados; sin embargo, el modelo de RMN mantiene una buena consistencia de predicción de los resultados ya que el error es moderado.

El hecho de que el RMSE sea ligeramente mayor que el MAE sugiere que el modelo no se ve afectado por valores atípicos y que los errores se encuentran distribuidos de manera relativamente homogénea.

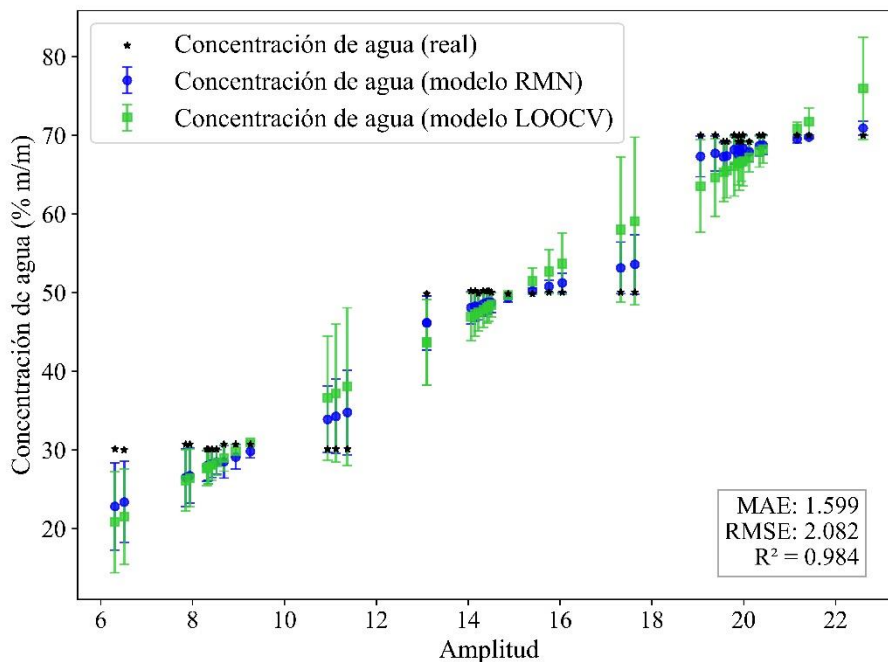
El Coeficiente de Determinación R^2 estima la variabilidad de los datos experimentales mediante el método LOO; fue 0.984, muy próximo a 1, lo que indica que el ajuste es adecuado de los datos realizados mediante la validación cruzada.

Cabe destacar además que en conjunto la interpretación de estas métricas donde el MAE como el RMSE son bajos, junto con un R^2 alto esto significa que la precisión del modelo es alta para predecir las observaciones reales (Bobbit, 2020); por lo tanto, es posible afirmar que el modelo de RMN tiene un buen desempeño, rendimiento razonable y puede ser considerada como una herramienta robusta y confiable para estimar la cantidad de agua presente en las muestras a partir de su amplitud tras ser evaluada bajo el esquema de validación LOO.

Con el propósito de contemplar mejor los resultados esta validación se generó la **Figura 14**, donde se contemplan los valores obtenidos mediante RMN en color azul que se utilizaron para predecir los valores del modelo LOO presentados en color verde, donde se puede observar que el modelo LOO sigue la tendencia de los datos y se aproxima a la distribución general de los mismos, se detecta también una leve dispersión en algunos puntos, específicamente en los extremos del eje X. También se incluyeron los valores reales de concentración de agua preparada de las emulsiones en color negro para tener como punto de referencia qué tan próximo se ubica el modelo de RMN y el modelo LOO a los valores reales.

Figura 14.

Correlación de los valores de concentración de agua observada en las emulsiones en función de los valores de concentración de agua estimados por la validación cruzada LOO.



4.6. Metodología para la cuantificación de agua en emulsiones de crudo.

El presente proyecto de investigación concluye con la propuesta de metodología para cuantificar agua en emulsiones de crudo colombiano mediante el análisis de curvas de distribución del tiempo de relajación T_2 obtenidas por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

El procedimiento de cuantificación de agua debe iniciar siempre realizando el ajuste de los parámetros de adquisición del equipo, para continuar con la cuantificación del tiempo de relajación T_1 para la muestra motivo de estudio, ya que este valor permite determinar el tiempo de retraso de reinicio del ciclo (RD) que corresponde a mínimo 5 veces el valor de T_1 , al realizar esa cuantificación se debe terminar que el valor de RD sea menor o igual a 20 segundos que

corresponde al parámetro que se ajustó para la metodología desarrollada en este proyecto, posteriormente se debe realizar la cuantificación del tiempo de relajación T_2 , el espectro obtenido mediante RMN debe ser analizado mediante Dynamics Center para aplicar la transformada inversa de LaPlace y obtener la curva de distribución del tiempo de relajación T_2 que corresponde a las gráficas de las cuales se extrae la información para la cuantificación, por último es necesario determinar la amplitud correspondiente al pico del agua del espectro de distribución T_2 para la muestra y relacionarlo con la **Ecuación (16)** de masa en función del índice de amplitud y el valor del índice de amplitud que se determinó para el agua en este proyecto.

Los detalles se reportan en el Apéndice A.

5. Conclusiones

Es posible determinar la cantidad de agua presente en emulsiones de crudos pesados, medios haciendo uso de la metodología desarrollada en la presente investigación debido a que presenta un amplio rango de aplicación con alta precisión para muestras desde 30% hasta 70% de concentración en masa de agua, con precisión de 0,70 hasta 13,80%.

La repetibilidad de los datos analizados por el operario A es ligeramente mejor a la repetibilidad de los datos analizados por el operario B; sin embargo, ambos resultados fueron confiables y precisos, donde se pudo corroborar que la metodología es reproducible.

Las emulsiones de crudo liviano con concentración de agua superior al 60% pueden ser analizadas por los dos métodos, donde la metodología de RMN- Índice de amplitud ofrece una precisión de 0,3-7,09% y la metodología de la curva de calibración ofrece una precisión de 2,4-6,5%.

La curva de calibración presenta un mejor ajuste de los datos y por lo tanto una mayor precisión para muestras de crudo medio y pesado, donde los resultados del crudo medio tienen una precisión de 0,34-0,16% frente a 0,70-7,42% y los resultados del crudo pesado tienen una precisión de 0,04-1,74% frente a 2,13-6,98%.

La Validación Cruzada Dejar Uno Afuera *Leave One Out* permitió afirmar que la metodología desarrollada mediante RMN para cuantificar agua en emulsiones mediante el valor de amplitud determinado para cada muestra y su relación con el índice de amplitud es una herramienta confiable para este propósito porque tiene un buen desempeño y rendimiento según el análisis de las métricas estadísticas que indican que posee una alta capacidad predictiva y baja desviación de los datos frente a los valores reales.

6. Recomendaciones

Cuantificar agua en emulsiones con crudos distintos a los empleados en el proyecto de investigación en las mismas proporciones de agua y si es posible en distintas proporciones, ya que esto permite afinar el rango de aplicación de la metodología propuesta.

Realizar pruebas de cuantificación de agua empleando las condiciones presentadas en la metodología utilizando equipos de RMN distintos a los empleados en el proyecto, esto para observar si la reproducibilidad variando el parámetro del equipo y el espacio, no solamente el del operario y el tiempo, sigue generando precisión en los resultados de la metodología.

Referencias Bibliográficas

- A Le Folloc, I., Pezron, C. Noik., C, Dalmazzone. y L. Metlas-Komunjier. (2010) Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 365 (1) P:162–170.
- Agencia Nacional de Hidrocarburos. (2008). Informe de prospectividad. P:111-116
- American Society for Testing and Materials, ASTM (1952). *Petroleum Measurements Tables*. (ASTM D1250 IP 200 (1952)).
- American Society for Testing and Materials, ASTM (2012). *Standard Test Method for Hydrogen Content of Aviation Turbine Fuels by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*. (ASTM D3701-01 (2012)).
- American Society for Testing and Materials, ASTM. (2016). *Standard Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products by Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (ASTM D7171-05 (2016)).
- American Society for Testing and Materials, ASTM. (2017). *Standard Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. (ASTM D4808-17 (2017)).
- American Society for Testing and Materials, ASTM (2020). *Standard Test Method for Density of Liquid Coatings, Inks and Related Products*. (ASTM D1475-14 (2020)).
- Banda, E., Padrón, S., Gallardo, N., Páramo, U., Díaz, N., y Melo, A. (2017). Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. *Journal of Engineering Technology*, 6 (1), 49–58.

- Barberii, E. (1998). El Pozo Ilustrado. Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo.
- Barnhart, H. y Barboriak, D. (2009). Applications of Repeteability of Quantitative Imaging Biomarkers: A review fo Statistical Analysis of Repeat Data Sets.
- Bruttel, P. y Schlink, R. (2003). Water Determination by Karl Fischer Titration. Metrohm.
- Camargo, A. y Galeano, J. 2018. Estudio de la viabilidad técnica de la inyección continua de vapor asistida por químicos (surfactante, álcali-surfactante) como método de recobro mejorado mediante simulación numérica para el campo Teca-Cocorná. Fundación Universidad de América, 45-46
- Castell, J. (2010). Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. Universidad de Valencia.
- Daaou, M. y Bendedouch, D. (2012) Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. Journal of Saudi Chemical Society, Vol 3, Issue 3, 333-337.
- Energy Institute (2024). Statistical Review of World Energy. 73rd Edition.
- Galeano, E. y Pastrana, M. (2020). Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, RMN. Universidad de Antioquia.
- Guzman, D. (2018). Análisis del comportamiento de las emulsiones y su influencia en la cadena de producción de hidrocarburos. Universidad Industrial de Santander, 132-133.
- Hanna Instruments. (2021). WEBINAR: Análisis de humedad mediante el método Karl Fischer Coulométrico.
- Hanna Instruments. (2017). Quick Start Guide HI903 Karl Fischer Volumetric Titrator, 13-14.
- Hernández, S., Fernández, C. y Baptista, P. (2014). Metodología de la investigación. (Sexta Edición, 6-7). Editorial McGraw Hill Education.

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. (1997). Norma Técnica Colombiana NTC ISO 2194: Vocabulario de términos básicos y generales de Metrología, 11-12.

International Organization for Standardization. (1994). ISO 5275-2. Accuracy (trueness and precisión) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

International Organization for Standardization. (2023). ISO 5275-3. Accuracy (trueness and precisión) of measurement methods and results – Part 3: Intermediate precision alternative designs for collaborative studies.

Jaimes, A. y Lezmes, G. (2020). Estimación de la viscosidad de Emulsiones de Agua en un crudo pesado Colombiano Generadas en un Proceso de Inyección de Vapor Mediante RMN. Universidad Industrial de Santander.

Kang, W. Xu, B., Wang, Y., Li, Y., Shan, X., An, F. y Liu, J. (2011). Stability mechanism of w/o crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1), 555–560.

Kimball, T. (2020) *The Dangers of Karl Fischer Titration*. Lantha.

Klein, C. (2019). *Infrared radiation and infrared spectroscopy*. Thermo Fisher Scientific.

Laboratorio de análisis petrofísicos y daño a la formación. (2022). Determinación de contenido de agua y sedimentos “BSW” (Método de la centrífuga). Universidad Industrial de Santander.

Laboratorio de análisis petrofísicos y daño a la formación. (2020). Pruebas de emulsión. Universidad Industrial de Santander.

Lamy Rheology Instruments. (2023). *Using Manual First Pro Plus*.

- Laredo, G., Figueroa, Y. y Jimenez, F. (2003). Comparación de los métodos analíticos existentes para la determinación del contenido de compuestos aromáticos presentes en el petróleo y sus derivados. Sociedad Química de México.
- Leal, F., Schmitt, V. y Bibette, J. (2007). Emulsion Science. Basic Properties. Second Edition. Springer.
- Liu, J., Feng, X. y Wang, D. (2019). Determination of Water content in crude oil emulsion by LF-NMR CPMG sequence. Petroleum Science and Technology. Taylor and Francis.
- Liu, X. (2021). Organic Chemistry I. Kwantlen Polytechnic University.
- Lugo, M. y Parra, M. (2019). Desarrollo de un diagnóstico de las actividades de workover en los pozos representativos del campo Apiay para el establecimiento de indicadores adecuados de evaluación, 34-35.
- Majod, A., Saidian, M., Prasad, M. y Koh, C. (2015). Measurement of the water droplet size in water-in-oil emulsions using low field nuclear magnetic resonance for gas hydrate slurry applications. NRC Research Press.
- Marfisi, S. y Salager, J. (2019). Deshidratación de crudo. Universidad de los Andes.
- McBride, C. (2024). The Orange Book of Machine Learning, 56-58.
- Miller, N. y Miller, J. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica (4ª Edición). Pearson Education.
- Montes, E. (2010). Tecnologías de tratamiento de emulsiones en campos petroleros. Universidad Industrial de Santander.
- Morgan, V., Sad, C., Constantino, A., Azeredo, R., Lacerda, V., Castro, E. y Barbosa, L. (2019). Droplet Size Distribution in Water-Crude Oil Emulsions by Low-Field NMR. Journal of the Brazilian Chemical Society.

- Noboa, G., Márquez, L. y López, C. (2017). Tamaño de gota: Factor determinante sobre la velocidad de clarificación de una emulsión o/w. Universidad de los Andes. Ciencia e Ingeniería, 38 (3), 259-264.
- Pauli, G. F., Chen, S.-N., Simmler, C., Lankin, D. C., Gödecke, T., Jaki, B. U., Friesen, J. B., McAlpine, J. B., y Napolitano, J. G. (2014). Importance of purity evaluation and the potential of quantitative ¹H NMR as a purity assay: Miniperspective. Journal of Medicinal Chemistry, 57(22), 9220–9231.
- Perez, M. (2017). Deshidratación y desalado de crudos pesados y extrapesados en instalaciones costa fuera. Cayros Group.
- Quintero, K., López, L. y De Lima, L. (2014). Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier - Reflectancia total atenuada (IRTF/RTA) aplicada a la caracterización de crudos y su relación con la gravedad API. Universidad Central de Venezuela.
- Rojo, F. (s.f.). Tablas de espectroscopía.
- Rueda, L. (2017). Predicción de propiedades petrofísicas de rocas a partir de métodos quimiométricos y del tiempo de relajación medido por RMN ¹H.
- Saavedra, N. y Jiménez, F. (2014). Necesidades de Innovación y Tecnología para la industria de petróleo y gas en Colombia. Revista de Ingeniería #40. Universidad de los Andes, 50-56.
- Sandoval, M., Valderrama, H., Sánchez, M., Molina, D. y Muñoz, S. (2021). Low Field NMR as an alternative technique to estimate of density and viscosity in Toluene-heavy oil mixtures. CT&F - Ciencia, tecnología y futuro, 11(2). Epub.
- Schlumberger Limited. (2025). CPMG. Energy Glossary.
- Sigma-Aldrich. (2022). Ficha de datos de seguridad - Sodium dodecyl sulfate.

- Silva, A. (2020). Evaluación de estrategias para implementarla trazabilidad de las mediciones analíticas para el desarrollo de posibles materiales de referencia o la asignación de valores de referencia en ensayos de aptitud para su aplicación en la salud y el ambiente. Universidad de la República. Uruguay
- Skoog, D., Holler, F. y Crouch, S. (2018). Principles of Instrumental Analysis. (7^a Edición). Cengage Learning.
- Thermo Fischer Scientific. (2015). Nicolet iS50 Spectrometer User Guide. FT-IR Spectrometers.
- Thermo Fischer Scientific. (2016). Orion Star A112 Benchtop and Star A112 Portable Conductivity Meters Reference Guide.
- Thermo Fischer Scientific. (2023). Honeywell Fluka HYDRANAL™: aceite Solver (crudo), Honeywell Fluka™.
- Thermo Fischer Scientific. (2023). HYDRANAL™ - Composite 5, reactivo para valoración volumétrica de un componente Karl Fischer (sin metanol), Honeywell™ Fluka™.
- Thermo Fischer Scientific. (2023). Sulfato de dodecilo sódico (SDS), polvo blanco, electroforesis, Fisher BioReagents™.
- Thomas, L. (2019). Advantages and Limitations of Karl Fischer Titration. News Medical Life Sciences.
- Toledo, M. Determinación de agua con valoración de Karl-Fischer. Good Titration Practice in Karl Fischer titration.
- Ultria, Luz. (2017). Caracterización fisicoquímica y evaluación de un rompedor de Emulsiones Agua/Aceite para el tratamiento químico de aplicación en campo petrolero. Universidad de Cartagena, 43-44.
- Vaxa Software. (2009). Densidad del agua líquida entre 0°C y 100°C.

- Velásquez, I. y Pereira, J. (2014), Emulsiones de Agua en Crudo. Aspectos Generales. Universidad de Carabobo. Revista Ingeniería UC, 21(3), 45-54.
- Volonté, M. Quiroga, P. (2013). Análisis Farmacéutico. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas, 187-193.
- Waksman, N. y Saucedo, A. (2019). Breve historia de la Resonancia Magnética Nuclear: desde el descubrimiento de la aplicación en imagenología. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Witten, I., Frak, E. y Hall, M. (2011). Data Mining. Practical Machine Learning Tools and Techniques. 3ª Edición. Elsevier, 154-155.
- Zhao, X. (2015). Porphyrins in Heavy Petroleums: A review. Springer.
- Zeraoui, Z. (2008). Geopolítica y petróleo. La nueva dependencia energética.

Apéndices

Apéndice A. Metodología para la cuantificación de agua en emulsiones de crudo

El presente proyecto de investigación concluye con la propuesta de metodología para cuantificar agua en emulsiones de crudo colombiano mediante el análisis de curvas de relajación T_2 obtenidas por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Materiales

Equipo de Resonancia Magnética Nuclear (El procedimiento está detallado para el equipo Minispec mq NF 4093 de 7.5 MHz).

Reactivos

Crudos emulsionados

Paso a paso de la metodología

1. Determinación del tiempo T_1 por RMN.
2. Determinación del parámetro RD a partir de T_1 .
3. Determinación del tiempo T_2 por RMN para la muestra del agua de formación.
4. Análisis de espectros T_2 mediante Dynamics Center
5. Cuantificación del índice de amplitud del agua con respecto al peso de la muestra analizada en el paso dos.
6. Determinación del tiempo T_2 por RMN para la muestra de emulsión a analizar.
7. Correlación entre el índice de amplitud del agua y la amplitud del parámetro T_2 del crudo para determinar la cantidad de agua en la muestra de crudo.

Procedimiento experimental detallado

1. Determinación del tiempo T_1 por RMN.

El tiempo de relajación T_1 se determina desarrollando los siguientes pasos:

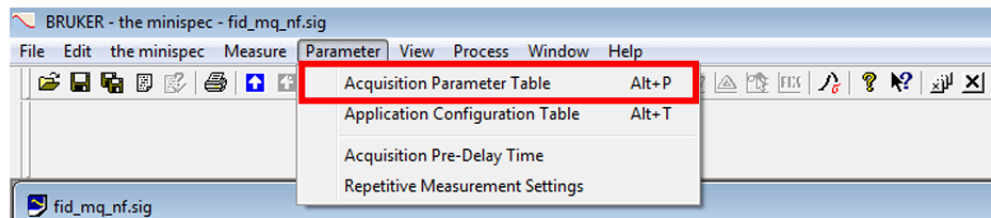
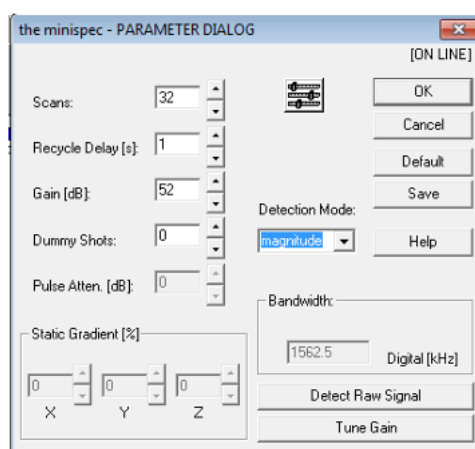
- 1.1. Introducir una muestra de mínimo 20 mL del fluido dentro del tubo porta muestra (diámetro 5 cm) (**Figura A 1**).

Figura A 1. *Porta Muestra de Equipo de RMN*



- 1.2. Calentar el tubo porta muestra con la muestra a aproximadamente $\sim 40^\circ \text{C}$.
- 1.3. Abrir el software “minispec NF” en el equipo de RMN de bajo campo.
- 1.4. Cargar la aplicación `t1_satrec_mq.app` en el software minispec del equipo.
- 1.5. Ajustar los parámetros para la adquisición de datos de la siguiente manera:
Seleccionar en Barra de herramientas la opción Parámetros “*Parameter*”, y ahí escoger la opción: Tabla de parámetros de adquisición “*Acquisition Parameter Table*” (Ver **Figura A 2**), aparecerá la ventana de la

Figura A 3.

Figura A 2. Selección Tabla de parámetros de adquisición**Figura A 3.** Ventana Dialogo de parámetros “Parameter Dialog”

En la Ventana de *Parameter Dialog* se realiza el ajuste de parámetros:

1.5.1. Ajustar el número de barridos scans a 16. Este valor es sugerido para una exactitud aceptable.

1.5.2. Ajustar el Tiempo de retraso de reinicio del ciclo “*Recycle Delay*” (RD) al mínimo posible. El valor mínimo ajustables es el tiempo muerto “*death time*” = 0,004 ms. En el caso del pulso Sat-Rec el valor de RD debe ser muy pequeño (0,01 o 0,1 [s]).

1.5.3. Ajustar la Ganancia del receptor “*Gain*” usando el botón “*Tune Gain*”.

Dar click en Guardar “*Save*” y “*OK*”.

1.6. Ajustar los parámetros de la aplicación de la siguiente manera:

Seleccionar en Barra de herramientas la opción Parámetros “*Parameter*”, y ahí escoger la opción: Tabla de configuración de la aplicación “*Application Configuration Table*” (Ver **Figura A 4**), aparecerá un cuadro con la tabla para ajustar los parámetros (Ver **Figura A 5**).

Figura A 4 Ajuste de parámetros de la aplicación T_1

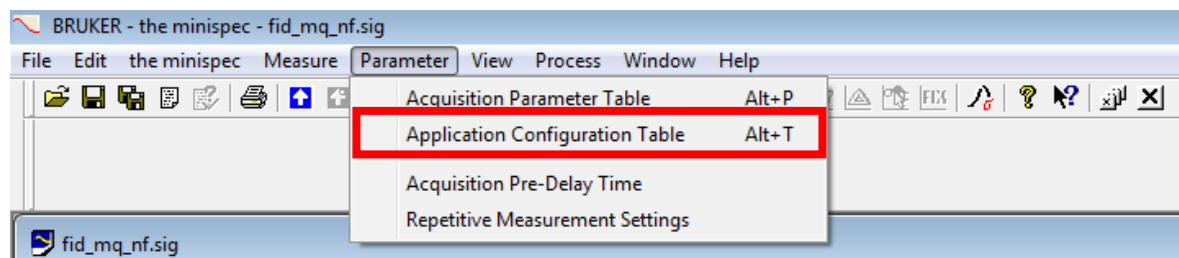
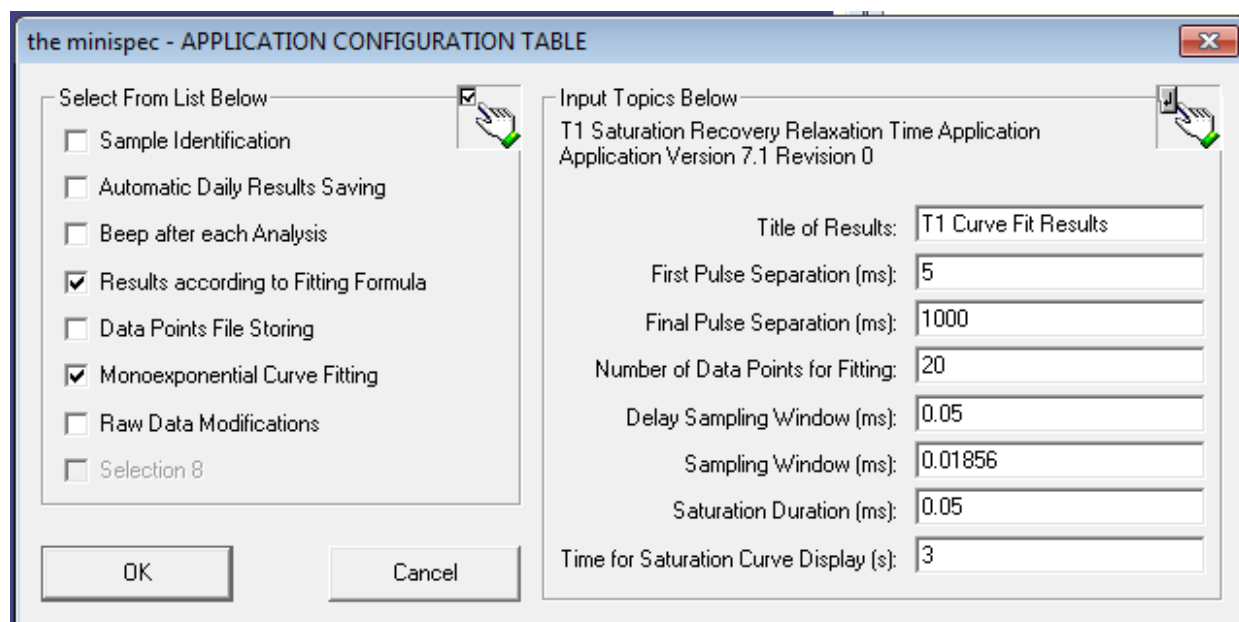


Figura A 5 Ventana de Tabla de Configuración de los parámetros de adquisición en la aplicación



Una vez en la Ventana de la Figura A 5, aparecerán dos recuadros, al lado derecho se encuentra un recuadro titulado: Introduzca los valores a continuación “*Input Topics Below*”, en este cuadro se deben ajustar los valores:

1.6.1. Título de resultados, “*Title of Results*”, Definir el nombre que tendrá el archivo de datos que se obtiene en formato ‘.dps’.

1.6.2. Ajustar el valor de Primer pulso de Separación “*First Pulse Separation*” es el primer tiempo de retraso de reinicio del ciclo (*RD*) entre los pulsos de saturación y de enfoque (en la secuencia de pulsos saturación – recuperación), con el que se inicia la adquisición de datos. Se escoge un rango propuesto de:

- i) 5 a 50 ms para muestra de agua.
- ii) ≤ 10 ms para muestras de aceite livianos.
- iii) ≤ 1 ms para muestras de aceite pesado.

1.6.3. Ajustar el valor de Pulso Final de Separación “*Final pulse separation*”.

Es el último tiempo de separación entre los pulsos de saturación y de enfoque, con el cual finaliza la adquisición de datos. Este valor debe ser ajustado de manera que la curva estabilice a su valor máximo. Se escoge un rango propuesto de:

- i) 15 a 20 s para muestras de agua.
- ii) 5 a 40 s para muestras de aceite liviano.
- iii) ≤ 10 s para muestras de crudo pesado.

1.6.4. Ajustar el valor de Número de puntos de datos del ajuste “*Number of data points of fittings*”.

Number of data points fittings corresponde al número de valores que se tomarán en el rango comprendido por el primer y el último tiempo de separación (junto con el inicial y

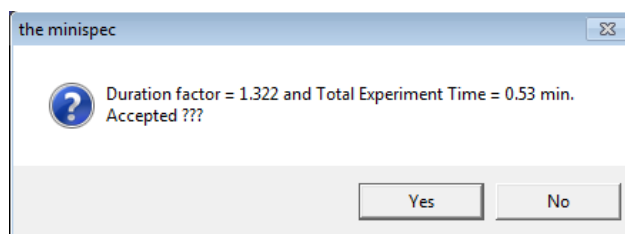
el final) para la adquisición de datos. Los cuales variarán exponencialmente. Estos serán el número de puntos de la curva. Se ajusta en mínimo 30.

1.6.5. En la ventana de la **Figura A 5**, al lado izquierdo se encuentra un recuadro titulado: Seleccione de la lista a continuación “*Select From List Below*”, en este cuadro se deben seleccionar las opciones:

- i) Identificación de la muestra “*Sample Identification*”.
- ii) Guardado automático de resultados diarios “*Automatic Daily Results Saving*”.
- iii) Resultados según la formula del ajuste “*Results according to Fitting Formula*”.
- iv) Almacenamiento de archivos de puntos de datos “*Data Points File Storing*”.
- v) Ajuste de Curva Monoexponencial “*Monoexponential Curve Fitting*”.

Dar click en Guardar “*Save*” y aparecerá una ventana (Ver Figura A 6), donde se observará el tiempo estimado del experimento y aparece la pregunta de guardar los datos, dar click en Sí “*Yes*”.

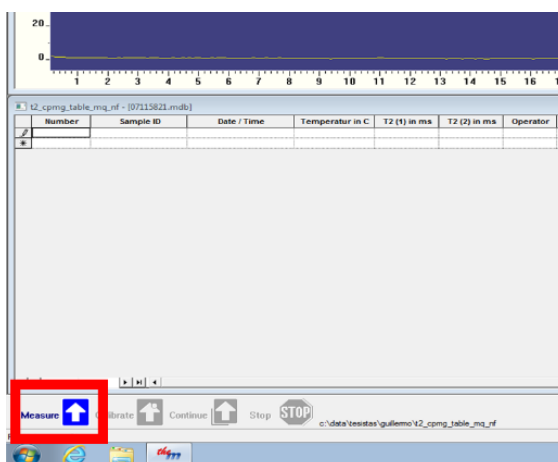
Figura A 6 Ventana Confirmación aplicación de cambios a los parámetros de adquisición



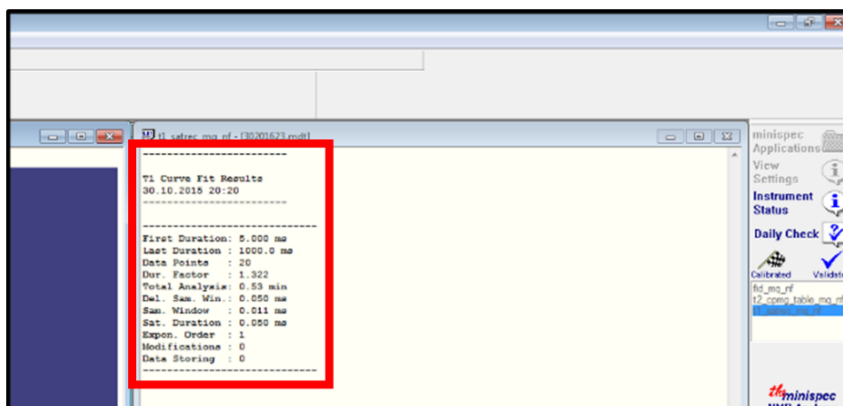
1.7. Introducir el tubo portamuestra con la muestra dentro de la sonda del equipo
(**Figura A 7**)

Figura A 7 Portamuestra y sonda del equipo donde se debe ubicar

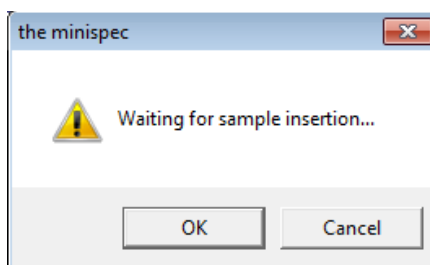
1.8. Iniciar la medición, dar click en el botón Medida “Measure” ubicado en la esquina inferior izquierda (**Figura A 8**).

Figura A 8 Iniciar Medición

En la ventana de resultados (Figura A 9) se muestra la tabla de parámetros configurados.

Figura A 9 Ventana de Resultados del ajuste de la curva T_1 

Al finalizar el proceso de adquisición, el valor de tiempo de relajación T_1 cuantificado se observará en la parte superior de la ventana de grafica de datos, en la barra de resultados; y también en la ventana de resultados. Por último, aparece la siguiente ventana (Figura A 10), donde el equipo indica que está esperando que sea colocada la siguiente muestra. Si se desea continuar con una nueva muestra, dar click en “OK” cuando la muestra ya haya sido colocada en la sonda, de lo contrario dar click en cancelar “Cancel”.

Figura A 10. Ventana de espera para siguiente muestra

La cuantificación de T_1 en el presente proyecto se realizó para la salmuera (agua utilizada en las muestras con contenido de surfactante y sal), y cada uno de los crudos empleados. Para seguir este método para cuantificar agua en su emulsión únicamente se debe cuantificar el T_1 para su muestra a analizar.

2. Determinación del parámetro RD a partir de T₁.

El valor correspondiente al tiempo de reciclaje *Recycle Delay* RD, corresponde a cinco veces el valor de T₁ cuantificado en el paso anterior, según la Ecuación:

$$RD = 5 * T_1$$

En el caso del presente proyecto debido a que se determinaron los valores de T₁ para distintas muestras, se utilizó un valor que estuviera por encima de todos ellos, en este caso veinte (20), que permite que los espines presentes en todas las moléculas de las muestras tengan tiempo suficiente de relajarse totalmente a su estado de mínima energía garantizando de esta manera que la recolección de los datos sea correcta. Se debe garantizar que el valor de RD a obtener en muestras desconocidas sea de máximo veinte (20), valores superiores no pueden ser observados bajo este método, pues este parámetro está fijo para la siguiente parte de la metodología donde se cuantifica el tiempo de relajación T₂.

3. Determinación del tiempo T₂ por RMN para la muestra del agua de formación.

El procedimiento descrito a continuación es válido para determinar el tiempo de relajación T₂ tanto para la muestra de agua como para la muestra de crudo.

- 3.1. Introducir una muestra de mínimo 20 mL del fluido dentro del tubo porta muestra (diámetro 5 cm) (**Figura A 1**).
- 3.2. Calentar el tubo porta muestra con la muestra a aproximadamente ~40°C.
- 3.3. Abrir el software “minispec NF” en el equipo.

3.4. Cargar la aplicación *t2_cpmg_table_mq_nf.app* en el software minispec del equipo.

3.5. Ajustar los parámetros de la adquisición de datos de la siguiente manera:

Seleccionar en Barra de herramientas la opción Parámetros "*Parameter*", y ahí escoger la opción: Tabla de parámetros de adquisición "*Acquisition Parameter Table*" (Ver Figura A 2), aparecerá la ventana de la

Figura A 3. Estos parámetros se fijan según los valores obtenidos mediante el ajuste desarrollado en el proyecto.

3.5.1. Ajustar el número de barridos scans a 16. Este valor es sugerido para una exactitud aceptable.

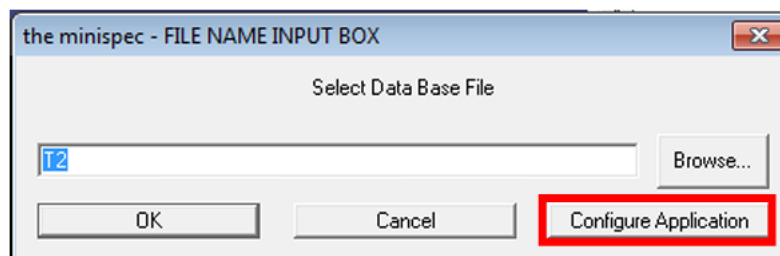
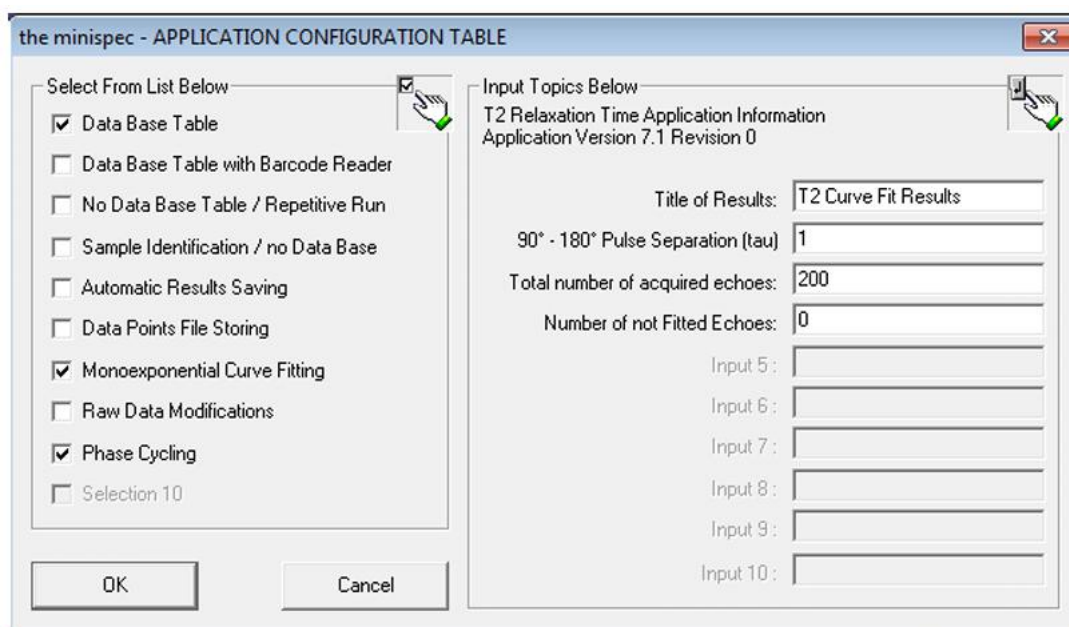
3.5.2. Ajustar el Tiempo de retraso de reinicio del ciclo RD a 20 s.

3.5.3. Ajustar la Ganancia del receptor "gain" a 52 dB.

3.5.4. Ajustar los pulsos de prueba dummy shots a 2.

3.6. Ajustar los parámetros de la aplicación de la siguiente manera:

Seleccionar en Barra de herramientas la opción Parámetros "*Parameter*", y ahí escoger la opción: Tabla de configuración de la aplicación "*Application Configuration Table*" (Ver **Figura A 4**), aparecerá una ventana Cuadro de entrada de nombre de archivo "*File Name Input Box*" (Figura A 11), seleccionar Configurar aplicación "*configure application*", aparecerá la ventana Tabla de configuración de aplicación "*Application configuration Table*" (Figura A 12). Estos parámetros se fijan según los valores obtenidos mediante el ajuste desarrollado en el proyecto.

Figura A 11. Ventana para nombrar el archivo de T_2 **Figura A 12.** Tabla de configuración de aplicación T_2 .

Una vez en la Ventana de la Figura A 12, aparecerán dos recuadros, al lado derecho se encuentra un recuadro titulado: Introduzca los valores a continuación “*Input Topics Below*”, en este cuadro se colocará el Título de los resultados “*Title of Results*” y se deben ajustar los valores:

- 3.6.1. Ajustar Pulso de Separación 90-80° “*90° - 180° Pulse Separation*” (tau) a 0,5 ms.
- 3.6.2. Ajustar el Número total de ecos adquiridos “*Total number of acquired echoes*” a 6000.

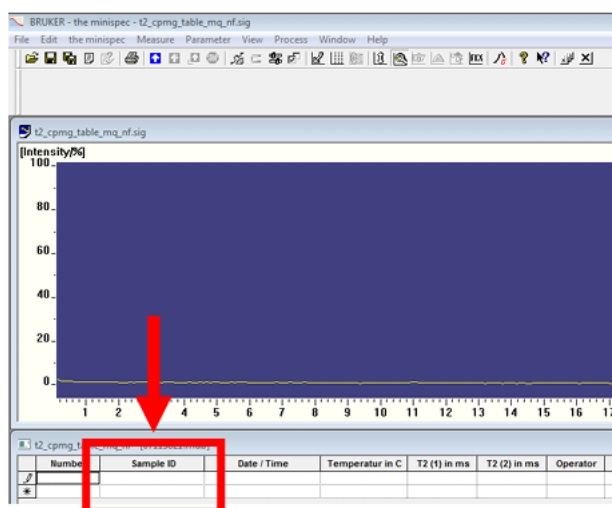
3.6.3. En la ventana de la **Figura A 12**, al lado izquierdo se encuentra un recuadro titulado: Seleccione de la lista a continuación “*Select From List Below*”, en este cuadro se deben seleccionar las opciones:

- i) Tabla de base de datos “*Data Base Table*”.
- ii) Identificación de muestras/sin base de datos “*Sample Identification/no Data Base*”.
- iii) Guardado automático de resultados diarios “*Automatic Daily Results Saving*”.
- iv) Almacenamiento de archivos de puntos de datos “*Data Points File Storing*”.
- v) Ajuste de curva monoexponencial “*Monoexponential Curve Fitting*”.

Dar click en aceptar “*OK*”

3.7. Nombrar el archivo de datos de cada muestra en la columna Identificación de muestra “*Sample ID*” de la tabla de resultados de la aplicación (**Figura A 13**).

Figura A 13. Ventana para nombrar archivos

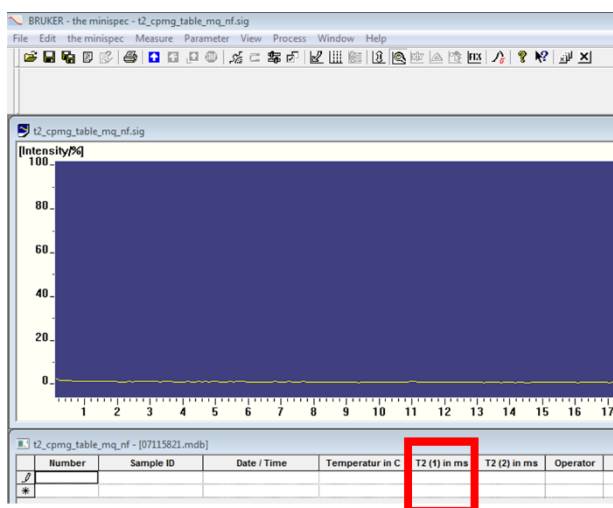


3.8. Introducir el tubo portamuestra de la muestra dentro de la sonda del equipo (Figura A 7).

3.9. Iniciar la medición, dar click en Medir “*Measure*” (Figura A 8), aparecerá un cuadro de confirmación del equipo donde indica estar esperando la inserción de la muestra. (Figura A 10), dar click en “OK”.

Al finalizar el proceso de adquisición, el valor de tiempo de relajación T_2 se podrá observar en la tabla de la hoja de cálculo de la parte inferior y en la ventana de resultados (Figura A 14).

Figura A 14. Tabla de resultados de T_2 .



Por último, aparece la ventana donde el equipo indica que está esperando que sea colocada la siguiente muestra (Figura A 10), si se desea continuar con una nueva muestra, dar click en “OK” cuando la muestra ya haya sido colocada en la sonda; de lo contrario dar click en cancelar “*Cancel*”.

4. Análisis de espectros T₂ mediante Dynamics Center

Todos los archivos obtenidos mediante RMN deben ser analizados mediante el software Dynamics Center con el propósito de aplicar la transformada de LaPlace y obtener el informe de los resultados en archivo de tipo “.xls”.

El software Dynamics Center 2.3. de Bruker permite realizar el análisis de datos obtenidos mediante RMN, en este caso las curvas de relajación de T₂ de la siguiente manera:

4.1. Ejecutar el software Dynamics Center.

4.2. Importar el archivo de RMN a analizar “.dps”.

4.2.1. Seleccionar en la esquina superior izquierda, la opción “*TimeDomain1D*”, posteriormente se despliegan varias opciones, seleccionar la primera: Muestra “*Sample*” (**Figura A 15**), aparecerá la ventana (**Figura A 16**), seleccionar “OK”.

Figura A 15. Menú software Dynamics Center

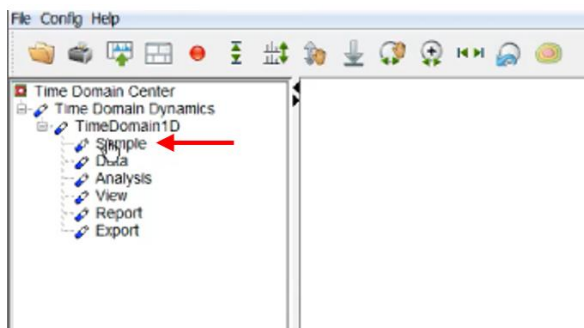
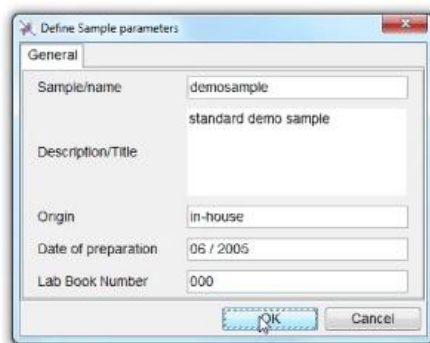
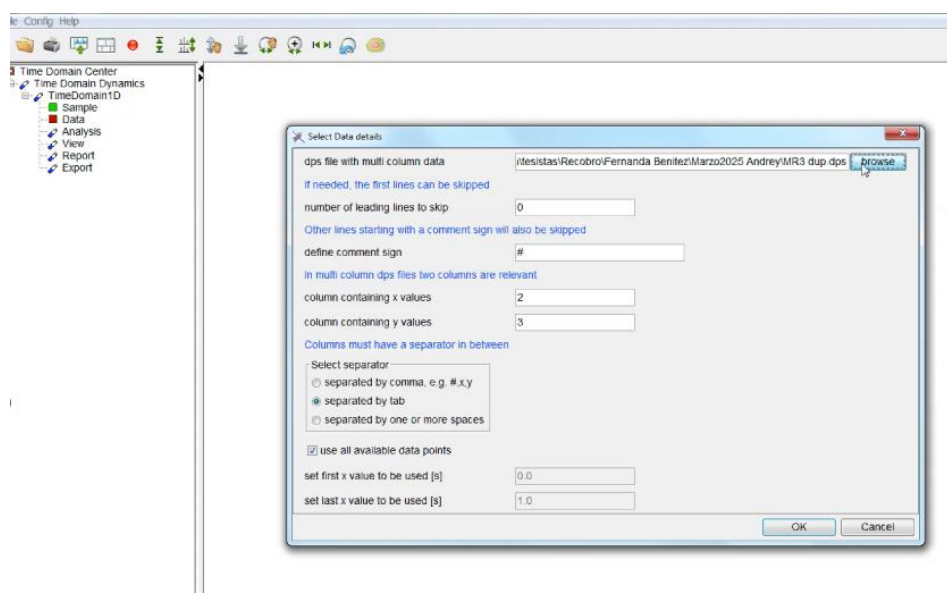


Figura A 16. Ventana Cargar Muestra Dynamics Center

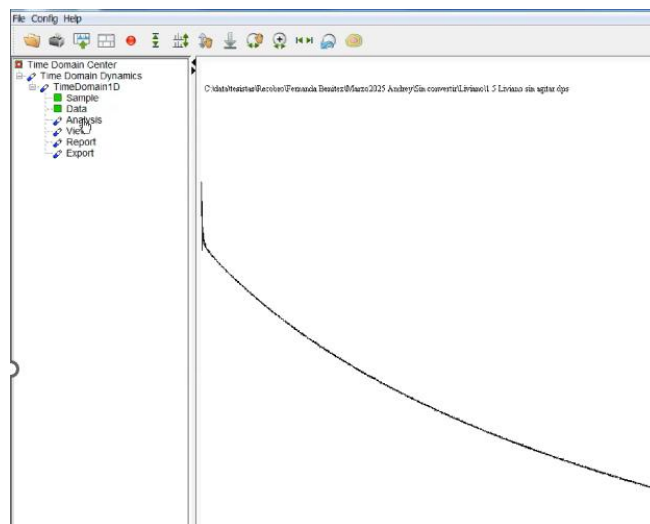


4.2.2. Seleccionar la segunda opción que se despliega del menú “*TimeDomain1D*”: Datos “*Data*”, aparecerá la Ventana Seleccionar detalles de datos “*Select Data Details*” (Figura A 17), seleccionar el botón que aparece en la esquina superior derecha: Navegar “*Browse*”, seleccionar de la librería de su equipo donde se encuentre el archivo “.dps” que debe analizar.

Figura A 17. Ventana importar muestra en el software Dynamics Center



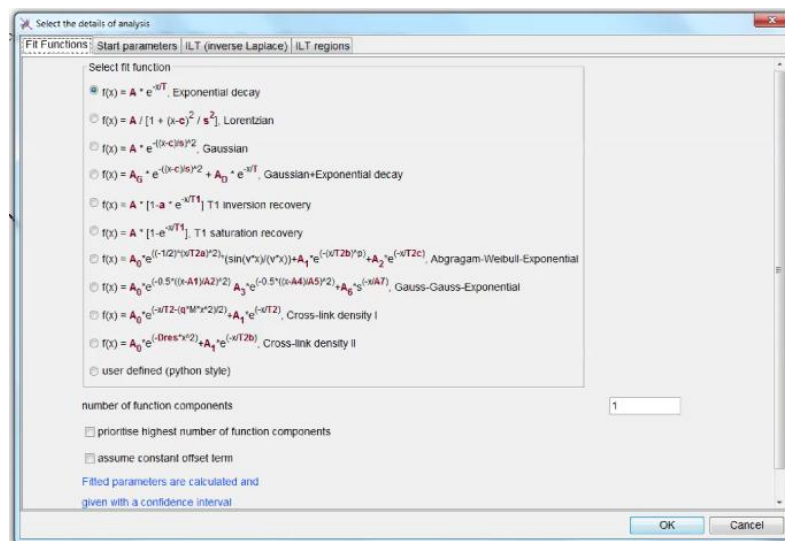
Una vez cargado el archivo, seleccionar “*OK*”, en la esquina inferior derecha. El equipo va a regresar a la primera pantalla (Figura A 15), y cuando el archivo termine de cargar, frente a la opción de Datos “*Data*” aparecerá el recuadro en verde, indicando que fue cargado satisfactoriamente, y un bosquejo de la gráfica (Figura A 18).

Figura A 18. Archivo importado correctamente

4.3. Seleccionar el análisis de datos a ejecutar en el archivo

4.3.1. Seleccionar la tercera opción que se despliega del menú “*TimeDomainID*”:

Análisis “*Analysis*”, aparecerá la ventana Seleccionar los detalles del análisis “*Select the details of analysis*” (Figura A 19).

Figura A 19. Ventana *Análisis Dynamics Center: Funciones de ajuste “Fit Functions”*

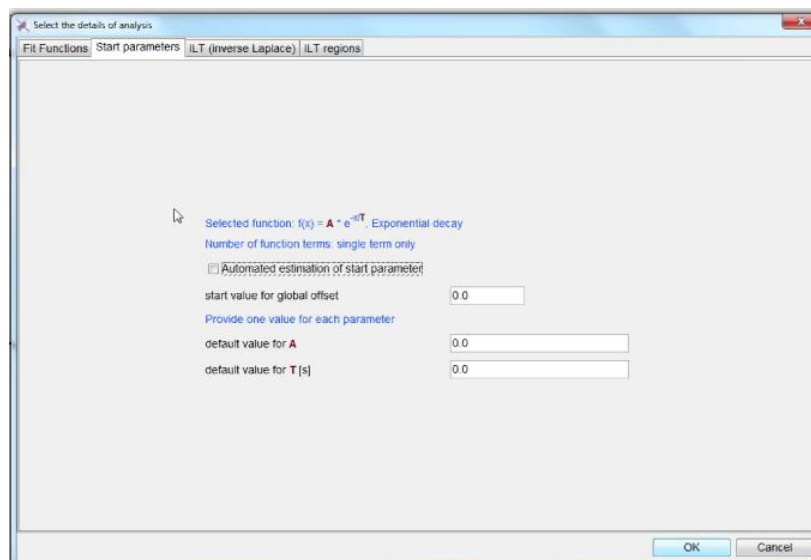
En la ventana de detalles del análisis hay 4 secciones de ventanas adicionales, seleccionar el análisis en cada ventana:

4.3.2. Ventana de Funciones de Ajuste “*Fit Functions*”, seleccionar:

- i) Dar Prioridad al mayor número de componentes de la función “*Prioritise highest number of function components*”.
- ii) Considerar un término de desplazamiento constante “*Assume constant offset term*”.

4.3.3. Ventana Parámetros de inicio “*Start Parameters*” (**Figura A 20**), seleccionar Estimación automática de parámetros de inicio “*Automated estimation of start parameter*”.

Figura A 20. Ventana Análisis Dynamics Center: Parámetros de inicio “*Start Parameters*”



4.3.4. Ventana ILT (Transformada inversa de LaPlace) “ILT (Inverse LaPlace)” (**Figura A 21**), seleccionar:

- i) Calcular Transformada inversa de LaPlace “*Calculate ILT*”.

- ii) Incluir ajuste con desplazamiento “*Include offset fit*”.

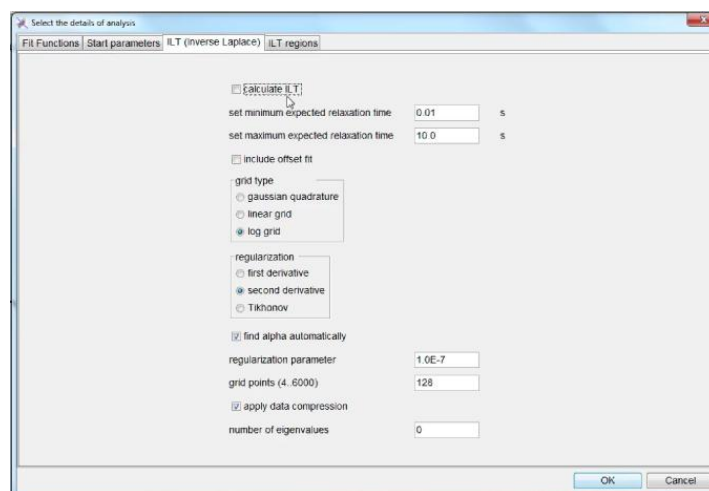
Modificar los valores de:

- i) Establecer el mínimo tiempo de relajación esperado “*Set minimum expected relaxation time*” a 0.001 s.
- ii) Puntos de la cuadrícula “*grid points*” a 32.

Todos los demás valores se dejan iguales a como los presenta el software por defecto.

Figura A 21. Ventana Análisis Dynamics Center: *ILT (Transformada inversa de LaPlace)*

“*ILT (Inverse LaPlace)*”



4.3.5. Ventana Regiones de ILT “ILT Regions” (Figura A 22), seleccionar:

- i) Realizar análisis regional “*Perform region analysis*”

Seleccionar “OK” para guardar todas las variables de análisis seleccionadas en las ventanas.

Posteriormente el equipo presentará una ventana confirmando que el ajuste fue desarrollado satisfactoriamente (**Figura A 23**), seleccionar “OK”, el software ejecutará la

Transformada Inversa de LaPlace y en la sección de menú a la izquierda del botón de Análisis el cuadro aparecerá en verde.

Figura A 22. Ventana Regiones de ILT “ILT Regions”

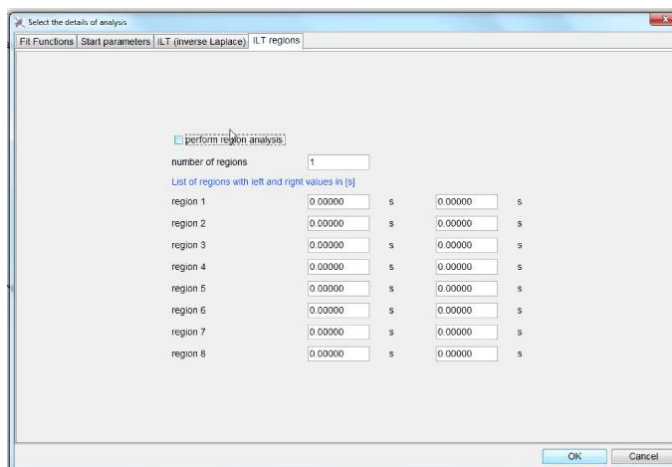
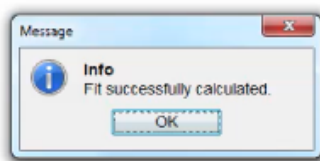


Figura A 23. Ventana de confirmación: Ajuste calculado satisfactoriamente.



4.4. Generar la visualización de los análisis ejecutados

Seleccionar la cuarta opción que se despliega del menú “*TimeDomainID*”: Vista “View”, aparecerá la ventana Detalles de la visualización de resultados “*Details of results viewing*” (**Figura A 24**).

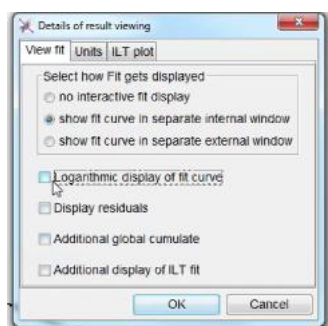
En la ventana de detalles del análisis hay 3 secciones de ventanas adicionales, seleccionar el análisis en cada ventana:

4.4.1. Ventana Ver Ajuste “*View Fit*” (**Figura A 24**), seleccionar:

- i) Visualización en escala logarítmica de la curva de ajuste “*Logarithmic display of fit curve*”.

- ii) Mostrar residuos “*Display residuals*”.
- iii) Acumulación global acumulada “*Additional global cumulate*”.
- iv) Visualización adicional del ajuste de ILT “*Additional display of ILT fit*”.

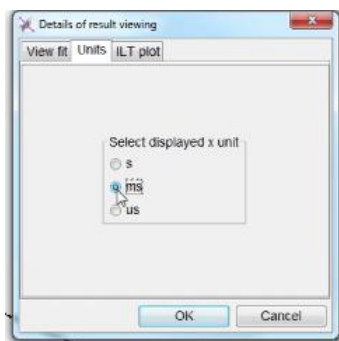
Figura A 24. *Ventana Detalles de la visualización de resultados “Details of results viewing”*



4.4.2. Ventana Unidades “*Units*” (**Figura A 25**), seleccionar:

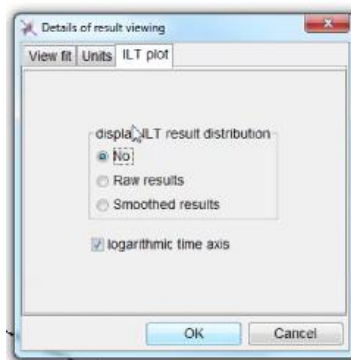
- i) ms.

Figura A 25. *Ventana Unidades “Units”*



4.4.3. Ventana Gráfico ILT “*ILT plot*” (**Figura A 26**), seleccionar:

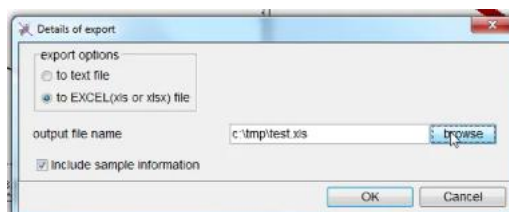
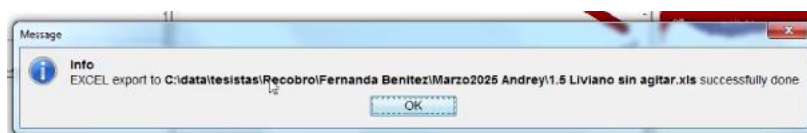
- i) Resultados suavizados “*Smoothed results*”.

Figura A 26. *Ventana Gráfico ILT “ILT Plot”*

4.5. Exportar el informe de los resultados

Seleccionar la sexta opción que se despliega del menú “*TimeDomainID*”: Exportar “*Export*”, aparecerá la ventana Detalles de la exportación “*Details of export*” (Figura A 27).

Dar click en Navegar “*Browse*”, seleccionar en la librería la carpeta para guardar los archivos generados. Una vez guardado exitosamente el expor te aparecerá una ventana de confirmación (Figura A 28).

Figura A 27. *Ventana Detalles de la exportación “Details of export”***Figura A 28.** *Ventana de confirmación de exportación de los resultados*

5. Cuantificación del índice de amplitud del agua con respecto al peso de la muestra analizada en el paso dos

Extraer la magnitud de la amplitud de la muestra (agua en este caso) del informe de resultados generado mediante Dynamics Center, se encontrarán en la hoja del libro de Excel generado como “*ILT*”.

Aplicar la **Ecuación (2)** del índice de amplitud con el dato de la amplitud cuantificada por RMN y el valor de la masa de agua (conocido).

$$\text{Indice de amplitud} = \frac{\text{Masa agua}}{\text{Amplitud}}$$

La masa de agua de la muestra de blanco empleada en esta investigación fue de 20,272 g y la amplitud cuantificada mediante RMN fue de 77,1896.

$$\text{Indice de amplitud} = \frac{20,272}{77,1896} = 3,8076$$

El procedimiento del cálculo del índice de amplitud se desarrolló una sola vez, para la muestra de agua (salmuera con surfactante) que se empleó para la preparación de todas las emulsiones analizadas en el proyecto, debido a que el índice de amplitud del agua permite identificar la cantidad de agua presente en todas las muestras.

6. Determinación del tiempo T₂ por RMN para la muestra de emulsión a analizar.

Se sigue el mismo procedimiento establecido en la Sección 3 de la metodología: (**Ver: *Determinación del tiempo T₂ por RMN para la muestra del agua de formación.***)

7. Correlación entre el índice de amplitud del agua y la amplitud del parámetro T_2 del crudo para determinar la cantidad de agua en la muestra de crudo.

Teniendo en cuenta que el índice de amplitud del agua es un valor conocido, y la muestra de crudo a analizar contiene el mismo tipo de agua que la muestra de agua de formación, empleando el valor de la amplitud de la muestra de crudo es posible determinar la cantidad de agua presente en la muestra según la Ecuación (16) así:

$$Masa\ de\ agua = \frac{Amplitud\ tiempo\ T_2\ muestra\ de\ crudo}{Indice\ de\ amplitud\ agua}$$

Para realizar el cálculo ejemplo de la emulsión presentada en la Sección 4.3.4, se utilizan los datos de la Tabla 12.

$$Masa\ de\ agua = \frac{36,09}{3,807} = 9,479\ g$$

Las emulsiones debido a que fueron preparadas en el laboratorio, constan de un valor que denominaremos como “Valor Real” correspondiente al valor pesado en la balanza analítica a partir del cual es posible determinar el porcentaje de error del valor medido mediante RMN según la Ecuación (6):

$$\%Error = \left(\frac{|Valor\ real - Valor\ medido|}{Valor\ real} \right) * 100$$

$$\%Error = \left(\frac{|9,509 - 9,479|}{9,509} \right) * 100 = 0,312\%$$

El porcentaje de error para el cálculo ejemplo fue de 0,312%, lo que indica que es una medida con alta exactitud.