



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN FISCOQUÍMICA DE
NUEVOS AGENTES DESEMULSIFICANTES PARA ACEITES
CRUDOS PESADOS”.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

EDGAR IVÁN HERNÁNDEZ CARBAJAL

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. LAURA VERÓNICA CASTRO SOTELO



MÉXICO, D. F.

2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-180-10.

México, D. F., a 8 de noviembre de 2010.

Al C. Pasante:
EDGAR IVÁN HERNÁNDEZ CARBAJAL
Calle Escolleras, Módulo 42 Depto. 201
Acueducto de Guadalupe
Gustavo A. Madero
México D.F.
C.P. 07279

Boleta:
2006321065

Carrera:
IQI

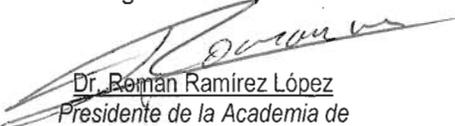
Generación:
2005-2009

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la **C Dra. Laura Verónica Castro Sotelo**, sea orientadora en el Tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción; **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Caracterización y evaluación fisicoquímica de nuevos agentes desemulsificantes en aceites crudos pesados”.

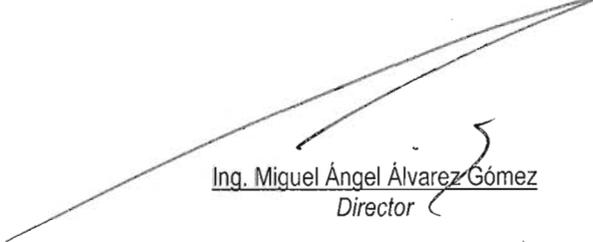
Resumen.
Introducción.
I.- Antecedentes.
II.- Materiales y métodos.
III.- Resultados y discusión.
Conclusiones.
Bibliografía.
Anexo.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. Roman Ramirez López
Presidente de la Academia de
Fisicoquímica


Dra. Laura Verónica Castro Sotelo
Profesor Asesor o Director
Ced. Prof. 6656267

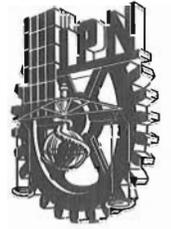

Ing. Teresa Quevedo Saines
Jefa del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez
Director



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-180-10

México, D. F., a 1º. de diciembre del 2010.

Al C. Pasante:
EDGAR IVÁN HERNÁNDEZ CARBAJAL
PRESENTE

Boleta:
2006321065

Carrera:
IQI

Generación
2005-2009

Los suscritos tenemos el agrado de informar a Usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado

“Caracterización y evaluación fisicoquímica de nuevos agentes desemulsificantes en aceites crudos pesados”

encontramos que el citado trabajo de **Tesis Individual** reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Dra. Laura Verónica Castro Sotelo
Presidente

Dr. Eugenio Alejandro Flores Oropeza
Vocal

Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno
Secretario

TÍTULO DEL TRABAJO:

“CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE NUEVOS AGENTES DESEMULSIFICANTES EN ACEITES CRUDOS PESADOS”.

Este trabajo de tesis fue desarrollado en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.) con recursos del proyecto D.00480. Ninguna información confidencial ha sido revelada en el presente texto. Se realizó en colaboración y con el apoyo de las siguientes personas:

- Dr. Flavio Vázquez Moreno, Jefe del Proyecto e Investigador del I.M.P.
- Dr. Eugenio Alejandro Flores Oropeza, Investigador del I.M.P.
- Dra. Laura Verónica Castro Sotelo, Investigadora del I.P.N. y Directora de la Tesis.



AGRADECIMIENTO.

A mis padres y Hermano: con amor y respeto reciban ustedes una pequeña muestra de eterno agradecimiento por todo el apoyo y comprensión que con tanto cariño me han brindado a lo largo de mi vida para hacer posible el logro de uno de mis más anhelados sueños. Mil gracias por vivir conmigo esta hermosa realidad.

De igual manera agradezco a mis profesores, quienes fueron los encargados de forjarme como un Ingeniero Químico Industrial Emprendedor y Creativo, porque gracias a ellos adquirí el mejor de los frutos de edén, el conocimiento, el cual usaré sabiamente para resolver los problemas que atañen a esta sociedad globalizada permitiéndome gozar de la satisfacción del éxito al sentirme útil en la vida, trascendiendo más allá de lo imaginado.

Finalmente reconozco fervientemente el apoyo que me han brindado todas las personas involucradas en la redacción de esta tesis, porque sin su ayuda, no hubiese podido cifrar este texto, que espero deje huella del gran trabajo que se está realizando en México para resolver los problemas internos del país con el ingenio, astucia y perspicacia de nuestros Investigadores Nacionales.

DEDICATORIA.

Esta tesis la dedico a la memoria de mi papá, el Ingeniero Carlos René Hernández Jiménez (Q.E.P.D), así como a mi mamá Perla Carbajal Mondragón y a mi Hermano Carlos René Hernández Jiménez, porque ustedes son el motor de que siga luchando por ser mejor día a día.

¡Los amo, y espero que se sientan muy orgullosos de este logro, porque es de todos, y muchas gracias por confiar en mí.

¡No los defraudaré!

Agradezco de igual manera a la Dra. Laura Castro, directora de la tesis, por todo el apoyo que me ha brindado, así como a los Doctores Flavio Vázquez y Eugenio Flores por haberme permitido trabajar en su equipo de trabajo para y llevar a cabo esta tesis en el Instituto Mexicano del Petróleo.

ÍNDICE:

Resumen	I
Abstract	II
Objetivos	III
Introducción	IV
Lista de Figuras	V
Lista de Tablas	IX
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.	1
1.1. Síntesis y caracterización de polímeros.	
1.1.1. Concepto de polímero.	2
1.1.2. Clasificación General de los polímeros.	3
1.1.3. Propiedades de los Polímeros	3
1.1.4. Masa Molecular de los polímeros y Métodos de Determinación	3
1.1.5. Síntesis de Polímeros.	5
1.1.6. Procesos de polimerización.	11
1.1.7. Homopolímeros y Copolímeros.	13
1.1.8. Poli(óxido de etileno)	14
1.1.9. Poli(óxido de propileno)	15
1.2. Emulsiones.	
1.2.1. Definición.	15
1.2.2. Tipos de emulsiones.	16
1.2.3. Estabilidad de emulsiones.	17
1.2.4. Características de las emulsiones.	17
1.2.5. Agentes Surfactantes.	18
1.3. Deshidratado de crudo.	
1.3.1. Definición.	20
1.3.2. Ley de Stokes.	21
1.3.3. Métodos de Deshidratado de Crudo.	21
1.4. Balance Hidrofílico – Lipofílico.	
1.4.1. Definición.	25
1.4.2. Métodos analíticos para la determinación del valor de HLB.	26
1.5. Aceite Crudo.	
1.5.1. Definición.	29

1.5.2. Componentes generales del Crudo.	29
1.5.3. Clasificación.	32
1.5.4. Grados API.	33
1.5.5. Fracciones SARA.	33
1.5.6. Caracterización de Aceites Crudos.	35
1.5.7. Metodologías Experimentales.	35
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.	36
2.1. Reactivos, materiales y métodos.	37
2.2. Técnicas Instrumentales para la Caracterización de los polímeros.	41
2.3. Evaluación de los copolímeros como agentes desemulsificantes de aceites crudos pesados.	46
2.3.1. Determinación del valor de HLB.	46
2.3.2. Prueba de Botella.	47
2.4. Caracterización de muestras de crudos pesados.	50
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
3.1 Caracterización de los copolímeros.	52
3.1.1. Cromatografía por Exclusión de Tamaños (CET)	52
3.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear ^1H (RMN – ^1H)	55
3.1.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	59
3.1.4. Balance Hidrofílico – Lipofílico (HLB)	60
3.2. Caracterización Físicoquímica del Aceite Crudo.	62
3.3. Evaluación de desemulsificantes mediante pruebas de botella.	62
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES.	69
RECOMENDACIONES	72
BIBLIOGRAFÍA.	73

RESUMEN:

El presente trabajo trata de dar una posible solución a una de las principales problemática que se enfrenta la industria petrolera del país con respecto al tratamiento de aceites crudos pesados: La excesiva cantidad de agua contenida en ellos, y la formación de una emulsión altamente estable del tipo agua en aceite (W/O) generada en el proceso de extracción de los diferentes pozos petroleros. Una parte importante del trabajo de investigación es elucidar la estructura de los agentes desemulsificante, así como evaluarlos mediante pruebas de botella en aceites crudos pesados.

Los agentes desemulsificantes constan de una estructura copolimérica en tribloques, es decir, polímeros conformados por diferentes subunidades monoméricas acomodadas en bloques, siendo los monómeros seleccionados el óxido de etileno (OE) y el óxido de propileno (OP), en una estructura de bloques, lo cual permite identificar en los agentes deshidratantes propiedades hidrofílicas y lipofílicas que benefician la remoción del agua contenida en los aceites crudos pesados.

Se trabajó con seis muestras, dentro de las cuales se encuentran algunos copolímeros comerciales, y un copolímero innovador sintetizado por el equipo de investigadores del Instituto Mexicano del Petróleo, probándolo en un aceite crudo mexicano en particular.

La caracterización fisicoquímica se hizo utilizando diferentes técnicas analíticas instrumentales complementarias, tales como Cromatografía por Exclusión Molecular (CET), Análisis Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN – ^1H) y Análisis Termogravimétrico (TGA) que permite elucidar tanto la estructura química de los copolímeros como otras propiedades fisicoquímicas relevantes: masa molecular, índice de polidispersidad e intervalos de estabilidad térmica de los copolímeros.

La eficiencia de la remoción de agua se evaluó mediante Pruebas de Botella, el procedimiento se describe detalladamente en el presente texto.

Por otro lado, se introduce otra técnica analítica más que proporciona un importante parámetro de los desemulsificantes evaluados: el Balance Hidrofílico – Lipofílico, o bien conocido como HLB, siendo éste un valor empírico que permite conocer la anfipaticidad de una molécula dada, es decir, el carácter hidrofílico o lipofílico que ésta presenta. Se propone un método rápido para la determinación de este valor, fundamentado en una revisión bibliográfica, así como un análisis completo de las relaciones que existen entre este valor y las propiedades fisicoquímicas de las diferentes moléculas, así como con la facilidad de remover o no agua del aceite crudo pesado evaluado. Uno de los propósitos del este trabajo es poder establecer una probable correlación entre la eficiencia del agente deshidrantante con el valor numérico del HLB calculado experimentalmente.

ABSTRACT:

The present work tries to give a possible solution for one of the principal problems that petroleum industry faces up respect to the treatment of heavy crude oils: The excessive quantity of water that contents them and the formation of a highly and stable water – oil type emulsion generated in the extraction process from the different petroleum wells. An important part of this investigation work is to elucidate the structure of new dehydrating and demulsificant agents, besides the evaluation throughout bottle test in heavy crude oils.

The demulsificant agents have a triblock´s copolymer structure, in other words, polymers conformed by different monomer subunits in blocks, being the selected monomer the etilen oxide (EO) and the propilen oxide (PO), in blocks, which permits to identify in this kind of dehydratins agents their lypophile and hydrophile properties that makes them as better removals of the water contented in the heavy crude oils.

Six samples were evaluated, within the ones are some commercial copolymer, and an innovator copolymer synthesized by the researchers` equipment of the Instituto Mexicano del Petroleo, testing it in a peculiar Mexican crude oil.

The physicochemical characterization was done using different analytical and complementary techniques like the followings: Size Exclusion Chromatography (SEC), Infrared Analysis (IR), Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H – NMR) and Termogravimetric Analysis (TGA), which ones let to elucidate the chemical structure of the different copolymer analyzed, besides other physicochemical properties like molar mass, polydispersity index and the thermal stability range of all copolymers. The efficiency of water remotion was evaluated with Bottle Test, and the procedure is detailed described in the present text. On the other hand, this work introduces another analytical technique that gives a lot of information about the dehydrating agents. The Hydrophilic and Lypophilic Balance (HLB), being this and empiric value that permits to know the amphypaticity of a given molecule, meaning the hydrophilic or lypophilic character of the chemical compound

It´s proposed a quickly method for the determination of the HLB value, based on a bibliographic review, and a complete analysis of the relationships between this value and the physicochemical properties of the molecules, and also the capability of removing or not water form the water – oil crude emulsions. One of the biggest propose of this work is to establish a probable correlation between the water removal efficiency of the dehydrating agent with the HLB value determined experimentally.

OBJETIVO GENERAL:

“Caracterizar fisicoquímicamente diferentes agentes desémulsificantes con la finalidad de evaluar su desempeño como productos desémulsificantes de aceites crudos pesados mediante pruebas de botella”.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- a) Elucidar la estructura de los nuevos agentes desémulsificantes mediante técnicas analíticas instrumentales para proporcionar los parámetros fisicoquímicos de los mismos.
- b) Evaluar la función de los nuevos productos a través pruebas de botella para verificar la eficiencia de separación de agua de aceites crudos pesados.
- c) Implementar una metodología experimental para la determinación del valor de Hidrofilicidad/Lipofilicidad (HLB) con base en una revisión bibliográfica y trabajo experimental.
- d) Determinar el valor de HLB de los nuevos productos probados mediante la metodología experimental propuesta para establecer la posible correlación existente entre el parámetro de HLB y la funcionalidad de cada uno de los nuevos agentes desémulsificantes.
- e) Obtención de la mejor dosificación de los nuevos agentes desémulsificantes con base en sus características fisicoquímicas.

INTRODUCCIÓN:

El petróleo es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua, compuestos formados por dos elementos: Carbono (C) e Hidrógeno (H). Los hidrocarburos pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos a condiciones normales de presión y temperatura dependiendo del número y arreglo de los átomos de carbono contenido en su estructura. El petróleo es un recurso natural no renovable y actualmente es la principal fuente de energía en los países desarrollados; es la principal fuente de insumos para generar energía eléctrica, permite la producción de combustibles para los sectores de transporte e industrial. Además, es materia prima de una gran cantidad de productos como telas, medicinas o variados objetos derivados del petróleo.

Hoy en día los crudos mexicanos se enfrentan con un gran reto: la enorme cantidad de agua presente en el crudo de los nuevos pozos petroleros del país, razón por la cual el proyecto en el que se está trabajando pretende resolver esta problemática proponiendo nuevos agentes desemulsificantes y deshidratantes. Este trabajo pretende caracterizarlos para conocer sus características y propiedades fisicoquímicas, como estructura, masa molecular, intervalo degradación térmica, y otros parámetros y así poder crear correlaciones que permita dosificar estos productos en los crudos nacionales para eliminar la alta cantidad de agua presente en ellos, a escala experimental y en el laboratorio.

La base de la caracterización de materiales poliméricos se sustenta en las propiedades obtenidas experimentalmente, los diferentes tipos de masas moleculares, su respuesta ante los análisis térmicos (Análisis Termogravimétrico, TGA) y a las técnicas espectroscópicas estructurales (Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier/FTIR y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno/RMN – ^1H)

Dentro de la caracterización que se presenta en este trabajo, se introduce un nuevo parámetro que servirá de referencia para clasificar a estos nuevos agentes desemulsificantes como buenos o malos agentes desemulsificantes de aceites crudos pesados: el Balance Hidrofílico – Lipofílico, o bien HLB por sus siglas en inglés (*Hidrofílic – Lipofílic Balance*), parámetro que indica la facilidad o dificultad de una molécula orgánica para formar una emulsión o no, o bien, en este caso la capacidad de destruir la emulsión agua – aceite formada en los aceites crudos pesados estudiados.

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Ejemplo de polimerización por Adición o Crecimiento de Cadena. Formación del PVC....6	6
Figura 2: Ejemplo de la formación del Nylon 6,4. Nótese la formación del enlace peptídico, (enlace amida, formado entre una amina y un ácido carboxílico) desprendiéndose agua como subproducto.....6	6
Figura 3: Ejemplo de la polimerización Vía Radicales Libres del Estireno, con el peróxido de benzoilo como iniciador y ayudado de luz o calor.....7	7
Figura 4: Ejemplo de la polimerización catiónica del estireno. Se ejemplifican dos de las terminaciones que se le pueden dar a este tipo de reacción: (a) terminación con agua, (b) adicionando bases, neutralizando al iniciador.....8	8
Figura 5: Esquema de la polimerización aniónica del estireno.....9	9
Figura 6: Ejemplo de Mecanismo de Polimerización por Coordinación utilizando catalizadores Ziegler – Natta.....10	10
Figura 7: Catalizadores utilizados en la polimerización Vía Metalocenos. (a) Alumoxano de metilo (MAO) y (b) Bis – clorozircoceno.....11	11
Figura 8: Reacciones involucradas en la obtención del óxido de etileno.....14	14
Figura 9: Síntesis del óxido de propileno.....15	15
Figura 10: Ejemplo de las aplicaciones que tiene el OP a nivel industrial.....15	15
Figura 11: Tipos de emulsiones. a) emulsión aceite en agua (O/W), donde la fase dispersa es el aceite, mientras la fase dispersante es el agua. b) una emulsión agua en aceite (W/O), donde la fase dispersa es el agua y la dispersante el aceite.....16	16
Figura 12: Mecanismo de encapsulación de la fase hidrófoba de una molécula por ayuda de los agentes surfactantes o bien emulsificantes. Nótese la formación de una microgota que ayudan a la estabilidad de las emulsiones.....19	19

Figura 13: Esquema de la extracción de crudo; donde al inyectar una corriente de agua y dióxido de carbono para empujar el crudo a la superficie se genera una zona miscible en la cual se forma la emulsión agua en aceite de los crudos.....	20
Figura 14: Esquema de la formación de lóbulos de agua en el crudo.....	23
Figura 15: Escala Empírica de diferentes valores de HLB.....	25
Figura 16: Esquema del Fraccionamiento SARA del crudo.....	34
Figura 17: Esquema: Material de Laboratorio Utilizado en la Experimentación e Investigación en el Laboratorio de Polímeros del I.M.P.....	39
Figura 18: Fotografía de algunos de los reactivos utilizados en la experimentación.....	40
Figura 19: Fotografía de los diferentes equipos utilizados en el trabajo experimental. Izquierda, Mixer y derecha, Baño de Calentamiento, material utilizado en las pruebas de botella.....	40
Figura 20: Esquema de un copolímero formado por óxido de etileno y de propileno.....	41
Figura 21: Esquema de una Columna de Cromatografía de Exclusión Molecular o Filtración con Gel.....	42
Figura 22: Fotografía del Equipo de Cromatografía por Exclusión de Tamaños del laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P).....	43
Figura 23: Equipo de FTIR utilizado en la Elucidación Estructural de las muestras analizadas del I.M.P., obteniéndose los diferentes espectros de IR.....	44
Figura 24: Equipo de RMN del Laboratorio de Resonancia Magnética del I.M.P. Este equipo puede realizar los espectros de Hidrógeno, según las condiciones experimentales y modo de ejecución.....	45
Figura 25: Balanza Térmica utilizada para realizar los análisis de TGA de las muestras problema; ubicado en el laboratorio de Calorimetría y Análisis Térmicos del I.M.P.....	46
Figura 26: Fotografía de las botellas graduadas utilizadas para la evaluación funcional de los posibles agentes deshidratantes.....	48

Figura 27: Escala Visual de la Interpretación de la Prueba de Botella.....	49
Figura 28: Ejemplo de los comportamientos obtenidos en las pruebas de botella. a) “Mordedura” de la emulsión. b) Separación franca de agua limpia.....	50
Figura 29: Metodologías analíticas instrumentales utilizadas para la caracterización fisicoquímica de las muestras estudiadas.....	52
Figura 30: Ejemplo de uno de los diferentes elugramas obtenidos por CET, mediante los cuales se logró determinar la masa molecular de la muestra 1.....	54
Figura 31: Espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier de la Muestra 3.....	56
Figura 32: Espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier de la Muestra 5.....	56
Figura 33: Espectro de ^1H – RMN de la Muestra 1.....	57
Figura 34: Espectro de ^1H – RMN de la Muestra 3.....	58
Figura 32: Fórmula Desarrollada de un Copolímero de OE/OP en estructura tribloque.....	58
Figura 35: Análisis Termogravimétrico de las Muestras 4, 5 y 6.....	59
Figura 36: Valor de HLB contra la Masa molecular de las muestras analizada.....	61
Figura 37: Porcentaje de agua separada con respecto al tiempo de la Prueba de Botella realizada con una dosificación de 500 ppm de los diferentes agentes desemulsificantes evaluados.	63
Figura 38: Porcentaje de agua separada con respecto al tiempo de la Prueba de Botella realizada con una dosificación de 250 ppm de los diferentes agentes desemulsificantes evaluados.	63
Figura 39: Porcentaje de agua separada con respecto al tiempo de la Prueba de Botella realizada con una dosificación de 125 ppm de los diferentes agentes desemulsificantes evaluados.	64
Figura 40: Valor de HLB contra Porcentaje de Agua Separada a los 90 minutos de prueba a una dosificación de 500 ppm. La línea vertical indica el valor óptimo de HLB, mientras la curvada indica la tendencia de remoción de agua emulsionada en el crudo.....	66

Figura 41: Valor de HLB contra Porcentaje de Agua Separada a los 90 minutos de prueba a una dosificación de 250 ppm. La línea vertical indica el valor óptimo de HLB, mientras la curveada indica la tendencia de remoción de agua emulsionada en el crudo.....66

Figura 42: Dosificación mejor tomando en cuenta el agente desemulsificante que funcionó mejor a los 90 minutos en la Prueba de Botella (Muestra 6).....67

Figura 43: Nueva escala de HLB incluyendo a los posibles nuevos agentes desemulsificantes de emulsiones W/O evaluados.....68

LISTA DE TABLAS:

Tabla 1: Listado de diferente metodología para calcular la masa molecular de polímeros.....	4
Tabla 2: Comparación entre los métodos de polimerización por condiciones de reacción, Propiedades y aplicaciones de las tres variedades para el caso del Cloruro de polivinilo/PVC.....	13
Tabla 3: Clasificación de los surfactantes con respecto a sus propiedades; descripción y ejemplos.....	18
Tabla 4: Valores HLB de algunas sustancias según Griffin.....	27
Tabla 5: Comparación de las distintas clasificaciones hidrofílicas-lipofílica.....	28
Tabla 6: Principales componentes de los Aceites Crudos.....	29
Tabla 7: Escala en la cual se pueden clasificar los crudos de acuerdo a sus °API.....	33
Tabla 8: Significado del Acrónimo SARA.....	33
Tabla 9: Métodos de evaluación del crudo.....	35
Tabla 10: Crudo utilizados durante el desarrollo experimental.....	37
Tabla 11: Identificación e Información acerca de las muestras utilizadas en el trabajo experimental.....	40
Tabla 12: Diferentes Masas Moleculares e Índices de Polidispersidad obtenidas por Cromatografía por Exclusión de Tamaños de las muestras analizadas.....	53
Tabla 13: Valores de HLB para las muestras caracterizadas según el método de Greenwald.....	60
Tabla 14: Masas moleculares y valores de HLB para las muestras caracterizadas. Ordenados en orden decreciente con respecto a su masa molecular.....	61

Tabla 15: Principales resultados de la caracterización fisicoquímica del crudo pesado mexicano
"Xaman Ek"62

Tabla 16: Datos experimentales del Porcentaje de Agua Removida a los 90 minutos y valores de
HLB de los agentes desemulsificantes, a las concentraciones de dosificación de 500 ppm y 250
ppm.....66

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES.

«Si je ne connais pas une chose, je la rechercherais ».

(Si no conozco una cosa, la investigaré)

Louis Pasteur (1822-1895)

1.1. Síntesis y caracterización de polímeros¹⁻⁴.

1.1.1. Concepto de polímero.

Etimológicamente, polímero es una palabra compuesta por dos raíces: “*poli*” que significa “*muchos*” y “*meros*” que significa “*partes*”, por lo tanto esta palabra significa “*muchas partes*”. Con base en lo anterior, se puede definir un polímero como “*una molécula gigantesca formada por la repetición de muchas unidades químicas pequeñas, de peso molecular variable, llamados monómeros*”.

El vocablo “polímero” significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: el *mero* (*mero* proviene del latín *merus* que significa *puro, simple*, u que no tiene mezcla de otra cosa) o monómero. Es casi imposible tratar de definir, con mayor amplitud, este vocablo para incluir el gran número de especies químicas que abarca, aunque se tratan de excluir a los metales, a la cerámica y otras formas cristalinas de moléculas más pequeñas, ya que en un sentido amplio éstos también son polímeros.

También se usa la palabra *macromolécula* (molécula grande). Un polímero se define como una especie química de muy elevado peso molecular que se alcanza por la unión repetida de moléculas pequeñas denominadas *monómeros*. Aquellas moléculas de estructura compleja pueden describirse mejor con este nombre que por el de “*polímero*” puesto que este último lleva la connotación de una unidad simple que se repite.

Los polímeros naturales tienen una posición firme en la tecnología, sin embargo cuando surge la idea de hacer un polímero a la medida, para aplicaciones específicas, los polímeros totalmente sintéticos proporcionan a menudo una solución útil y económica, y hoy en día todas las industrias han encontrado que los polímeros sintéticos, constituidos por moléculas pequeñas, tales como el etileno y propileno, ofrecen el espectro más amplio de propiedades.

La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variaciones en la orientación de unidades monómeras y la irregularidad en el orden en el que se suceden los diferentes tipos de esas unidades en los polímeros. Estas variedades en general suelen afectar a las propiedades del producto final.

1.1.2. Clasificación General de los polímeros.

Los polímeros o macromoléculas se han clasificado para su estudio de diversas maneras tomando en consideración: su origen, propiedades, reacciones, y procesos de polimerización. Por otra parte existe otra clasificación muy particular que presenta el Instituto Mexicano del Plástico Industrial (*IMPI*), la cual considera la estructura química del polímero, sus propiedades fisicoquímicas, su aplicación industrial y el consumo del mismo. No obstante existen varias clasificaciones de los polímeros.

1.1.3. Características y Propiedades de los polímeros.

El estudio de cualquier materia tan vasta y compleja como lo es la de los polímeros, se simplifica clasificando en distintas categorías los miles de ejemplos que se conocen, acerca de los cuales se puede hacer generalizaciones de acuerdo a sus características; entre las propiedades más importantes de estos materiales se encuentra su masa molecular, su estereoquímica, su cristalinidad, su estado amorfo, la mezcla de ambas anteriores, y una muy importante: sus propiedades térmicas, de entre las más resaltables están dos temperaturas principales de transición: la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de fusión T_m . T_g es la temperatura debajo de la cual cesan las rotaciones libres debido a las barreras intramoleculares de energía y el polímero pasa de un estado vítreo o de orden a un estado elástico o de desorden molecular.

1.1.4. Masa Molecular de Polímeros y Métodos de Determinación⁴.

Los polímeros no son especies químicas puras con respecto a su masa molecular, es decir, son mezclas de especies poliméricas de diferente masa molecular (M_i) y por lo tanto, para caracterizar una muestra de polímero no podemos determinar su masa molecular *per se*, sino su distribución de masas moleculares: la proporción (generalmente en peso, w_i) de cadenas de cada M_i que forma la mezcla. La distribución de masas moleculares se obtiene por medio de la técnica de Cromatografía de Exclusión por Tamaños (CET). Otras técnicas de caracterización proporcionan valores promedio de masa molecular:

Tabla 1: Listado de diferente metodología para calcular la masa molecular de polímeros⁴.

MASA MOLECULAR PROMEDIO	SÍMBOLO	TÉCNICA	DEFINICIÓN
En número	M_n	Osmometría	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Viscoso	M_v	Viscosimetría Capilar	$M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$
En peso	M_w	Difusión de luz	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
z, Tercer promedio	M_z	Ultracentrifugación y Difusión	$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$
z+1, Cuarto promedio	M_{z+1}	Ultracentrifugación y Sedimentación	$M_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$

Siendo N_i el número de macromoléculas de masa molecular M_i . Teniendo en cuenta que la fracción en peso de cada macromolécula es:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$

Los promedios en número y en peso se pueden calcular con las expresiones:

$$M_n = \frac{1}{\sum_i w_i / M_i}$$

$$M_w = \sum_i w_i M_i$$

Los promedios z y z+1 son los que menos se usan. El promedio viscoso se aproxima al promedio en número o al promedio en peso dependiendo del exponente "a", que es el parámetro de la ecuación viscosimétrica de Mark-Houwink. La relación de valores de los distintos promedios es:

$$M_n < M_v < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Otro parámetro importante que permite correlacionar los diferentes tipos de masas moleculares de los polímeros es el Índice de Polidispersidad; éste se define como el cociente entre la masa molecular promedio en peso y el promedio en número:

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

Es siempre mayor que 1 y caracteriza la anchura de la distribución de las masas moleculares. Cuando toma valores próximos a 1 ($1 < r < 1.3$), se dice que la muestra de polímero es monodispersa, y esto nos indica que la masa molecular de nuestro polímero es homogéneo y todas las subunidades que lo componen poseen aproximadamente la misma masa molecular.

1.1.5. Síntesis de polímeros^{3,5}.

La polimerización es un proceso químico por el que los reactivos, monómeros (compuestos de baja masa molecular) se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a una molécula de gran masa, llamada polímero, bien una cadena lineal o una macromolécula ramificada, entrecruzada, etc. La polimerización se clasifica con base en el mecanismo de reacción por el cual se unen estructuras monoméricas o en las condiciones experimentales de reacción. De acuerdo a sus mecanismos de polimerización y reacción, la polimerización puede efectuarse por distintos métodos como los que se describirán a continuación.

Polimerización por Adición.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo por la conjunción de varias unidades monoméricas repetidas por diferentes mecanismos. Un iniciador reacciona con una molécula del monómero para dar un intermedio que vuelve a reaccionar sucesivamente con moléculas del monómero para dar nuevos intermedios (Figura 1). Las cadenas crecen (no se unen) también conocida como polimerización por crecimiento en cadena los monómeros pasan a formar parte de la cadena de uno en uno. Primero se forman dímeros, después trímeros, a continuación tetrámeros, etc. La cadena se incrementa de uno en uno, monómero a monómero.

En la polimerización por crecimiento en etapas (o pasos) es posible que un oligómero reaccione con otros, por ejemplo un dímero con un trímero, un tetrámero con un dímero, etc., de forma que la cadena se incrementa en más de un monómero; las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas. Esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños.

Cuando son moléculas pequeñas de un mismo tipo y se unen unas a otras por apertura del doble enlace sin eliminación de ninguna parte de la molécula se da una polimerización de tipo vinilo; por

apertura de un anillo sin eliminación de ninguna parte de la molécula resulta una polimerización tipo epóxido y polimerización alifática del tipo diazo, si contienen nitrógenos en su estructura, etc.

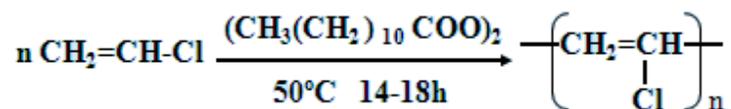


Figura 1: Ejemplo de polimerización por Adición o Crecimiento de Cadena. Formación del PVC.

Polimerización por condensación.

Las unidades del monómero tienen grupos funcionales que pueden reaccionar entre sí, las reacciones son más lentas y el crecimiento es a saltos en lugar de unidad en unidad. Oligómeros de distintos tamaños se unen entre sí. La polimerización es por condensación si la molécula de monómero pierde átomos cuando pasa a formar parte del polímero. Por lo general se pierde una molécula pequeña, como H₂O o HCl gaseoso. La polimerización por condensación genera subproductos. La polimerización por adición no.

Ejemplos de este tipo de polimerización se encuentran los siguientes: Formación de poliésteres, poliamidas (Figura 2), poliéteres, polianhídridos, etc., por eliminación de agua o alcoholes, con moléculas bifuncionales, como ácidos o glicoles, diaminas, diésteres entre otros (polimerización del tipo poliésteres y poliamidas.). Formación de polihidrocarburos, por eliminación de halógenos o haluros de hidrógeno, con ayuda de catalizadores metálicos o de haluros metálicos (policondensación del tipo de Friedel-Crafts y Ullmann.). Formación de polisulfuros por eliminación de cloruro de sodio, con haluros bifuncionales de alquilo o arilo y sulfuros alcalinos o polisulfuros alcalinos o por oxidación de dimercaptanos (policondensación del tipo Thiokol).

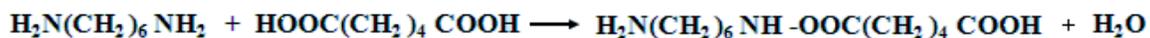


Figura 2: Ejemplo de la formación del Nylon 6,4. Nótese la formación del enlace peptídico, (enlace amida, formado entre una amina y un ácido carboxílico) desprendiéndose agua como subproducto.

Polimerización Vía Radicales Libres.

Es una reacción de adición (Figura 3), y se lleva a cabo en tres fases: iniciación, propagación y terminación.

- a) **Iniciación:** Esta etapa comprende la formación del radical libre del iniciador por la acción de la luz UV o el calor, o bien, diferentes peróxidos, tanto orgánicos como inorgánicos, denominados “iniciadores” comúnmente.
- b) **Propagación:** En esta etapa se efectúa la adición del radical del iniciador al monómero vinílico, atacando la doble ligadura, y permitiendo la formación del radical sobre el vinilo. Posteriormente el nuevo radical se adiciona a otra molécula del monómero para extender la cadena polimérica; esto ocurre hasta que se desactive el radical.
- c) **Terminación:** Puede realizarse de varias maneras; por combinación con otra cadena radical, por desproporción; la terminación puede ocurrir por ambos mecanismos o uno de ellos, depende de las condiciones de experimentación y el monómero utilizado.

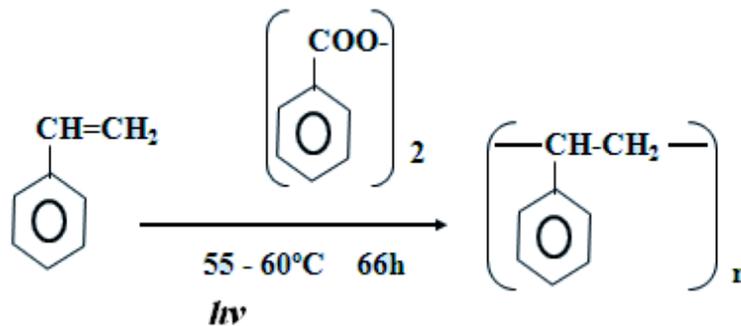


Figura 3: Ejemplo de la polimerización Vía Radicales Libres del Estireno, con el peróxido de benzoilo como iniciador y ayudado de luz o calor.

Polimerizaciones Iónicas.

En este tipo de polimerización se debe tener en cuenta algunos factores como la estrecha relación entre la estructura del polímero y la reactividad del monómero de partida.

Polimerización Catiónica.

Es un tipo de polimerización por crecimiento de cadena en donde la molécula iniciadora, transfiere enlaces y cargas a una unidad monomérica, formando un carbocatión volviéndose reactiva como resultado y reacciona con otras unidades monoméricas similares para formar un polímero (Figura

metales, o bien con CO₂, que promueve la formación del ion carboxilato en el final de la cadena polimérica.

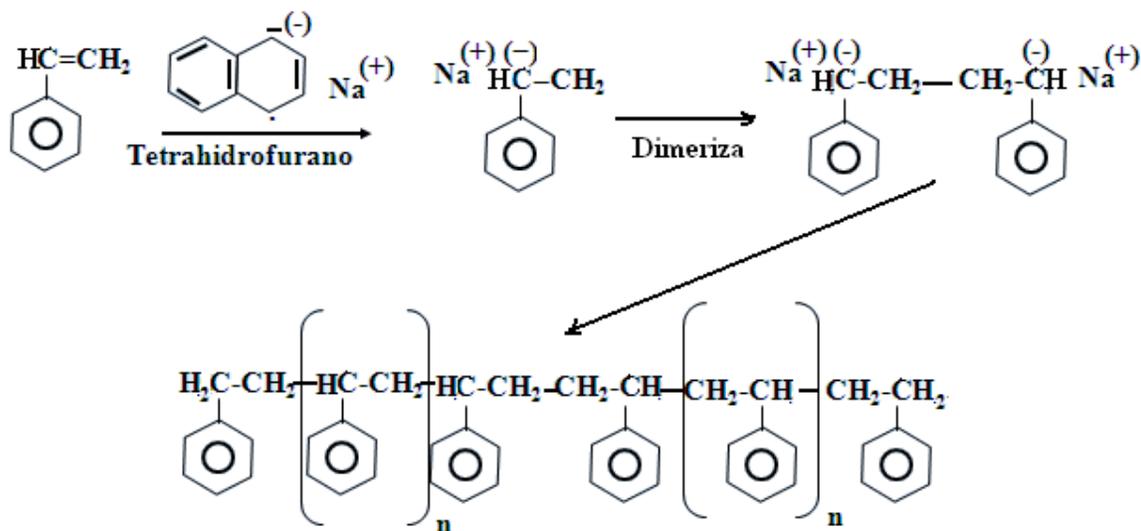


Figura 5: Esquema de la polimerización aniónica del estireno.

Un monómero con un doble enlace puede ser polimerizado aniónica y catiónicamente, dependiendo de la densidad de electrones en el doble enlace y esta densidad de electrones depende de los grupos sustituyentes presentes, los atractores de electrones disminuyen la densidad de estos sobre el doble enlace y por ello favorecen la polimerización aniónica. Mientras que los grupos que tienen repulsión hacia los electrones favorecen la polimerización catiónica.

Polimerización Ziegler – Natta³.

La polimerización por coordinación fue descrita por Ziegler y aplicada por Natta al propeno. El nuevo sistema catalítico está formado por un derivado de un metal de transición (cromo, molibdeno, titanio, vanadio o zirconio) y un compuesto organometálico (aluminio, litio, magnesio o zinc). Los catalizadores de Ziegler-Natta son complejos metálicos con propiedades catalíticas que permiten la polimerización estereoespecífica de alquenos. Se componen de:

- Un cloruro de metal de transición, frecuentemente titanio pero también cobalto, níquel o neodimio.
- Un compuesto organometálico, habitualmente un alquil-aluminio.

En la actualidad se admite la formación de cristales mixtos cuando se mezclan TiCl_3 y AlCl_3 , con el fin de obtener catalizadores de este tipo. Este tipo de catalizadores regulan la estereorregularidad de los polímeros por ello es altamente utilizada para sintetizar polímeros (Figura 6)

Tienen gran aplicación industrial en la actualidad. La mayor parte de la producción de polietileno y de polipropileno se realiza mediante catalizadores Ziegler-Natta, además de otros polímeros de menor consumo como por ejemplo el polibutadieno alto-cis.

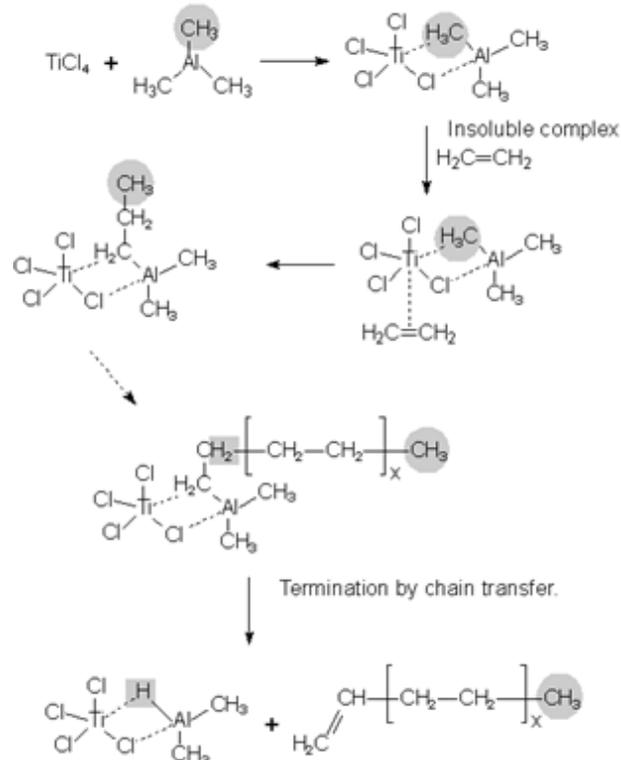


Figura 6: Ejemplo de Mecanismo de Polimerización por Coordinación utilizando catalizadores Ziegler – Natta.

Polimerización Vía Metalocenos³.

Los catalizadores metalocénicos, también denominados SSC (Single Side Catalyst) son sistemas catalíticos formados por un compuesto metálico y un sistema activador que presenta un único centro activo (Figura 7) que hace que los polímeros fabricados a partir de ellos presenten una estructura, distribución de comonomero y también un tamaño homogéneo de las moléculas.

Permite sintetizar polímeros de alto peso molecular, pero también permite hacer polímeros estereoespecíficos. Para lograr que nuestro complejo zirconoceno catalice una polimerización, lo primero que debemos hacer es agregar MAO, abreviatura del metil alumoxano, y así se lleve a cabo una polimerización estereorregularizada.

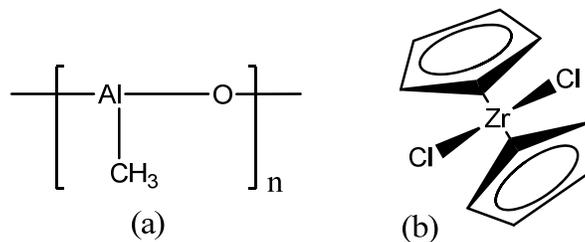


Figura 7: Catalizadores utilizados en la polimerización Vía Metalocenos. (a) Alumoxano de metilo (MAO) y (b) Bis – clorozircoceno.

Electropolimerización³.

Esta técnica emplea la electroquímica como método iniciador de los procesos de polimerización, buscando el control de la distribución de la masa molecular a través de la densidad de corriente. En los procesos electroquímicos, los electrodos constituyen una fuente de los tres tipos de iniciadores: radicales, aniones y/o cationes.

1.1.6. Procesos de polimerización^{3, 6}.

Por otra parte, de acuerdo a las condiciones experimentales, tenemos los siguientes tipos de polimerización.

Polimerización en Solución.

En este proceso el monómero se disuelve en un disolvente no reactivo y se cataliza. Es útil cuando el polímero se va a emplear en forma líquida, como es el caso de los recubrimientos (pinturas y toda la gama de productos derivados)

Polimerización en Masa.

Es un proceso en el cual los monómeros y el iniciador se mezclan directamente, y se calientan o enfrían según se requiera. Es un proceso que se aplica generalmente para polímeros de condensación, ya que el calor de la reacción es bajo. Puede ser un proceso continuo o por lotes.

Este tipo de polimerización también suele denominarse polimerización interfacial, debido a que la reacción de polimerización se lleva a cabo justo en medio de los dos sustratos que queremos polimerizar por condensación. El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero es más puro que éste y tiene algunas ventajas en la adsorción de aditivos.

Polimerización en Suspensión.

En este caso los iniciadores (por ejemplo: peróxidos orgánicos e inorgánicos) son solubles en el monómero, pero en combinación, éstos son insolubles en el medio de polimerización, que usualmente es agua, por lo que forman una suspensión, que se logra gracias a una agitación adecuada, o bien con la ayuda de agentes suspensores que favorecen la estabilidad de la misma, como lo podrían ser el alcohol polivinílico (PVA) o bien la polivinilpirrolidona (PVP).

Posteriormente se elige una temperatura adecuada de polimerización (entre 20 a 100 °C) y se lleva hasta el 100% de polimerización monitoreando el proceso de conversión a diferentes tiempos.

En este tipo de polimerización lo que se logra es la formación de “microesferas” que encapsulan al monómero y al iniciador simulando reactores de polimerización en masa o en solución, solo que se lleva a cabo dentro de las “microesferas” formadas en la suspensión. Estos “microreactores” son altamente eficientes en cuanto a transferencia de calor, por ello se alcanzan altas tasas de conversión en un periodo de tiempo relativamente corto, porque toda la energía liberada usualmente beneficia al proceso de polimerización.

En la polimerización en suspensión como ya se explicó anteriormente, se mezcla el monómero con el iniciador y entonces se dispersa como una suspensión en el agua. En este proceso el agua absorbe el calor liberado por la reacción. Después de la polimerización, el producto polimerizado es separado y secado por diferentes técnicas. Este proceso se utiliza comúnmente para producir muchos de los polímeros del tipo vinilo como el policloruro de vinilo, poliestireno, etc.

Polimerización en Emulsión.

La reacción se realiza también en agua, con iniciadores solubles en agua pero en lugar de agregarle un agente de suspensión (por ejemplo, el alcohol polivinílico), se añade un surfactante (Ver tabla 3), que puede ser un detergente o un jabón. En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma “gotitas”. Estas “microgotas” quedan estabilizadas por el jabón durante todo el proceso de la polimerización, acaban formando un látex de aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión. Posteriormente se lava, quedando usualmente restos de jabón, lo que le imprime características especiales de adsorción de aditivos.

En la Tabla 2 se realiza una pequeña comparación entre algunas de las características que nos brinda cada una de estos diferentes procesos de polimerización:

Tabla 2: Comparación entre los métodos de polimerización por condiciones de reacción, Propiedades y aplicaciones de las tres variedades para el caso del Cloruro de polivinilo/PVC.

MÉTODO	TAMAÑO DE PARTICULA (μm)	MASA MOLECULAR (g/mol)
Suspensión	45 – 400	24,000 a 80,000
Masa	70 – 170	28,000 a 80,000
Emulsión	1- 20	38,000 a 85,000

1.1.7. Homopolímeros y Copolímeros^{1, 3}.

Los materiales como el polietileno, el PVC, el polipropileno, y otros que contienen una sola unidad estructural, se llaman homopolímeros. Los homopolímeros, además, contienen cantidades menores de irregularidades en los extremos de la cadena o en ramificaciones. Por otro lado los copolímeros contienen varias unidades estructurales. Un copolímero se define como una macromolécula compuesta por dos o más unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos. Los monómeros pueden distribuirse de forma aleatoria o periódica. Si se alternan largas secuencias de uno y otro monómero, se denomina copolímero en bloque. Si el cambio de composición se produce en las ramificaciones, se trata de un copolímero ramificado. Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta una de sus propiedades al material final; así, por ejemplo, en el ABS (copolímero de acrilonitrilo – butadieno - estireno), el acrilonitrilo aporta su resistencia química, el butadieno su flexibilidad y el estireno imparte al material la rigidez que requiera la aplicación particular.

Evidentemente al variar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van variando también, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida. No sólo cambian las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas.

Las mezclas físicas de polímeros, que no llevan uniones permanentes entre ellos, también constituyen una enorme versatilidad de los materiales poliméricos. Son el equivalente a las aleaciones metálicas. En ocasiones se mezclan para mejorar alguna propiedad, aunque generalmente a expensas de otra.

1.1.8. Poli(óxido de etileno)^{2, 3}.

En primer lugar es necesario describir al monómero que conforma este polímero: óxido de etileno; este es un gas inflamable de aroma más bien fuerte. Se disuelve fácilmente en agua, gas incoloro y tóxico, que es técnicamente el epóxido más importante.

En el proceso de obtención más antiguo, el etileno y el cloro se pasan por una columna de absorción en contracorriente respecto de una corriente pulverizada de agua. En la parte inferior se separa una solución de clorhidrina del etileno al 5%. Calentando esa solución a 100°C con un exceso de un 10%, de una suspensión de cal se convierte en el óxido. Se separa por destilación de una pequeña cantidad de cloruro de etileno, de etilenglicol y de éter beta-cloroetílico formados como subproductos. Su producción se resume en la Figura 8:

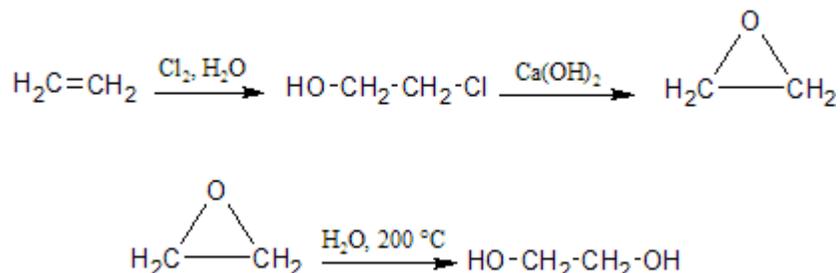


Figura 8: Reacciones involucradas en la obtención del óxido de etileno.

El óxido de etileno ha sido producido comercialmente a través de dos métodos básicos: el proceso de la clorhidrina y el proceso de oxidación directa. El proceso de la clorhidrina fue introducido durante la primera guerra mundial en Alemania por Badische Anilin, Soda Fabrik (BASF) y otros.

El óxido de etileno es una sustancia química manufacturada usada principalmente para fabricar etilenglicol (sustancia química usada para fabricar anticongelante y poliéster).

El óxido de etileno es un compuesto de poder reactivo muy elevado. En estado líquido se polimeriza fácilmente. La reacción es fuertemente exotérmica y puede ser explosiva, por lo cual es altamente peligroso este proceso a escala laboratorio y a nivel industrial.

La polimerización del óxido de etileno puede acelerarse por acción directa de la luz, del calor o de productos químicos diversos: potasio, cloruro de hierro, de estaño, de cinc y de aluminio, óxidos de hierro y aluminio, ácidos y bases, etc. Algunos metales actúan como catalizadores de descomposición del óxido de etileno tales como: cobre, plata, mercurio, magnesio y sus compuestos, y pueden dar origen a explosiones.

1.1.9. Poli(óxido de propileno)^{2,3}.

Nuevamente se describe el monómero que conforma a dicho polímero: óxido de propileno o bien epoxipropano se obtiene a partir del propileno mediante epoxidación, como se ejemplifica en la Figura 9:

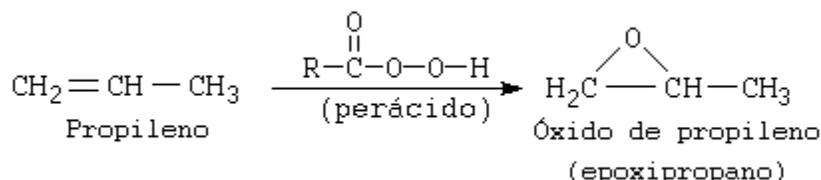


Figura 9: Síntesis del óxido de propileno.

El óxido de propileno (OP) es el precursor de los propilenglicoles que se emplean para obtener uretanos y como agentes surfactantes. Se usa principalmente para la producción de polioles y poliéteres (Figura 10) con grupos hidroxilo terminales.

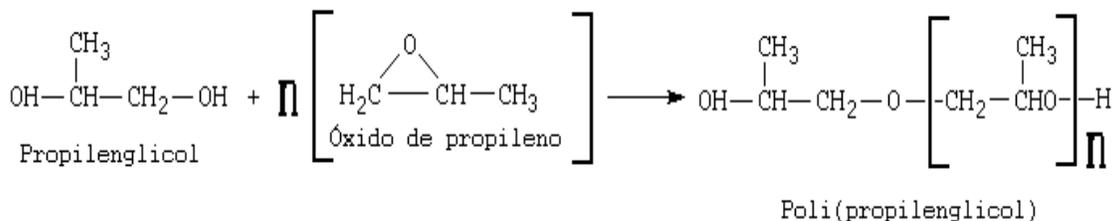


Figura 10: Ejemplo de las aplicaciones que tiene el OP a nivel industrial.

1.2. Emulsiones⁷⁻⁹.

1.2.1. Definición.

Se puede definir una emulsión como un sistema termodinámicamente inestable constituido por una suspensión de partículas líquidas en el seno de otra fase líquida no miscible. Las partículas de líquido dividido constituyen la fase dispersa o interna de la emulsión; el líquido en el seno del cual las gotas están dispersas, representan la fase continua o externa. La emulsificación se puede definir como una operación en la que dos líquidos que son normalmente inmiscibles se mezclan íntimamente, un líquido (la fase interna, discontinua o dispersa) se dispersa en forma de pequeñas gotas o glóbulos en el otro (fase externa continua o dispersante).

Existen tres requisitos esenciales para formar una emulsión:

- Dos líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite.
- Fuerza de agitación para dispersar uno de los líquidos en pequeñas gotas en el otro.
- Un agente surfactante para estabilizar las gotas dispersas en la fase continua.

En la mayoría de las emulsiones los dos líquidos involucrados, como se menciona, son el agua (W) y el aceite (O). La fase acuosa puede consistir en soluciones de sales, azúcares, colorantes y materiales coloidales hidrofílicos. La fase oleosa puede consistir de mezclas de aceites esenciales, hidrocarburos, ceras, resinas y en general de materiales hidrofóbicos. Para formar una emulsión estable es necesario el incluir un tercer componente denominado *surfactante*.

1.2.2. Tipos de Emulsiones.

Al mezclarse el aceite con el agua pueden formarse dos tipos de emulsiones (Figura 11):

- Si el aceite se dispersa con el agua se tiene una emulsión de aceite en agua (O/W).
- Alternativamente si el agua es la fase dispersa se tiene una emulsión de agua en aceite (W/O).

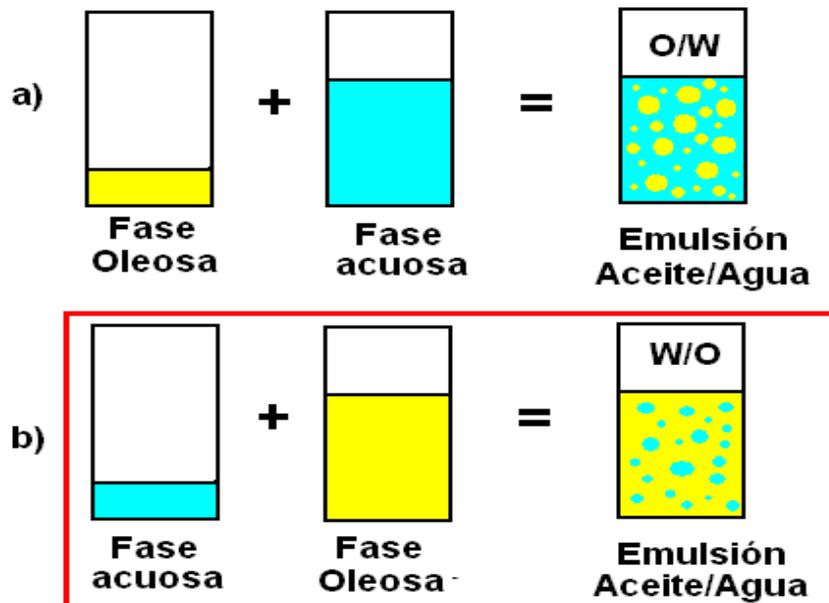


Figura 11: Tipos de emulsiones. a) emulsión aceite en agua (O/W), donde la fase dispersa es el aceite, mientras la fase dispersante es el agua. b) una emulsión agua en aceite (W/O), donde la fase dispersa es el agua y la dispersante el aceite.

Existen otro tipo de emulsiones más complejas, que pueden formarse al mezclar una emulsión ya hecha (O/W o W/O) en otra fase dispersante, siendo la fase dispersa la emulsión citada, aunque este tipo de emulsiones no entran en este trabajo, pero es importante citarlas.

1.2.3. Estabilidad de una Emulsión.

La estabilidad de una emulsión es la propiedad más importante, y el sistema no será clasificado como emulsión sino cumple con un mínimo de estabilidad. Se mide la estabilidad por la velocidad con la cual las micelas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido cada vez mayor que se separa por gravedad.

Las emulsiones formadas a partir de dos líquidos puros forman raramente emulsiones estables, aunque si pueden formar hidrosoles estables. Para las emulsiones industriales se busca generalmente una buena estabilidad en condiciones normales de almacenaje.

En general, se representa la estabilidad de una emulsión por el tiempo de conservación sin ruptura de la misma en condiciones normales de almacenaje; aunque también hay pruebas aceleradas de estabilidad, aumentando el efecto gravitacional, (centrifugación) y determinando la velocidad de separación de las dos fases. La estabilidad a temperaturas elevadas, a los agentes químicos, y la resistencia a la acción mecánica son otras pruebas importantes.

1.2.4. Características de una Emulsión.

Las emulsiones tienden a exhibir la mayoría de las propiedades del líquido que forma la fase continua. Entre los factores que afectan las características de la emulsión formada están:

- Las proporciones relativas de las fases.
- El tipo y concentración de los agentes emulsificantes
- El método de preparación de la emulsión.

Las propiedades que son más evidentes y por lo general más importantes son: facilidad de dilución (de ordinario con agua, aunque acaso sea con algún disolvente selectivo), viscosidad, color, estabilidad y, si se forma la emulsión en el lugar donde se usa finalmente, su facilidad de formación. Para un tipo dado de emulsión, estas propiedades dependen de lo siguiente: las propiedades de la fase continua, la relación entre la fase interna y la externa, el tamaño de partícula de la emulsión, la relación entre la fase continua y las partículas (incluso las cargas) y las propiedades de la fase discontinua. En una emulsión determinada, las propiedades dependen del líquido que forme la fase externa, o de si la emulsión es oleoacuosa (O/W) o hidrooleosa (W/O) (Ver Figura 11). El tipo de emulsión que resulte depende: el tipo, cantidad y calidad del emulsivo, de la razón entre ingredientes y del orden en que se añaden los ingredientes al mezclarlos.

1.2.5. Agentes Surfactantes¹⁰⁻¹¹.

Definición.

Los agentes activos superficiales, emulsificantes o tensoactivos son moléculas que contienen un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua) capaces de reducir o aumentar la tensión superficial entre dos interfases inmiscibles. La solubilidad parcial tanto en agua como en aceite permite al surfactante ocupar la interfase entre dos fases inmiscibles.

Clasificación de los Surfactantes.

Los agentes de actividad superficial son sustancias químicas que reducen la tensión superficial de líquidos inmiscibles entre sí, y tiene la siguiente clasificación:

Tabla 3: Clasificación de los surfactantes con respecto a sus propiedades; descripción y ejemplos.

TIPO DE SURFACTANTE	CARGA	BREVE DESCRIPCIÓN	EJEMPLOS
AGENTES ANIONICOS	Negativa	Los surfactantes aniónicos contienen generalmente uno de cuatro grupos polares solubles - carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato - combinado con una cadena hidrocarbonada hidrófoba.	Alquil bencen sulfonato lineal, alquil sulfatos, dodecil sulfato de sodio, de amino, etc.
AGENTES CATIONICOS	Positiva	Compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica, consistente de uno o varios grupos amonio terciarios o cuaternarios.	Las sales de amonio cuaternarias con un solo grupo alquilo (C ₁₂ -C ₁₈), o dos grupos más cortos (C ₈ -C ₁₀)
AGENTES NO IONICOS Y ANFIPÁTICOS/ ANFIFÍLICOS	No hay carga	Los surfactantes no iónicos no se disocian en iones hidratados en medios acuosos. Las propiedades hidrofílicas son provistas por hidratación de grupos amido, amino, éter o hidroxilo.	Tween 20, 60, Span 20, 60, Copolímeros en bloque, etc.

¿Cómo funcionan los agentes tensoactivos?

Los agentes surfactantes son adsorbidos en las interfases agua-aceite a causa de sus grupos hidrofílicos ("amantes del agua") o polares, y de sus grupos lipofílicos ("amantes del aceite") o no polares. Algunos de los grupos hidrofílicos, los cuales se orientan hacia la fase polar, son: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, y como ejemplos de grupos lipofílicos (también denominados hidrófobos), que se dirigen a la fase no polar, pueden citarse los hidrocarburos alifáticos y cíclicos. Como consecuencia de esta orientación en la interfase agua-aceite, las moléculas del agente superficial forman una especie de "puente" entre las fases polar y no polar, haciendo así que la transición entre ambas sea menos brusca (Figura 12)

El agente surfactante ha de estar equilibrado en cuanto a poseer la cantidad adecuada de grupos hidrosolubles y liposolubles para que se concentre en la interfase, y de esta forma haga descender la tensión interfacial. Si la molécula es demasiado hidrofílica, permanecerá en el interior de la fase acuosa y no ejercerá efecto alguno sobre la interfase, de la misma forma que si es demasiado lipofílica se disolverá por completo en la fase oleosa y aparecerá muy poca cantidad en la interfase.

Por tanto, un agente superficialmente activo ha de estar formado por una porción hidrofílica y otra lipofílica, equilibradas de tal modo que cuando se disperse inicialmente en la fase oleosa o en la acuosa, emigre a la interfase y se oriente con el grupo hidrofílico en el agua y el grupo lipofílico en la fase oleosa, por ello la importancia del equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de los agentes anfífilos en todo lo referente a los fenómenos de solubilización y emulsificación.

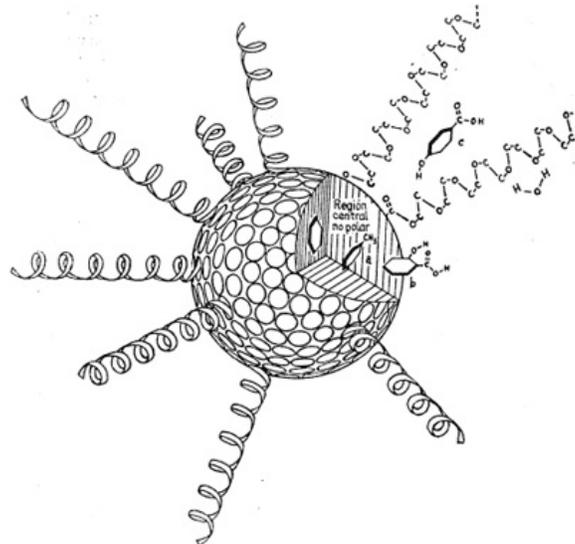


Figura 12: Mecanismo de encapsulación de la fase hidrófoba de una molécula por ayuda de los agentes surfactantes o bien emulsificantes. Nótese la formación de una microgota que ayudan a la estabilidad de las emulsiones.¹¹

1.3. Deshidratación de crudo^{7,13-17}.

1.3.1. Definición.

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado. Generalmente, este porcentaje es igual o inferior al 1 % de agua.

Una parte del agua producida por el pozo petrolero (Figura 13), llamada agua libre, se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad, tan pronto como la velocidad de los fluidos es suficientemente baja, siguiendo la ley de Stokes. La otra parte del agua está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión de gotas de agua dispersadas en el aceite, la cual se llama emulsión agua/aceite (W/O) por lo que la desemulsificación es un proceso el cual incluye la floculación, coalescencia y/o separación de dos líquidos inmiscibles que forman una emulsión. La película que rodea las micelas dispersas en la fase continua debe eliminarse o romperse para romper dicha emulsión.

Como ya se había mencionado, la estabilidad de una emulsión depende de los siguientes factores: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad de ambas fases, la viscosidad de la fase continua y de la emulsión acabada, las cargas de las partículas, la naturaleza, la eficacia y cantidad del surfactante, y las circunstancias de almacenamiento, o sea, las temperaturas altas y bajas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación durante el almacenamiento o el uso, así que cualquier factor que modifique estos parámetros sirven como punto de partida para llegar a la desemulsificación.

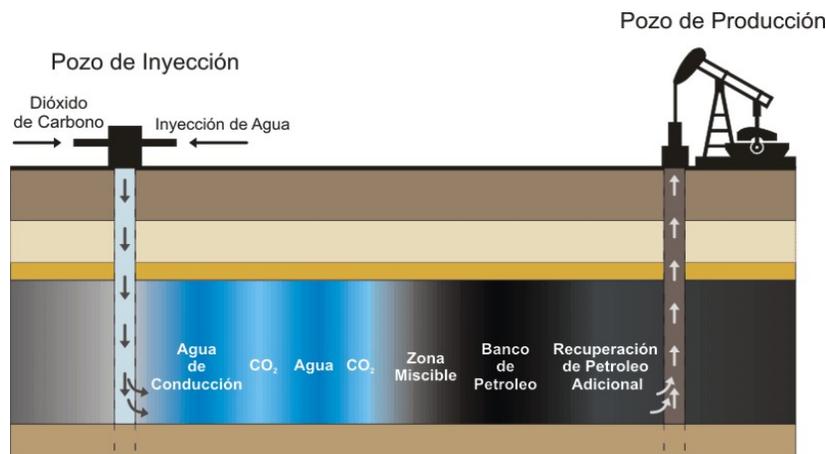


Figura 13: Esquema de la extracción de crudo; donde al inyectar una corriente de agua y dióxido de carbono para empujar el crudo a la superficie se genera una zona miscible en la cual se forma la emulsión agua en aceite de los crudos.

1.3.2. Ley de Stokes¹⁸.

La separación entre las fases del crudo – agua ocurre debido a la diferencia de densidad entre ellas y la velocidad de sedimentación con que este fenómeno se lleva a cabo es calculada por la ley de Stokes:

$$V_s = \frac{2(\rho_{\text{agua}} - \rho_{\text{crudo}}) * g_c r^2}{9\mu_{\text{crudo}}}$$

Donde:

V_s = Velocidad de sedimentación.

g_c = Aceleración de la gravedad.

r = Radio de las gotas de agua, en nuestro caso por la emulsión formada entre el agua y el crudo (W/O).

ρ_{agua} = Densidad del agua.

ρ_{crudo} = Densidad del crudo.

μ_{crudo} = Viscosidad del crudo.

Puesto que las partículas de una emulsión están suspendidas libremente en un líquido, obedecen a la ley de Stokes, siempre y cuando no esté cargada, y como sabemos, el agua es una molécula neutra, lo único que podría modificar esta suposición es que las sales contenidas en el crudo pueden interferir en el cumplimiento de esta ley.

Nótese que entre más viscoso sea el crudo, menor será la velocidad de sedimentación de la emulsión, y esto dificultará romper la emulsión agua en aceite; mientras que si calentamos el crudo, se puede disminuir la viscosidad del mismo, y hasta en un caso ideal la emulsión se rompería con puro calentamiento, pero a veces esto no es así, por lo cual se adicionan agentes desemulsificantes que favorecen la separación del agua del crudo pesado.

1.3.3. Métodos Comunes de Deshidratado de Crudo^{1, 8, 17, 19, 20,21, 41}.

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo crudo y agua de formación se desplazan en el medio poroso a una determinada velocidad, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo. La cantidad de agua remanente emulsionada varía ampliamente desde 1 a 60 % en volumen. En los crudos medianos y livianos (>20 °API) las emulsiones contienen típicamente de 5

a 20 % volumen de agua, mientras que en los crudos pesados y extrapesados (<20 °API) tienen a menudo de 10 a 35 % de agua. La cantidad de agua libre depende de la relación agua/aceite y varía significativamente de un pozo a otro.

Dependiendo del tipo de aceite y de la disponibilidad de recursos se combinan cualquiera de los siguientes métodos típicos de deshidratación de crudo: químico, térmico, mecánico y eléctrico. En general, se usa una combinación de los métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión W/O.

Métodos mecánicos.

El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación dinámica que permiten la dispersión de las fases de la emulsión y aceleran el proceso de separación gravitacional, ayudamos por la Ley de Stokes que ya se menciono anteriormente. Entre ellos se encuentran los tanques de sedimentación llamados comúnmente tanques de lavado.

Métodos térmicos.

El tratamiento térmico consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor, tales como calentadores de crudo y hornos. Una de las maneras de romper las emulsiones es incrementando la temperaturas, razón por la cual este es un método muy efectivo, aunque se debe de hacer un estudio costo – beneficio, debido a que el costo y mantenimiento de los equipos es alto, así como de los combustibles utilizados.

Métodos eléctricos^{19,21}.

Para el tratamiento eléctrico se utilizan equipos denominados deshidratadores electrostáticos, y consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas de fase dispersa. La fuerza resultante entre dos gotas cargadas está dada por la Ley de Coulomb. La dirección del movimiento depende de la polaridad de la carga y del campo eléctrico. En un campo D.C. (corriente directa), las gotas migrarán en un patrón continuo con una velocidad determinada por la viscosidad de la fase continua. Las gotas gradualmente perderán su carga, dependiendo del tiempo de relajación de la fase continua.

En el caso de corriente continua (A.C.), una gota cargada tenderá a oscilar en una posición media entre los electrodos. Una gota puede llegar a cargarse por otros mecanismos tales como: ionización, adsorción preferencial de iones a la interfase (doble capa eléctrica) o transferencia de

carga convectiva desde un electrodo por la fase orgánica. Considerando lo anteriormente expuesto para un sistema de una emulsión W/O con miles de gotas de agua, las gotas polarizadas (cargadas mitad positivamente y mitad negativamente) tenderán a colisionar entre sí, por lo cual la coalescencia ocurrirá más rápido. Este fenómeno también hace que gotas en medios más viscosos colisionen, y es necesario altas temperaturas.

Métodos químicos^{1, 8, 9, 13-17,20, 42}

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto desemulsificante sintético denominado en las áreas operacionales de la industria petrolera como “químico deshidratante”. Diferentes estudios han demostrado que el mecanismo físicoquímico de acción de los agentes deshidratantes o desemulsionantes está asociado a la dosificación óptima del sistema crudo emulsionado con agentes desemulsificante.

La dosificación óptima se define como un estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante para la fase acuosa y para la fase oleica. En un sistema surfactante-agua-aceite, la dosificación óptima se logra cuando en un barrido unidimensional de cualquier variable de formulación, el sistema presenta una tensión interfacial mínima o ultra-baja, acompañada en general de la aparición de un sistema trifásico en el cual la mayor parte del surfactante está en la fase media, separando la fase oleosa de la acuosa.

Para conseguir esta condición en una emulsión W/O que ya contiene un surfactante lipofílico (modelo de los surfactantes naturales en el crudo, Figura 14, donde las resinas y asfaltenos suelen fungir como agentes tensoactivos favoreciendo la formación de emulsiones W/O, por lo que con el tratamiento químico se centra en desestabilizar la función de dichos componentes), se debe añadir un surfactante hidrofílico de peso molecular promedio o bajo de manera que el parámetro característico de la mezcla produzca una emulsión inestable.

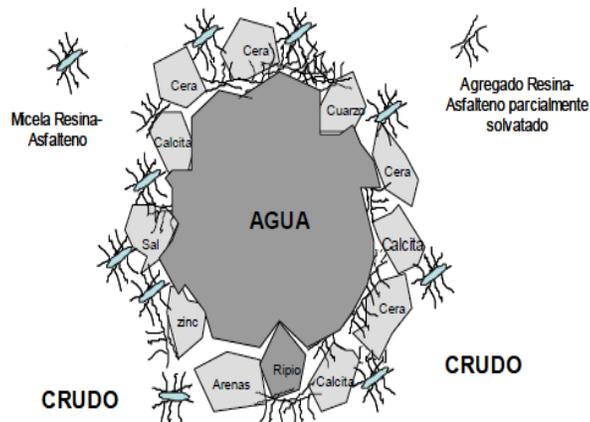


Figura 14: Esquema de la formación de lóbulos de agua en el crudo.

Por lo general, los desemulsificantes comerciales son mezclas de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes y materiales poliméricos, así como una amplia distribución de masa molecular. Entre los más utilizados están los copolímeros en bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, las resinas alquil-fenol formaldehído, poliaminas, alcoholes grasos, aminas oxialquiladas y poliesteraminas y sus diferentes mezclas.

Los extremos de los polímeros pueden ser distintos que el resto de la cadena polimérica, sin embargo es mucho más importante el resto de la cadena que estos extremos debido a que la cadena es de una gran extensión comparada con los extremos, y es ahí donde radica su uso como agentes deshidratantes o desemulsificantes.

Estos surfactantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite: uno es la inhibición de la formación de una película rígida, otro el debilitamiento de la película volviéndola compresible y el más importante, la ruptura de la estabilidad de la emulsión (W/O) para deshidratar el crudo.

Los diferentes agentes desemulsionantes deben ser dosificados adecuadamente. Los intervalos de dosificación pueden variar de 10 a 1000 ppm, aunque generalmente con un buen deshidratante se utilizan 10 a 100 ppm.

Generalmente los crudos pesados requieren mayor dosificación que los crudos ligeros. El exceso de dosificación de desemulsificante incrementa los costos de tratamiento, puede estabilizar aún más la emulsión directa W/O ó producir emulsiones inversas O/W.

Debido a que los agentes desemulsionantes son tan numerosos y complejos para permitir su completa identificación, seleccionar el desemulsionante más adecuado es un arte. La selección está basada en pruebas empíricas de laboratorio conocidas como Pruebas de Botella, las cuales se han estandarizado como técnica de selección de estos productos en los laboratorios de la industria petrolera.

1.4. Balance Hidrofílico – Lipofílico (HLB)^{1, 9, 11, 15, 17, 22 – 34.}

1.4.1. Definición.

El Balance Hidrofílico – Lipofílico de un surfactante se define como una escala arbitraria que marca la parte hidrofílica y lipofílica de una molécula, determinada por los cálculos y correlaciones de las diferentes regiones de la estructura molecular con dichas características.

Es un valor que indica la solubilidad en agua o aceite de un emulsificante, y por ende, indica que emulsión se tendera a formar. La escala original del HLB va de 1 a 20 (Figura 15), aunque algunos emulsificantes tienen valores mayores. El valor de HLB es quizás el criterio más empleado para clasificar y emplear emulsificantes; aquellos con HLB bajos (menor a 8) muestran mayor solubilidad en aceite y son por ello más efectivos para preparar emulsiones W/O; por el contrario, los emulsificantes con HLB alto (mayor a 14) son más solubles en agua y por lo tanto se recomiendan para preparar emulsiones O/W.

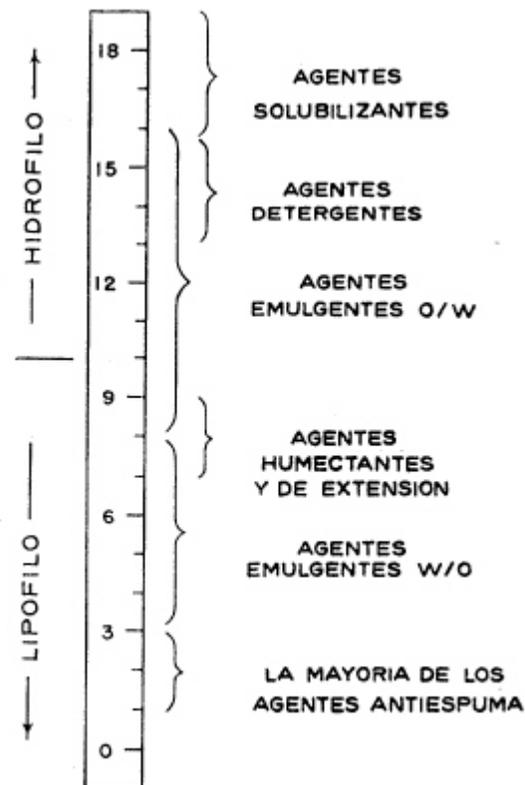


Figura 15: Escala Empírica de diferentes valores de HLB.

1.4.2. Métodos Analíticos para la Determinación de HLB.

Método de Griffin.

GRIFFIN ideó una escala arbitraria de valores que sirviese como medida del balance hidrofílico-lipofílico ("hydrophilic-lipophilic balance: HLB") de los agentes superficialmente activos. Así, por medio de este sistema numérico de índices HLB, indicado en la Figura 15, es posible establecer un intervalo de la máxima eficacia para cada tipo o clase de agente tensoactivo, deduciéndose de esta escala que cuanto más alto es el HLB de un agente, mayor es su carácter hidrofílico; así, los Spans, ésteres del sorbitán, fabricados por la Atlas Powder Company, son agentes lipofílicos y, por tanto, tienen valores HLB bajos (de 1.8 a 8.6), mientras que los Tweens, derivados polioxietilénicos de los Spans, son hidrofílicos y, en consecuencia, tienen valores HLB altos (de 9.6 a 16.7).

El HLB de algunos ésteres de ácidos grasos y alcoholes polihidroxilados, como, por ejemplo, el monoestearato de glicerina, puede calcularse mediante la fórmula:

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

en donde S es el índice de saponificación del éster, y A el de acidez del ácido graso. Así, tendremos que el valor HLB del monolaurato del sorbitán polioxietilénico (Tween 20), para el cual $S = 45.5$ y $A = 276$ es:

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{45,5}{276} \right) = 16,7$$

Para aquellas otras sustancias con las cuales no es posible obtener buenos índices de saponificación, por ejemplo, los derivados de la cera de abejas y de la lanolina, se emplea la fórmula siguiente:

$$\text{HLB} = \frac{E + P}{5}$$

En la que E es el tanto por ciento, en peso, de las cadenas oxietilénicas y P es el tanto por ciento, en peso, de los grupos alcohólicos polihidroxilados (por ejemplo, glicerina, sorbita) en la molécula. Finalmente, cuando la porción hidrofílica del agente surfactante está formada solamente por grupos oxietilénicos, la ecuación se transforma en:

$$\text{HLB} = \frac{E}{5}$$

Donde, de nuevo, E es el tanto por ciento en peso de óxido de etileno existente en la molécula. Para obtener los valores HLB de los agentes surfactantes iónicos de los compuestos que contienen

óxido de propileno, nitrógeno, etc., y de muchos de los complejos emulgentes naturales; debe emplearse el método original de Griffin, que comprende la preparación y observación de una serie de emulsiones (Tabla 4).

Tabla 4: Valores HLB de algunas sustancias según Griffin.

SUSTANCIA	HLB
Acido oleico	1
Monoestearato de glicerina	3.8
Monooleato de sorbitán (Span 80)	4.3
Monolaurato de sorbitán (Sean 20)	8.6
Goma arábica	8.0
Gelatina (Farmagel B)	9.8
Méticelulosa (Metocel, 15 cps)	10.5
Oleato de irietanolamina	12.0
Goma tragacanto	13.2
Monooleato de sorbitán poli oxietilénico (Tween 80)	15
Monoláurato de sorbitán poli oxietilénico (Tween 20)	16.7
Oleato sódico	18.0
Lauril sulfato sódico (LSS)	40

Método de Davies.

En 1957 Davies sugirió un método basado en calcular un valor determinado por los grupos químicos de la molécula. La ventaja de este método es que toma en cuenta el efecto de los grupos fuerte y débilmente hidrofílicos. El método funciona como se muestra:

$$HLB = 7 + m * Hh - n * HI$$

Donde:

m = Número de grupos hidrofílicos en la molécula.

Hh = Valor de los grupos hidrofílicos.

n = Número de grupos lipofílicos en la molécula.

HI = Valor del grupo lipofílico.

Método de Greenwald, Brown y Fineman¹.

GREENWALD, BROWN y FINEMAN proponen un método de valoración para determinar el carácter hidrofílico-lipofílico de los agentes surfactantes y de los aceites, en el cual la disolución, en

dioxano-benceno, del agente anfílico o del aceite se valora con agua hasta un punto final de turbidez, y los resultados se expresan por el número de mililitros de agua añadidos para producir una turbidez pronunciada. Se ha comprobado que los valores de algunos ésteres de alcoholes polihidroxilados, obtenidos por este método, se podían equiparar con los valores HLB de Griffin (Tabla 5).

Tabla 5: Comparación de las distintas clasificaciones hidrofílicas-lipofílicas

SUSTANCIA EVALUADA	HLB	H/L	RESULTADOS DE LA VALORACIÓN CON AGUA
OPE ₁	3.5	7.1	13.8
OPE ₂	7.8	21.4	16.7
Triton X-45	10.3	35.7	18.4
Triton X-114	12.3	53.7	21.4
Triton X-100	13.5	69.3	23.0
Triton X-102	14.5	87.9	23.6

En el cuadro se expone una comparación de los tres sistemas de clasificación estudiados para algunos compuestos de las series Triton (alcoholes alquilarilpoliéter) y OPE (octilfenil polioxietileno) de Rhom y Haas. El subíndice de los compuestos OPE indica el número de moles de óxido de etileno unidos al radical alquilfenílico.

Método de Moore y Bell.

MOORE y BELL idearon una clasificación similar del equilibrio hidrofílico-lipofílico asignando a los agentes anfílicos, del tipo del polioxietileno, los llamados índices *H/L*, que vienen dados por la expresión:

$$H/L = \frac{\text{número de unidades de óxido de etileno}}{\text{número de átomos de carbono de la parte lipófila}} \times 100$$

Así, por ejemplo, un alcohol hexadecílico (16 carbonos) combinado con cuatro grupos polioxietilénicos tendría un valor *H/L* de

$$H/L = \frac{4 \times 100}{16} = 25$$

El valor *H/L* de un agente muy lipofílico es aproximadamente 20, y el de otro altamente hidrofílico alrededor de 150.

1.5. Aceites Crudos^{1, 35-38}

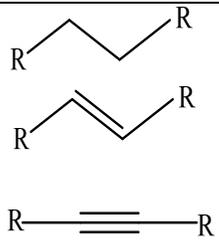
1.5.1 Definición.

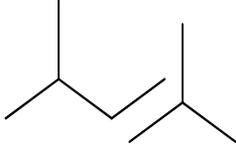
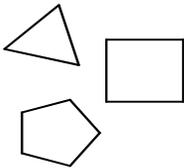
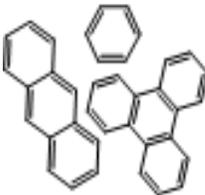
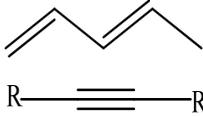
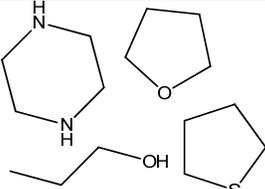
El petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual. Etimológicamente significa “aceite de piedra”, pero si este aceite se analiza para verificar su constitución química orgánica, podríamos definirlo como una mezcla compleja de hidrocarburos de todos tipos, es decir, gaseosos, líquidos, semisólidos y sólidos, con una infinidad de aplicaciones industriales. Si se cuestiona qué pasaría si se acabara repentinamente, enseguida se notaría la dimensión de la catástrofe. Hoy en día el crudo mexicano presenta ciertos inconvenientes: el exceso de agua y sales contenidas en él, lo cual lo hace inasequible para fines prácticos.

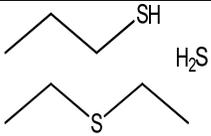
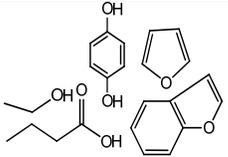
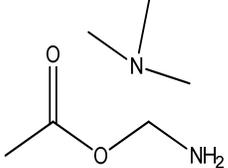
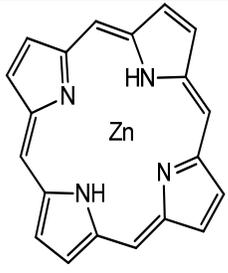
1.5.2. Componentes generales del Crudo.

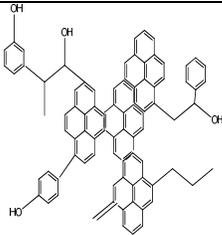
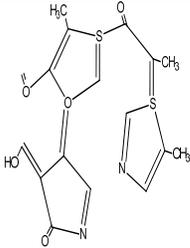
Los principales componentes de los crudos se enlistarán en la Tabla 6 para poder facilitar su comprensión:

Tabla 6: Principales componentes de los Aceites Crudos.

FAMILIA	SUBFAMILIA	DESCRIPCIÓN	EJEMPLOS	ESTRUCTURA QUÍMICA
H I D R O C A R B U R O S		Son el componente principal del petróleo; sus moléculas contienen únicamente carbono e hidrógeno, y son agrupados en diferentes clases según su estructura basada en la tetravalencia del carbono.	Alcanos, alquenos, alquinos, y compuestos cíclicos.	 <p>Diagram showing three types of hydrocarbon structures: an alkane (saturated chain), an alkene (unsaturated chain with a double bond), and an alkyne (unsaturated chain with a triple bond). Each structure is labeled with 'R' at its ends.</p>
	ALCANOS, PARAFINAS, HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS SATURADOS.	Son los que contienen enlaces simples, es decir, el carbono está unido a otros cuatro átomos (enlaces moleculares sp ³). El punto de ebullición de estos compuestos se incrementa con la cantidad de átomos de carbono contenidos en la cadena, al igual que la densidad de los mismos.	Propano, pentano, butano, todos lineales.	 <p>Diagram showing two examples of saturated hydrocarbon structures: a zigzag line representing a chain of five carbon atoms (pentane) and a shorter zigzag line representing a chain of three carbon atoms (propane).</p>

O R G Á N	ISOALCANOS, ISOPARAFINAS.	Estos compuestos se forman gracias a las posibles ramificaciones que pueda tener la cadena del hidrocarburo base.	Isobutano, Isopentano, etc.	
	CICLOALCANOS O CICLOPARAFINAS.	Compuestos que contienen un ciclo o anillo en su estructura; pueden presentar ramificaciones o conjugación de varios anillos en un esqueleto de hidrocarburos cíclicos que sirven como biomarcadores del petróleo.	Metilciclohexano, ciclobutano, ciclopropano, etc..	
	AROMÁTICOS	Son compuestos que contienen el anillo del benceno, lo cual les brinda diferentes propiedades. Pueden contener ramificaciones, o bien la conjugación de varios anillos de benceno, formando otros compuestos.	Benceno, tolueno, fenantreno, xileno.	
	ALQUENOS, OLEFINAS, HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS INSATURADOS.	Son compuestos que contienen uno o más dobles enlaces en su estructura; su nomenclatura es variada de acuerdo al acomodo del (los) doble (s) enlace (s) en la estructura molecular. Éstos se forman usualmente tras la extracción de las fracciones pesadas del crudo, y son de alta importancia industrial.	Etileno, propileno, butenos.	
	OTROS	Raramente se encuentran dienos o alquinos (compuestos con triples enlaces); trazas solamente.	Diolefinas, acetileno.	
		Compuestos orgánicos que contienen heteroátomos como N, O, S, P, etc.		

I C O S H E T E R O A T Ó M I C O S	COMPUESTOS CON AZUFRE	El Azufre (S) es el mayor heteroátomo presente en los aceites crudos, y su concentración se correlaciona con la densidad y su clasificación en "ligero" o pesado". El conocimiento de estos compuestos es importante porque da propiedades indeseables a nuestro crudo, desde mal olor hasta la formación de dióxido de azufre y envenenamiento por el mismo debido a la combustión del mismo.	Azufre elemental, sulfuro de Hidrógeno, metilpropil sulfuro, mercaptanos y tiofenos.	
	COMPUESTOS CON OXÍGENO	Contenido en menor cantidad que el S, el oxígeno juega un papel crucial en las propiedades del petróleo, en particular en la acidez del mismo.	Fenoles, Furanos y Benzofuranos, Ácidos Carboxílicos, Ésteres.	
	COMPUESTOS CON NITRÓGENO	En el crudo, el nitrógeno es encontrado en las fracciones obtenidas a 250°C y es concentrado particularmente en resinas y asfaltenos.	Amidas, Aminas, Piridinas, CARBAZOLES.	
N O H I D R O C A R B U R O S		Las moléculas de esta categoría contienen otros átomos diferentes al carbono e hidrógeno.	Orgánicos y Organometales.	
	ORGANO METALES	Se encuentran en las fracciones más pesadas con las resinas y asfaltenos, y se encuentran como complejos con anillos de la familia de la porfirina, compuestos formados cuatro anillos pirrólicos.	Níquel y Vanadio principalmente.	
		Éstos están contenidos en la fracción más pesada de los aceites crudos, después de la temperatura de 260°C, y se caracteriza porque las técnicas analíticas no las pueden identificar y		

COMPUESTOS DE QUÍMICA COMPLEJA E INDEFINIDA		separar adecuadamente por lo que se dividen en dos familias que permiten facilitar el trabajo de los investigadores.		
	A S F A L T E N O S	<p>Son obtenidos experimentalmente por la precipitación con n-heptano. Comprenden una acumulación entrecruzada de capas polinucleares aromáticas unidas por cadenas de hidrocarburos saturados. Son sólidos negros relucientes los cuales poseen un peso molecular entre 1000 y 10000uma. Contienen altas concentraciones de heteroátomos como azufre, nitrógeno, níquel y vanadio, los cuales causan un sinfín de problemas en la industria.</p>		
	R E S I N A S	<p>Generalmente son moléculas que poseen características aromáticas y contienen heteroátomos, y su peso molecular va de 500 a 1000uma. En publicaciones inglesas son denominados "compuestos polares" o "compuestos N, S, O".</p>		

1.5.3. Clasificación de Aceites Crudos^{35, 36, 38}.

Los aceites crudos son mezclas complejas de componentes puros extremadamente numerosos y difíciles de describir. Los aceites crudos tienen características físicas y químicas que varían enormemente de un campo de extracción a otro, e inclusive en el mismo. La forma más vasta de caracterizarlo, aunque implique grandes consecuencias económicas, es la clasificación de "ligero" y "pesado". Como los aceites crudos están compuestos básicamente por hidrocarburos, su densidad específica varía inversamente proporcional a la relación atómica de H/C. Ésta oscila entre los 0.7 y 1.0; también son expresadas en grados API (American Petroleum Institute) los cuales van entre los 70 y 5. Como se observa, hay una estrecha relación entre la densidad específica de los aceites crudos con la composición de los mismos.

1.5.4. Grados API.

Relacionándolo con su gravedad API (American Petroleum Institute), el petróleo se clasifica en "ligero", "mediano", "pesado" y "extrapesado". Se calcula mediante la siguiente expresión, a través del método estándar ASTM D - 287: (Tabla 7).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad Específica}_{60}^{60} \text{ } ^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

Tabla 7: Escala en la cual se pueden clasificar los crudos de acuerdo a sus $^{\circ}\text{API}$.^{35,36}

TIPO DE CRUDO	DENSIDAD (g/ml)	GRADOS API ($^{\circ}\text{API}$)
Extrapesado	> -1.0	< - 10.0
Pesado	0.92 – 1.0	10.0 – 22.3
Mediano	0.87 – 0.91	22.4 – 31.1
Ligero	0.83 – 0.86	31.2 – 39.0
Superligero	< - 0.83	>- 39.0

1.5.5. Fracciones SARA.

Debido a la complejidad en la composición de los aceites crudos, como se muestra en la Tabla 6, la caracterización de moléculas individuales no es factible, por lo que se deben seguir otro tipo de metodología para conocer su constitución. La separación SARA (Tabla 8) es un ejemplo de este tipo de análisis; consiste en separar el aceite crudo en cuatro clases químicas principales basadas en diferencias de solubilidad y polaridad de los componentes del crudo.

Tabla 8: Significado del Acrónimo SARA.

LETRA	FRACCIÓN
S	Saturados
A	Aromáticos
R	Resinas
A	Asfaltenos

Metodología para la obtención de las Fracciones SARA^{35,36}.

El análisis SARA fracciona el petróleo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, expresados como porcentaje en peso, por solubilidad y cromatografía. Si bien el análisis SARA resuelve sólo cuatro componentes y parece de baja resolución, la fortaleza del método radica en que analiza la muestra entera, desde los compuestos livianos hasta los pesados, y de este modo permite comparar todos los petróleos en base a un estándar consistente. Por ejemplo, el análisis SARA

confirma el aumento esperado del contenido de resinas y asfaltenos con la disminución de la densidad API. Además, para los petróleos convencionales, el análisis SARA provee una indicación de la estabilidad del fluido con respecto a la precipitación de asfaltenos, consideración importante a la hora de diseñar esquemas e instalaciones de producción. En el caso de los petróleos pesados, el análisis SARA es menos útil como indicador de la precipitación de asfaltenos, que se produce habitualmente cuando el petróleo pesado se diluye con ciertos gases o solventes. Además, las prácticas del análisis SARA pueden variar, dificultando la comparación de las mediciones obtenidas en diferentes laboratorios. En la figura se ejemplifica el procedimiento tras el cual se obtienen las diferentes fracciones del análisis SARA^{21, 27}.

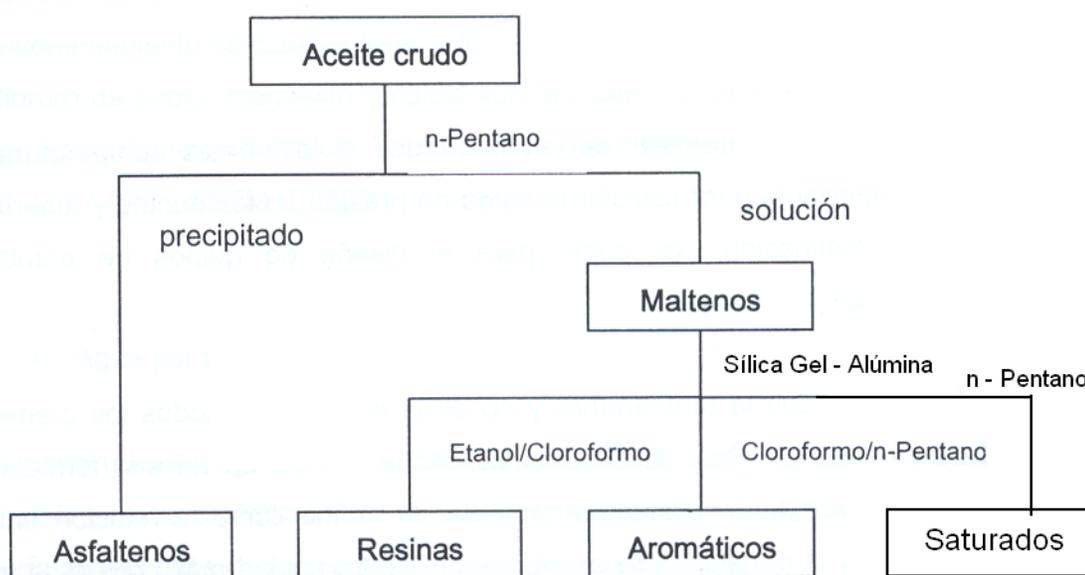


Figura 16: Esquema del Fraccionamiento SARA del crudo.

1.5.6. Caracterización de Aceites Crudos^{35,38}.

La caracterización de aceites crudos es trascendental en los procesos industriales de refinación y transformación del mismo, ya que al conocer sus propiedades fisicoquímicas dan importantes datos acerca de su manejo, transporte, procesamiento, almacenamiento, y sobre todo el precio que depende mayoritariamente de su composición y su calidad.

Este estudio permite conocer la cantidad de agua contenida en él, y si se debe o no darle un tratamiento específico para removerla, debido a que dicha sustancia complica su procesamiento.

1.5.7. Métodos Experimentales de Evaluación de Crudos³⁶.

A continuación en la Tabla 9 se enlistan algunas de las pruebas que se le realizan al crudo, y los métodos específicos de análisis del mismo.

Tabla 9: Métodos de evaluación del crudo. ^{35,36}

Métodos de evaluación del crudo		
Propiedad	Método	Unidades
Peso específico 204°C	ASTM D-70	°API
Gravedad API	ASTM D-287	
Factor de caracterización (KUOP)	UOP – 375	
Azufre total	IMP-QA-202	% peso
Ácido sulfhídrico	UOP-163	mg/kg
Mercaptanos	UOP-212	mg/kg
Contenido de sal	ASTM D-3230	lb/1000lbs
Carbón Ramsbottom	ASTM D-524	% peso
Carbón Conradson	ASTM D-189	% peso
Nitrógeno total	ASTM D-4629	mg/kg
Nitrógeno básico	UOP – 313	mg/kg
Número de neutralización	ASTM D-664	mg KOH/g
Contenido de metales	ASTM D-5863	
Fe, Cu, Ni, V	IMP-QA-006	mg/kg
Insolubles en n – C5	ASTM D-2007	% peso
Insolubles en n – C7	ASTM D-3279	% peso
Parafina Total	UOP-46-85	% peso
Cenizas	ASTM D-482	% peso
Agua por destilación	ASTM D-4006	% vol
Agua y sedimento	ASTM D-4007	% vol
Sedimentos por extracción	ASTM D-473	% peso
Presión de vapor Reid	ASTM D-323	lb/in ²
Viscosidad cinemática	ASTM D-445	
Viscosidad dinámica	ASTM D-445	cSt
Temperatura de congelación	ASTM D-97	°C
Temperatura de escurrimiento	ASTM D-97	°C
Distribución de pesos moleculares de comp. Saturados	IP/372/85	

CAPÍTULO 2:

MATERIALES Y MÉTODOS.

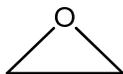
«Warum bringt uns dieses herrliche wissenschaftliche Technologie, die so viel Glück bringt und uns das Leben leichter macht, so wenig Vergnügen? Die Antwort ist einfach: weil wir noch nicht gelernt haben sie mit genügend gesundem Menschenverstand einzusetzen»

(¿Por qué esta magnífica tecnología científica, que ahorra trabajo y nos hace la vida más fácil, nos aporta tan poca felicidad? La respuesta es está, simplemente porque aún no hemos aprendido a usarla con tino).

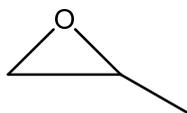
Albert Einstein (1879-1955)

2.1. Reactivos, materiales y equipos.

- a) Estructura del Óxido de Etileno (OE)



- b) Estructura del Óxido de Propileno (OP)

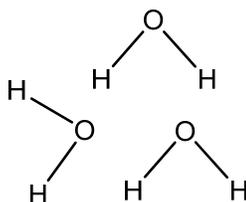


- c) Aceites Crudos Pesados: Diferentes muestras de crudo mexicano, que se enlistan en la Tabla 10:

Tabla 10: Crudo utilizados durante el desarrollo experimental.

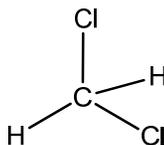
Origen	Clasificación API.
Activo Xaman Ek	Pesado

- d) Agua Bidestilada: Disolvente universal utilizado para las purificaciones y para formar emulsiones con aceites crudos pesados con bajo contenido de humedad.

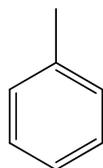


- e) Agua Desmineralizada: Utilizada para las titulaciones en la determinación de los valores experimentales de HLB.

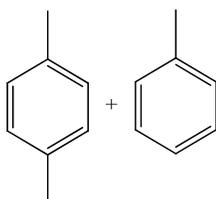
- f) Diclorometano (Cloruro de Metileno): Solvente orgánico utilizado en síntesis, purificación, extracción y reconstitución de compuestos orgánicos, gracias a la alta solubilidad de estos compuestos en él.



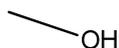
- g) Tolueno (Metilbenceno): Solvente orgánico utilizado en la síntesis de copolímeros funcionalizados gracias a que su alto punto de ebullición permite llegar a una temperatura adecuada de reacción.



- h) Xileno (Mezcla de o – xileno, p – xileno): Solvente orgánico con los mismos usos del tolueno.



- i) Metanol: Solvente orgánico utilizado para redissolver muestras orgánicas y preparar disoluciones stock para dosificar copolímeros en diferentes pruebas de botella.

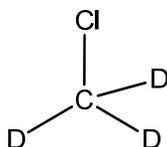


- j) Benceno: Solvente orgánica minoritario de la solución soporte utilizada en las determinaciones de HLB. Se utiliza en una concentración de 4 % (v/v) con dioxano.

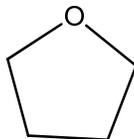
- k) Dioxano: Solvente mayoritario utilizado para preparar el medio de disolución para las muestras experimentales de HLB. Tras la medición volumétrica del benceno, se lleva al aforo con dioxano como diluyente. Se preparó una disolución al 4 % (v/v) de Benceno en Dioxano para las diferentes determinaciones experimentales basados en la literatura consultada.



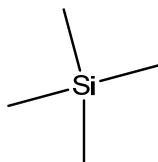
- l) Cloroformo Deuterado: En los análisis instrumentales de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .



- m) Tetrahidrofurano: Grado HLPC, solvente utilizado como fase móvil en las Cromatografías por Exclusión Molecular para la determinación de las masas moleculares de nuestros copolímeros.



- n) Tetrametilsilano: Solvente utilizado como referencia en los espectros de RMN ^{-1}H .



- o) Pipetas de diferentes Volúmenes y Botellas Oblongas de 250 mL: Utilizados en las pruebas de botella con la finalidad de evaluar la funcionalidad de las diferentes muestras estudiadas.
- p) Matraces Bola Fondo Plano de 250 mL, Vasos de Precipitados diferentes volúmenes, Embudos de Separación de 250 mL; Buretas de 50 mL, Matraces Erlenmeyer de 250 mL (Figura 17).

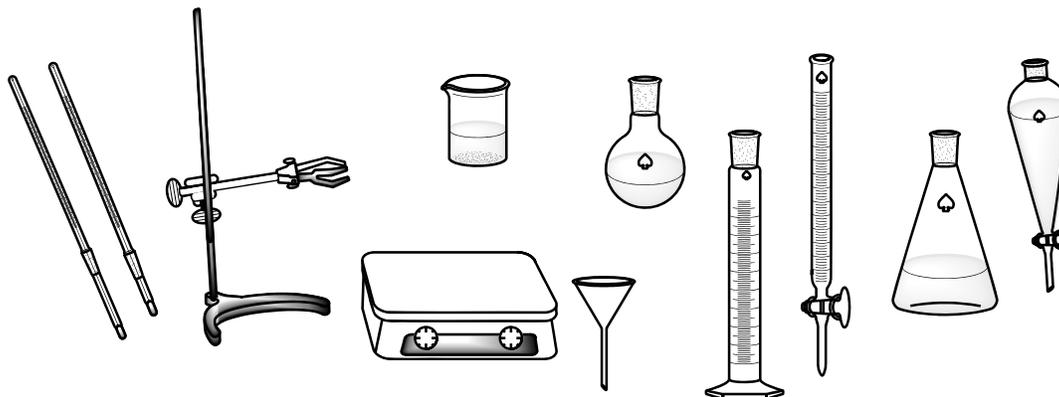


Figura 17: Esquema: Material de Laboratorio Utilizado en la Experimentación e Investigación en el Laboratorio de Polímeros del I.M.P.



Figura 18: Fotografía de algunos de los reactivos utilizados en la experimentación.

- q) Baño María, Parrillas de Calentamiento y Agitación, Mezclador (Figura 19) y Equipo para realizar el análisis instrumental de los diferentes copolímeros que se describen ulteriormente.



Figura 19: Fotografía de los diferentes equipos utilizados en el trabajo experimental. Izquierda, Mixer y derecha, Baño de Calentamiento, material utilizado en las pruebas de botella.

Descripción de las muestras evaluadas.

La mayoría de las muestras fueron polímeros comerciales (Tabla 11), los cuales se estudiarán y analizarán a detalle, por lo que las que se incluyeron en el presente texto son las siguientes.:

Tabla 11: Identificación e Información acerca de las muestras utilizadas en el trabajo experimental.

MUESTRA	NOMBRE	PROVEEDOR
1	TPQ-590CAP 3405	Confidencial
2	LRM-345	Confidencial
3	BLOCK COPOLYMER 1	SIGMA ALDRICH
4	BLOCK COPOLYMER 2	SIGMA ALDRICH
5	BLOCK COPOLYMER 2	SIGMA ALDRICH
6	COP – E	I.M.P.

En la Figura 20 se muestra una posible estructura de los Copolímeros en Bloques analizados:

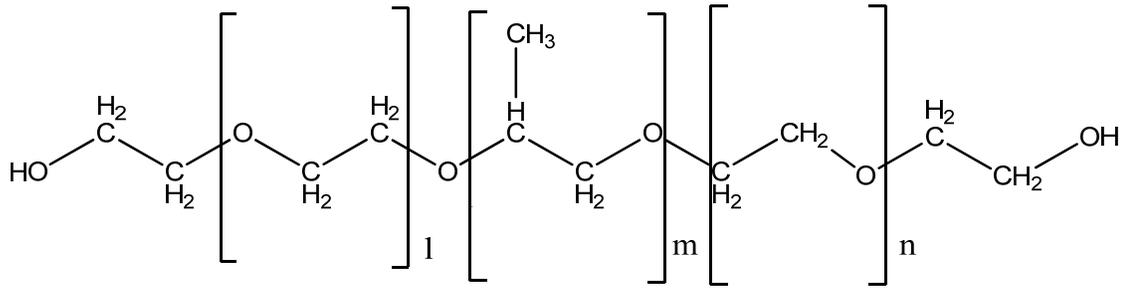


Figura 20: Esquema de un copolímero formado por óxido de etileno y de propileno.

2.2 Técnicas Instrumentales para la Caracterización de los Polímeros^{4, 36, 39, 40.}

Cromatografía de Exclusión de Tamaños (CET).

La cromatografía de filtración molecular es un método de cromatografía en columna por el cual las moléculas se separan en solución según su masa molecular, o más precisamente, según su radio de Stokes. La cromatografía de exclusión, también llamada de filtración en gel o cromatografía de permeación en gel, se basa en la diferencia de penetración de las moléculas en los poros de la fase estacionaria debida a que la separación obtenida depende del tamaño de la molécula. El tiempo de elución es proporcional a la masa molecular de los mismos. Este tipo de separación por tamaño difiere de las demás técnicas de cromatografía en que no existen interacciones físicas o químicas entre el analito y la fase estacionaria. En esta cromatografía, la fase estacionaria consiste en largos polímeros entrecruzados que forman una red tridimensional porosa. A los fines prácticos, la columna se empacan con pequeñas partículas esféricas (Figura 21) formadas por esos polímeros entrecruzados. En consecuencia, estas partículas son porosas, y el tamaño de los poros es tal que algunas moléculas (las demasiado grandes) no podrán ingresar a esos poros, en tanto que otras (las suficientemente pequeñas) podrán pasar libremente. Los poros quedan conectados formando una malla o red, lo cual determina una serie de caminos a ser recorridos por las moléculas que acceden al interior de esta. Los poros de la matriz deben ser de tamaño comparable al tamaño de las moléculas que se desea separar. Las moléculas de mayor tamaño que los poros harán el camino más corto, ya que nunca entran a la malla de la fase estacionaria. Se dice que estas moléculas son excluidas. Las moléculas pequeñas pueden difundir dentro de la matriz.

Cuanto menor es su tamaño, mayor es la probabilidad de que entren a un poro. Así, a menor tamaño de la molécula, más largo el camino que seguirá dentro de la malla de la fase estacionaria.

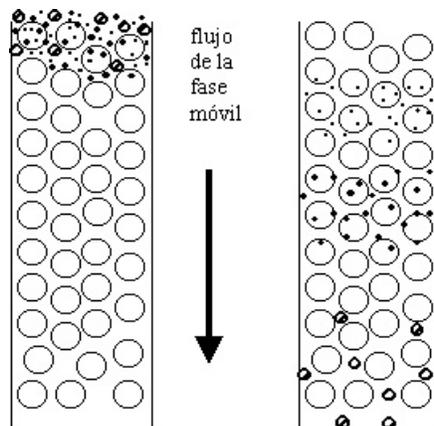


Figura 21: Esquema de una Columna de Cromatografía de Exclusión Molecular o Filtración con Gel.

Las moléculas excluidas se mueven continuamente junto con el eluyente, en tanto que aquellas que por su tamaño pueden ingresar a la fase estacionaria son retardadas en función de sus tamaños. Por lo tanto, las primeras moléculas que eluyen son las excluidas (las más grandes), y luego, en orden de tamaño decreciente, las moléculas no excluidas.

La determinación de pesos moleculares se realizó utilizando un sistema cromatográfico modelo Agilent Serie 1100 (Figura 22) que consta de: una bomba isocrática; una columna lineal Polymer Laboratories PLgel 5 μm MIXED-C con longitud de 300 mm por 7.5 mm de diámetro interno. El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa ChemStation para MS Windows de Polymer Laboratories. Para el caso de estudio que ocupa, el disolvente de trabajo fue el tetrahidrofurano (HPLC para análisis instrumental), que se bombeo a un flujo de 1 mL/min a 30 °C y empleando un detector de diodos e índice de refracción. En cada ensayo se inyectó un volumen de muestra de 5 μL .

La calibración para poder estimar los pesos moleculares promedios de nuestros copolímeros se realizó utilizando tres patrones de poliestireno de Polymer Laboratories, siendo los siguientes: RED Vial de $M_p = 5000000$, 325000, 21000 y 1270; BLUE Vial de $M_p = 1950000$, 113300, 7200 y 580; GREEN Vial de $M_p = 696500$, 50400, 2960 y 162. Con esta técnica se determinaron los valores numéricos de M_n , M_w , M_z , e índice de polidispersidad.



Figura 22: Fotografía del Equipo de Cromatografía por Exclusión de Tamaños del laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.)

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FITR).

La espectroscopia de Infrarrojo constituye una técnica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Ésta se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

Comprende longitudes de onda (λ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ es la más ampliamente utilizada desde un punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación en el momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que pueda asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. Su aplicación más inmediata radica en el análisis cualitativo: detección de las moléculas y grupos funcionales orgánicos presentes en el material analizado.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro marca Thermo Nicolet modelo AVATAR 330 FT – IR con transformada de Fourier equipado con un detector DTGS de KBr (Figura 23). El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa OMNIC Versión 7.0.

Los copolímeros analizados son líquidos así que se determinan mediante una película sobre ventanas de NaCl y KCl. Los espectros de IR se graban con 32 barridos en modo de transmisión en un intervalo de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 23: Equipo de FTIR utilizado en la Elucidación Estructural de las muestras analizadas del I.M.P., obteniéndose los diferentes espectros de IR.

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN – ^1H)⁴⁰

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares. Se basa en la absorción de energía, de una frecuencia determinada (radiofrecuencias), por los cambios de orientación del spin nuclear, en presencia de un campo magnético fuerte. Esta interacción se ve influenciada por los núcleos vecinos por lo que esta técnica permite obtener información sobre la estructura y geometría de la molécula. Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos. La aplicación fundamental de la espectroscopia de RMN es la determinación estructural, ya sea de moléculas orgánicas, organometálicas o biológicas.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un espectrofotómetro Jeol Eclipse (Figura 24) operando a 300 MHz. El disolvente utilizado fue cloroformo deuterado (CDCl_3) y tetrametilsilano. ($\text{TMS} / \text{Si}(\text{CH}_3)_4$). En este caso se disolvieron 70 mg de polímero en 0.5 mL de cloroformo deuterado. Los espectros de los copolímeros obtenidos durante la etapa experimental se referenciaron de manera general respecto a las señales de los disolventes utilizados.



Figura 24: Equipo de RMN del Laboratorio de Resonancia Magnética del I.M.P. Este equipo puede realizar los espectros de Hidrógeno, según las condiciones experimentales y modo de ejecución.

Análisis Termogravimétricos (TGA)⁴¹

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado. El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico. Una técnica alternativa es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y ayuda al análisis térmico diferencial (DTA). En esta técnica la magnitud constante no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia.

Los estudios calorimétricos se realizaron en una balanza térmica Shimadzu DSC-60^a con una interfase TA-60WS (Figura 25). Se utilizaron muestras de 30 mg, las cuales se calentaron de temperatura ambiente (25°C) a 500°C, con una velocidad de calentamiento de 5° C/min, en cápsulas de aluminio y bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando como referencia cápsulas vacías de aluminio. La calibración de la balanza térmica con respecto a la temperatura y flujo de calor se llevó a cabo utilizando muestras estándar de indio (In/Punto de fusión a 156.6 °C).

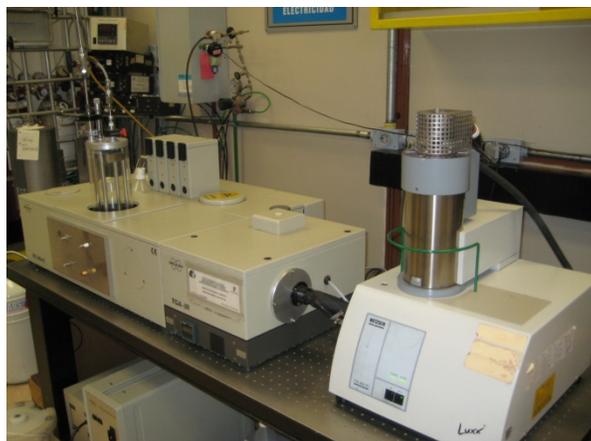


Figura 25: Balanza Térmica utilizada para realizar los análisis de TGA de las muestras problema; ubicado en el laboratorio de Calorimetría y Análisis Térmicos del I.M.P.

2.3. Evaluación de los copolímeros como agentes desemulsificantes de aceites crudos pesados.

2.3.1. Determinación del valor de HLB³¹.

Preparación de Disoluciones.

a) Se preparó una disolución 4% (v/v) de benceno en dioxano, midiendo 40 mL de benceno grado reactivo, utilizando para ello una pipeta volumétrica de 20 mL, y se depositaron en un matraz aforado de 1 L; se llevó al aforo con dioxano c.b.p. el volumen final requerido; se agitó vigorosamente, se identificó adecuadamente y se mantuvo en refrigeración con parafilm para evitar su pérdida.

Metodología Experimental.

La determinación de este valor empírico se basó en un método rápido de titulación el cual refleja el valor de agua (HLB) de las diferentes muestras analizadas. Se propone la siguiente metodología experimental para la evaluación de este parámetro, según el método descrito por Greenwald:

- 1) Pesar en un matraz Erlenmeyer un gramo de muestra a analizar.
- 2) Agregar 30 mL de una disolución al 4% (v/v) de benceno en dioxano.
- 3) Solubilizar perfectamente el analito en el disolvente soporte, y se procede a titular con agua desionizada o bidestilada.

- 4) Se toma como vire el momento en el cual se note los primeros vestigios de turbidez en el medio.
- 5) El punto final de la titulación se determina cuando la turbidez permanezca por más de 1 minuto en el matraz.
- 6) Se debe de realizar la valoración por triplicado, para asegurar la precisión del método.

2.3.2. Metodología experimental para evaluar la función de los Agentes Desemulsificantes: Pruebas de Botella^{7, 15}.

Preparación de Disoluciones.

- a) Preparar disoluciones de concentración 50 000 ppm (5% m/m) de los copolímeros a evaluar, pesando 1,125 g de muestra en un matraz volumétrico de 25 mL, y se llevaron al aforo con xileno grado reactivo.
- b) El crudo se emulsionó en un mixer (licuadora), a velocidad media durante 30 segundos, con el fin de obtener una emulsión estable que no se rompiera por la temperatura de la prueba.

Metodología Experimental.

Esta prueba se utiliza para evaluar la acción desemulsificante de los agentes poliméricos utilizados para separar agua contenido en los aceites crudos tratados; la prueba se lleva a cabo a una temperatura dada, según las condiciones del proceso en la que vaya a intervenir el uso de agentes deshidratantes; en este caso se hace a 80 °C. Los datos obtenidos se tratan adecuadamente, y se construyen las gráfica de Porcentaje de Agua Removida contra el Tiempo, lo cual ayuda a evaluar el funcionamiento de las sustancias químicas estudiadas. Ésta se lleva a cabo de la siguiente manera:

- a) Este primer paso es opcional, según el crudo que se esté tratando, se debe de emulsionar en un mixer (licuadora) durante un tiempo determinado.
- b) Se enciende el baño maría para que se atempere a 80 °C, temperatura a la cual se realiza esta prueba.
- c) Se vierte 100 ml de crudo en botellas oblongas (Figura 26), y se introducen al baño maría para que lleguen a la misma temperatura del baño durante 20 minutos.



Figura 26: Fotografía de las botellas oblongas utilizadas para la evaluación funcional de los posibles agentes deshidratantes.

- d) Preparar soluciones a 50 000 ppm (5% p/p) de los agentes desemulsificantes a evaluar, usualmente en xileno; este disolvente se emplea porque es un disolvente económico, y además bastante asequible en cuanto disponibilidad a nivel industrial.

- e) Una vez atemperadas las botellas, se dosifica la solución de agentes desemulsificantes con ayuda de pipetas graduadas de diferentes volúmenes, ajustando la concentración final deseada del mismo en 100 mL.

- f) Se cierran perfectamente las botellas y se agitan manualmente durante 3 minutos. Transcurrido el tiempo de agitación, se destapan para liberar la posible presión interna generada en las botellas tras el homogeneizado, se limpian e introducen nuevamente al baño maría, por otros cinco minutos, y se empiezan a realizar las mediciones.

- g) Las mediciones se realizan cada 5 minutos las primeras 2 h y luego cada hora, hasta completar 6 h.

- h) En el proceso de lectura se deben sacar las botellas con sumo cuidado evitando agitarlas bruscamente, y la calificación se da de acuerdo a la escala descrita la Figura 27, además de anotar el valor aproximado en mL de la fase de agua separada:

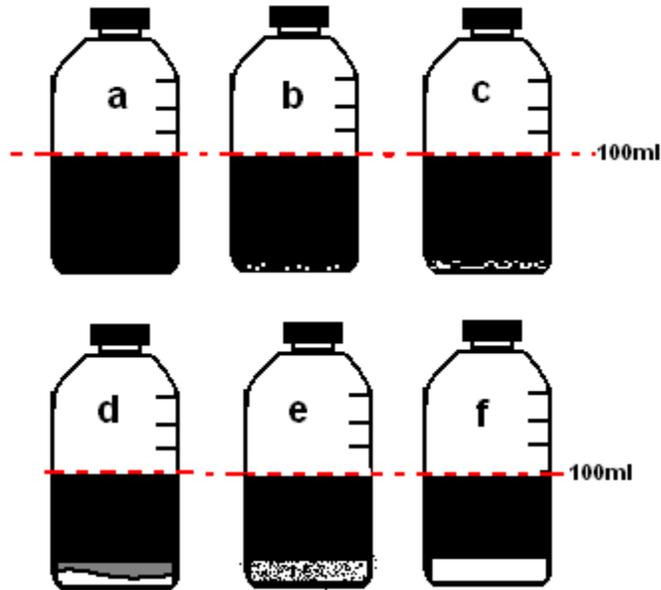


Figura 27: Escala Visual de la Interpretación de la Prueba de Botella:

- a) Ejemplo de una emulsión agua en aceite (W/O) de crudo mexicano.
- b) Fenómeno denominado: "Mordiéndolo el Crudo".
- c) La emulsión apenas comienza a romperse, y a esto se le denominan "trazas".
- d) Se nota la ruptura de la emulsión en una fase elástica, es decir, el crudo se ve aún mezclado con el agua.
- e) Buena separación del agua, pero se observa AGUA SUCIA.
- f) Excelente separación del agua, y se observa AGUA LIMPIA.

Al finalizar la prueba se calcula el porcentaje de agua removido y se hacen las anotaciones pertinentes con respecto al aspecto del agua separada.

NOTA: Un buen agente desémulsificante romperá la emulsión en las primeras 2 h, y formará gotas de agua mediante la separación visible de las fases oleosas y acuosas en el fondo de la botella. Para los productos que tienen una separación la cual refleja únicamente pequeñas rasgaduras del crudo se le denominan "trazas", y a este fenómeno, en un lenguaje técnico, se dice que la emulsión está "mordiéndolo al crudo"; si el agua separada contiene aceite y no se ve traslúcida como se espera, se denomina "AGUA SUCIA"; si el agua está completamente separada y transparente, sin rastro de aceite se le llama "AGUA LIMPIA". (Figura 28)



Figura 28: Ejemplo de los comportamientos obtenidos en las pruebas de botella. a) “Mordedura” de la emulsión. b) Separación franca de agua limpia.

2.4. Caracterización de muestras de crudos pesados.

Este tema se discutió en la parte de la introducción, por lo que no se repiten la información mencionada anteriormente, además, en la parte de los resultados están las pruebas que se realizaron para llevar a cabo la caracterización del crudo utilizado en la experimentación.

CAPÍTULO 3:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

«L'expérimentaliste qui ne sais pas ce qu'il cherche, ne comprendra pas ce qu'il trouve»

(El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra)

Claude Bernard (1813-1878)

3.1. Caracterización de los Copolímeros.

Después de haber realizado el trabajo experimental en torno a los nuevos y diferentes agentes desemulsificantes, se llega a los siguientes resultados experimentales después de la caracterización de los mismos.

Cabe resaltar que tras la caracterización realizada a los polímeros desemulsificantes, cada una de las técnicas analíticas realizadas arrojan valiosos datos experimentales que permiten conocer las diferentes propiedades fisicoquímicas de los mismos, como se esquematizará a continuación en la figura 29:

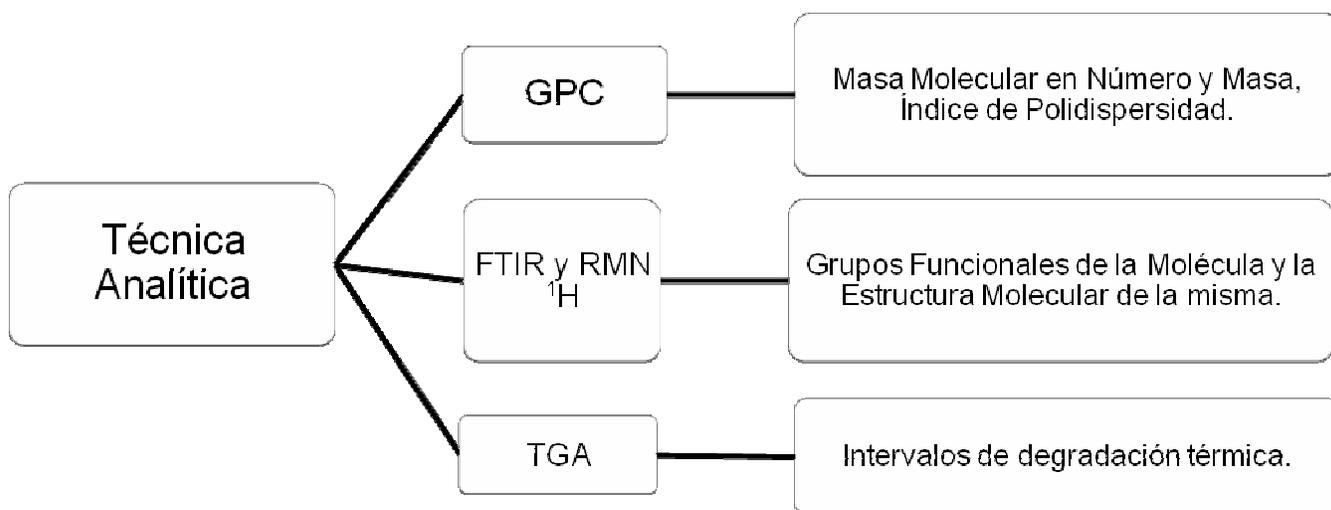


Figura 29: Metodologías analíticas instrumentales utilizadas para la caracterización fisicoquímica de las muestras estudiadas.

3.1.1. Cromatografía por Exclusión de Tamaños.

Como se mencionó anteriormente esta técnica permitió conocer uno de los parámetros más importante con respecto a la caracterización de muestras: la Masa Molecular (M); en la Tabla 12 se observan los diferentes valores de masa molecular obtenidos experimentalmente por este método.

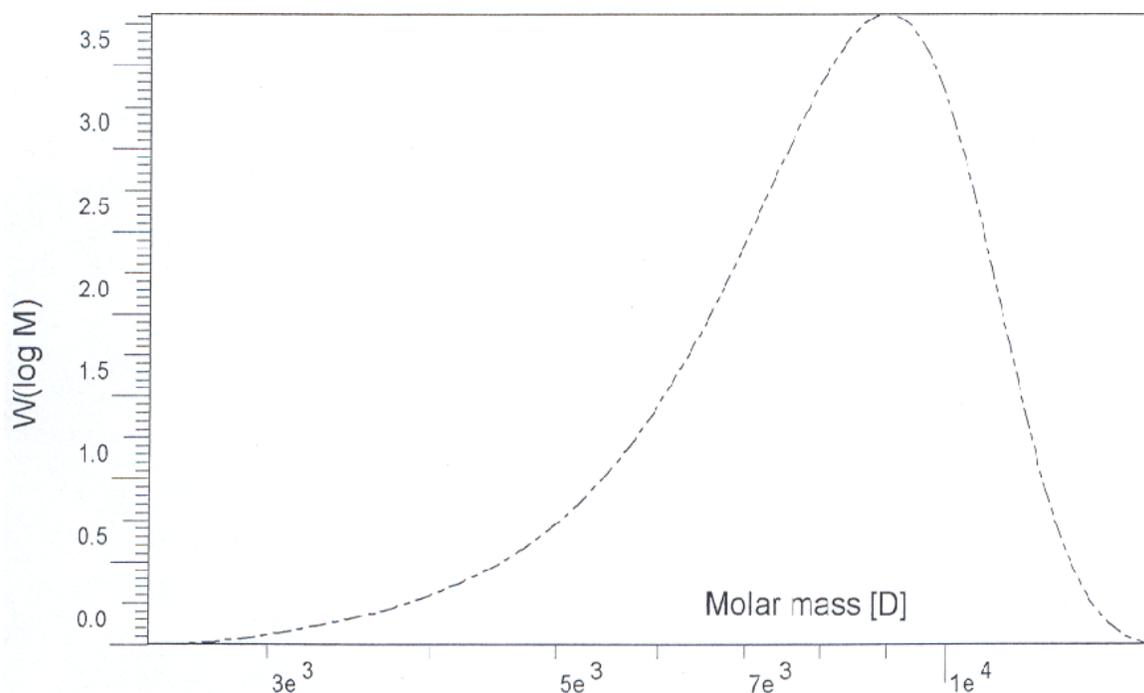
Tabla 12: Diferentes Masas Moleculares e Índices de Polidispersidad obtenidas por Cromatografía por Exclusión de Tamaños de las muestras analizadas.

MUESTRA	MASA MOLECULAR (g/mol)	ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD
1	7577	1.07
2	2747	1.06
3	2200	1.20
4	2800	1.10
5	4400	1.09
6	2077	1.20

A partir del elugrama de la Figura 30 se puede obtener muchísima información, pero fundamentalmente la masa molecular en número (M_n) y en peso (M_w), con lo que posteriormente se puede obtener el índice de polidispersidad (Relación M_w/M_n) como ya se mencionó en los antecedentes, aunque el equipo automáticamente calcula dicho valor.

Como se aprecia en la Tabla 12, las muestras se encuentran en un intervalo de masas moleculares entre 2000 y 7600 g/mol, con lo que se pretende ver cómo influye este valor en su función como buenos o malos agentes deshidratantes, lo que se discutirá más adelante.

Se observa que todas las muestras son monodispersas, esto quiere decir que el tamaño de cada unidad polimérica tiene aproximadamente el mismo valor de masa molecular, por lo que podemos tomar los valores obtenidos experimentalmente como sus masas moleculares reales con mucha confianza, recordando que la masa molecular de los polímeros, al ser éstos mezclas complejas de pequeñas subunidades, puede diferir o variar considerablemente, pero se nota que no es el caso.



Sample :	GPC-141	Mn :	7.5770e3	g/mol
Injection Date :	23-Mar-10, 12:17:54	Mw :	8.1669e3	g/mol
Calibration File :	C:\HPCHEM\GPC\calib\110106'.CAL	Mz :	8.6704e3	g/mol
Calibration Date :	Friday 01/29/10 13:00:34	Mv :	0.000000	g/mol
Baseline from :	7.113 min	D :	1.0779e0	
Integration from:	7.113 min	[n] :	0.000000	ml/g
MHK - A (Cal.):	0.000000E+0	Vp :	7.3295e0	ml
Eluent :	THF	Mp :	8.9365e3	g/mol
Concentration :	1.000 g/l	A :	7.4901e3	ml*V
Detector 2 :	RID A, Refractive Index Signal	10% :	5.4127e3	g/mol
Operator :	ALO	30% :	7.1077e3	g/mol
Baseline to :	7.900 min	50% :	8.2492e3	g/mol
Integration to :	7.900 min	70% :	9.3257e3	g/mol
MHK - K (Cal.):	1.000000E+0 ml/g	90% :	1.0751e4	g/mol
Flowrate :	1.000 ml/min			
Inject volume :	50.000 ul			
Delay volume :	0.000 ml			
Acquisition interval :	0.400 sec			

Figura 30: Ejemplo de uno de los diferentes elogramas obtenidos por CET, mediante los cuales se logró determinar la masa molecular. Elograma de la Muestra 1.

3.1.2. Caracterización Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (^1H)

La mayoría de los espectros de IR de las muestras analizadas presentan bandas características muy similares, por lo cual se decidió ejemplificar con los espectros de IR de las Muestras 3 y 5. (Ver Figura 31 y 32, respectivamente)

En la Figura 31 se observa la presencia de bandas de baja intensidad de $3700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, lo cual indica la presencia de grupos hidroxilo, es decir, grupos pertenecientes a alcoholes (-OH); la banda que aparece alrededor de 1115 cm^{-1} , es importante debido a que es la banda indicativa de éteres alifáticos, y está en gran proporción debido a que es la estructura básica que conforma a los polímeros de estudio. Por otro lado, la banda que aparece debajo de los 3000 cm^{-1} , que va aproximadamente de $2990 - 2820 \text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de metilos y metilenos, confirmadas por las bandas localizadas en 1375 y 1457 cm^{-1} , que indican la presencia de metilos, por la torsión asimétrica y simétrica de los hidrógenos de los metilos presentes en la estructura.

Este análisis da una pauta de los diferentes grupos funcionales que conforman a los posibles agentes desemulsificantes.

En la Figura 32 se observa la presencia una banda de baja intensidad a 3477 cm^{-1} , lo cual indica la presencia de grupos hidroxilo (-OH); la banda que aparece alrededor de 1110 cm^{-1} , es importante debido a que es una ancha, intensa y bien definida de éteres alifáticos ($\text{R}'\text{-O-R}$), y se propone como la estructura básica que conforma a los polímeros de estudio. La banda que aparece cercana a los 3000 cm^{-1} , de $2970 - 2869 \text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de metilos y metilenos, confirmadas por las bandas localizadas en 1373 y 1451 cm^{-1} , que indican la presencia de metilos, por la torsión asimétrica y simétrica de los hidrógenos de los metilos presentes en la estructura.

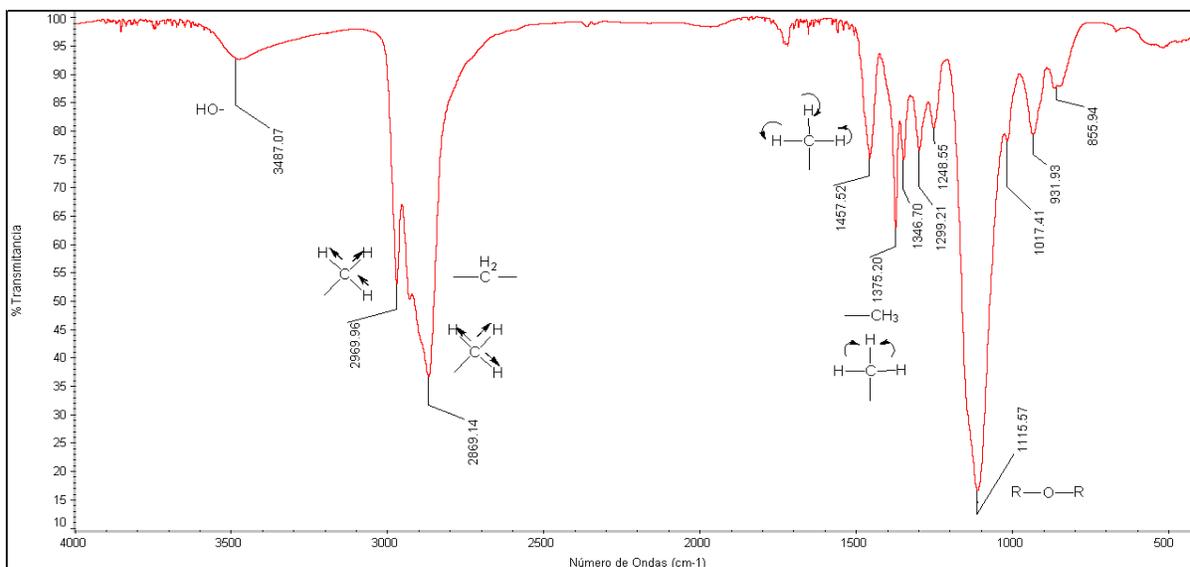


Figura 31: Espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier de la Muestra 3.

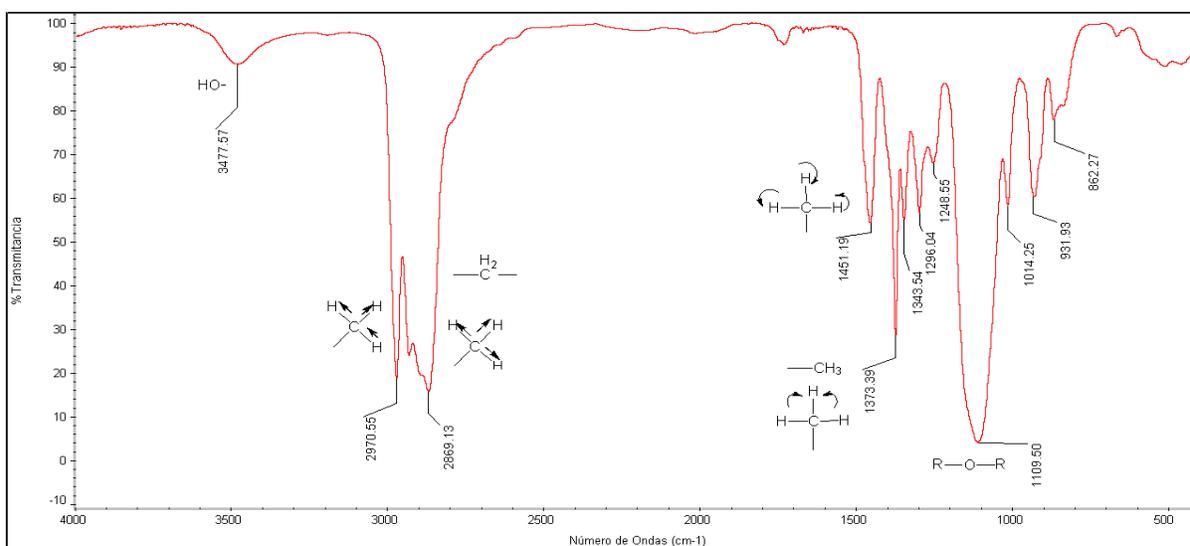


Figura 32: Espectro de Infrarrojo por Transformada de Fourier de la Muestra 5.

Una vez analizados los espectros de infrarrojo de las Muestras 1 y 3, se complementó la caracterización con ayuda de los espectros de ¹H – RMN (Figura 33 y 34), debido a que éstos proporcionarían mayor información acerca de la estructura de las muestras en estudio.

En el espectro de ^1H – RMN de la Muestra 1 (Figura 33) podemos ver que a campo alto, la señal que aparece a 1.102 ppm se debe a los hidrógenos del metilo del polióxido de propileno; posteriormente, la señal que aparece a 3.37 ppm corresponde al hidrógeno del metino del polióxido de propileno nuevamente; alrededor de 3.51 se debe a los hidrógenos del metileno unido al metileno terminal del polióxido de etileno y al oxígeno del grupo éter en la unión de ambos bloques del copolímero; finalmente, a campo bajo, se tiene la señal alrededor de 3.60 ppm que corresponde a los hidrógenos del metileno unido al hidroxilo terminal de los extremos del copolímero.

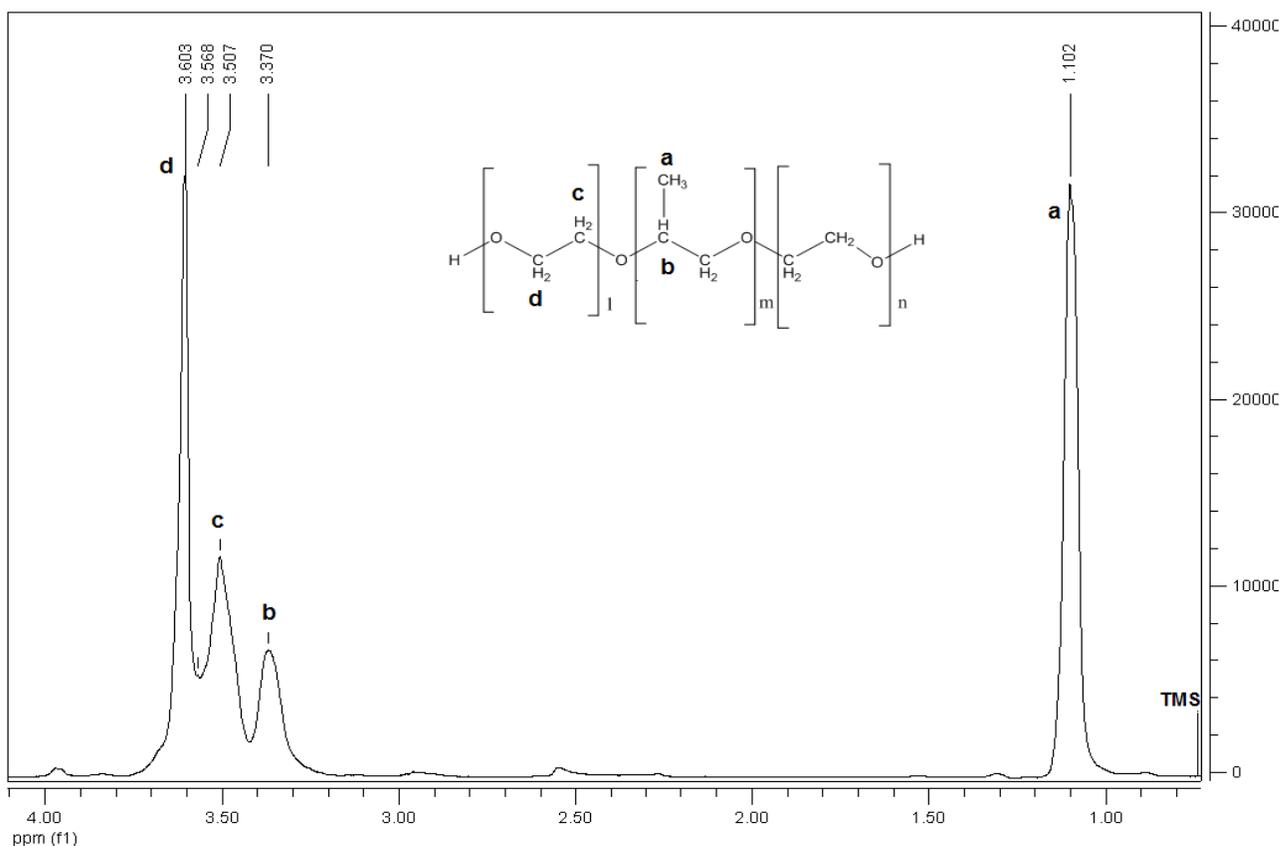


Figura 33: Espectro de ^1H – RMN de la Muestra 1.

En el espectro de ^1H – RMN de la Muestra 3 (Figura 34) podemos ver que la señal que aparece a campo alto, siendo ésta un doblete, entre 1.07 y 1.06 ppm se debe a los hidrógenos del metilo del polióxido de propileno, y como sólo tiene un hidrógeno vecino se observa este fenómeno de desdoblamiento de la señal; posteriormente, la señal que aparece a 3.33 ppm corresponde al hidrógeno del metino del polióxido de propileno nuevamente; alrededor de 3.47 se debe a los hidrógenos del metileno unido al metileno terminal del polióxido de etileno y al oxígeno del grupo éter en la unión de ambos bloques del copolímero; finalmente, a campo bajo, se tiene otra vez la

señal alrededor de 3.56 ppm que corresponde a los hidrógenos del metileno unido al hidroxilo terminal de los extremos del copolímero.

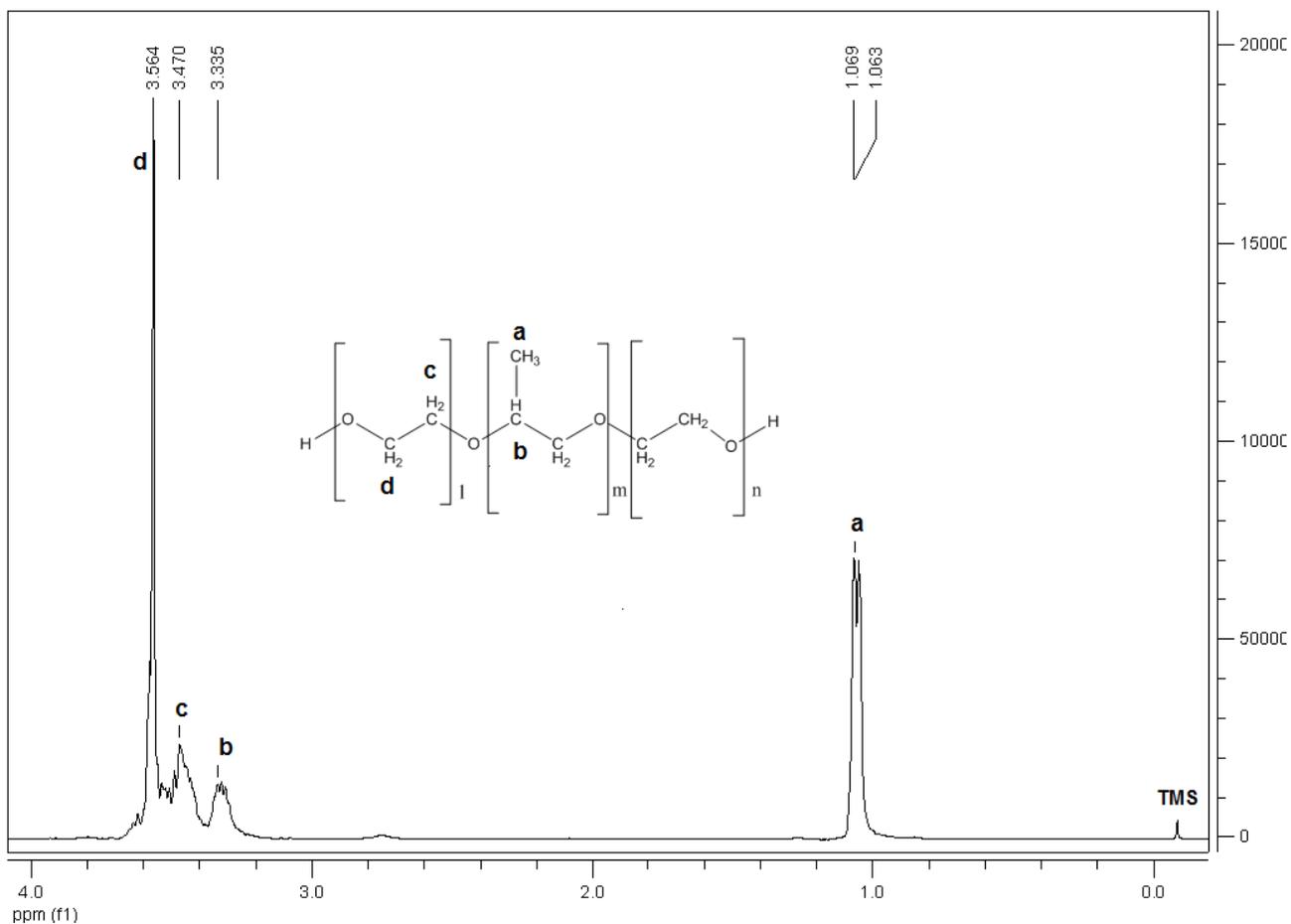


Figura 34: Espectro de ^1H – RMN de la Muestra 3.

A continuación se propone una posible estructura con base en el análisis espectroscópico de las muestras (Figuras 31 - 34), conjuntado las técnicas de IR y RMN – ^1H .

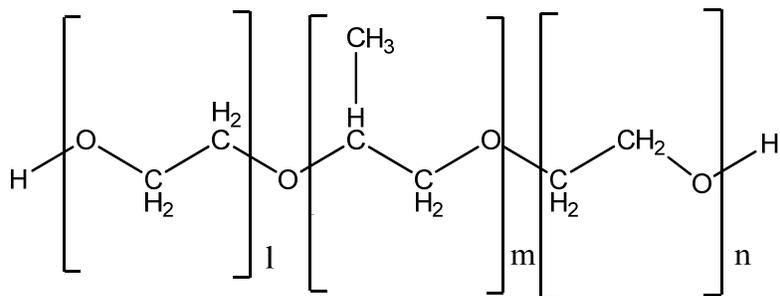


Figura 32: Fórmula Desarrollada de un Copolímero de OE/OP en estructura tribloque.

3.1.3. Análisis Termogravimétrico.

Mediante el TGA se obtienen gráficos denominados “*Termogramas*” (Figura 35); De ellos, se infiere que las muestras son puras, debido a que se observa que no hay ninguna variación en pérdida de masa debida a su propia degradación térmica alrededor de los 250 °C. Además se puede notar que están completamente exentas de agua debido a que a la temperatura de ebullición del agua (100 °C) no se presenta ninguna variación de peso. Con este análisis se puede saber la máxima temperatura a la cual se asegura la funcionalidad de los copolímeros, es decir, que no sufren modificaciones significativas que pudiesen alterar su función con respecto a la temperatura del proceso al cual se pretenden someter, que sería la desemulsificación química de aceites crudos pesados.

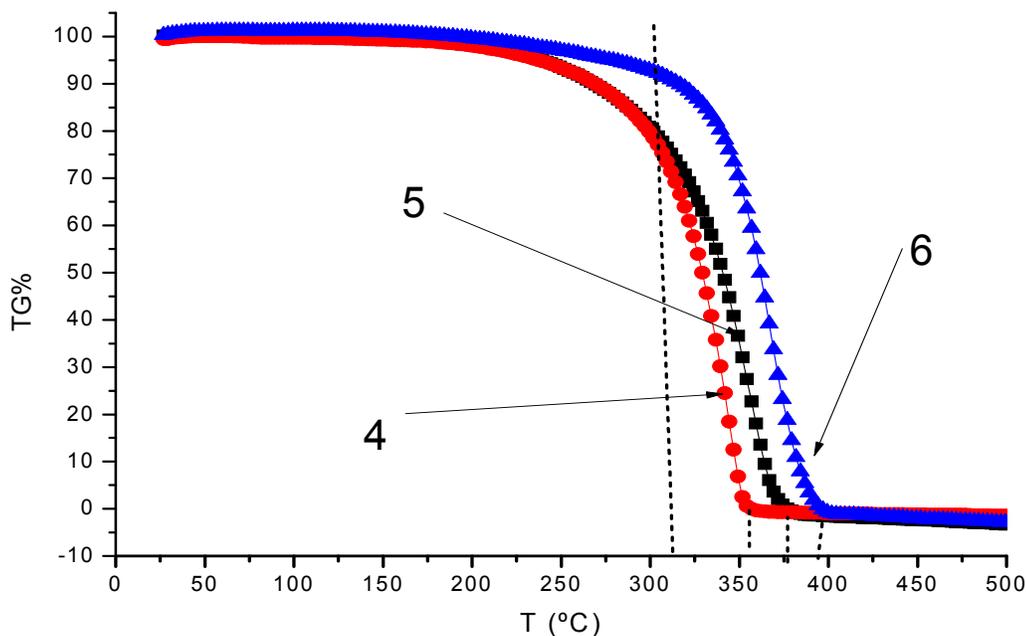


Figura 35: Análisis Termogravimétrico de las Muestras 4, 5 y 6.

El análisis térmico al cual se sometieron los posibles agentes desemulsificantes permite establecer que todos ellos son polímeros que no presentan estructura cristalina dentro del intervalo de temperatura analizado (de 25 °C a 500 °C), y gracias al TGA se confirma que las muestras están exentas de agua y puras, porque no se aprecian otras degradaciones térmicas, porque en ese intervalo de temperatura se muestra una degradación total de las macromoléculas analizadas. Por otro lado, el intervalo de degradación de las muestras se encuentra entre 325 a 400 °C. Esto es

sumamente importante debido que con estos datos se define el intervalo de estabilidad térmica de los polímeros, que al ser considerablemente alto dicho intervalo de degradación, no se ven afectadas las muestras al llevarlas a 80 °C en las pruebas de botella, y que además, quizá a un nivel industrial, específicamente al momento de entrar a la torre de destilación primaria, que se encuentra alrededor de los 350 °C, se asegura que nuestros agentes deshidratantes dosificados previamente se degradaría totalmente, y no contaminarían el crudo en cuestión porque en el proceso se eliminarían por completo, y cumpliría su función como agentes desemulsificantes.

3.1.4. Balance Hidrofílico – Lipofílico (HLB)

Después del trabajo realizado para la determinación de los valores experimentales de HLB mediante titulaciones, por vía húmeda, se llega a los siguientes resultados (Tabla 13):

Tabla 13: Valores de HLB para las muestras caracterizadas según el método de Greenwald.

MUESTRA	HLB (mL DE H ₂ O)
1	17
2	15
3	22
4	14
5	11
6	15

Se tiene un intervalo bastante amplio de valores de HLB con respecto a las diferentes muestras analizadas, con valores de 11 hasta 22, lo cual da 10 unidades de HLB para poder describir la relación que guarda este valor con ciertos parámetros fisicoquímicos que interesan en este proyecto, así como la relación que guarda este valor con la masa molecular del copolímero, su estructura y principalmente con la función como posible agente desemulsificante.

Relación entre Masa Molecular y valores de HLB.

De la caracterización correspondiente a cada una de las muestras se puede generalizar y decir que cada una de estas técnicas utilizadas para su análisis brinda información importante como se resume en la Tabla 14. Se puede ver que gracias a la Cromatografía por Exclusión de Tamaño, se determina la masa molecular de los polímeros para poder correlacionar este parámetro fisicoquímico con la función deshidratante de las muestras. Nótese que las muestras oscilan entre un intervalo de masas moleculares de 2000 g/mol a 8000 g/mol aproximadamente.

Con respecto a la Tabla 14 y la Figura 36 se observa que la relación que existe entre la masa molecular y el valor de HLB obtenido experimentalmente no presenta una tendencia bien definida, por lo que en este punto se observan las discrepancias que hay entre estos valores. Quizá ésta se deba a la estructura y composición química de cada una de las muestras analizadas, porque gracias a las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización sabemos que la relación de óxido de etileno y de propileno en las muestras analizadas es variable, y ésta relación dicta su valor de HLB, por lo que al tener diferentes masas moleculares era de esperarse tener diferentes valores de HLB, y se observa que no hay una tendencia clara entre estos parámetros. Tratando de aclarar más estas diferencias, por ejemplo la muestra 3 (M = 2200 g/mol; HLB = 22 ml de H₂O) y la 6 (M=2077; HLB = 15 ml de H₂O), tienen una masa molecular cercana, sin embargo su valor de HLB es completamente diferente, y esto se explica por lo que se mencionó anteriormente de la composición química de cada muestra.

Tabla 14: Masas moleculares y valores de HLB para las muestras caracterizadas. Ordenados en orden decreciente con respecto a su masa molecular.

MUESTRA	MASA MOLECULAR (g/mol)	HLB (mL DE H ₂ O)
1	7577	17
5	4400	11
4	2800	14
2	2747	15
3	2200	22
6	2077	15

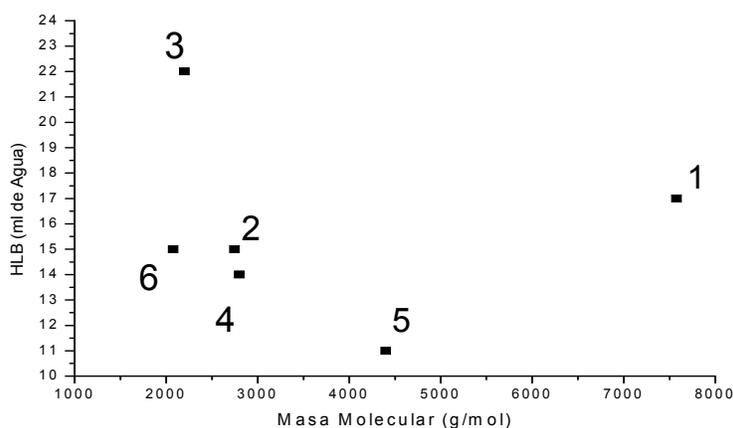


Figura 36: Valor de HLB contra la Masa molecular de las muestras analizadas..

3.2. Caracterización Físicoquímica del Aceite Crudo Utilizado.

En la Tabla 15 se presentan únicamente los principales parámetros fisicoquímicos del aceite crudo. La muestra de aceite crudo presenta un contenido de agua favorable, factor primordial para poder trabajarlo y así evaluar los agentes deshidratantes en él; por el valor de los grados API se puede clasificar como un “*crudo pesado*”, como se ha ido manejando a lo largo de este estudio; además presentan un alto contenido de insolubles en n-heptano, es decir, la fracción de asfaltenos contenidas en el crudo los cuales son agentes emulsificantes naturales y estabilizantes de la emulsión W/O. Cabe señalar que el crudo fue obtenido en el activo *Xaman Ek*, en la región petrolera de Campeche.

Tabla 15: Principales resultados de la caracterización fisicoquímica del crudo pesado mexicano “*Xaman Ek*”.

CARACTERÍSTICA	MÉTODO	UNIDADES	VALORES
Gravedad API	ASTM-D-287	°API	20.34
Contenido de sal	ASTM-D-3230	lbs/1000 bls	3317.00
Agua por destilación	ASTM-D-4006	% vol	14.00
Viscosidad cinemática 25.0°C	ASTM-D-445	mm ² /s	469.22
Insolubles en n-Heptano	ASTM-D-3279	% Peso	9.55

3.3. Evaluación de Desemulsificantes mediante Prueba de Botella.

Se realizaron las evaluaciones de los posibles agentes desemulsificantes mediante pruebas de botella en diferentes condiciones experimentales (variación de las concentraciones del agente deshidratante principalmente), y se obtienen los siguientes resultados con respecto al porcentaje de agua separada en función del tiempo (Figuras 37, 38 y 39). Posteriormente se analiza la funcionalidad de los diferentes agentes desemulsificantes en el crudo pesado estudiado a un tiempo determinado para poder correlacionar el valor de HLB con su capacidad de remover agua del crudo. En los gráficos citados, se trata de mostrar el comportamiento de las muestras dentro de las primeras 2 h, porque éstas son las más importantes dentro del estudio, y en la gráfica pequeña anexa en cada una de las otras se muestra todo el estudio completo.

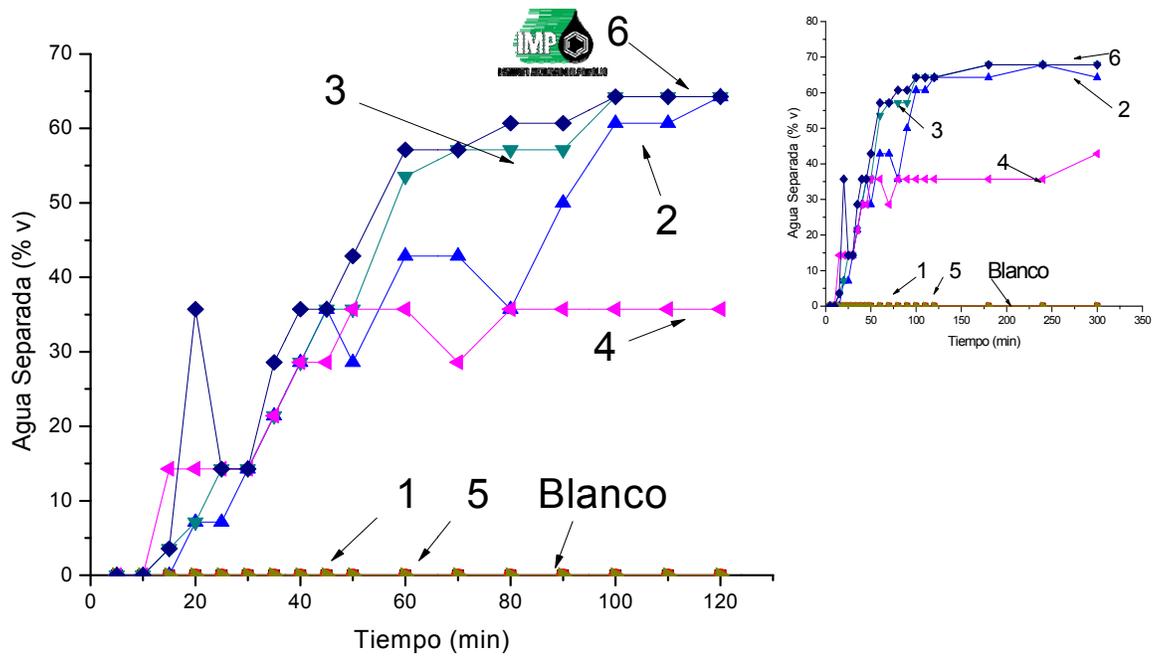


Figura 37: Porcentaje de agua separada con respecto al tiempo de la Prueba de Botella realizada con una dosificación de 500 ppm de los diferentes agentes desemulsificantes evaluados.

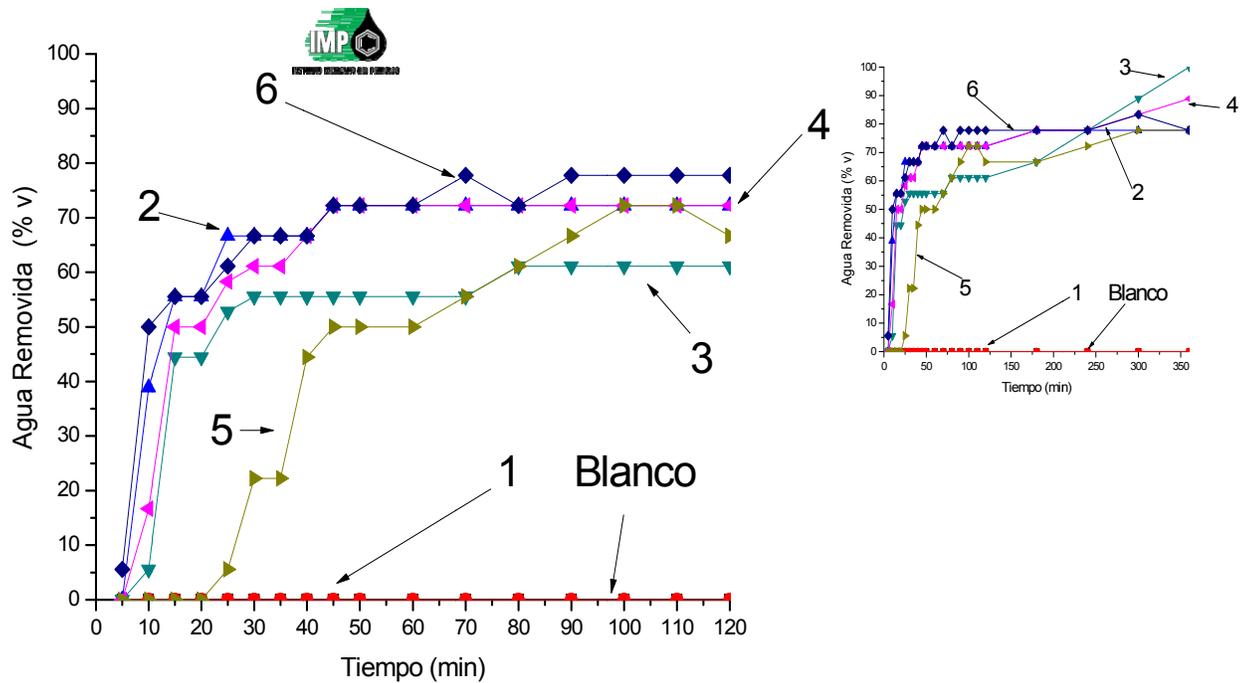


Figura 38: Porcentaje de agua separada con respecto al tiempo de la Prueba de Botella realizada con una dosificación de 250 ppm de los diferentes agentes desemulsificantes evaluados.

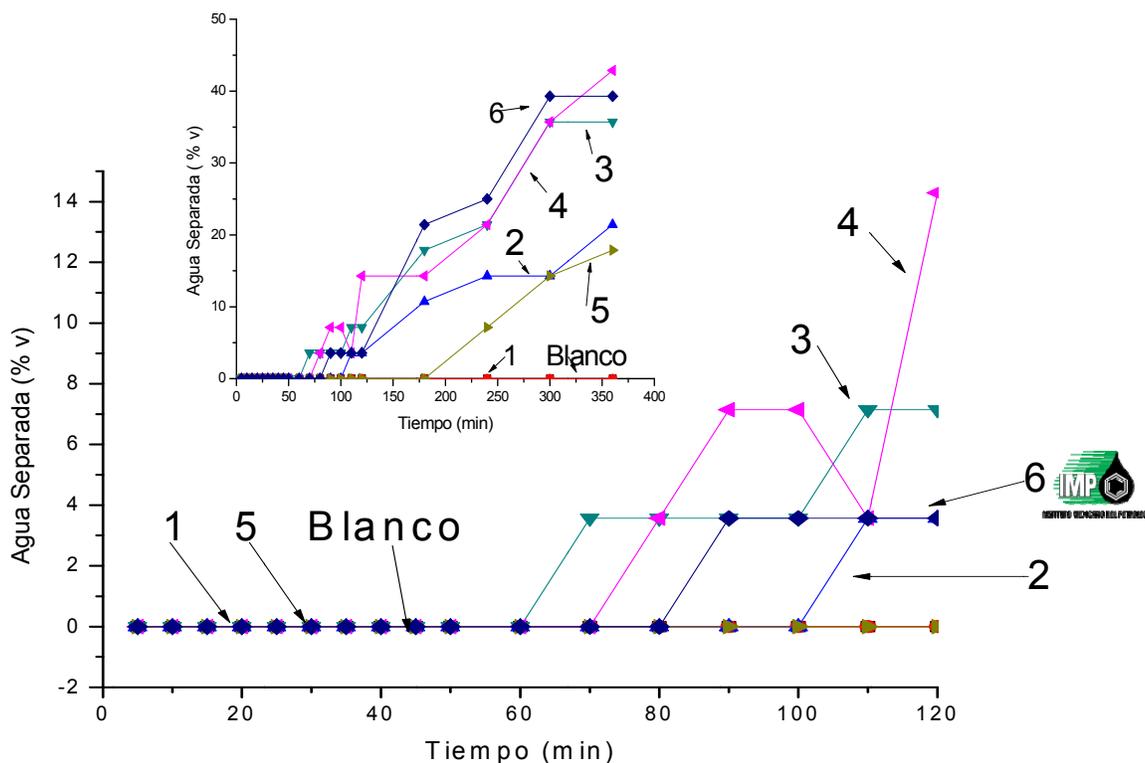


Figura 39: Porcentaje de agua separada con respecto al tiempo de la Prueba de Botella realizada con una dosificación de 125 ppm de los diferentes agentes desemulsificantes evaluados.

Valor de HLB contra el Porcentaje de Agua Removida.

Para analizar los resultados obtenidos se decide tomar un tiempo específico dentro de la prueba de botella, que fue el de 90 minutos, debido a que es un tiempo ideal para que el crudo emulsionado con el agua tras la extracción pueda entrar en contacto con el agente desemulsificantes y así se logre romper la emulsión y con ello remover la mayor cantidad de agua posible. En las refinerías, al crudo emulsionado se le hace un tratamiento previo, el cual consiste en aditivar y dejar reposar en tanques de almacenamiento y a mayor tiempo de operación, mayor serán los costos del proceso, haciendo crítica la selección de un tiempo de desemulsificación idóneo dentro del proceso de refinamiento de aceites crudos.

Tras las pruebas de botella realizadas, se observa que a la dosificación de 500 ppm y 250 ppm se obtienen los mejores resultados, siendo en promedio una remoción del agua mayor al 50% en ambos casos, mientras que en la dosificación de 125 ppm de agentes desemulsificantes tenemos un buen funcionamiento de los agentes utilizados, pero no se logra una remoción de agua mayor al 40%, por lo que se decide excluir del análisis.

En la Tabla 16 se muestra la remoción de agua de los diferentes agentes desemulsificantes a los 90 minutos de la prueba de botella, y en las Figuras 40 y 41 la tendencia que tienen en cuanto a la remoción de agua con respecto a su valor de HLB a las concentraciones de 500 y 250 ppm respectivamente.

Al analizar la relación entre el valor de agua removida contra el valor de HLB se llega a los siguientes resultados:

- a) Se nota que de los diferentes agentes desemulsificantes probados en la experimentación son dependientes de la concentración de dosificación, debido que a 500 ppm no funciona adecuadamente, mientras que a 250 ppm, actúan de una manera bastante razonable.
- b) Se infiere que hay un intervalo idóneo de valores de HLB entre los cuales se observa una mejor eficacia de separación de agua, siendo éste alrededor de 11 a 15 unidades de HLB (ml de H₂O), por lo que se concluye que un valor óptimo de HLB sería el de 15 unidades de HLB, con base a la experimentación, debido a que tanto a 500 y 250 ppm los agentes que mejor removieron el agua poseen ese valor de HLB.
- c) Finalmente, se aprecia que la mejor concentración de dosificación de los diferentes agentes desemulsificantes fue de 250 ppm, donde hay una remoción de agua dentro de las dos primeras horas mayor al 70% v de agua del crudo emulsionado, y esto se hace más notorio con la muestra 5, que aunque no fue la mejor, si es afectada drásticamente por la concentración de dosificación (Figura 40 y 41)

Las muestras que mejor funcionaron como agentes deshidratantes al tiempo determinado de operación y que posee un valor de HLB de 15 ml de H₂O, son las Muestras 2 y 6, las cuales quizá se deban analizar un poco más afondo en cuanto a su composición química y masa molecular; si observamos la gráfica de HLB vs Masa Molecular (Figura 36), se nota que alrededor de 2000 y 2800 g/mol tenemos a los agentes con mayor funcionalidad, pudiendo decir que moléculas con estas características de masa molecular y valor de HLB podrían ser sintetizadas ulteriormente y obtener buenos resultados en cuanto a sus propiedades de remoción de agua de aceites crudos pesados.

Recalcando que un tiempo considerado para romper la emulsión formada por el agua y el crudo es de 90 min, en las Figura 39 y 40 se nota que no necesariamente un valor elevado de HLB asegura una mayor remoción de agua del aceite crudo pesado evaluado, siendo éste un dato relevante de este trabajo de investigación debido a que uno se imaginaría que moléculas hidrofílicas favorecerían la ruptura de la emulsión W/O de aceites crudos pesados, y con base en los resultados experimentales, se nota que el valor de 15 unidades de HLB es suficiente para remover agua de una manera eficiente.

Tabla 16: Datos experimentales del Porcentaje de Agua Removida a los 90 minutos y valores de HLB de los agentes desemulsificantes, a las concentraciones de dosificación de 500 ppm y 250 ppm.

Dosificación: 500 ppm			Dosificación: 250 ppm		
Muestra	Agua Removida (% v)	Valor de HLB (mL H ₂ O)	Muestra	Agua Removida (% v)	Valor de HLB (mL H ₂ O)
1	0	17	1	0	17
5	0	11	3	61.11	22
4	35.71	14	5	66.67	11
2	50	15	4	72.22	14
3	57.15	22	2	72.22	15
6	60.72	15	6	77.78	15

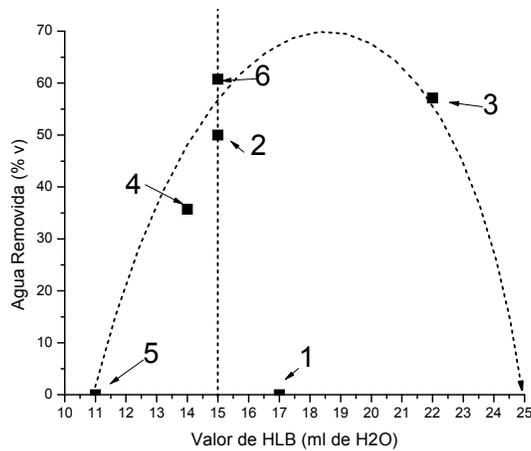


Figura 40: Valor de HLB contra Porcentaje de Agua Separada a los 90 minutos de prueba a una dosificación de 500 ppm. La línea vertical indica el valor óptimo de HLB, mientras la curva indica la tendencia de remoción de agua emulsionada en el crudo.

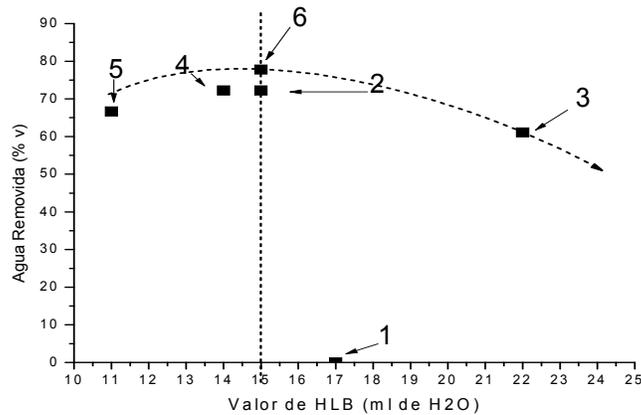


Figura 41: Valor de HLB contra Porcentaje de Agua Separada a los 90 minutos de prueba a una dosificación de 250 ppm. La línea vertical indica el valor óptimo de HLB, mientras la curva indica la tendencia de remoción de agua emulsionada en el crudo.

Por otro lado, después de la evaluación de estos posibles agentes desemulsificantes a través de las pruebas de botella, usualmente lo que se hace en este tipo de ensayos es ir variando la concentración de los agentes desemulsificantes para poder verificar su funcionalidad y la relación que existe entre éstos y su dosificación. Se seleccionan diferentes concentraciones de dosificación en un intervalo amplio de concentraciones, y se observa su comportamiento en cuanto a la remoción de agua. En este caso la funcionalidad depende de la concentración del agente desemulsificante (Figura 42), siendo 250 ppm la mejor concentración de dosificación de los aditivos.

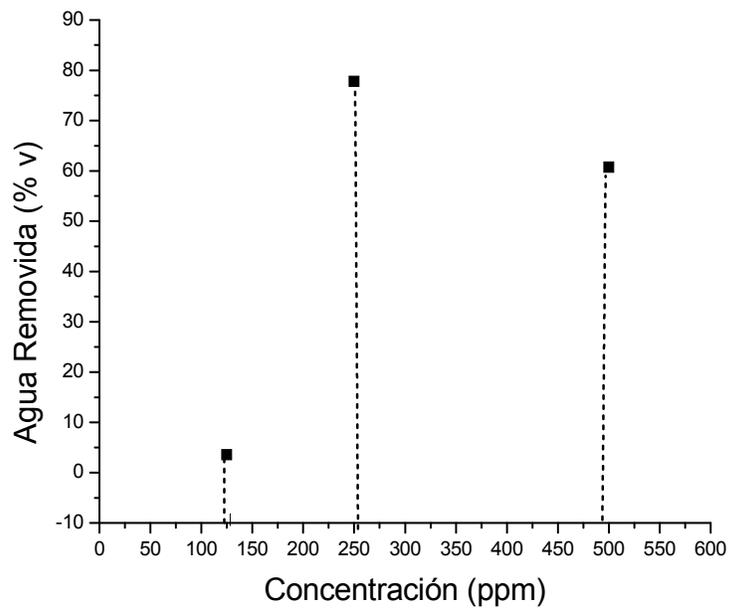


Figura 42: Dosificación mejor tomando en cuenta el agente desemulsificante que funcionó mejor a los 90 minutos en la Prueba de Botella (Muestra 6)

Con base en los resultados obtenidos se puede incluir en la figura 15 una nueva clasificación de moléculas que se encuentran en la escala empírica de HLB (Figura 43) como agentes desemulsificantes.

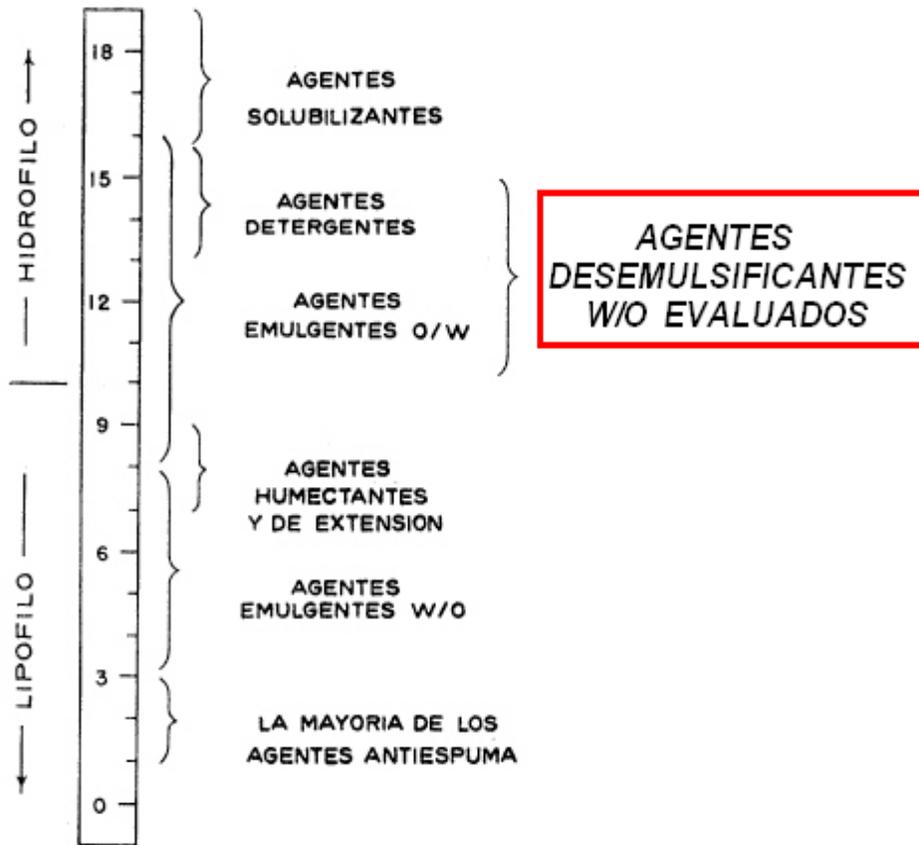


Figura 43: Nueva escala de HLB incluyendo a los posibles nuevos agentes desemulsificantes de emulsiones W/O evaluados.

CAPÍTULO 4:

CONCLUSIONES.

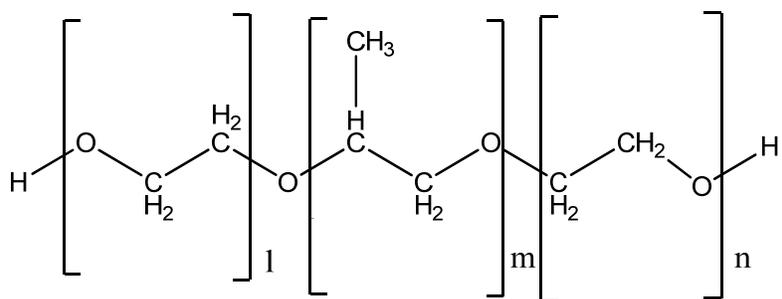
“A scientist should take the freedom for asking any question, of doubting any affirmation and mend mistakes”.

(Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación, de corregir errores)

Julius Robert Oppenheimer (1904-1967)

Al finalizar este trabajo experimental se llega a las siguientes conclusiones de acuerdo a los objetivos planteados inicialmente:

Se logró elucidar la posible estructura química de los seis nuevos posibles agentes deshidratantes de aceites crudos pesados, cinco comerciales y uno sintetizado por el equipo de investigadores del I.M.P, llegando a la siguiente propuesta:



Propuesta de Fórmula Desarrollada de un Copolímero de OE/OP en estructura tribloque.

Esto se hizo mediante las técnicas analíticas instrumentales citadas en este estudio (CET, FTIR, RMN – ^1H , TGA), mediante las cuales también se pudo obtener diferentes parámetros fisicoquímicos como fueron: masa molecular (M_n), índice de polidispersidad (I), temperaturas de degradación y pérdida de masa, estableciendo así los intervalos de estabilidad térmica.

Se evaluó la eficiencia de los posibles agentes desemulsificantes de aceites crudos pesados, a través pruebas de botella observando su diferente comportamiento. Los mejores agentes desemulsificantes evaluados fueron la Muestra 2 y la 6, con un valor de remoción de agua de 72 y 78 % v, respectivamente, a una dosificación de 250 ppm, considerándose ésta como la mejor concentración de dosificado.

Después de una búsqueda bibliográfica, se establece una prueba rápida para obtener el HLB de diferentes agentes tensoactivos; recapitulando que la metodología planteada por Griffin en 1949 de realizar varias emulsiones y así poder calcular el valor de HLB requerido de diferentes muestras orgánicas es muy tardado y complicado, además, tomando en cuenta que es una escala empírica que se ha venido utilizando desde entonces, se puede simplificar siguiendo la metodología propuesta por Greenwald obteniendo valores de HLB cercanos a los que obtuvo Griffin en sus experimentos.

Se logró determinar mediante el método de Greenwald los diferentes valores de HLB de las muestras analizadas. Se obtuvo un valor óptimo de HLB para un agente desemulsificante siendo este el de 15 ml de H₂O, y se propone que el mejor intervalo de masas moleculares de los agentes desemulsificantes es de 2000 – 2800 g/mol; esto indica que no tenemos mucho margen de modificación con respecto a la masa molecular, es decir, no se tiene muchos valores para donde moverse, porque es un intervalo bastante reducido, pero muy funcional, a diferencia que el de HLB, que va de aproximadamente 11 a 15 unidades de HLB, donde el máximo es de 15 unidades de HLB.

RECOMENDACIONES.

Se puede utilizar Espectroscopia de Masas (EM) como un técnica instrumental complementaria en la elucidación de la estructura química de los agentes desemulsificantes evaluados, para poder conocer otros parámetros fisicoquímicos relevantes.

Se puede calcular la relación de Óxido de Etileno/Óxido de Propileno (OE/OP) con ayuda de los espectros de RMN – ^1H y así poder conocer qué relación guarda esta razón con el valor de HLB sin tener que realizar mediciones experimentales de dicho parámetro, porque recordando, el valor de HLB tiene que ver con el carácter hidrofílico o lipofílico dado generalmente por la cantidad de OE (parte hidrofílica) y OP (parte hidrofóbica) contenida en el copolímero estudiado.

Se propone una escala de HLB modificada, en la cual se puede observar el valor de HLB que un buen agente desemulsificante debe poseer para fungir como tal, y lograr una adecuada y exitosa remoción de agua.

Finalmente, este trabajo marca la pauta para poder hacer una extrapolación a nivel macroscópico y llevarlo a una planta piloto para poder ver si presenta el mismo comportamiento con volúmenes más grandes del crudo mexicano utilizado en las determinaciones experimentales, es decir, escalar el proceso de deshidratación de crudos, y así poder separar el agua de los aceites pesados y obtener un producto de mejor calidad con fácil manejo y procesamiento.

BIBLIOGRAFÍA:

1. Rodríguez, Ferdinand, Profesor de Ingeniería Química. Cornell University. *"Principios de Sistemas de Polímeros"*. Editorial El Manual Moderno, S.A, de C.V. México, D.F. 1984.
2. Raymond Chang. *"Química"*. Editorial McGraw – Hill. Cuarta Edición. España. 1992.
3. Del Monte Arrazola, Flor, Martínez Vázquez Elsa, Hernández Garrido Sergio. *"Química y Propiedades de los Polímeros"*. Editorial Instituto Politécnico Nacional. 6ta. Edición- México D.F. 2007.
4. http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UdG/AVAILABLE/TDX-0924104-125154//tals3de7.pdf
5. www.um.es/qcba/polim/pol2.ppt
6. Kolloid – Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. *"Colloid & Polymer Science"*. Official Journal of the Kolloid – Gesellschaft Founded by Wolfgang Ostwald 1907, continued by F.H. Müller, Msarsburg 1944 – 1981 and Weiss, Munich 1966 – 1986.
7. Mariana Gabriela Lang Barrera e Irene Ruíz Frutero. *"Desarrollo de Formulaciones Desemulsionantes Mejoradas con Acción Dispersante de Asfaltenos para operaciones de Deshidratación y Desalado de Crudo Maya"*. Tesis de Licenciatura para obtener el Título de Ingeniería Química. FES – Zaragoza, UNAM.
8. Sunil Kokal, SPE. Saudi Aramco. *"Crude-Oil Emulsions: A State of the Art Review"*. Received: April 19, 2004; Revised: November 2, 2004; Accepted: December 7, 2004.
9. United States Patent: Selvarajan et al.
Patent No.: US 6294093 B1
Date of Patent: September 25, 2001.
"Aqueous dispersion of an oil soluble demulsifier por braking crude oil emulsions".
Inventors: Radhakrishnan Selvarajan, Downers Grove; Ananthasubramanian Sivakumar, Aurora, both of IL (US); Robert A. Marble, Sugar Land, TX (US)
10. www.quiminet.com/.../ar_aasdRsDFaddsa-los-tensoactivos-y-su-clasificacion.htm -

11. http://campus.dokeos.com/courses/FAR180/document/Unidad_VI/Agente_hucrementates,sol_abilizantes.doc?cidReq=FAR180.
12. Le Follotec (a,b), I. Pezron (a), C. Noik (b), C. Dalmazzone (b), L. Metlas-Komunjera. *"Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions"*. (a) Groupe Interfaces et Milieux Divisés, EA 4297, Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable, Université de Technologie de Compiègne, BP 20529, 60200 Compiègne Cedex, France (b) IFP, 1&4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France
13. Abdel-Azim A. Abdel-Azim, *Nael N. Zaki and Nermine E.-S- Maysour. *"Polyoxyalkylenated Amines for Breaking Water-in-Oil Emulsions: Effect of Structural Variations on the Demulsification Efficiency"*. Egyptian Petroleum Research Institute, Ahmed El-Zomor St., No.1, Nasr City 11727, Caire, Egypt.
14. Ying Wang, Eric J. Goethals, fillip E. Du Prez* *"Association Behavior between End – Functionalized Block Copolymers PEO-PPO-PEO and Poly(acrylic acid)"*. *Polymer Chemistry Research Group, Department of Organic Chemistry, Ghent University. Krijgslaan 281 S4-bis B-9000 Ghent, Belgium. Received: March 24, 2004; Revised: June 11,2004; Accepted: June 16, 2004.
15. A. M. Al-Sabagh,* A. M. Badawi, And M. R. Noor El-Den *"Breaking water-in-crude oil emulsions by novel demulsifiers based on maleic anhydride–oleic acid adduct"* Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo, Egypt, 2002.
16. World Intellectual Property Organization, International Bureau.
WO 2007/115980 A1
"Environmentally-Friendly Oil/Water Desemulsifiers".
April 3, 2007.
Inventors/Aplicants: Hellberg, Per-Erik (SE/SE); Hog 9055m S-444 97 Svenshogen (SE), Uneback, Ingermar (SE/SE); Husebacken 9753, S-444 97 Svenshogen (SE).
17. Jiangying Wu, Yuming Xu, Tadeusz Dabros, Hassan Hamza. *"Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance"*. CANMET Energy Technology Centre – Devon, Natural Resources Canada, 1 Oil Patch Drive, Devon, Alta., Canada T9G1A8. Received 5 May 2004; accepted 27 September 2004
18. Badger, Walter, Banchemo, Julius. *"Introducción a la Ingeniería Química"*. Editorial McGraw – Hill. México. 1970.

19. L. V. Castro, E. A. Flores, J. G. Hernandez, Alfonso López, Felipe Arreguin, Arnulfo Hernandez, Arturo E. Hernández, David Ramírez, Edgar I. Hernández, Flavio Vázquez. *“Copolímeros de nueva generación para el deshidratado de aceite crudo (petróleo)”*. VIII Congreso Internacional sobre Innovación y Desarrollo Tecnológico (CIINDET 2010).
20. United States Patent No.: US 7671099 B2
Date of Patent: March, 2, 2010.
“Method for Separation Crude Oil Emulsions”.
Inventors: Ruela Talingting Pabalan, Burlington, NJ (US); Gary Woodward, Northwich Cheshire (GB); Manilal Dahanayake, Princeton Junction, NJ (US); Herve Adam, Princeton, NJ (US)
21. United States Patent No.: US 655009 B2
Date of Patent: April, 29, 2003.
“Demulsification of water-in-oil emulsions”.
Inventors: Ramesh Varadaraj, Flemington, NJ (US).
22. Ricardo C. Pasquali, Carlos Bregni. *“Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB) del Colesterol y sus aplicaciones en Emulsiones de Tipo Aceite en Agua”*. Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. Departamento de Ciencias Biológicas, Universidad CAECE, Buenos Aires, Argentina. Aceptado el 26 de Diciembre. del 2005.
23. Valeria Verdinelli, Paula V. Messina, Pablo C. Schulz, Bruno Vauno. *“Hydrophile-lipophile balance (HLB) of n – alkane phosphonic acids and theirs salts”*. Universidad Nacional del Sur y Universidad Tecnológica Nacional, Argentina. Aceptado el 23 de Agosto del 2009.
24. Lara O. Orafidiya, F. A. Oladimeji. *“Determination of the required HLB values of some essential oils”*. Department of Pharmaceutics, Obafemi Awolowo University, Nigeria. Accepted in 4 February 2002.
25. Yukio Watanabe a, Harue Suzuki b, Toyotoshi Ueda a. *“HLB number of Vitamins C, E, coenzyme Q10 derivatives and their transportation efficiency into skin”*. *a Department of Chemistry, Faculty of Physical Sciences and Engineering, Meisei University, Hodokubo 2-1-1, Hino-shi, Tokyo 191-8506, Japan b Suzuki Plastic Surgery, Ohashi-cho 89-1, Higashiyama-ku, Kyoto 606-0009, Japan Available online 30 June 2006

26. Valery G. Babak, Ruxandra Grefb and Edith Dellacherieb A. N. Nesmeyanov. *“The effect of hydrophile–lipophile balance of water-soluble poly(ethylene glycol)–poly(lactic acid) diblock copolymers on the stability of microscopic emulsion films and nanoemulsions”*. Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 117813 Moscow, Russian Federation. Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, ENSIC, BP 451, 54001 Nancy Cedex, France
27. Feng Luan a,* , Huitao Liu a, Yuan Gao a, Qingzhong Li a, Xiaoyun Zhang b, Yun Guo c *“Prediction of hydrophile–lipophile balance values of anionic surfactants using a quantitative structure–property relationship”*. a Department of Applied Chemistry, Yantai University, Yantai 264005, People’s Republic of China b Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, People’s Republic of China c National Laboratory of Vacuum & Cryogenics Technology and Physics, Lanzhou Institute, Lanzhou 730000, People’s Republic of China
28. Ricardo C. Pasquali, Melina P. Taurozzi, Carlos Bregni. *“Some considerations about the hydrophilic–lipophilic balance system”*. Cátedra de Farmacotecnia I, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, 6° piso, 1113 Buenos Aires, Argentina Received 29 May 2007; received in revised form 18 December 2007; accepted 20 December 2007 Available online 3 January 2008
29. Erik Slinde and Torgeir Flatmark *“Effect of the hydrophile-lipophile balance of non-ionic detergents (triton x-series) on the solubilization of biological membranes and their integral b-type cytochromes”*. Department of Biochemistry, University of Bergen, Arstadveien 19, N-5000 Bergen (Norway) (Received May 13th, 1976)
30. Z.E. Proverbio a, S.M. Bardavid b, E.L. Arancibia b, P.C. Schulz a,* *“Hydrophile /lipophile balance and solubility parameter of cationic surfactants”*. a Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina b Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucuman, Av. Independencia 1800, (4000) San Miguel de Tucuman, Argentina Received 25 April 2002; Accepted 6 August 2002
31. Robbers, J.E. and Bhatia, V.N. *“Technique for the Rapid Determination of HLB and Required – HLB values”*. COMPLETAR
32. UNIQEMA Ltd, all rights reserved, 2005.

33. www.firp.ula.ve/archivos7cuadernos/S210A.pdf
34. www2.basf.us/performancechemical/bcperfhb_system.html
35. Wauquier, Jean-Pierre. *“Crude Oil Petroleum Products. Process Flowsheets”*. Éditions Technip, Tome 1. Paris, France. 1995.
36. Castro Sotelo, Laura V. *“Síntesis y Caracterización de Terpolímeros como mejoradores de flujo para Crudo Pesado Mexicano”*. Tesis para Doctorado. Instituto Mexicano del Petróleo. México D.F. 2008.
37. http://www.slb.com/resources/publications/industry_articles/oilfield_review/2006/or2006_sp_aut03_petroleopesado.aspx
38. Laura V. Castro and Flavio Vazquez. *“Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils”*. *Energy & Fuels*. Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo. México, D.F. Accepted: January 12, 2009.
39. Rubinson, Kenneth A., Rubinson Judith F. *“Análisis Instrumental”*. Editorial Pearson Educación. S.A., Madrid. 2001.
40. <http://www.chemguide.co.uk/analysis/nmr/interpretc13.html>
41. Micheal J. Richardson. *“Thermal Analysis”*. National Physical Laboratory, Teddington, UK.
42. United States Patent No.: US 7008536 B2
Date of Patent: March, 7, 2006.
“Oil Desalting and Dewatering”.
Inventors: Ramesh Varadaraj, Flemington, NJ (US); Rutton D. Patel, Berkeley Heights, NJ (US); Ramesh R. Hemrajani, Millington, NJ (US); David W. Savage, Lebanon, NJ (US).