



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.**

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

**SECCIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN.**

**“SÍNTESIS POR POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA, CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE NUEVOS AGENTES DESHIDRATANTES  
PARA ACEITES CRUDOS PESADOS A TRAVÉS DE PRUEBAS DE BOTELLA  
Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO”.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

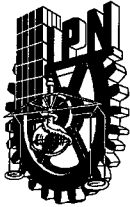
**PRESENTA:**

***I.Q.I. EDGAR IVÁN HERNÁNDEZ CARBAJAL.***

**DIRECTORES DE TESIS:**

***DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ.  
DRA. LAURA VERÓNICA CASTRO SOTELO.***

***D.F., MÉXICO – 2013.***



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 11:00 horas del día 17 del mes de Junio del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Síntesis por polimerización aniónica, caracterización y evaluación fisicoquímica de nuevos agentes deshidratantes para aceites crudos pesados a través de pruebas de botella y calorimetría diferencial de barrido"

Presentada por el alumno:

HERNÁNDEZ  
Apellido paterno

CARBAJAL  
Apellido materno

EDGAR IVÁN  
Nombre(s)

Con registro: 

A	1	1	0	6	0	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DRA. LAURA VERÓNICA CASTRO SOTELO

DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE



DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA

DR. FLAVIO SALVADOR VÁZQUEZ MORENO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE PROFESORES DE INVESTIGACIÓN  
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES DE INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 01 del mes de Julio del año 2013, el que suscribe Edgar Iván Hernández Carbajal alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro A110600, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN), manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez y la Dra. Laura Verónica Castro Sotelo, cede los derechos del trabajo titulado: “SÍNTESIS POR POLIMERIZACIÓN ANIÓICA, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE NUEVOS AGENTES DESHIDRATANTES PARA ACEITES CRUDOS PESADOS A TRAVÉS DE PRUEBAS DE BOTELLA Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor(a) y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: hcei11@hotmail.com, salikwilly@yahoo.com.mx y juan\_avendan@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

I.Q.I. Edgar Iván Hernández Carbajal

## TÍTULO DEL TRABAJO:

# **“SÍNTESIS POR POLIMERIZACIÓN ANIÓICA, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN FISICOQUÍMICA DE NUEVOS AGENTES DESHIDRATANTES PARA ACEITES CRUDOS PESADOS A TRAVÉS DE PRUEBAS DE BOTELLA Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO”.**

Este trabajo de tesis de maestría fue desarrollado en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.) con recursos del proyecto D.00480 y el proyecto D.00491, así como en el Instituto Politécnico Nacional (I.P.N.). 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. Juan Ramón Avendaño Gómez, investigador del I.P.N. y director del Proyecto de Tesis.
- Dra. Laura Verónica Castro Sotelo, investigadora del I.P.N. y directora de la Tesis.





## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco cordialmente a las siguientes personas:

- A mi mamá y hermano, porque con amor y respeto espero reciban una pequeña muestra de mi eterno agradecimiento por todo el apoyo y comprensión, que con tanto cariño me han brindado a lo largo de mi carrera profesional para hacer posible un logro más de mis más anhelados sueños, un posgrado. Muchas gracias por vivir conmigo esta hermosa realidad.
- Al Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez y a la Dra. Laura Verónica Castro Sotelo, directores de tesis, por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de este trabajo, gracias por sus sabios consejos y por su paciencia.
- Al Dr. Flavio Vázquez Moreno por haberme permitido integrarme y colaborar en su equipo de trabajo para llevar a cabo este tema de investigación en el *Instituto Mexicano del Petróleo* (I.M.P.).
- Al Dr. Stéphane Carlotti, por haberme recibido bajo su supervisión en el *Laboratoire de Chimie et des Polymères Organiques* (LCPO, Universidad I de Burdeos, Francia), permitiéndome vivir una experiencia muy importante en mi vida, la cual me brindó un gran conocimiento tanto personal como profesional.
- A mis profesores, quienes fueron los encargados de forjarme como un maestro en ciencias en ingeniería química dedicado y creativo con lo que podré gozar de la satisfacción del éxito al sentir que trasciendo en la vida con las aportaciones que pudiese dar a la ciencia y tecnología del país.
- A mis compañeros de la maestría, con quienes comencé esta aventura y hoy finalizo el viaje junto a ellos cosechando los frutos que hemos sembrado.
- De igual forma, agradezco al CONACYT por haberme apoyado económicamente para poder concluir con mis estudios de programa, así como el apoyo otorgado a través del programa de Becas Mixtas para realizar mi estancia en el extranjero.





- Finalmente, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN) por ser la escuela que me ha permitido superarme día a día, al permitirme obtener un grado académico más dentro de sus respetadas aulas.

## **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 motivo de que siga luchando por perfeccionarme todos los días y convertirme en una mejor persona.*

*¡Los amo!, y espero que se sientan muy orgullosos de este nuevo logro en mi carrera profesional, porque es un trabajo en equipo y los resultados son compartidos, muchas gracias por confiar en mí.*





## ÍNDICE

Resumen	I
Abstract	II
Abreviaturas y Simbología	III
Introducción	V
<b>CAPÍTULO I: ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Síntesis y caracterización de polímeros</b>	<b>2</b>
• Concepto de polímero	2
• Clasificación general de los polímeros	3
• Propiedades de los polímeros	5
• Masa molecular de los polímeros y métodos de determinación	8
• Índice de polidispersidad	11
• Transiciones de los polímeros	12
<b>1.2. Síntesis de polímeros</b>	<b>15</b>
• Concepto de polimerización	15
• Polimerización aniónica	20
✓ Historia	20
✓ Mecanismo de la polimerización aniónica	22
✓ Monómeros viables para la polimerización aniónica	24
✓ Estructura de los carbaniones	25
✓ Condiciones de polimerización	25
✓ Principales iniciadores	26
✓ Disolventes utilizados	29
<b>1.3. Procesos de polimerización</b>	<b>29</b>
• Polimerización en masa	29
• Polimerización en solución	30
• Polimerización en suspensión	30
• Polimerización en emulsión	31





<b>1.4. Homopolímeros y Copolímeros</b>	<b>32</b>
• Poliéteres	33
<b>1.5. Emulsiones</b>	<b>34</b>
• Definición	35
• Formación de las emulsiones	36
• Estabilidad de las emulsiones	37
• Tipos de emulsiones	39
1. “Mousse de chocolate”, derrame de crudo	39
2. Emulsiones agua en aceite formadas durante la extracción	39
• Características de las emulsiones	40
<b>1.6. Agentes Surfactantes</b>	<b>40</b>
• Definición	40
• Clases de agentes surfactantes	41
• Agentes surfactantes en la interface	42
<b>1.7. Deshidratado de crudo</b>	<b>43</b>
• Deshidratación	43
• Desalado	44
<b>1.8. Métodos de deshidratado de crudo.</b>	<b>45</b>
• Gravedad	45
• Agentes químicos desemulsificantes	46
• Adición de calor	48
• Campo eléctrico	48
<b>1.9. Aceite crudo</b>	<b>48</b>
• Definición	48
• Componentes generales del crudo	50
• Caracterización de aceites crudos	50
• Fracciones SARA	51
• Clasificación	52
• Clasificación según la gravedad API	53







<b>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS.</b>	<b>55</b>
<b>2.1. Reactivos, Materiales y Equipo</b>	<b>56</b>
a) Reactivos	56
b) Iniciadores Propuestos	59
c) Aceites crudos pesados	60
d) Materiales	60
<b>2.2. Síntesis de los nuevos agentes desemulsificantes</b>	<b>61</b>
2.2.1. Etapa 1: síntesis del iniciador	62
2.2.2. Etapa 2: procedimiento experimental para la homopolimerización del óxido de propileno (Propoxilación)	64
2.2.3. Etapa 3: procedimiento experimental para la copolimerización (Etoxilación)	65
• Método A: directamente sin reactivar los homopolímeros	66
• Método B: reactivación previa de los homopolímeros	66
• Reacción global de la síntesis	67
2.2.4. Purificación de homopolímeros y copolímeros.	68
a) Preparación de disoluciones	68
b) Purificación de homopolímeros	68
c) Purificación de copolímeros	69
<b>2.3. Técnicas instrumentales para la caracterización de los polímeros</b>	<b>69</b>
2.3.1. Cromatografía por exclusión de tamaños (CET)	69
2.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	71
2.3.3. Espectroscopia de resonancia magnética de carbono (RMN – <sup>13</sup> C)	74
2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	78
2.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	79
<b>2.4. Caracterización de aceites crudos</b>	<b>80</b>
<b>2.5. Evaluación de los copolímeros como agentes desemulsificantes de aceites crudos pesados mediante pruebas de botella</b>	<b>81</b>
2.5.1. Preparación de las muestras de los nuevos agentes deshidratantes	81
2.5.2. Procedimiento de las pruebas de botella	81





<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>84</b>
<b>3.1. Síntesis de nuevos agentes deshidratantes</b>	<b>85</b>
<b>3.1.1. Síntesis de homopolímeros de óxido de propileno (POP)</b>	<b>85</b>
<b>3.1.1.1. Caracterización fisicoquímica de homopolímeros de óxido de propileno (POP)</b>	<b>86</b>
• <b>Cromatografía por exclusión de tamaños (CET)</b>	<b>86</b>
• <b>Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>92</b>
• <b>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN – <sup>13</sup>C)</b>	<b>93</b>
<b>3.1.2. Síntesis de copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno (POP/POE).</b>	<b>96</b>
<b>3.1.2.1. Caracterización fisicoquímica de copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno (POP/POE)</b>	<b>97</b>
• <b>Cromatografía por exclusión de tamaños (CET)</b>	<b>97</b>
• <b>Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>103</b>
• <b>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN – <sup>13</sup>C)</b>	<b>104</b>
• <b>Análisis térmicos: termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) de los copolímeros sintetizados</b>	<b>107</b>
<b>3.2. Caracterización de las muestras de crudo utilizado en las pruebas de botella</b>	<b>112</b>
<b>3.3. Evaluaciones de los nuevos agentes deshidratantes.</b>	<b>113</b>
<b>3.4. Confirmación de la remoción de agua de los aceites crudos mediante DSC</b>	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES</b>	<b>131</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>136</b>
<b>PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>137</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>138</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>147</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>150</b>
<b>ANEXO III</b>	<b>163</b>





## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Imagen de la estructura tridimensional de un polímero.	1
<b>Figura 1.2:</b> Estructura de los diferentes tipos de polímeros; a) polímero lineal, b) polímero ramificado, c) y d) polímero entrecruzados.	6
<b>Figura 1.3:</b> Imagen del acomodo de un polímero amorfo y otro cristalino.	7
<b>Figura 1.4:</b> Gráfico de la distribución de masas moleculares para un polímero con una masa molecular promedio de 30 000 y de 15 000 g/mol en promedio geométrico. Se muestran los valores de $M_n$ y $M_v$ además del índice de polidispersidad o dispersidad.	6
<b>Figura 1.5:</b> Esquema de los gráficos obtenidos por DSC, de los cuales se pueden obtener las transiciones térmicas de las muestras poliméricas. ( $T_g$ = Temperatura de transición vítrea, $T_c$ = Temperatura de cristalización y $T_m$ = Temperatura de fusión).	14
<b>Figura 1.6:</b> Ejemplos de diferentes monómeros (izquierda) y sus correspondientes polímeros (derecha).	15
<b>Figura 1.7:</b> Hidrólisis del peróxido de benzoilo como promotor de la polimerización por radicales en la etapa previa a la iniciación.	17
<b>Figura 1.8:</b> Etapa de la iniciación en la polimerización por radicales libres.	17
<b>Figura 1.9:</b> Reacciones involucradas en la etapa de propagación de la polimerización.	17
<b>Figura 1.10:</b> Reacción de condensación entre una amina y un ácido carboxílico para formar una amida, en este caso, sería la ruta para la formación de una poliamida.	18
<b>Figura 1.11:</b> Reacción para la formación del nylon 6,6.	18
<b>Figura 1.12:</b> Reacciones involucradas en el paso de iniciación de la polimerización.	
<b>Figura 1.13:</b> Mecanismo de Polimerización Aniónica por Apertura de Anillo del óxido de propileno promovido por el sistema iniciador: $\text{NH}_4(\text{Oct})_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ .	24
<b>Figura 1.14:</b> Terminación de la polimerización por adición de agua.	24
<b>Figura 1.15:</b> Estructura química del naftalenido de sodio utilizado como iniciador de la polimerización aniónica.	26
<b>Figura 1.16:</b> Esquema de los fenómenos involucrados en la reacción en emulsión. Nótese como el monómero usualmente hidrofóbico se encapsula en micro gotas de tensoactivo. Por otro lado, las cadenas de polímero van creciendo en forma de partículas estabilizadas de igual manera por el agente surfactante.	32
<b>Figura 1.17:</b> Diferentes tipos de copolímeros según su estructura.	33
<b>Figura 1.18:</b> Esquema general de los diferentes métodos por los cuales una emulsión se desestabiliza.	38
<b>Figura 1.19:</b> Esquema de la conformación de los agentes surfactantes.	41





<b>Figura 1.20:</b> Esquema de la estructura de una micela.	43
<b>Figura 1.21:</b> Diagrama experimental del Análisis SARA.	53
<b>Figura 2.1:</b> Esquema del material de laboratorio utilizado en la experimentación e investigación en el laboratorio de polímeros.	61
<b>Figura 2.2:</b> Imagen del baño térmico utilizado en la experimentación.	61
<b>Figura 2.3:</b> Esquema representativo del reactor donde se llevan a cabo las reacciones de polimerización.	62
<b>Figura 2.4:</b> Esquema general de la formación de alcóxidos a partir de alcoholes.	62
<b>Figura 2.5:</b> Reacciones efectuadas entre cada uno de los iniciadores propuestos para la formación de su respectivo alcóxido.	63
<b>Figura 2.6:</b> Esquema experimental del dispositivo utilizado para montar las reacciones de síntesis de los iniciadores a partir de los diferentes alcoholes.	64
<b>Figura 2.7:</b> Estructura del polímero “viviente” de POP. A partir de este se puede realizar una copolimerización debido a que los sitios activos se mantienen “vivos” para promover la apertura del anillo del óxido de etileno.	65
<b>Figura 2.8:</b> Esquema global de las etapas que intervienen en la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes de crudos pesados. Se ejemplifica con el alcóxido más simple, el de un solo grupo –OH en su estructura.	67
<b>Figura 2.9:</b> Esquema del funcionamiento de una columna de CET. Las moléculas grandes salen en primer lugar, debido a su tamaño, mientras que las pequeñas se tardan más porque se introducen en los empaques de las columnas.	70
<b>Figura 2.10:</b> Fotografía del equipo de cromatografía por exclusión de tamaños del laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.)	71
<b>Figura 2.11:</b> Imagen del espectro electromagnético.	72
<b>Figura 2.12:</b> Ejemplo de las diferentes vibraciones que ocurren en este tipo de espectroscopia.	73
<b>Figura 2.13:</b> Equipo de FTIR utilizado en la Elucidación Estructural de las muestras analizadas del I.M.P., obteniéndose los diferentes espectros de IR.	74
<b>Figura 2.14:</b> Imagen de la orientación de los espines de las moléculas sin aplicar un campo electromagnético (izquierda), y efecto del espín al momento de aplicarle un campo electromagnético (derecha)	75
<b>Figura 2.15:</b> Equipo de RMN del Laboratorio de Resonancia Magnética del I.M.P.	78
<b>Figura 2.16:</b> Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	80
<b>Figura 2.17:</b> Fotografía de las botellas oblongas utilizadas para la evaluación funcional de los posibles agentes deshidratantes.	82





<b>Figura 2.18:</b> Escala visual de la Interpretación de la prueba de botella.	83
<b>Figura 3.1:</b> Elugrama representativo de la muestra AH1 (1).	87
<b>Figura 3.2:</b> Elugrama de la muestra DH1 (4).	88
<b>Figura 3.3:</b> Elugrama de la muestra FH1 (6).	88
<b>Figura 3.4:</b> Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de la muestra FH1 (6).	92
<b>Figura 3.5:</b> Espectro de RMN – <sup>13</sup> C, Muestra CH1 (3). Esta muestra fue sintetizada con el etilenglicolato de potasio, y se trata de un homopolímero.	94
<b>Figura 3.6:</b> Polióxido de propileno sintetizado utilizando como iniciador el alcoholato de potasio del sorbitol, muestra FH2 (6).	95
<b>Figura 3.7:</b> Elugrama de la muestra FH1C1 (6), copolímero sintetizado con previa reactivación del homopolímero.	98
<b>Figura 3.8:</b> Elugramas de la muestras DH1C2 (4) sintetizado sin previa reactivación a la izquierda y DH1C3 (4) copolímero sintetizado con previa reactivación del homopolímero a la derecha.	99
<b>Figura 3.9:</b> Espectro de FTIR de la muestra BH2C (2).	103
<b>Figura 3.10:</b> Espectro de RMN – <sup>13</sup> C, BH2C (2), muestra sintetizada con el etilenglicolato de potasio, se trata de un copolímero en relación 60/40 %m/%m de OP/OE, sintetizado sin previa reactivación del POP de partida.	104
<b>Figura 3.11:</b> Polióxido de propileno/polióxido de etileno sintetizado con eritritol (muestra DH1C4 (4)) por el método de reactivación de homopolímero para la copolimerización.	105
<b>Figura 3.12:</b> Estructura química de los copolímeros sintetizados con los alcoholatos de potasio de los siguientes alcoholes: terbutanol (A), etilenglicol(B), glicerol (C), eritritol (D), adonitol (E) y sorbitol (F).	107
<b>Figura 3.13:</b> Análisis termogravimétrico de los copolímeros sintetizados con toda la gamma de iniciadores.	108
<b>Figura 3.14:</b> Termograma de calentamiento de agua destilada utilizado como referencia.	109
<b>Figura 3.15:</b> Termograma de calentamiento de la muestra AH1C (1).	110
<b>Figura 3.16:</b> Termograma de calentamiento de la muestra BH2C (2).	111
<b>Figura 3.15:</b> Prueba de botella a una dosificación de 500 ppm de los nuevos agentes deshidratantes evaluados en el crudo Ameyal con una gravedad API de 9.68, a una temperatura de 80 °C.	113
<b>Figura 3.16:</b> Prueba de botella a 1000 ppm de los nuevos agentes deshidratantes evaluados en el crudo Ameyal con una gravedad API de 9.68, a una temperatura de 80 °C.	114
<b>Figura 3.17:</b> Imagen de las botellas posterior a la evaluación de los agentes deshidratantes en el crudo Ameyal con una gravedad API de 9.68, a una temperatura de	114





80 °C y a una concentración de 1000 ppm.

**Figura 3.18:** Prueba de botella a 500 ppm de todos los agentes deshidratantes sintetizados evaluados en el crudo Cozcaapa con una gravedad API de 12.71 a una temperatura de 80 °C. 115

**Figura 3.19:** Prueba de botella a 1000 ppm de todos los agentes deshidratantes sintetizados evaluados en el crudo Cozcaapa con una gravedad API de 12.71 a una temperatura de 80 °C. 116

**Figura 3.20:** Prueba de botella a 1500 ppm de todos los agentes deshidratantes sintetizados evaluados en el crudo Cozcaapa con una gravedad API de 12.71 a una temperatura de 80 °C. 117

**Figura 3.21:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Ameyal (9.68 °API), con una dosificación de 500 ppm a 80 °C. 119

**Figura 3.22:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Ameyal (9.68 °API), con una dosificación de 1000 ppm a 80 °C. 120

**Figura 3.23:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Cozcaapa (12.71 °API), con una dosificación de 500 ppm a 80 °C. 121

**Figura 3.24:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Cozcaapa (12.71 °API), con una dosificación de 1000 ppm a 80 °C. 121

**Figura 3.25:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Cozcaapa (12.71 °API), con una dosificación de 1500 ppm a 80 °C. 122

**Figura 3.26:** Termograma de calentamiento del agua congénita obtenida del crudo Cozcaapa. 124

**Figura 3.27:** Termograma de calentamiento de una muestra de la botella del blanco en la prueba de botella realizada a 500 ppm. 125

**Figura 3.28:** Termograma de calentamiento de la prueba de botella realizada a 500 ppm, la cual removió un 43 % (V/V) de agua. 125

**Figura 3.29:** Termograma de calentamiento de la muestra de crudo de la botella blanco de la prueba de botella realizada a 1000 ppm. a) Imagen del crudo con el cual se trabajó, se aprecian las gotas de agua de la emulsión W/O, dominios en blanco. 127

**Figura 3.30:** Termograma de calentamiento de la muestra de crudo de la botella de la 127





prueba realizada a 1000 ppm que remueve el 100 % (V/V) de agua contenida en el crudo.

a) Imagen del crudo utilizado, en este caso, al haberse removido el 100% de agua no se aprecian las gotas de agua de la emulsión W/O.

**Figura 3.31:** Termograma de calentamiento de la muestra de crudo de la botella de la prueba realizada a 1000 ppm que remueve el 82 % (V/V) de agua contenida en el crudo. a) Imagen del crudo con el cual se trabajó, se aprecia el aumento de las gotas de agua de la emulsión W/O, dominios en blanco por el fenómeno de coalescencia. 128



## **LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla 1.1:</b> Valores de $pK_a$ de los más importantes carbonos ácido relacionados a la polimerización aniónica vinílica en solución de dimetilsulfóxido. <sup>a</sup> Valores determinados en agua. Los valores entre paréntesis son extrapolados.	28
<b>Tabla 1.2:</b> Estructura química de los diferentes tipos de surfactantes.	42
<b>Tabla 1.3:</b> Productos químicos usados como desemulsificantes.	47
<b>Tabla 1.4:</b> Intervalo de dosificación de aditivos.	48
<b>Tabla 1.5:</b> Pruebas y métodos empleados para caracterizar el aceite crudo.	51
<b>Tabla 1.6:</b> Escala en la cual se pueden clasificar los crudos de acuerdo a sus °API.	53
<b>Tabla 2.1:</b> Designación de las identificaciones de los diferentes iniciadores utilizados en la parte experimental para llevar a cabo la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.	60
<b>Tabla 2.2:</b> Análisis físicos realizados en la caracterización de los aceites crudos pesados utilizados en la experimentación.	81
<b>Tabla 3.1:</b> Homopolímeros de POP sintetizados durante el desarrollo experimental.	85
<b>Tabla 3.2:</b> Muestras de homopolímeros de POP sintetizados en la experimentación con toda la gamma de iniciadores.	87
<b>Tabla 3.3:</b> Copolímeros de POP/POE sintetizados durante el desarrollo experimental.	97
<b>Tabla 3.4:</b> Etoxilaciones realizadas con las muestras sintetizadas con los nuevos iniciadores sin reactivación previa de los homopolímeros de partida.	98
<b>Tabla 3.5:</b> Muestras sintetizadas con la reactivación previa del homopolímero utilizado como iniciador en la etapa de etoxilación.	101
<b>Tabla 3.6:</b> Resultados experimentales de la segunda etapa de etoxilación de las muestras sintetizadas para alcanzar una relación 40/60 %m/%m.	102
<b>Tabla 3.7:</b> Transiciones energéticas que experimentan las muestras copoliméricas sintetizadas.	111
<b>Tabla 3.8:</b> Crudo Ameyal utilizado para evaluar los copolímeros evaluados.	112
<b>Tabla 3.9:</b> Crudo Cozcaapa utilizado para evaluar toda la gama de copolímeros sintetizados.	113







## **RESUMEN**

Una de las principales problemáticas a las que se enfrenta la industria petrolera del país, con respecto al tratamiento de aceites crudos pesados, es 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.

Los agentes desemulsificantes constan de una estructura copolimérica en bloques, 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 (POP/POE), lo cual permitirá identificar en los agentes deshidratantes propiedades hidrofílicas y lipofílicas que benefician la remoción del agua contenida en los aceites crudos pesados.

La síntesis de los nuevos agentes deshidratantes se hizo mediante polimerización aniónica por apertura de anillo, y en este trabajo se propusieron novedosos iniciadores del tipo polialcoholes, que en forma de alcóxidos, promueven la polimerización en masa.

La caracterización fisicoquímica se hace utilizando diferentes técnicas analíticas instrumentales complementarias, tales como cromatografía por exclusión de tamaños (CET), análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de carbono (RMN  $-^{13}\text{C}$ ), análisis térmicos de pérdida de peso (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), que permiten elucidar tanto la estructura química de los copolímeros como otras propiedades fisicoquímicas relevantes, como la masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) e índice de polidispersidad (I), y las temperaturas de transición térmica de los copolímeros.

La eficiencia de la remoción de agua se evaluará mediante Pruebas de Botella, que es la forma habitual de determinar el desempeño de los nuevos agentes deshidratantes que se proponen. Con ayuda de la técnica de DSC se analizaron las muestras de crudo posteriores a la evaluación en las pruebas de botella para comprobar la remoción de agua emulsionada.

Otro de los propósitos de este trabajo es poder establecer una probable correlación entre la cantidad de sitios activos de los iniciadores (dependiendo de los grupos hidroxilos presentes en la estructura del iniciador) con las propiedades fisicoquímicas de las muestras sintetizadas, así como con la eficiencia de remoción de agua de los diferentes agentes deshidratantes propuestos.





## **ABSTRACT**

One of the principal problems which the petroleum industry of the country deals with, respect to the treatment of crude heavy oils, is the excessive quantity of water contained in them, and the formation of a highly and stable emulsion of the type of water - in - oil emulsion (W/O), which is generated in the novel processes of extraction of crude oils from different petroleum wells.

The demulsifying agents consist of a block copolymer structure, which means, polymers shaped by different monomeric subunits accommodated in long blocks, being the selected monomers: the ethylene oxide (EO) and the propylene oxide (PO), in a block structure (PPO/PPE), which will give to the demulsifying agents properties such as hydrophobicity or lipophilicity, situation that benefits the removal of water from crude oils.

The synthesis of the new demulsifying agents was done by means of ring opening anionic polymerization, and into this work new initiators of the type of polyalcohol were proposed, in his respective potassium alkoxide salt, the promoter of the anionic polymerization of the monomers above mentioned. The physicochemical characterization was done using different analytical instrumental complementary analysis, such technics as size exclusion chromatography (SEC), Fourier transformed infrared analysis (FTIR), nuclear magnetic resonance of Carbon 13 (RMN -  $^{13}\text{C}$ ), some thermal analysis as termogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). These technics allowed to elucidate both the chemical structure of the copolymers and other physicochemical relevant properties from the samples studied such as the average molar mass in number ( $M_n$ ) and de polydispersity index (I), and the thermal transitions temperatures ( $T_g$ 's) and degradation temperature ( $T_{deg}$ ) from the samples analyzed..

The efficiency of the water removal will be evaluated by means of bottle tests, which is the habitual way of determining the performance of the new dehydrating agents proposed. The DSC analysis permitted to corroborate the dehydration of the crude samples after being treated with the different dehydrating agents

Other one of the intentions of this work was to be able to establish a probable correlation between the quantity of active sites of the initiators (depending on the hydroxyl groups present in the structure of the initiator) with the physicochemical properties of the synthesized samples, as well as with the efficiency of water removal of the different demulsifying agents evaluated.





## ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA

- **General:**

c.b.p. = cuanto baste para.

dh = diferencial de entalpía de cristalización o solidificación.

dq = diferencial de calor.

dt = diferencial de tiempo.

dT = diferencial de temperatura.

$d\dot{T}_p$  = diferencial de la temperatura programada en el portaceldas del equipo de calorimetría diferencial de barrido.

E = energía.

H<sub>0</sub> = campo magnético inicial.

hv = energía luminosa.

I = índice de polidispersidad.

$\bar{I}$  = índice de polidispersidad ponderado del análisis de cromatografía por exclusión de tamaños (tomando en cuenta todas las señales del elugrama)

M<sub>n</sub> = masa molecular promedio en número.

M<sub>w</sub> = masa molecular promedio en masa.

M<sub>z</sub> = masa molecular promedio por osmometría y/o ultracentrifugación.

M<sub>v</sub> = masa molecular promedio viscosimétrica.

$\overline{M}_n$  = masa molecular promedio en número ponderado del análisis de cromatografía por exclusión de tamaños (tomando en cuenta todas las señales del elugrama)

n<sub>i</sub> = i-ésima parte.

P = presión.

pk<sub>a</sub> = logaritmo negativo de la constante de disociación ácida de un ácido débil

Q, q = calor.

R = grupo químico, sustituyente orgánico, cadena hidrocarbonada.

rf = radiofrecuencias.

ROAP = polimerización aniónica por apertura de anillo.

R<sub>teo</sub> = relación teórica en masa de óxido de propileno y óxido de etileno en las muestras

T = temperatura.

T<sub>c</sub> = temperatura de cristalización.

T<sub>deg</sub> = temperatura de degradación térmica.

T<sub>g</sub> = temperatura de transición vítrea.

T<sub>m</sub> = temperatura de fusión.

$\dot{T}_p^i$  = temperatura programada en el portaceldas del equipo de calorimetría diferencial de barrido.

W/O = emulsión agua-en-aceite.

O/W = emulsión aceite-en-agua

x<sub>n</sub> = grado de polimerización.

- **Sustancias químicas:**

A = terbutanol, un brazo.

B = etilenglicol, dos brazos.

C = glicerol, tres brazos.

CDCl<sub>3</sub> = cloroformo deuterado.





D = eritritol, cuatro brazos.

min = minutos.

DPE = 1,1 – difeniletileno.

mL = mililitros.

E = adonitol, cinco brazos.

mm<sup>2</sup> = milímetros cuadrados.

F = sorbitol, seis brazos.

ppm = partes por millón.

KOH = hidróxido de potasio.

s = segundos.

OE = óxido de etileno.

OP = óxido de propileno.

- **Acrónimos:**

POE = polióxido de etileno.

API = American Petroleum Institute.

POP = polióxido de propileno.

ASTM = American Society for Testing and Materials.

THF = tetrahidrofurano.

TMS = trimetilsilano.

- **Letras griegas:**

- **Unidades de medida:**

%m = porcentaje masa.

$\alpha$  = espín de estado de mínima energía.

%vol = porcentaje volumen.

$\beta$  = espín de estado de mayor y/o máxima energía.

° API = densidad API.

$\mu$  = viscosidad.

° C = grado centígrado.

$\delta$  = desplazamiento químico.

bls = barriles.

$\nu$  = descriptor viscosimétrico.

cm<sup>-1</sup> = número de onda.

- **Técnicas instrumentales:**

cP = centipoises.

CET = Cromatografía por exclusión de tamaños.

g = gramos.

DSC = Calorimetría diferencial de barrido.

g/mol = unidad de masa molecular.

FTIR = Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

h = hora.

RMN – <sup>13</sup>C = Resonancia magnética nuclear de carbono 13.

K = grado Kelvin.

L = litros.

TGA = Análisis termogravimétrico.

lb = libras.

mg = miligramos.





## **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 trabaja se proponen nuevos agentes desemulsificantes o deshidratantes.

El objetivo de este estudio es sintetizar mediante polimerización aniónica y caracterizar fisicoquímicamente diferentes agentes desemulsificantes con la finalidad de evaluar su desempeño como productos desemulsificantes de aceites crudos pesados mediante pruebas de botella y calorimetría diferencial de barrido.

Por lo anterior, dentro de la estructura del trabajo, se propone lo siguientes objetivos:

1. Proponer novedosos iniciadores de tipo polialcoholatos de potasio, con la finalidad de controlar la masa molecular e índice de polidispersidad ( $I \leq 1.20$ ) de los polímeros sintetizados mediante polimerización aniónica por apertura de anillo (ROAP)
2. Sintetizar nuevos agentes deshidratantes mediante ROAP de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP).
3. Variar las relaciones en porcentaje de OP y OE en los copolímeros sintetizados, en una relación 60/40 y 40/60 en relación por ciento masa.





4. Elucidar la estructura de los nuevos agentes desemulsificantes mediante técnicas analíticas instrumentales.
5. Evaluar la eficiencia de separación de agua de aceites crudos pesados dosificados con los agentes deshidratantes mediante pruebas de botella.
6. Obtención de las dosificaciones óptimas de los nuevos agentes desemulsificantes con base en su eficiencia de remoción de agua de crudos pesados.
7. Analizar la relación que existe entre el número de brazos del iniciador utilizado en la síntesis de los agentes deshidratantes con la remoción de agua en aceites crudos pesados.
8. Confirmar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) la eliminación de agua del aceite crudo deshidratado.

En el Capítulo I, se presenta un estado del arte concerniente al sujeto de estudio en esta tesis, que es el deshidratado de aceites crudos mediante la adición de agentes deshidratantes que se sintetizaron a través de polimerización aniónica por apertura de anillo.

Posteriormente, en el Capítulo II, se presenta la metodología que se siguió para realizar la síntesis de los agentes deshidratantes y las caracterizaciones fisicoquímicas efectuadas para conocer las características y propiedades de los polímeros obtenidos, como lo son la estructura, masa molecular, intervalo de degradación térmica, y otros parámetros.

La base de la caracterización de materiales poliméricos se sustenta en las propiedades obtenidas experimentalmente, mediante cromatografía por exclusión de tamaños (CET), por su respuesta ante los análisis térmicos (análisis térmicos de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) y a las técnicas espectroscópicas estructurales (espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier/FTIR y resonancia magnética nuclear de carbono 13/RMN –  $^{13}\text{C}$ )

En el Capítulo III, se discuten los resultados obtenidos después de la síntesis y caracterización fisicoquímica de los agentes deshidratantes sintetizados.





Se pretende obtener la correlación que pudiese existir entre los diferentes sitios activos de los iniciadores propuestos, con las propiedades fisicoquímicas de los agentes deshidratantes sintetizados.

Por otro lado, se desea conocer la relación que el número de brazos tienen con la eficiencia en remoción de agua de aceites crudos pesados después de la evaluación de los copolímeros mediante pruebas de botella en dos crudos diferentes y a distintas dosificaciones, suponiendo que a mayor número de brazos tenga nuestra muestra, mayor será la remoción de agua.

En el tercer apartado de este texto, se propone que a través del análisis de DSC se constata la remoción de agua de las emulsiones W/O del crudo, tras la evaluación con los diferentes agentes deshidratantes sintetizados.

En el Capítulo IV, se enlistan las conclusiones que se obtienen tras el análisis riguroso de todos los resultados experimentales de este trabajo.

De igual forma se incluye un apartado de recomendaciones y los productos de investigación que fueron fruto del trabajo de tesis de maestría.

Concluyendo con la bibliografía consultada para sustentar lo escrito en este trabajo, así como los respectivos anexos, donde se incluye información adicional y complementaria para la mejor comprensión de la tesis.



# ***CAPÍTULO I.***

## ***ANTECEDENTES.***



Salvador Dalí, *“La persistencia de la memoria”*,  
(Los relojes blandos), 1931.



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

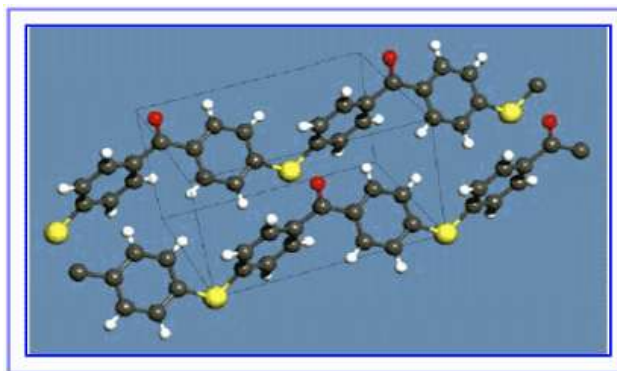
## 1.1. Síntesis y Caracterización de Polímeros.

- **Concepto de polímero.**

La mayoría de las sustancias orgánicas que existen en el planeta, como las proteínas, la madera, la quitina, el caucho, las resinas, etc., son polímeros; también lo son muchos materiales sintéticos como los plásticos, las fibras, los adhesivos, el vidrio y la porcelana.

Etimológicamente, polímero es una palabra compuesta de las raíces griegas polis (πολύς= muchos) y meros (μερος=partes). Un *polímero* es una molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. Se caracterizan por poseer dos o más sitios de enlace, ya sea que contengan en su estructura dobles enlaces, generalmente enlaces dobles entre carbono – carbono, o bien, un mínimo de dos grupos funcionales activos que puedan reaccionar entre sí y formar moléculas más grandes.

La unidad repetitiva del polímero se denomina *monómero*, siendo el material de partida del que se forma el polímero mediante procesos denominados *reacciones de polimerización* [1].



**Figura 1.1:** Imagen de la estructura tridimensional de un polímero.

El número de unidades que se repiten en una molécula grande se llama *grado de polimerización* ( $x_n$ ). En muchos casos el grado de polimerización es muy grande, obteniéndose polímeros de alta masa molecular también llamados *macromoléculas*.

Muchas propiedades de las macromoléculas dependen de su alta masa molecular y de la interacción de sus cadenas. Entre estas propiedades pueden citarse: la viscosidad ( $\mu$ ), dureza, temperatura de fusión, resistencia al impacto, elasticidad, resistencia a la tensión, flexibilidad, etc. [2].

Durante muchos años la química y física de los polímeros estuvieron alejadas de la tecnología. En 1920 Staudinger propuso su hipótesis macromolecular: sustancias como el hule natural no son asociaciones físicas o coloidales de moléculas pequeñas sino que son verdaderas moléculas de cadenas largas y masa molecular extremadamente alta.



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Como tales materiales no se pueden caracterizar fácilmente por los métodos que se usan para las moléculas pequeñas, la mayoría de los químicos consideraban la investigación de polímeros como una ocupación poco digna. Sin embargo, los estudios de Emil Fischer acerca de las proteínas, los trabajos de Meyer y de Mark de la celulosa y los de Carothers en la policondensación, establecieron una base para la aceptación de las ideas de Staudinger en la década de 1930.

La Segunda Guerra Mundial fue una época en que la investigación se aceleró notablemente y las teorías empezaron a concordar con los hechos. Tanto el trabajo de Debye sobre la dispersión de luz, el de Flory sobre el flujo viscoso, como el de Harkins sobre la teoría de la polimerización en emulsión, se originaron nuevos proyectos patrocinados por el gobierno estadounidense [1, 2].

El descubrimiento de Ziegler de los catalizadores sintéticos que originan polímeros ordenados y la ampliación de tales sistemas por Natta en la década de 1950, cambiaron muchas ideas fundamentales de la ciencia de los polímeros, como sucedió algunos años después con el descubrimiento de los cristales unitarios de los polímeros de alta masa molecular.

Los polímeros sintéticos han revolucionado la vida actual. Sin embargo, como varios de estos productos son prácticamente indestructibles en el medio ambiente, su producción ha creado un problema ambiental muy serio [3].

- **Clasificación general de los polímeros.**

Existen diversas clasificaciones de los polímeros debido a que el estudio de cualquier materia tan vasta y compleja como lo es la de los polímeros, se simplifica clasificando en diferentes categorías los varios miles de ejemplos que se conocen, acerca de los cuales se pueden hacer generalizaciones. Sin embargo, algunas clasificaciones de mayor utilidad, son las siguientes:

**a) Estructura:** se puede clasificar si el polímero consiste de una masa separable de moléculas individuales o de una red macroscópica. También si es ramificado o lineal, si es una sucesión de unidades orientadas al azar, o si tiene una orientación especial preferente.

**b) Estado físico:** las moléculas de los polímeros pueden ser parcialmente cristalinas o estar en completo desorden. Este último puede ser de naturaleza vítrea y quebradiza (*estado vítreo*), o puede estar fundido con las características de viscosidad de un líquido o con la elasticidad que se asocia con un sólido semejante al hule (*estado de elastómero*). Estas diferencias dependen de la temperatura, de la masa molecular y de la estructura química, de aquí tenemos lo siguiente:





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

- **Materiales plásticos:** son materiales que pueden moldearse para darles distintas formas, en general por aplicación de calor o presión.
- **Materiales termoplásticos:** son materiales que pueden volverse a moldear. Este término se aplica a aquellos materiales que se ablandan y fluyen con el calor y presión. Así, La ventaja obvia consiste en que una pieza que se rechazó o se rompió después de moldearse, se puede moler u volver a moldear. La temperatura de deflexión, anteriormente conocida como temperatura de distorsión por el calor, se mide con una carga estándar a una rapidez estándar de aumento de temperatura.

Por ejemplo: el polietileno de alta masa molecular con el que se construyen los recipientes para envasar leche. Estos recipientes pueden fundirse y el polímero puede reciclarse. La mayoría de los materiales termoplásticos pueden remodelarse muchas veces, aunque la degradación química llegará a limitar el número de los ciclos del moldeo. La desventaja es que hay una temperatura límite para el material, arriba de la cual estos materiales no pueden usarse para elementos estructurales nuevamente.

- **Plásticos termofijos:** materiales que se moldean mediante procesos químicos irreversibles y por lo tanto no pueden volver a moldearse fácilmente. El vocablo termofijo se aplica a los materiales que una vez calentados, reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y de presión, no originan que se ablanden y fluyan. En este caso una pieza que se haya rechazado o que se haya roto, no se puede moler y volver a moldear. Por otra parte, la temperatura que limita su uso es considerablemente más alta que la del moldeo. También es limitante la estabilidad química.
- **Elastómeros:** materiales que exhiben un comportamiento elástico similar al hule. Cuando un elastómero se somete a estiramiento o flexión, recupera su forma original una vez que se retira la fuerza distorsionadora, siempre que no se haya deformado más allá de cierto límite elástico. Algunos polímeros como el **nylon** y los **poliésteres** también pueden moldearse en fibras que, al igual que el cabello, son muy largas en relación con su área transversal y no son elásticas.

En la industria de los plásticos, el comportamiento a alta temperatura constituye un factor importante en el uso económico y en la estabilidad del uso final de un producto.

c) **Química:** también se puede usar la composición elemental de un polímero por los grupos funcionales presentes en él (éter, éster, oxhidrilo, etc.), o el método de síntesis (propagación de cadenas, transesterificación, apertura de anillo, etc.), como medios para





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

clasificar los polímeros. Los polímeros pueden formarse a partir de un monómero (*homopolímero*) o de diferentes monómeros (*copolímero*). Se pueden dividir los polímeros lineales también por la estructura de su cadena: en isocadenas, si contienen en la cadena principal solamente átomos de carbono y heterocadenas si contienen además otros elementos (por ejemplo: oxígeno o azufre). La persona o empresa que intente explotar una materia prima o un proceso en especial, podría utilizar con provecho tal punto de visto.

**d) Uso final:** dentro de una industria o dentro de alguna agrupación, puede haber una diferencia importante en el procesado o comportamiento en el uso final. En cualquier aplicación se puede diferenciar entre los materiales de bajo costo, los de uso general y los especializados de alto costo. Para los ingenieros es ésta una categorización lógica, como primer paso para especificar un material para un uso dado. Las diferentes industrias que consumen polímeros tienen la tendencia de considerar un material nuevo: como un adhesivo, una fibra, un hule, un plástico o un recubrimiento, aun cuando este material pueda adaptarse a todas esas aplicaciones [2,4].

- **Propiedades de los polímeros.**

En las macromoléculas algunas propiedades dependen de la estructura local o atómica a nivel de unidad monomérica y otras propiedades dependen globalmente del total de la macromolécula, de su tamaño y de su forma. Estas últimas son las propiedades genuinamente macromoleculares cuyas características se muestran solo en las moléculas gigantes.

La determinación de la estructura atómica a nivel de unidad monomérica, se realiza utilizando las mismas técnicas experimentales y teóricas que sirven para determinar la estructura de moléculas sencillas. Las propiedades que dependen de la estructura local no varían notoriamente, porque dicha estructura se repite numerosas veces formando una cadena macromolecular [3].

Por el contrario, las propiedades globales son esencialmente dependientes de la longitud de dicha cadena. Por ello, se entiende por caracterización de una macromolécula a la determinación de su tamaño y formas globales. En el tamaño se comprende tanto la masa de su molécula, o masa molecular, como sus dimensiones geométricas. Así pues, la caracterización de macromoléculas incluye la determinación de:

- 1) **Masa molecular (M):** si el polímero es polidisperso, se trata de obtener su distribución de masas moleculares, o por lo menos, sus promedios: masa molecular promedio en número ( $M_n$ ), en masa ( $M_w$ ), por osmometría,  $M_z$ , etc.
- 2) Su **forma** y dimensiones geométricas.

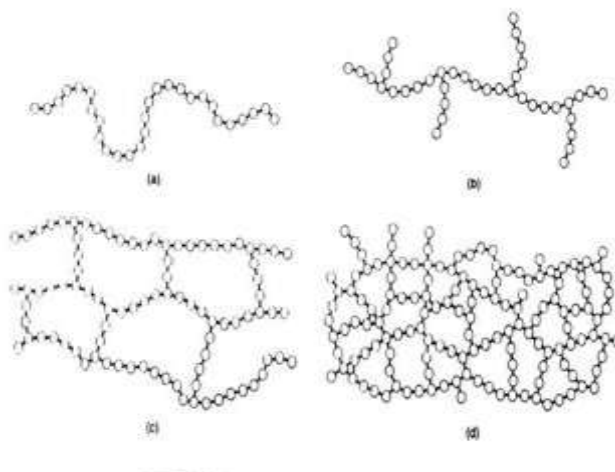


## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

3) Sus **propiedades fisicoquímicas** derivadas de la composición que posea el polímero; algunas de estas propiedades son las siguientes: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), hidrofobicidad, hidrofiliidad, cristalinidad, estructura amorfa, viscosidad, conductividad eléctrica, elasticidad, resistencia al impacto, dureza, etc.

La mayor parte de los polímeros de uso industrial son polímeros lineales, es decir, son moléculas cuyos átomos se encuentran unidos formando una larga cadena. Generalmente, aunque no siempre, esta cadena no es ni recta ni rígida, sino flexible. Las cadenas tienden a torcerse y envolverse entre sí, de modo que las moléculas del polímero formarán colectivamente una enorme maraña enredada, de esto dependerá la fortaleza de los diferentes polímeros, y las diferentes aplicaciones que se le pueden dar.

Otros polímeros pueden ser ramificados, según la forma en la que crezca la cadena polimérica, entrecruzados, etc. (véase Figura 1.2) [3, 4].



**Figura 1.2:** Estructura de los diferentes tipos de polímeros; a) polímero lineal, b) polímero ramificado, c) y d) polímero entrecruzados.

Por otro lado, las fuerzas intermoleculares afectan tanto a los polímeros como a las moléculas pequeñas. El tamaño de las moléculas de polímero hace que aún fuerzas tan débiles como las de Van de Waals, resulten en conjunto muy fuertes para la interacción entre las cadenas poliméricas. Esta es otra razón por la cual los polímeros son en general materiales muy resistentes.

Otras de las fuerzas que actúan en el acomodo de los polímeros son los enlaces por puente de hidrógeno y otras interacciones secundarias entre cadenas individuales, como cargas electrostáticas, efecto por impedimento estérico, fuerzas hidrofóbicas e hidrofílicas, hidratación/solvatación, etc.

# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

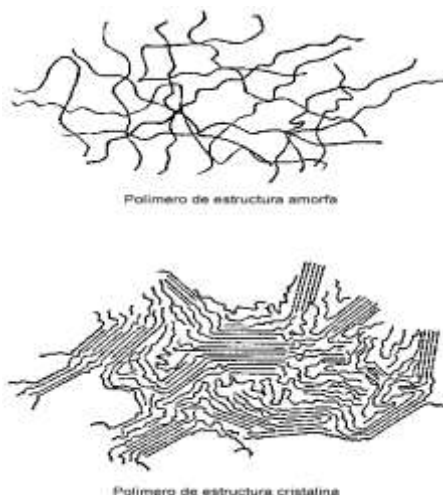
El tamaño de los polímeros hace que estas moléculas se muevan mucho más lentamente que las moléculas pequeñas. Un grupo de moléculas pequeñas puede moverse rápidamente y en forma caótica, sin embargo, si se las une a lo largo de una extensa cadena, se desplazarán más lentamente.

Para definir el acomodo de los polímeros, en cuanto a su estado cristalino o amorfo, se debe entender en primer lugar qué es un cristal: éste se relaciona con cualquier objeto en el cual las moléculas se encuentran dispuestas según un ordenamiento regular.

Los polímeros a veces se encuentran dispuestos de modo perfectamente ordenado, cuando sucede esto, decimos que el polímero es *cristalino*. En otros casos no existe un ordenamiento regular y las cadenas poliméricas forman una masa completamente enredada y al azar, cuando sucede esto, se dice que el polímero es *amorfo* (véase Figura 1.3).

Ciertos polímeros pueden poseer dentro de su estructura ambos arreglos, ciertas partes al azar, o amorfas, y otras con un ordenamiento regular, siendo partes cristalinas dentro de la estructura del polímero final, brindándole otras propiedades a la macromolécula.

Muchos polímeros presentan una mezcla de regiones amorfas y cristalinas, algunos son altamente cristalinos y otros son altamente amorfos. La estructura polimérica y las fuerzas intermoleculares son los factores determinantes que hacen que algunos polímeros sean altamente cristalinos y otros altamente amorfos [4, 5].



**Figura 1.3:** Imagen del acomodo de un polímero amorfo y otro cristalino.

# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

- **Masa molecular de los polímeros y métodos de determinación.**

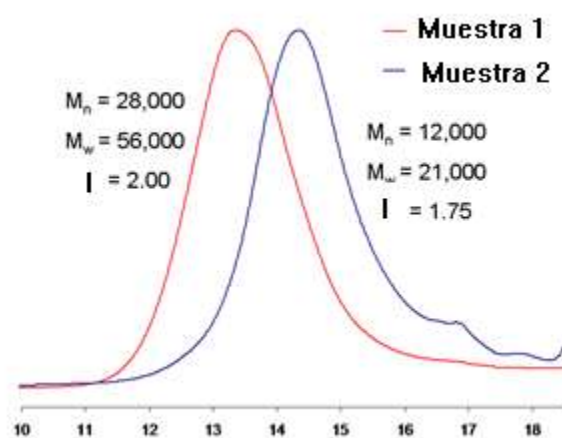
Las masas moleculares de los polímeros son distintas que para las moléculas pequeñas, no sólo por el hecho de que los polímeros tienen masas moleculares elevadas, sino por que influyen una serie de diferentes factores en la estimación de la misma.

Citando una molécula pequeña, por ejemplo hexano de masa molecular 86 g/mol. Si a esta molécula le agregamos un átomo de carbono y los correspondientes hidrógenos, se habrá incrementado la masa molecular a 100 g/mol, pero la molécula deja de ser hexano, y se convierte en heptano. Si tenemos una mezcla de algunas moléculas de hexano con otras de heptano, la mezcla no se comportará como si fuera de hexano o heptano puros. Las propiedades de la mezcla, como por ejemplo el punto de ebullición, presión de vapor, etc., no serán las correspondientes al hexano ni a la del heptano puros.

Con los polímeros la situación es distinta. Por ejemplo, una muestra de polietileno donde algunas cadenas tienen 50 000 átomos de carbono y otras tienen 50 002 átomos de carbono, esta pequeña diferencia no tendrá ningún efecto en las propiedades físicas y químicas de las macromoléculas [5].

Debido a la imposibilidad de controlar rigurosamente el crecimiento de un polímero durante su síntesis, una muestra de un dado polímero sintético estará compuesta por moléculas con cadenas de distinto número de carbono, y por ende de distinta masa molecular.

Si se construye un gráfico del número de moléculas (o fracción de moléculas) en la muestra que tienen un dado peso molecular vs la masa molecular, lo que obtenemos es una curva en forma de campana, denominada *función distribución de masas moleculares* [5,6], como la que se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 1.4:** Gráfico de la distribución de masas moleculares para un polímero con una masa molecular promedio de 30 000 y de 15 000 g/mol en promedio geométrico. Se muestran los valores de  $M_n$  y  $M_w$  además del índice de polidispersidad.



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Este parámetro fisicoquímico es el responsable de muchas de las propiedades que hacen valiosos a los polímeros.

Cada uno de los productos que se sintetizan en una reacción de polimerización es una mezcla de moléculas de tamaños diferentes que tienen una masa molecular promedio, la cual puede definirse y medirse de varias maneras así como una distribución de masas moleculares.

En la práctica, una técnica muy popular que se conoce como cromatografía por exclusión de tamaños (CET) [7], es la forma más recurrida para conocer la distribución de masas moleculares de estos materiales. El principio de esta técnica analítica se explicará posteriormente.

Los métodos para determinar la masa molecular de las macromoléculas pueden ser relativos o absolutos. Muchas de las propiedades de éstos dependen de este parámetro, tales como la solubilidad, la elasticidad, la adsorción sobre los sólidos y la resistencia al impacto/rasgado.

La existencia de una distribución de masas moleculares indica que cuando se refiere a polímeros se debe hablar de *masas moleculares promedio*. La masa molecular promedio puede ser calculada de diferentes maneras, y cada una tiene su propio valor e interpretación [5, 6].

En la práctica, la viscosidad de los polímeros fundidos y de las soluciones diluidas, es uno de los métodos relativos que se usan más a menudo. Los métodos absolutos se pueden categorizar por la clase de promedio que miden, teniendo los siguientes tipos de masa molecular promedio [8]:

- 1) **Masa molecular promedio en número ( $\overline{M}_n$ ):** se define como la masa total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas. Se calcula mediante la ecuación:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i^n n_i * M_i}{\sum_i^n n_i} \text{ --- (1.1)}$$

Donde:

$\overline{M}_n$  = masa molecular promedio en número

$\sum_i^n n_i * M_i$  = masa total del compuesto macromolecular

$\sum_i^n n_i$  = número total de macromoléculas

$n_i$  =  $i$  – ésima macromolécula individual

$M_i$  =  $i$  – ésima masa molecular de cada especie macromolecular







# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Experimentalmente, los promedios en número se calculan con la ayuda de métodos que permiten contar las moléculas presentes en una masa de composición macromolecular conocida, como es el caso de la ebulloscopía/crioscopía, la osmometría o la valoración de los grupos terminales de las cadenas macromoleculares.

- 2) **Masa molecular promedio en masa ( $\overline{M}_w$ ):** está basado en el hecho de que una molécula más grande contiene más de la masa total de la muestra polimérica que las moléculas pequeñas y de la ponderación de cada unidad polimérica. La masa molecular medio en peso se calcula de acuerdo a la ecuación:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i^n n_i * M_i^2}{\sum_i^n n_i * M_i} \text{ --- (1.2)}$$

Donde:

$\overline{M}_w$  = masa molecular promedio en masa

$\sum_i^n n_i * M_i$  = masa total del compuesto macromolecular

$n_i$  =  $i$  – ésima macromolécula individual

$M_i$  =  $i$  – ésima masa molecular de cada especie macromolecular

En la ecuación 1.2, las magnitudes moleculares se encuentran al cuadrado debido a que ahora son las macromoléculas de elevada masa molecular las que tienen una influencia predominante. Las medidas de dispersión dinámica de luz (DLS) son las adecuadas para poder calcular este parámetro.

- 3) **Masa molecular promedio viscosimétrica ( $\overline{M}_v$ ):** esta se puede definir tomando en cuenta un valor F como una magnitud física relacionado a la masa molecular del polímero. En un conjunto heterogéneo de macromoléculas se obtiene un valor promedio que depende necesariamente de un exponente “a”. El producto estudiado se relaciona con la siguiente expresión matemática:

$$F_i = k \overline{M}_i^\alpha \text{ --- (1.3)}$$

Después de un tratamiento estadístico adecuado, se llega a la siguiente expresión que relaciona la masa molecular promedio con la magnitud física que se esté midiendo:

$$\overline{M}_v = \left( \frac{\sum_i^n n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i^n n_i M_i} \right)^{1/\alpha} \text{ --- (1.4)}$$





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Donde:

$n_i = i$  – *ésima macromolécula individual*

$M_i = i$  – *ésima masa molecular de cada especie macromolecular*

$a =$  *exponente que en viscosimetría varía entre 0.50 a 1.00*

La técnica que sirve para calcular este tipo de masas moleculares es la viscosimetría.

- 4) **Masa molecular promedio por índice de refracción ( $\overline{M}_z$ ):** este valor usualmente se obtiene por la técnica experimental de ultracentrifugación y es definida por la siguiente ecuación:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i^n n_i * M_i^3}{\sum_i^n n_i * M_i^2} \text{----- (1.5)}$$

A pesar de todas las definiciones de masa molecular medio definidas para un polímero determinado, ninguna de ellas da una idea real de la composición del polímero, porque se debe tomar en cuenta que se habla de masas moleculares promedios, no exactas.

Si las distribuciones moleculares formaran siempre una campana, con sólo conocer los promedios sería suficiente. Pero no siempre es así, a veces las distribuciones moleculares se presentan distorsionadas o a veces la distribución es aún más extraña o sin forma definida que se ajuste a una distribución estadísticamente coherente [8].

Este error que hay entre los diferentes promedios de las masas moleculares se trata de explicar con el concepto de *índice de polidispersidad (I)*.

- **Índice de polidispersidad (I).**

Al hablar de sustancias de masa molecular elevada que presentan una distribución de masas moleculares heterogéneas, se tiene que introducir el concepto de *polidispersidad*. Se define matemáticamente como la relación entre la masa molecular promedio en masa entre la masa molecular promedio en número, según la ecuación 1.6:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \text{----- (1.6)}$$

Usualmente es mayor que 1.00 y caracteriza la anchura de la distribución de masas moleculares.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Cuando el índice de polidispersidad toma valores próximos a la unidad ( $1 < I < 1.3$ ), se dice que la muestra de polímero es monodispersa, es decir, que la distribución de masas moleculares sigue una distribución gaussiana, y entre más cercana sea a la unidad, mejor será el promedio de masa molecular; de lo contrario, entre más lejana esté a la unidad, se le denomina polidispersa, o bien, que la distribución de masas moleculares es muy heterogénea [8].

- **Transiciones de los polímeros.**

Los polímeros presentan dos temperaturas principales de transición: la temperatura de *transición de vidrio o vítrea* ( $T_g$ ) y la *temperatura de fusión* ( $T_m$ ) [3].

Cuando un polímero es enfriado, hay una cierta temperatura (distinta para cada polímero) llamada *temperatura de transición vítrea* ( $T_g$ ) a la que el polímero se vuelve rígido y quebradizo.

Esta transición es algo que sólo le ocurre a los polímeros, lo cual es una de las propiedades que los hacen diferentes. Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea y otros por debajo [4].

La  $T_g$  es la temperatura debajo de la cual cesan las rotaciones libres debido a las barreras intramoleculares de energía. Los valores de  $T_g$  que se enlistan más a menudo para los polímeros corresponden a la temperatura de endurecimiento.

Si bien los polímeros no están impedidos de trasladarse a lo largo de una muestra, por lo general no lo hacen, aunque sí se contornean, balancean, serpentean y rotan como un tirabuzón. Este movimiento, conocido como *movimiento segmentado de rango largo* el cual permite que el polímero sea flexible.

En el momento en que trasponemos la temperatura de transición vítrea y seguimos bajando la temperatura, el entorno se vuelve demasiado frío como para que las moléculas del polímero que se encuentran enredadas entre sí tengan la energía necesaria para seguir moviéndose en forma segmentada. Cuando se detiene este movimiento ocurre la transición vítrea y el polímero cambia de un estado blando y flexible a otro rígido y quebradizo.

Para muchos polímeros hay una sola temperatura (en un experimento de calorimetría diferencial de barrido, DSC, con escala de tiempo) con la cual da comienzo al movimiento de los segmentos de rango, siendo este punto la  $T_g$ .

La facilidad con que se mueven las cadenas determinan por qué algunos polímeros tienen  $T_g$  altas, y otros  $T_g$  bajas. Una cadena polimérica que pueda movilizarse fácilmente, tendrá una  $T_g$  muy baja, mientras que uno que no se mueve tanto, tendrá una  $T_g$  alta. Cuanto más fácilmente





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

pueda moverse un polímero, menor calor habrá que suministrarle para que las cadenas empiecen a contornerse para salir de un estado vítreo rígido y pasar a otro blando y flexible.

De este modo semejante para aquellos polímeros que cristalizan a cierto grado, hay una sola temperatura de fusión,  $T_m$  (misma que depende, en cierta medida, de la masa molecular) tanto en las fases cristalinas como en las amorfas [5].

A menudo el punto de fusión ( $T_m$ ) de un polímero se denomina, con mayor propiedad, como intervalo de fusión, debido a que un espécimen individual consiste de más de una masa molecular y más de un tamaño de cristal.

Por lo anterior es obvio que para materiales parcialmente cristalinos la  $T_m$  es siempre mayor que la  $T_g$ , y que la diferencia es máxima para los homopolímeros. La rapidez de cristalización de un polímero aumenta a medida que disminuye la  $T_m$ . Sin embargo ninguna cristalización tiene lugar efectivamente debajo de la  $T_g$ . Consecuentemente, la mayor cristalización tiene lugar entre la  $T_m$  y la  $T_g$ . Por otro lado, si un polímero fundido se enfría rápidamente a una temperatura inferior a la  $T_g$ , se obtiene un vidrio metastable.

La transición vítrea no es lo mismo que la fusión del polímero. Esta última es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos y que tiene lugar cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. En cambio, la transición vítrea es una transición que se manifiesta en los polímeros *amorfos*; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido.

Una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. La porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión.

Existe otra gran diferencia entre fusión y transición vítrea. Cuando se calienta un polímero cristalino a velocidad constante, la temperatura aumentará a velocidad constante. La temperatura seguirá aumentando hasta que el polímero llegue a su punto de fusión. Cuando esto sucede, la temperatura se mantendrá constante por un momento, aun cuando se suministre más calor. Se mantendrá constante hasta que todo el polímero haya fundido completamente.

Luego, la temperatura del polímero comenzará a ascender nuevamente. El aumento se detiene porque la fusión requiere energía. Toda la energía que se agregue a un polímero cristalino en su punto de fusión, se utilizará en la fusión y no en un aumento ulterior de la temperatura. Este calor se denomina *calor latente de fusión*. Una vez que el polímero fundió, la temperatura



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

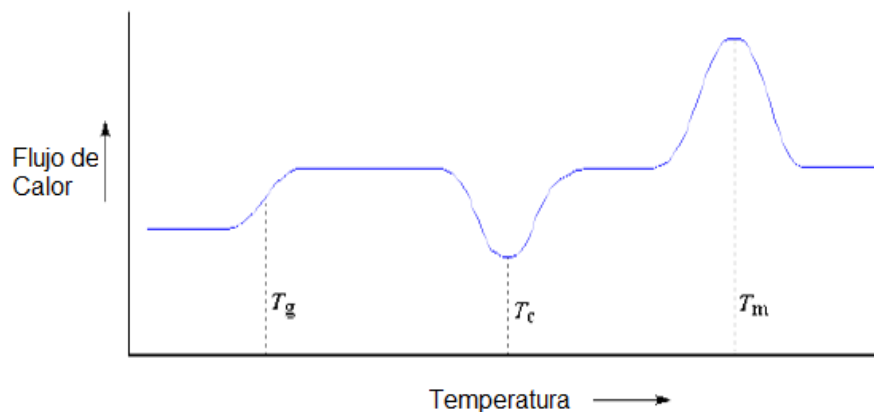
comienza a ascender de nuevo, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta. El polímero fundido tiene mayor capacidad calorífica que el polímero cristalino en estado sólido, de modo que puede absorber más calor con incrementos de temperatura más pequeños.

Cuando una sustancia cristalina funde, ocurren dos cosas: absorbe una cierta cantidad de calor, el calor latente de fusión, y experimenta un cambio en su capacidad calorífica. Cualquier cambio de estado, ya sea fusión o congelamiento, ebullición o condensación, que involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente, se denomina *transición de primer orden*.

Cuando se calienta un polímero amorfo hasta su  $T_g$ , sucede algo diferente. Primero se calienta y la temperatura se eleva a una velocidad determinada por la capacidad calorífica del polímero.

Pero cuando se alcanza la  $T_g$  la temperatura se sigue incrementando ya que no hay calor latente de transición vítrea. Pero por encima de la  $T_g$  ya no lo hace a la misma velocidad que por debajo. El polímero experimenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la transición vítrea. Puesto que la transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, esta transición se denomina *transición de segundo orden* [5, 8].

La curva a la izquierda de la Figura 1.5 muestra lo que ocurre cuando se calienta un polímero 100% cristalino. En ese punto discontinuo, se adiciona una gran cantidad de calor sin que provoque aumento alguno de la temperatura. Ese es el calor latente de fusión. Se observa que la pendiente se hace mayor una vez que se traspone la ruptura. Esta pendiente es equivalente a la capacidad calorífica, es decir, que el aumento de la misma corresponde al aumento de capacidad calorífica por encima del punto de fusión. En el gráfico a la derecha, se muestra lo que ocurre con un polímero 100% amorfo cuando es calentado, no se aprecia una ruptura. El único cambio que se nota en la temperatura de transición vítrea, es un incremento de la pendiente, lo que significa, obviamente, que tenemos un aumento en la capacidad calorífica [9].



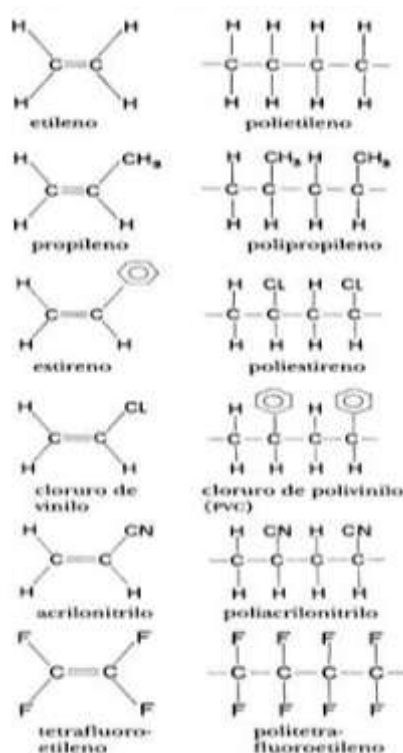
**Figura 1.5:** Esquema de los gráficos obtenidos por DSC, de los cuales se pueden obtener las transiciones térmicas de las muestras poliméricas. ( $T_g$  = Temperatura de transición vítrea,  $T_c$  = Temperatura de cristalización y  $T_m$  = Temperatura de fusión) [9].



## 1.2. Síntesis de polímeros.

- **Concepto de polimerización.**

La polimerización es el proceso químico por el cual se obtiene el polímero a partir de monómeros (Figura 1.6). Se entiende como polimerización al proceso de unir entre sí pequeñas moléculas por enlaces covalentes. Los materiales que sirven como punto de partida para los polímeros sintéticos, son diversos en número. El petróleo, el gas natural, el alquitran de hulla y la celulosa, son las fuentes principales. En los últimos años, el etileno y el propileno obtenidos del gas natural y de la refinación del petróleo se usan como principal fuente para la síntesis de polímeros [3].



**Figura 1.6:** Ejemplos de diferentes monómeros (izquierda) y sus correspondientes polímeros (derecha).

Los procesos de polimerización pueden proceder con muchas variaciones [4]. Se logran clasificar [5, 6] como sigue:

1. Por el número de enlaces que cada monómero pueden formar en la reacción, es decir, por su funcionalidad.
2. Por el esquema cinético que gobierna la reacción de polimerización, en cadena o por etapas.
3. Por la reacción química que se usa para producir nuevos enlaces (condensación)





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

4. Por el número de monómeros que se usan para obtener el polímero, como por ejemplo homopolímeros, copolímeros, terpolímero, etc.

5. Por la forma física en que se sintetiza el polímero: en masa, en solución, en suspensión, en emulsión o interfacial.

✓ **Funcionalidad:** un monómero puede convertirse en polímero por cualquier reacción que produzca nuevos enlaces, por ello es fundamental el número de enlaces que puede formar un monómero dado. Carothers definió este número de enlaces como la funcionalidad de un monómero en una reacción específica.

✓ **Esquemas cinéticos:** se visualizan dos extremos de comportamiento simplificado en la conversión de un monómero a polímero. En una polimerización por etapas común, cada polímero que se forma puede continuar reaccionando con el monómero o con otros polímeros. Cada dímero, trímero, etc., es tan reactivo como el monómero.

En una polimerización de cadena típica cada polímero se forma en un tiempo comparativamente corto y entonces se “muere” y permanece sin cambio aunque reaccione el monómero remanente. La distribución de masas moleculares es completamente diferente en ambos casos.

Al continuar la reacción en la polimerización por etapas, gradualmente se cambiara la distribución hacia valores más altos de grado de polimerización, el número de unidades de monómero de un polímero. Al continuar la reacción en un polímero de cadena, disminuirá la concentración de monómero pero también aumentara la cantidad del polímero a valores altos de grado de polimerización [10].

✓ **Polimerización en cadena:** para este tipo de polimerización son esenciales tres etapas para la formación de un polímero útil: 1) iniciación, 2) propagación y 3) terminación.

a) **Iniciación:** para la reacción de polimerización del etileno pueden emplearse diversos tipos de iniciadores. Dentro de estos tipos están los peróxidos orgánicos que actúan como generadores de radicales libres.

Un *radical libre* puede definirse como un grupo de átomos que tienen un electrón desapareado (electrón libre) que puede enlazarse de forma covalente a un electrón desapareado (electrón libre) de otra molécula. Se denotan con un punto antecedido a la fórmula de la especie.



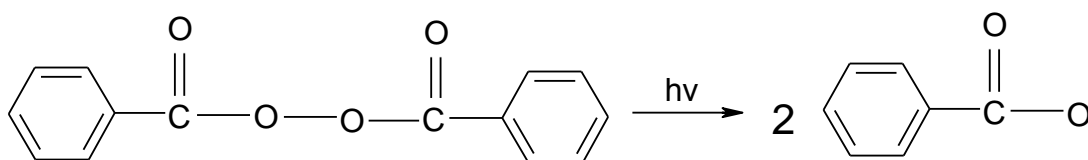


La molécula de  $H_2O_2$  puede descomponerse en dos radicales libres (radicales hidroxilo) según la ecuación 1.7 por una ruptura homolítica del enlace covalente:



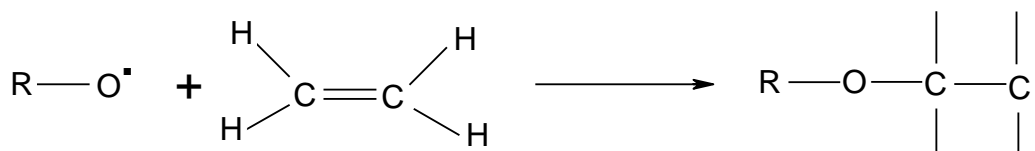
De la misma manera un peróxido orgánico (sustancia orgánica que en su molécula presenta un enlace O-O) puede descomponerse en radicales libres. Si R-O-O-R representa a un peróxido orgánico, donde R es un grupo químico, este peróxido puede descomponerse en dos radicales RO $\cdot$ :

Por ejemplo el peróxido de benzoilo es un peróxido orgánico que genera radicales libres de acuerdo a la reacción de la Figura 1.7:



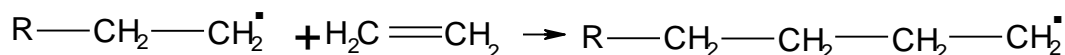
**Figura 1.7:** Hidrólisis del peróxido de benzoilo como promotor de la polimerización por radicales en la etapa previa a la iniciación.

Uno de los radicales orgánicos libres de la ecuación 1.7 o de la Figura 1.7 actúa como iniciador de la polimerización al reaccionar con la molécula de etileno para formar un nuevo radical libre, como se muestra en la Figura 1.8:



**Figura 1.8:** Etapa de la iniciación en la polimerización por radicales libres.

**b) Propagación:** la propagación es la adición de más monómeros en el extremo de una cadena en crecimiento, donde se lleva a cabo el aumento de la cadena por la incorporación de sucesivas unidades de monómero a la cadena principal.



**Figura 1.9:** Reacciones involucradas en la etapa de propagación de la polimerización.

**c) Terminación:** La terminación es la desaparición del centro activo que promueve la polimerización. Para tal efecto existen reacciones de acoplamiento donde dos sitios







# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

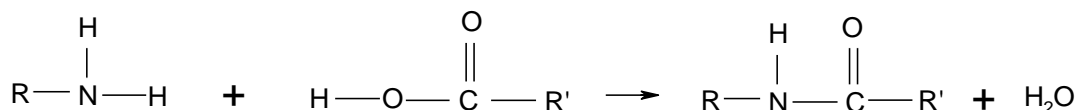
activos se unen por reacción de desproporción o dismutación donde se lleva a cabo un rearrreglo molecular.

La polimerización puede concluir cuando se adiciona un radical a la cadena o cuando dos cadenas en crecimiento se combinan.

La distribución de masas moleculares se produce por la naturaleza aleatoria de la terminación de la reacción, puesto que cada incremento de polímero “muerto” conserva su masa molecular.

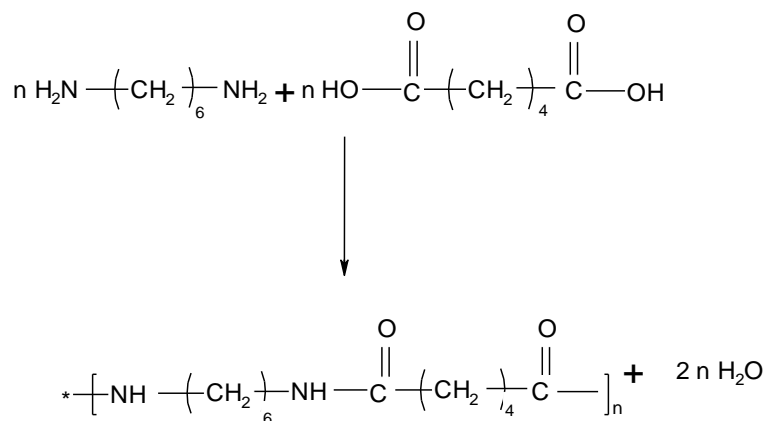
Ciertas especies que pueden estar presentes en la polimerización pueden actuar como agentes de transferencia de cadena que generalmente se utilizan cuando se desea disminuir la masa molecular de los polímeros sintetizados por radicales libres. Algunas veces el disolvente, el iniciador, el monómero o el polímero pueden fungir como tales agentes [3].

✓ **Polimerización por condensación:** en una reacción de condensación dos moléculas se unen para formar una molécula más grande por eliminación de una molécula pequeña, como agua, debido a la reacción entre los diferentes grupos funcionales involucrados. Por ejemplo, una amina (compuesto con grupo -NH<sub>2</sub>) reacciona con un ácido carboxílico (un compuesto que contiene el grupo -COOH) para formar un enlace (tipo amida) entre el N y el C=O con formación de agua como se muestra en la Figura 1.10.



**Figura 1.10:** Reacción de condensación entre una amina y un ácido carboxílico para formar una amida, en este caso, es la ruta para la formación de una poliamida.

En la formación de nylon, una diamina (compuesto con un grupo -NH<sub>2</sub> en cada extremo) se hace reaccionar con un diácido (compuesto con un grupo -COOH en cada extremo). Por ejemplo el nylon 6,6 se forma cuando una diamina con 6 átomos de C reacciona con ácido adípico.



**Figura 1.11:** Reacción para la formación del nylon 6,6.





Ocurre una reacción de condensación cuando entre un extremo de la diamina y otro del ácido se elimina una molécula de agua y se forman enlaces amida entre las moléculas.

✓ **Polimerizaciones iónicas y de complejos de coordinación:** la reactividad de los monómeros que se polimerizan por radicales, iones y agentes formadores de complejos, varía con la estructura del monómero de una manera que puede correlacionarse aunque no siempre puede predecirse cuantitativamente [4, 10, 11].

- **Sistemas catiónicos:** las polimerizaciones catiónicas tienden a ser muy rápidas aun a bajas temperaturas. Si se usa la catálisis iónica en un sistema heterogéneo, por ejemplo un catalizador insoluble, monómero soluble y polímero, la rapidez de difusión del monómero y de la superficie del polímero, puede controlar la rapidez total.
- **Sistemas aniónicos:** la utilidad particular de los alquilos de litio ha sido ampliamente estudiada. Una peculiaridad de esto es que no hay paso de terminación y el polímero queda “vivo”.

En este tipo de reacciones la rapidez de polimerización depende de la cantidad de iniciador y monómeros presentes. Si la rapidez de iniciación es mucho mayor que la rapidez de propagación, cada iniciador debe empezar una cadena de polímero. Si todas empiezan en el tiempo cero y crecen simultáneamente para consumir todo el monómero, resulta una distribución de masas moleculares relativamente estrecha, del tipo Poisson.

Varios grupos pueden adicionarse a las cadenas por el reactivo que se use para “matar” al polímero. Como las cadenas de polímero están “vivas”, se puede hacer crecer un segundo monómero en una “semilla” hecha por un monómero diferente. Por este método se han preparado diferentes copolímeros, tanto de tipo aleatorio (ambos monómeros presentes en la reacción) como en bloques (primero se agrega un monómero y después otro).

- **Sistemas de complejos de coordinación:** en este tipo de reacciones intervienen compuestos que forman complejos organometálicos. Los catalizadores de tipo Ziegler-Natta originalmente comprendían la formación de un precipitado complejo de trietil-aluminio y tetracloruro de titanio, con lo cual lograron producir polímeros estereoespecíficos, es decir, polímeros con un acomodo específico en el espacio.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

✓ **Polimerización por etapas:** la mayor parte de estas reacciones, que no sean reacciones de adición de olefinas, llevan a cadenas de polímeros que contienen átomos diferentes de los carbonos alifáticos en la cadena principal. Algunas reacciones implican una condensación, en la que alguna parte del sistema se elimina como una molécula pequeña. Debido a que hay un equilibrio entre los reactivos y los productos, la rapidez de conversión puede controlarse por la eliminación de uno de los productos, especialmente el agua. Las reacciones por etapas pueden ofrecer problemas especiales en controlar la rapidez de reacción y la masa molecular [4,10].

- **Polimerización por apertura de anillo:** Cuando un anillo se abre para formar un polímero lineal, el paso de propagación puede asemejarse a una polimerización en cadena o por etapas. Anteriormente se mencionó que se puede establecer un equilibrio entre las estructuras de cadena abierta y las que tienen anillo cuando el monómero es tan reactivo como un polímero en crecimiento. Generalmente, sólo los anillos pequeños están involucrados en tal equilibrio. Ejemplos de monómeros que se polimerizan por este tipo de polimerización son los monómeros epoxídicos (óxido de butileno, propileno, etileno), lactonas,  $\beta$  – lactamas, lactidas, entre otros. [12,13]

- **POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.**

- **Historia.**

El concepto de polimerización aniónica primero fue desarrollado por Ziegler y Schlenk a principios de 1910. Su trabajo pionero sobre la polimerización de dienos promovidos por el sodio metálico pone la pauta para el empleo de metales alcalinos conteniendo complejos de hidrocarburos aromáticos como iniciadores para varias olefinas. En 1939, Scott y colegas usaron por primera vez los complejos de metal alcalino - hidrocarburo aromático como sus iniciadores para la polimerización de estireno y diferentes dienos.

La polimerización de ciertos monómeros con doble enlace en su estructura y ciertos dienos por los metales alcalinos en polvo finamente dividido, es conocida desde este siglo XVII, aunque el mecanismo se explicó posteriormente. Por 1830, se señala la posibilidad de polimerizar el etileno a baja presión con organolitio. En 1936, Scott demuestra que el complejo formado por el sodio y el naftaleno en tetrahidrofurano inicia la polimerización de 1, 2 – dihidronaftaleno.

En 1956 fue Michael Szwarc quien demostró inequívocamente el mecanismo de polimerización aniónica del estireno, que llamó la atención significativamente hacia el campo de polimerización aniónica de monómeros vinílicos. Szwarc usó el sistema de sodio/naftaleno como un iniciador para la polimerización de estireno en tetrahidrorurano (THF) [14].





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

En el mismo año se logró explicar de una manera lógica los mecanismos de la polimerización aniónica. Desde entonces a la fecha, la polimerización aniónica constituye un método para la obtención de polímeros monodispersos y copolímeros en bloque e injertados. Este mecanismo no es puramente de naturaleza iónica sino que también participa el fenómeno de coordinación.

Al contacto con el estireno, el color verde de los radicales del iniciador se convierte rápidamente a rojo, indicando la formación de los aniones estirilo. Él sugirió que la iniciación ocurre vía transferencia de electrones de la naftalenida de sodio al estireno, formándose un dímero al activarse dos monómeros de estireno con los electrones del complejo de sodio y naftaleno.

Tras la incorporación total del monómero, el color rojo de la reacción persiste, indicando que las terminaciones de la cadena permanecen intactas y activas para ulterior propagación. Esto fue demostrado por la adición consecuyente de mayor cantidad de estireno a la reacción, el cual continuaba polimerizándose.

Entonces, Szwarc denominó a este comportamiento de polimerización como polimerización “viviente”, y llamó a los polímeros como polímeros “vivos”. El término de “viviente” se refiere a la habilidad que tienen los extremos de la cadena a continuar la polimerización sin necesidad de un nuevo iniciador, y sin reacciones de transferencia de cadena [14, 15].

La ausencia de terminación y de reacciones de transferencia tiene dos consecuencias importantes: 1) la masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) del polímero resultante es determinada por la cantidad de monómero consumido y la cantidad de iniciador utilizado en la polimerización, y 2) toda la cadena, a cualquier tiempo, propaga a la misma velocidad y adquiere la misma longitud después de un intervalo de tiempo subsecuente.

Esto conduce a un crecimiento lineal de las cadenas polimérica con respecto a la utilización del monómero, promoviendo distribuciones de masas moleculares estrechas, caracterizadas por una distribución estadística de Poisson, y resultando con polidispersidades relativamente bajas o cercanas a la unidad.

Este tipo de distribuciones ya habían sido estudiadas por Flory en 1940 para la polimerización por apertura de anillo (ROAP) del óxido de etileno. Esto fue confirmado experimentalmente por Schulz y sus colaboradores quienes determinaron la dispersidad de las muestras de Szwarc y encontraron un intervalo de 1.06 – 1.12 [14].

Es importante destacar que no todas las polimerizaciones “vivientes” conducen a distribuciones de masas moleculares estrechas. Primero, porque la distribución Poisson es obtenida solamente si la velocidad de iniciación es mucho más rápida que la velocidad de propagación.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Segundo, muchas de los extremos de las cadenas de los polímeros aniónicos pueden coexistir en diferentes estadios, por ejemplo, en especies covalentes, agregados, varios tipos de pares de iones o de aniones libres, los cuales promueven la propagación a diferentes velocidades o son desactivados por ellos mismos (denominados polímeros “dormidos”).

Diferentes tipos de los finales de cadena pueden subsistir en equilibrio, y eso depende de las condiciones de reacción como la polaridad del solvente y de la temperatura. Si la velocidad de intercambio entre las especies es más lenta en comparación con la velocidad de propagación, esto puede llevar a un significativo ensanchamiento de la distribución de masas moleculares [14, 16].

- **Mecanismo de la polimerización aniónica.**

Las reacciones principales que se involucran en este tipo de polimerización son las siguientes: 1) iniciación, 2) propagación y 3) terminación. Sin embargo, la terminación es alcanzada intencionalmente utilizando un electrófilo adecuado, que puede ser usado para modificaciones de los grupos terminales [4, 16].

Para una polimerización aniónica bien controlada, la reacción de iniciación generalmente es rápida y no debe influir en la velocidad de polimerización global de la reacción. La cinética de la polimerización es predominantemente controlada por la etapa de propagación. No obstante, algunos iniciadores promueven los monómeros vinílicos de una manera lenta durante un periodo de tiempo, o bien, con un periodo de inducción y esto tiene un influencia significativa sobre toda la velocidad de polimerización como también afecta la distribución de masas moleculares de los polímeros.

Además la cinética se complica con el comportamiento de los pares de iones y su asociación entre ellos y con el solvente de reacción, así como la interacción entre éstos y los grupos funcionales de los monómeros, conduciendo, en ciertos casos, a reacciones secundarias dentro de la polimerización [15].

Por esta razón es de suma importancia elegir los iniciadores apropiados para lo polimerización aniónica dependiendo del monómero que se utilice, porque las características de los carbaniones difieren considerablemente por su nucleofilicidad y dependen de la polaridad del disolvente en el que se efectúe la reacción.

La velocidad de iniciación es marcadamente modificada por los estados de agregación de los aniones y de las interacciones intermoleculares entre los pares de iones que son formados a través de la apertura de los monómeros y la formación de nuevas especies que se propagan.



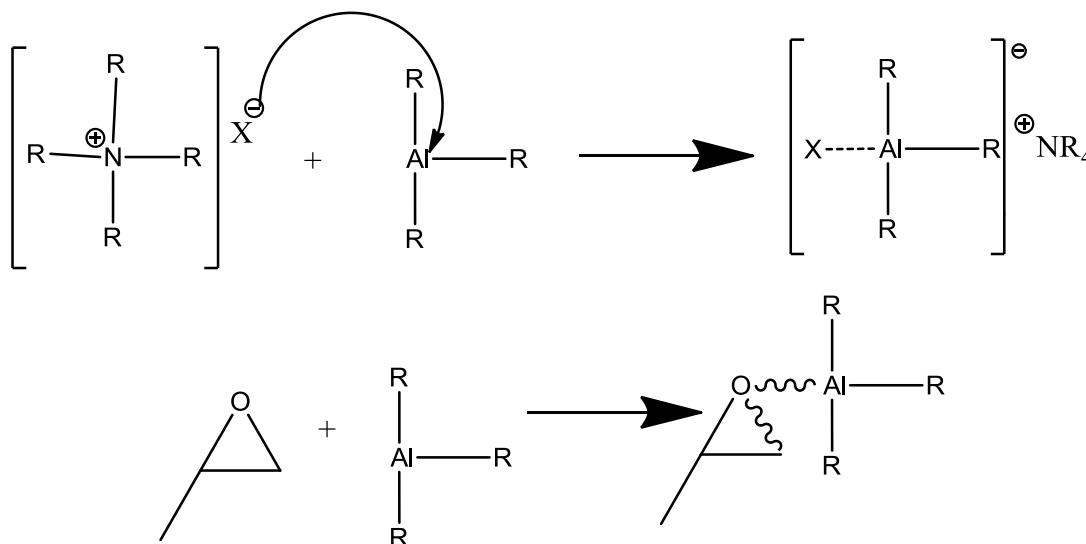
## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Por ello, es importante asociar la reactividad del iniciador con la propagación de las especies reactantes con el fin de obtener una iniciación rápida y homogénea. Una medida razonable de la nucleofilicidad de los iniciadores es el valor de  $pK_a$  del iniciador. Típicamente, el  $pK_a$  del iniciador protonado debe ser comparable o mayor que el del anión en propagación [16].

Esto se puede ejemplificar con la polimerización aniónica del óxido de propileno, con el sistema iniciador de tetraoctil bromuro de amonio y trialquil aluminio [17].

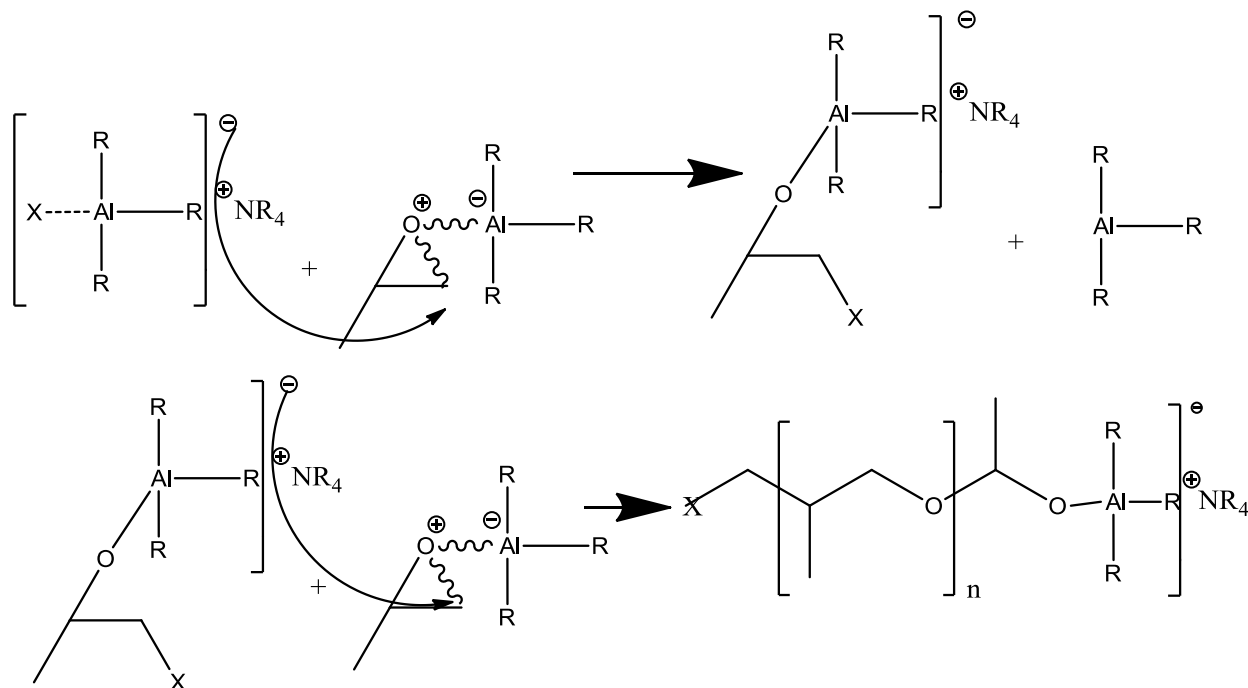
Básicamente el mecanismo que describe la polimerización es el siguiente:

**a) Paso de Iniciación:** este paso se divide principalmente en dos reacciones fundamentales: 1) la formación de un complejo entre la sal de amonio y el complejo de aluminio, siendo éstos los encargados de la iniciación de la polimerización, y 2) la conjugación del complejo de aluminio y el monómero, lo cual promueve la apertura del anillo del epóxido en cuestión. Esto se ejemplifica en la Figura 1.12.



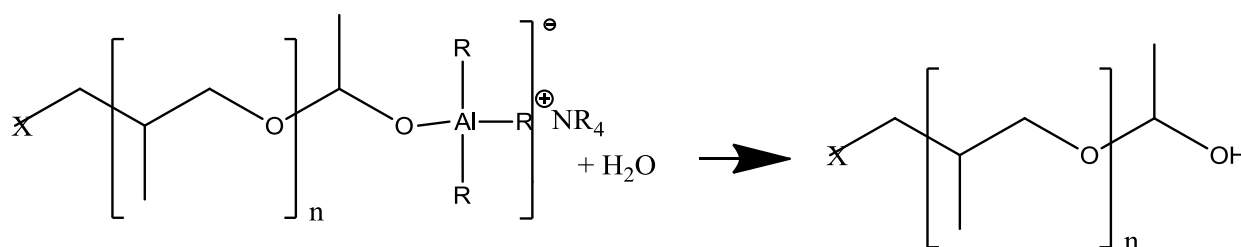
**Figura 1.12:** Reacciones involucradas en el paso de iniciación de la polimerización.

**b) Propagación:** en este paso, el complejo iniciador promueve la polimerización del monómero, activado previamente por el complejo de aluminio, gracias a la formación del sitio activo producido por el iniciador complejo, y la propagación termina hasta que la concentración del monómero finaliza, o si un agente de terminación es adicionado a la reacción.



**Figura 1.13:** Mecanismo de polimerización aniónica por apertura de anillo del óxido de propileno promovido por el sistema iniciador:  $\text{NH}_4(\text{Oct})_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ .

**c) Terminación:** es la etapa donde se desactiva el sitio activo que propaga la polimerización; se puede terminar la polimerización por la adición de diferentes sustancias, denominadas *agentes de terminación*, como pueden ser metanol, mezcla de HCl/etanol o simplemente agua; en ciertos casos el oxígeno y la humedad atmosférica pueden ser capaces de desactivar los sitios activos de los polímeros “vivos”.



**Figura 1.14:** Terminación de la polimerización por adición de Agua.

- **Monómeros viables para la polimerización aniónica.**

Una gran variedad de monómeros de tipo  $\alpha$  – olefinas sustituidas con grupos electroattractores pueden ser sometidas a polimerización aniónica, excepto aquellos monómeros con grupos funcionales conteniendo protones ácidos (u otros electrófilos) por razones obvias de que dichos electrófilos reaccionarían con los carbaniones, y la reacción no se llevaría a cabo.



## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Sin embargo, después de la protección adecuada a dichos grupos, estos monómeros pueden ser polimerizados.

Los monómeros de hidrocarburos como los dienos y el estireno, monómeros vinílicos polares y monómeros vinílicos con piridinas, metacrilatos, vinil cetonas, acetonitrilos y monómeros cíclicos conteniendo oxiranos (epóxidos), lactonas, carbonatos y siloxanos han sido polimerizados utilizando iniciadores aniónicos [13, 16].

- **Estructura de los carbaniones.**

Varios factores afectan la reactividad de los carbaniones y es importante comprender que las propiedades de los carbaniones corresponden a las diferentes estructuras que se forman dependiendo del ambiente en el que se desarrolla la reacción. La polaridad del solvente en donde el anión es preparada y usado, las interacciones iónicas intermoleculares, y el tamaño del contraión metálico, todos ellos dictan las características particulares del carbanion.

La estabilidad de los aniones a través de las interacciones intermoleculares conlleva a la formación de diferentes estados de asociación denominados “agregados”. La naturaleza de la agregación de los aniones está gobernada por varios factores como la densidad de carga del anión, las distancias interiónicas, la constante dieléctrica del disolvente y las propiedades de solvatación del disolvente. Por lo tanto, los agregados de aniones siempre coexisten en equilibrio con los iones no agregados.

El mecanismo de la polimerización aniónica es complicado debido a la contribución de diferentes formas de los pares de iones.

Fuoss y Winstein propusieron la existencia de dos diferentes formas de pares de iones basados en las distancias entre los iones. Según esto, los aniones presentes en disolución pueden estar fuertemente asociados al contraion o débilmente unidos al contraion solvatado.

Según esta teoría, se explican los diferentes efectos que tiene tanto el contraion de la base utilizada para promover la polimerización, como el efecto de los solventes en los cuales se efectúan las polimerizaciones [16].

- **Condiciones de polimerización.**

Debido a la alta nucleofilicidad del carbón o del oxianión de la cadena terminal, la polimerización aniónica debe ser conducida en condiciones inertes, por ejemplo, en la ausencia de humedad o de otros electrófilos. El oxígeno también debe ser evitado (aún como agentes quelantes) para evitar la transferencia electrónica con los carbaniones.







## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

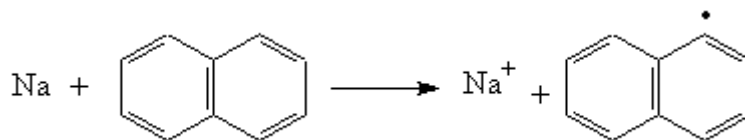
Por lo tanto, los monómeros, disolventes y los reactores deben ser purgados y llenados con nitrógeno o argón. Para obtener altas masas moleculares, (necesitando pequeñas concentraciones de iniciador), las reacciones deben ser efectuadas bajo alto vacío usando reactores de vidrio con sellos de seguridad, tipo Schlenk [17, 18, 19].

### ✓ Principales iniciadores.

Los iniciadores para la polimerización aniónica [16] pueden ser clasificados generalmente en:

1. Aniones radicalarios (naftalenido de sodio, y moléculas con múltiples anillos bencénicos más metales alcalino, véase Tabla 1.1).
2. Carbaniones (alquilios derivados directamente de la reacción de un alquilhaluro y el litio).
3. Oxianiones (sales de bencilo, cumilo, difenimetilo, trifenilmetilo y fluorenilo con contraiones de sodio, potasio y cesio), incluyendo sus derivados conteniendo grupos “tio” (compuesto que sustituyen al “oxígeno” por “azufre”).

El uso directo de aniones radicales como el naftalenido de sodio (véase Figura 1.15) en disolventes polares para la polimerización del estireno forma especies aniónicas dimerizadas bifuncionales durante la propagación de la polimerización aniónica.



**Figura 1.15:** Estructura química del naftalenido de sodio utilizado como iniciador de la polimerización aniónica [20].

Varios hidrocarburos aromáticos y  $\alpha$ -olefinas conteniendo sustituciones aromáticas pueden reaccionar con metales alcalinos para formar aniones radicales.

Por ejemplo, la reacción del sodio metálico y el 1, 1 – difeniletieno (DPE) generan un anión radical en disolventes polares, los cuales pueden ser utilizados como iniciadores de polimerización aniónica; similarmente, la reacción del sodio con el alfa – metilestireno conlleva a un anión radical en disolventes polares, los cuales oligomerizan hacia un tetrámero [16].

Los iniciadores de transferencia electrónica trabajan eficientemente promoviendo la rápida generación de cadenas crecientes bifuncionales. Pero, la transferencia de electrones es ineficiente en disolventes no polares debido a la falta de solvatación y no es posible preparar aniones radicales en disolventes no polares.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

El mecanismo general de formación de este tipo de iniciadores es la transferencia de un electrón de la superficie del metal alcalino al sitio deficiente de electrones del hidrocarburo aromático o bien del monómero.

Los metales generan aniones radicales a través de la transferencia de electrones a la superficie que está adsorbida en el metal en un estado heterogéneo. Esto genera que el anión monomérico radical tomara el camino rápido de la dimerización para formar nuevos dianiones, que posteriormente iniciaban la polimerización en una forma bifuncional la propagación.

Otro tipo importante de iniciadores son simplemente los carbaniones, en particular los alquil litios derivados directamente de la reacción de un cloruro de alquilo con litio. Éstos generalmente existen en agregados en disolventes no polares [17].

En el caso de la polimerización iniciada por alquillitios en disolventes polares, los carbaniones iniciales y los que se propagan están solvatados en lugar de agregados.

El comportamiento de los carbaniones y de sus pares de iones está estrictamente controlado por su solvatación con las moléculas del disolvente, la reactividad de estos iniciadores difiere significativamente dependiendo de la polaridad del disolvente.

Su estructura y reactividad también dependen del tamaño del contra ion, debido a que determina la distancia inter iónica en el fenómeno de solvatación. Los alquil litios son altamente reactivos y muy inestables en solventes polares y la etapa de iniciación tienen que ser llevada en muy bajas temperaturas (-78 °C).

La adición de los iniciadores en disolventes no polares afecta la eficiencia de la iniciación de ciertos monómeros. La polimerización aniónica de estireno y de dienos usando n – butillitio como iniciador en un medio de hidrocarburos es inactiva y la iniciación es casi incompleta debido al alto grado de agregación [19].

Los enolatos de ésteres, los cuales mimetizan la estructura de los grupos terminales, también son buenos iniciadores para la polimerización de monómeros acrílicos [20].

Los alcóxidos, al ser bases débiles, también son iniciadores utilizados para la polimerización aniónica. Los alcóxido de metales alcalinos, como litio, sodio y potasio como contriones afectan importantemente la estereoregularidad de la polimerización de dienos, así como la reactividad de la copolimerización de ellos con estireno. Deffieux y sus colaboradores [21, 22] han usado una variedad de alquil aluminio y magnesio derivados para retardar la polimerización aniónica del estireno y al mismo tiempo estabilizar los extremos activos, con lo cual se ha podido llevar a cabo dicha polimerización en masa a temperaturas mayores a los 100 °C.



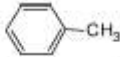
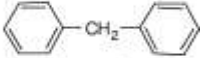

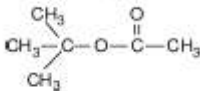
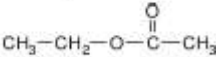
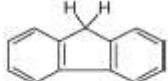
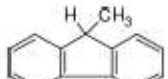
# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Los ácidos de Lewis promueven la polimerización aniónica retardada, como los alquil aluminio, alquil zinc, alquil magnesio y alcóxidos de litio forman agregados con los extremos terminales vivientes de los carbaniones y estabilizan significativamente los pares de iones; usándolos en conjunción, ciertos iniciadores y los ácidos de Lewis provocan un decremento en la velocidad de polimerización [21].

En conclusión, la selección de un iniciador para la polimerización de un monómero en particular es muy importante para poder obtener el control de la etapa de propagación [23].

No obstante, aniones aromáticos de sodio, potasio y cesio, como, bencil, curril, difenilmetil, trifenilmetil y fruorenil derivados ha sido utilizados exitosamente para propagar este tipo de polimerizaciones de monómeros polares. La complejidad de la polimerización aniónica recae principalmente en la densidad de carga del centro aniónico del iniciador o de la cadena terminal activada, que depende de la configuración que asuma ésta por la naturaleza del medio en el que se efectúa la reacción [24].

**Tabla 1.1:** Valores de  $pK_a$  de los más importantes carbonos ácidos relacionados a la polimerización aniónica vinílica en solución de dimetilsulfóxido. <sup>a</sup>Valores determinados en agua. Los valores entre paréntesis son extrapolados. [16]

Carbón Ácido	$pK_a$
$CH_4$	(56)
$CH_3-CH_2$	(51) <sup>a</sup>
$CH_3-CH(CH_3)$	(53) <sup>a</sup>
$CH_2=CH-CH_3$	(44)
	(43)
	32.2
	30.6
	(30.3)
	(~30)
	22.6
	22.3



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

## ✓ **Disolventes utilizados.**

La velocidad de reacción de la polimerización aniónica del estireno utilizando alquil litio como iniciador depende fuertemente del disolvente. Es muy rápida en disolventes polares como el THF. Es mucho más lenta en hidrocarburos aromáticos como benceno y mucho más lenta en hidrocarburos alifáticos como ciclohexano. Esto se debe a los diferentes estados de solvatación y agregación de los carbaniones en estos solventes [16].

Generalmente los solventes más utilizados en este tipo de polimerizaciones son los solventes no polares, como lo son el tolueno, hexano, benceno; en ciertas ocasiones se puede hacer uso de solvente ligeramente polares, como lo serían el THF, dioxano, u otros éteres aromáticos [16-24].

### **1.3. Procesos de polimerización.**

- **Polimerización en masa.**

En la polimerización en masa se adicionan directamente el monómero, el iniciador en el reactor y el polímero formado crece en el seno de la reacción, donde éstos son los únicos componentes presentes en la cuba de reacción. Este proceso ofrece simplicidad con un mínimo de contaminación del producto.

Sin embargo, la polimerización en este proceso es difícil de controlar por las características de la reacción, debido a la alta concentración de monómero, lo que propicia que la viscosidad junto con la conversión aumente rápidamente, por lo que el control de temperatura del sistema es difícil, provocando un efecto de autoaceleración, por lo cual la formación de puntos caliente (Hot Spots) es frecuente:

Este fenómeno puede causar la degradación y decoloración de polímero formado, además de una amplia distribución de masas moleculares por las reacciones de transferencia de cadena que experimenta el polímero.

Por lo anterior, la polimerización en masa no es utilizada a nivel industrial para polimerizar monómeros en cadena. Sin embargo, se utiliza para la polimerización de etileno, estireno y metilmetracilato, donde los problemas de disipación de calor y la velocidad de reacción se controlan llevando a cabo la reacción a bajas conversiones [4, 11].





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

- **Polimerización en solución.**

En este caso el monómero y el iniciador se disuelven en un disolvente determinado, y es en el seno de la disolución donde se efectúa la polimerización.

En este método de polimerización el solvente tienen un papel importante debido a que éste disminuye la viscosidad del sistema, además de ayudar al control de la temperatura, disminuyendo con ello el efecto de autoaceleración de la reacción. La velocidad de polimerización, así como la conversión aumentan de manera gradual debido a la reducción de las interacciones entre los monómeros.

No obstante, la polimerización en solución presenta algunos inconvenientes, tal como la solubilidad de polímero, monómero o del iniciador es limitada, particularmente a masas moleculares elevadas.

Otra desventaja de la polimerización en solución es la necesidad de seleccionar un solvente inerte, que minimice las reacciones de transferencia de cadena al polímero sintetizado por parte del disolvente. Los disolventes principalmente presentan riesgos de toxicidad y alta inflamabilidad [10, 11].

La polimerización en solución es de utilidad comercial limitada, pero tiene aplicación cuando el producto final requiere una solución, como en ciertos adhesivos, procesos de recubrimientos, por ejemplo poliacetato de vinilo para convertirse en polialcohol vinílico y algunos ésteres acrílicos.

- **Polimerización en suspensión.**

Si el monómero es insoluble en agua, se puede llevar a cabo la polimerización en masa en gotitas suspendidas. La fase acuosa se vuelve medio de transferencia de calor. Puesto que es la fase continua, la viscosidad cambia muy poco con respecto a la conversión del monómero, de manera que la transferencia de calor hacia las paredes del reactor puede ser eficiente.

El comportamiento dentro de las gotas de la suspensión es semejante a la polimerización en masa que ya se explicó, pero debido a que las gotas de la suspensión tienden a tener diámetros entre 10 a 100  $\mu\text{m}$ , pueden alcanzarse velocidades de reacción mucho más rápidas. Para evitar que haya coalescencia, se utiliza un coloide protector (agente de suspensión) así como una agitación cuidadosa. El alcohol polivinílico es un agente típico de suspensión.

Este tipo de polimerización generalmente incluye la dispersión del monómero, principalmente como líquido en pequeñas gotas dentro de un medio estabilizado (usualmente agua) por





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

agitación; para llevar a cabo la estabilización de la suspensión, se agregan agentes de dispersión y suspensión. El contenido de sólidos totales en el material sintetizado va de 10 – 40% sólidos al final del proceso.

Los iniciadores utilizados son generalmente peróxidos, aunque en algunos casos se utilizan compuestos iónicos o azocompuestos. La cantidad de iniciador utilizado depende de la reactividad del monómero y del grado de polimerización deseado, variando de 0.1 a 0.5 % en peso respecto del monómero.

El agente de suspensión se utiliza en pequeñas cantidades (0.10 – 1.50 % en peso respecto del monómero) y es fundamental para un buen control del proceso, así como en la homogeneidad del producto final [25].

El mayor problema en esta polimerización es la formación y estabilidad termodinámica de las gotas suspendidas, evitando la precipitación y formación de aglomerados.

La polimerización en suspensión tiene muchas ventajas: el uso de agua como medio dispersante la cual actúa como medio de transferencia de calor. Otra ventaja de este proceso es la cantidad de producto obtenido y su fácil purificación [26].

- **Polimerización en emulsión.**

Los componentes esenciales de un sistema de polimerización en emulsión son: el monómero, un agente tensoactivo, el iniciador y el agua. Al principio el agente tensoactivo está en forma de micelas, agregadas en diferentes formas de 50 a 100 moléculas, con sus extremos hidrofóbicos orientados hacia adentro y los hidrofílicos hacia afuera. Estas micelas se forman cuando la concentración del tensoactivo excede la “concentración micelar crítica” (CMC) [25].

Si se agrega monómero a una dispersión micelar, la mayor parte de éste permanece como gotitas más bien grandes, aunque parte se disuelve en las micelas. Como las micelas son más pequeñas, presentan una superficie mayor que la de las gotas.

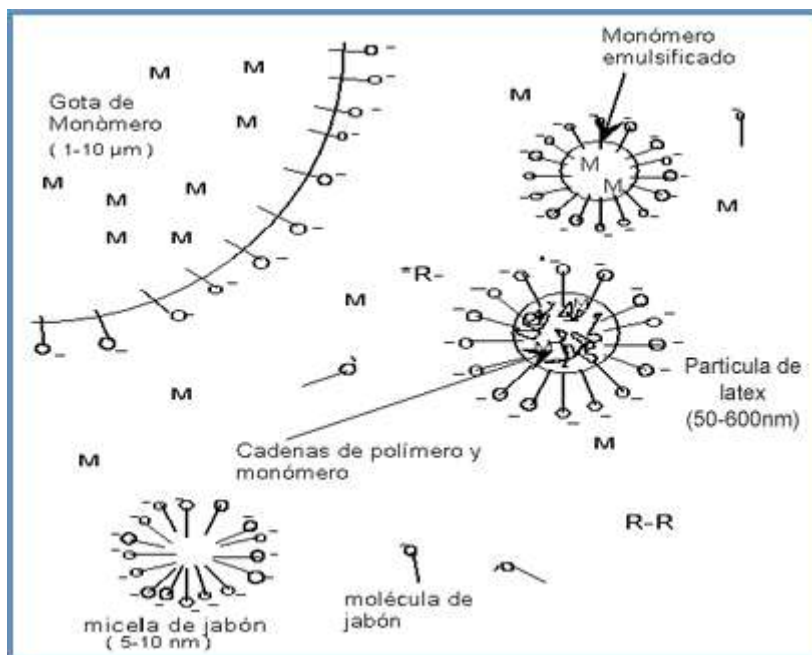
Consecuentemente, cuando se generan los radicales libres en la fase acuosa, las micelas capturan a la mayoría de estos, haciendo interactuar al iniciador con el monómero y propiciando la polimerización en estos microrreactores. Las masas moleculares altas en este tipo de polimerización se deben a que se inicia en una fase, agua, y la terminación del polímero es dentro de la micela (véase Figura 1.16)

Actualmente es el proceso más utilizado en las síntesis de polímeros de acetato de vinilo, cloropreno, varias copolimerizaciones de acrilatos, butadieno con estireno y acrilonitrilo,



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

sustancias que tienen su aplicación en pinturas, recubrimientos, sellantes, materiales de construcción, látex para aplicaciones en medicina, además de la síntesis de adhesivos sensibles a la presión (PSAs) en base acrílico [26].



**Figura 1.16:** Esquema de los fenómenos involucrados en la reacción en emulsión. Nótese como el monómero usualmente hidrofóbico se encapsula en micro gotas de tensoactivo. Por otro lado, las cadenas de polímero van creciendo en forma de partículas estabilizadas de igual manera por el agente surfactante [26].

## 1.4. Homopolímeros y copolímeros.

- a) **Homopolímeros:** son macromoléculas que están formadas por monómeros idénticos, es decir, del mismo tipo de monómero; la celulosa y el caucho son homopolímeros naturales, mientras que el policloruro de vinilo (PVC) y el poliestireno (PS) son sintéticos. Los homopolímeros contienen cantidades menores de irregularidades en los extremos de la cadena o en ramificaciones.
- b) **Copolímeros:** consisten en cadenas de polímeros constituidos por dos o más monómeros diferentes, las cuales están en secuencia distinta. Aunque los monómeros en el mayoría de los copolímeros están ordenados aleatoriamente, han sido identificados diversos patrones denominados. (véase Figura 1.17)
- c) **Copolímeros al azar:** la distribución de dos o más monómeros en la cadena no presentan orden alguno, pero está influenciada por las reactividades individuales de los monómeros.

## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

**d) Copolímeros alternados:** se observa un patrón regular de monómeros alternados a lo largo de la cadena.

**e) Copolímeros en bloques:** son los que presentan un patrón alternado, pero en secciones relativamente largas de cada monómero. Los copolímeros en bloques están formados por macromoléculas constituidas por bloques poliméricos dispuestos en una secuencia lineal [11, 26].

Entre los copolímeros en bloques con aplicaciones farmacéuticas se destacan los anfifílicos, que poseen bloques lipofílicos unidos a bloques hidrofílicos. Los copolímeros en bloques anfifílicos poseen propiedades surfactantes y forman distintas clases de asociaciones, tales como micelas y estructuras líquido cristalinas, que pueden actuar como excelentes vehículos de principios activos.

**f) Copolímeros de injerto:** cuando en una cadena principal de polímero ya formada por un solo monómero se hace crecer una ramificación de otro monómero.

a) aleatoria



b) alterna



c) en bloques



d) injertados.



*Figura 1.17: Diferentes tipos de copolímeros según su estructura.*

- **Poliéteres.**

Éstos pertenecen a la subclasificación de polímeros denominada “polímeros de heterocadena” debido a que dentro de su estructura presentan al oxígeno como heteroátomo de unión, en forma de enlaces de tipo éter (R-O-R) [4].





# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Un ejemplo, son los polímeros del formaldehído que se forman espontáneamente en soluciones acuosas del monómero, pero son un material útil para moldeado y no salió al mercado sino hasta el final de la década de 1950.

El anillo de tres miembros del óxido de etileno (OE) y del óxido de propileno (OP), conocido como epóxido u oxirano, se abre fácilmente y se usa generalmente para agentes surfactantes de baja masa molecular [27].

Los polímeros que contienen óxido de etileno tienen una propiedad que los distingue, su afinidad por el agua. Los homopolímeros aún con masas moleculares de más de un millón de g/mol, son solubles en agua [27, 28].

Los copolímeros en bloque segmentado con óxido de propileno dan una variedad muy amplia de materiales con un balance variable hidrofílico – lipofílico (HLB) debido a que los polímeros de óxido de propileno no son solubles en el agua cuando tienen una masa molecular superior a 500 g/mol. Los copolímeros al azar de OE y OP, con un intervalo de masa molecular de 1000 a 3000 g/mol, se polimerizan con diisocianatos para obtener espumas, hules y fibras de tipo espándex.

Si se usa un polímero de óxido de etileno (OE) que termina en hidroxilos para empezar una polimerización de óxido de propileno (OP), resulta un polímero de bloques con proporciones hidrofílicas gracias al OE y proporciones hidrofóbicas correspondientes al OP. Por lo regular se utilizan como agentes tensoactivos con masas moleculares entre 1000 a 2000 unidades [19, 29].

## 1.5. Emulsiones.

El estudio de las emulsiones es de gran interés en una inmensa cantidad de productos que utilizamos a diario como son las cremas para el cuidado personal, cosméticos, algunos alimentos (helados, leche, mantequilla) y productos agroquímicos como los insecticidas y pesticidas.

La leche por ejemplo, no es más que diminutas gotas o glóbulos de grasa estabilizados por una película de proteínas y fosfolípidos suspendidos en una fase acuosa, en cambio, en la mantequilla existen gotas de agua dispersas en grasas.

En el sector de los cosméticos, las cremas hidratantes, protectoras para los rayos UV, etc también son emulsiones de partículas aceitosas dispersas en agua. En el sector farmacéutico, las emulsiones pueden servir para encapsular los fármacos activos y después liberarlos cuando se encuentran en la corriente sanguínea.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

- **Definición.**

Una emulsión en un sistema heterogéneo constituido, por lo menos, por un líquido no miscible disperso íntimamente en otro en forma de gotas, cuyos diámetros son generalmente mayores de  $0.10 \mu\text{m}$ . La estabilidad de dicho sistema puede alterarse por medio de agentes activos de superficie, sólidos finamente divididos, etc. La fase formada por las gotas aisladas se llama fase dispersa o interna. La fase que forma la matriz en donde las gotas están suspendidas, se llama fase continua o externa.

Las emulsiones son dispersiones de dos líquidos inmiscibles, comúnmente agua en aceite o aceite en agua. Una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. Los diámetros de las gotas líquidas que se encuentran dispersas se encuentran en el rango de  $0.1$  y  $20 \mu\text{m}$ .

Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes surfactantes que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas, al reducir la tensión superficial de ambas fases.

En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra un aceite, pero en general, la fase mayoritaria es la fase continua o dispersantes, mientras que la minoritaria es la fase dispersa o discontinua, pero a veces, se puede invertir este rol. Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite-en-agua (*oil-in-water*, O/W) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua-en-aceite (*water-in-oil*, W/O) [30].

El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante. La naturaleza anfótera de los agente tensoactivos puede ser expresado en términos de una escala empírica que comúnmente se denomina el balance HLB (Balance Hidrófilo-Lipófilo).

El valor de HLB (Balance Hidrofílico – Lipofílico) es un concepto usada para describir la naturaleza de un surfactante. Fue introducido inicialmente por Griffin, y estudiado posteriormente por Davies [11].

Se han establecido varias ecuaciones para calcular los valores de HLB y a los agentes surfactantes menos hidrófilos se les ha asignado los valores de HLB más bajos. Sin embargo, el número de HLB es asignado al agente tensoactivo puro y suele diferir del comportamiento del mismo en disolución.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

El valor HLB puede variar en función del tipo de electrolito, temperatura y tipo de aceite debido a que modifican la geometría de la capa de agentes tensoactivos en la interfase y por lo tanto varían su propiedades.

- **Formación de las emulsiones.**

Las emulsiones de aceite y agua son dispersiones de gotas de agua en el aceite, que se vuelven estables por la acción de algunos materiales presentes en el aceite. Este tipo de emulsión es el más común en la industria petrolera [31].

En el argot de la industria petrolera con respecto a la emulsiones, rara vez se encuentra la emulsión inversa, donde la fase dispersa es el aceite y la fase continua o dispersante es el agua. Para formar una emulsión es necesario, además del agua y el aceite, la agitación y la presencia de un agente emulsificante que establezca la mezcla [32].

Los agentes emulsificantes presentes en el crudo son los siguientes: asfaltenos, resinas, cresoles, fenoles, ácidos orgánicos, sales metálicas, sedimentos, arcillas, sólidos finamente divididos, entre otros [33, 34].

Cada gota de agua es cubierta por una película de agente emulsificante; las gotas quedan aisladas entre sí tanto física como eléctricamente. De la naturaleza de esta película rígida o elástica, depende la estabilidad de la emulsión. Esta película es el resultado de la adsorción de los agentes químicos emulsificantes polares de alta masa molecular (generalmente asfaltenos) [35].

Otros factores que afectan la estabilidad de una emulsión son: el grado de agitación y la viscosidad del aceite [36].

La agitación determina el tamaño de las gotas dispersas; a mayor agitación resulta un menor tamaño de gotas y, por lo tanto, mayor estabilidad de la emulsión.

Un aceite de alta viscosidad permite mantener gotas grandes en suspensión; por otro lado, a las gotas pequeñas se opone una mayor resistencia al asentamiento.

La naturaleza de las emulsiones cambia con el tiempo; la película que rodea a la gota de agua se engruesa y se torna más resistente y la emulsión resulta más estable.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Cuando cantidades de agua y aceite son mezcladas y agitadas se forman glóbulos de diferentes tamaños. Debido a la inmiscibilidad de las fases existirá una tensión interfacial en la superficie de separación llamada interface [30].

- **Estabilidad de las emulsiones.**

La emulsificación y estabilización de estas mezclas de líquidos inmiscibles depende de un gran número de factores fisicoquímicos, como son el balance hidrofílico-lipofílico (HLB), de los agentes emulsificantes, la relación de volúmen existente entre las dos fases y/o del tamaño y distribución de las partículas dispersas principalmente.

Cuando un líquido se divide en glóbulos muy pequeños, el área superficial de éstos aumenta enormemente, este aumento de área asociado con un aumento de energía libre es lo bastante grande como para hacer que el sistema sea termodinámicamente inestable y en consecuencia, los globulos presentan cierta tendencia a unirse entre sí para formar glóbulos más grandes y finalmente hay separación total de las dos fases [32, 33].

El proceso de ruptura de emulsiones puede ocurrir mediante cuatro mecanismos de inestabilidad diferentes (véase Figura 1.18)

- a) **“Creaming”/sedimentación** es un proceso causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas. Para las emulsiones OW, las gotas de aceite son menos densas que la fase continua y acuosa y por lo tanto principalmente ocurre el “*creaming*”. Para una gota de emulsión aislada, la velocidad de “*creaming*”/sedimentación ( $v$ ) es definida por la ley de Stockes [39]:

$$v = 2r^2 * \frac{(\rho_0 - \rho)g}{9\mu} \text{ --- (1.8)}$$

Donde  $r$  es el radio de la gota,  $\rho_0$  y  $\rho$  las densidades de las fase continua y dispersa respectivamente,  $g$  la aceleración debido a la gravedad y  $\mu$  la viscosidad absoluta de la fase continua.

- b) La **floculación** es la adhesión de las gotas sin fusionarse y una vez más no existe una variación en la distribución de tamaño de gotas. El proceso de la floculación está controlado por un equilibrio global entre las fuerzas de atracción electrostáticas de Van der Waals, y repulsivas de tipo estéricas y de hidratación/solvatación.



## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

- c) La **coalescencia** es la fusión de gotas para crear unas gotas más grandes con la eliminación de parte de la interface líquido/líquido. Este cambio irreversible requeriría un aporte extra de energía para restablecer la distribución de tamaño de partícula original.
- d) El **engrosamiento de gotas (Ostwald ripening)**, se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen. Este proceso ocurre a una velocidad que es función de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua y se debe a que la presión interna de las gotas es mayor que en las gotas más pequeñas.

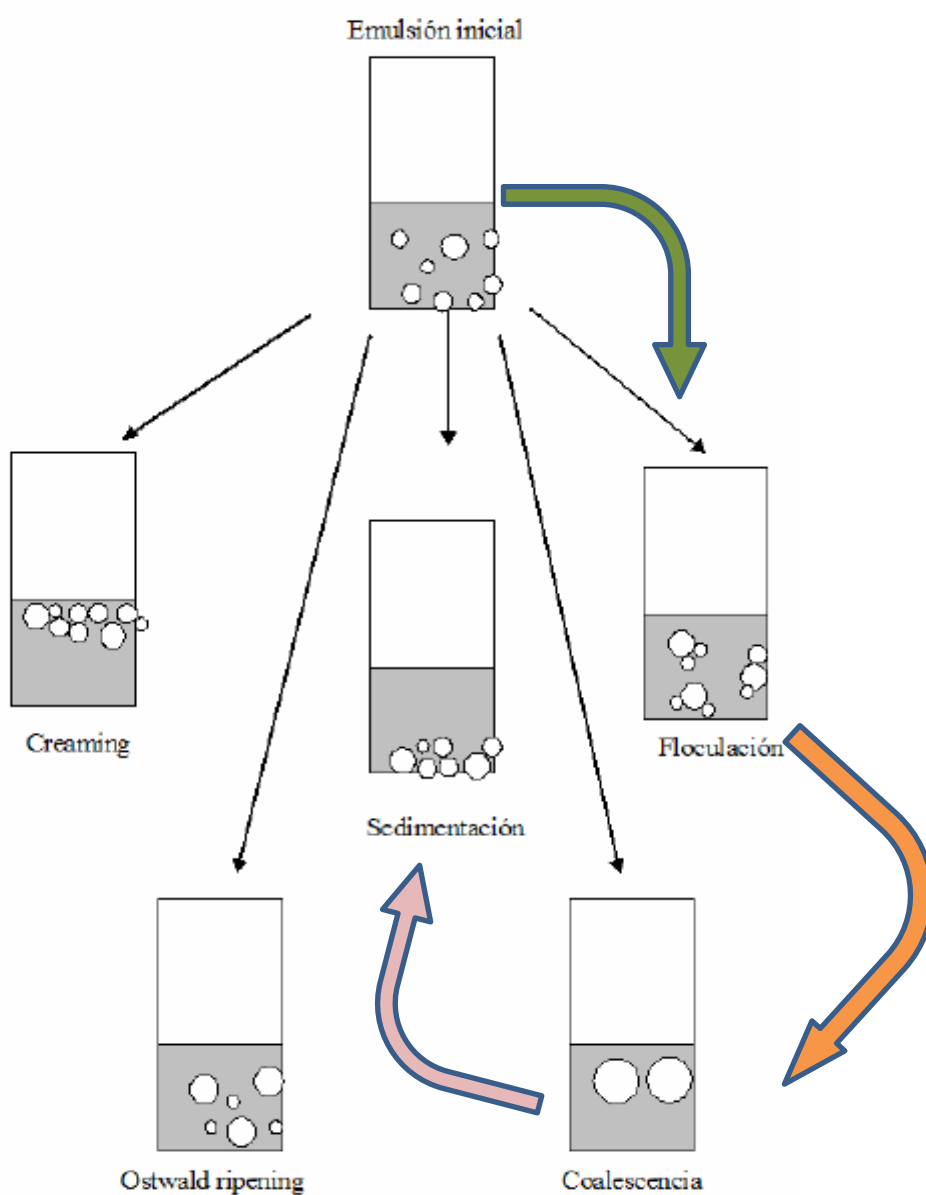


Figura 1.18: Esquema general de los diferentes métodos por los cuales una emulsión se desestabiliza [26].



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

En general, el complejo proceso de la inestabilidad de las emulsiones suele ocurrir mediante la combinación de los cuatro posibles procesos de inestabilidad que pueden suceder simultáneamente a diferentes velocidades. De hecho, la mayoría de las veces, dos de los procesos anteriormente citados se suelen acoplar.

De la emulsión inicial (Figura 1.18), pueden ocurrir los fenómenos que se presentan en el esquema, pero se ha observado que el orden en el cual ocurren los fenómenos es el siguiente: floculación, coalescencia y finalmente la sedimentación.

- **Tipos de emulsiones.**

1. **“Mousse de chocolate”, derrame de crudo.**

Los “Mousses de Chocolate” son emulsiones agua-en-aceite (W/O) resultantes del desgaste del aceite después de un derrame de petróleo. Estas emulsiones viscosas y concentradas complican drásticamente las operaciones de recuperación y saneamiento de lugares contaminados.

Inicialmente en el crudo, los compuestos aromáticos son disolventes de los componentes más pesados. En un derrame de crudo, los componentes aromáticos se evaporan, las resinas y los asfaltenos contenidos en el crudo se concentran, y suelen estabilizar las emulsiones agua en aceite de los crudos. Este proceso de emulsificación dificulta el tratamiento ulterior de los crudos que presentan este tipo de emulsiones [30].

2. **Emulsiones agua-en-aceite (W/O) formadas durante la extracción.**

Durante la extracción del crudo, todas las condiciones necesarias para la formación de una emulsión están presentes, es decir, la presencia de dos líquidos inmiscibles (agua y aceite crudo) y existen zonas de intensa agitación para dispersar un líquido en gotas pequeñas.

Esta agitación generalmente es debida a la turbulencia o fuerzas cortantes encontradas en los diferentes procesos de extracción y/o producción. La presencia de surfactantes o emulsificantes que estabilicen las gotas dispersas, pueden generar emulsiones altamente estables, las cuales pueden formarse en los pozos por la súbita presión en dichos procesos de recuperación [30].





# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

- **Características de las emulsiones.**

Las fuerzas principales que interactúan en una emulsión son las siguientes: las interacciones hidrodinámicas, fuerzas de Van der Waals., fuerzas electrostáticas de doble capa, fuerzas de hidratación/solvatación, impedimentos estéricos, etc.

El área interfacial en una emulsión es muy grande, y ésta está asociada con una energía libre de Gibbs positiva, es decir, implica una tensión interfacial, una emulsión es un sistema termodinámico inestable.

Sin embargo, es posible preparar emulsiones relativamente estables con el tiempo. Esto requiere el uso de emulsificantes o agentes surfactantes que se acumulen en la interface de los líquidos inmiscibles y creen una barrera energética en contra de la floculación y coalescencia.

Los emulsificantes y componentes de una emulsión tienen un valor asignado de HLB que varía de 1 a 20 y se ha encontrado que las emulsiones agua en aceite están comprendidas en un rango de HLB de 3 a 6 y para emulsiones aceite en agua el HLB se encuentra entre 8 y 18 [11].

El comportamiento de sistemas dispersos, como las espumas y las emulsiones es muy complejo y sólo ha habido algunos intentos para establecer relaciones cualitativas y cuantitativas entre su estabilidad y los parámetros fisicoquímicos que favorecen la estabilización de las capas de absorción en dichos sistemas [38].

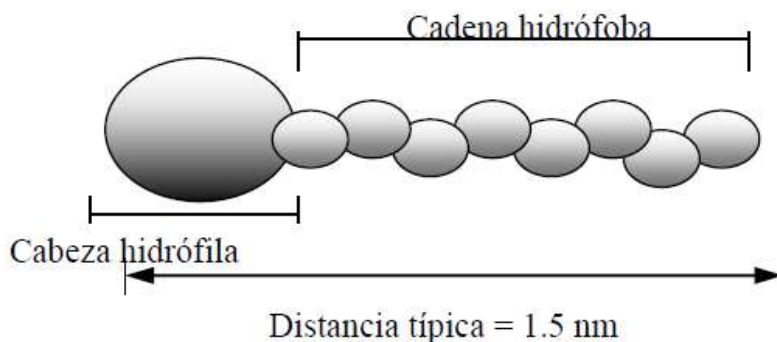
## 1.6. Agentes Surfactantes.

- **Definición.**

Los agentes surfactantes son moléculas con una estructura muy característica; estas moléculas están caracterizadas por la posesión de dos partes de naturaleza opuesta, una polar y otra apolar. Este tipo de estructura les habilita para adsorber en las interfaces, formar agregados y auto asociarse en disoluciones acuosas, reduciendo la tensión interfacial.

La parte polar o hidrófila de la molécula puede llevar una carga positiva o negativa, y es esta parte la que define al agente surfactante como catiónico o aniónico respectivamente. Otros agentes surfactantes en cambio, no muestran carga iónica (no iónicos) [39]. La parte apolar o hidrófoba de la molécula generalmente suele ser una cadena longitudinal de hidrocarburos. La Figura 1.19 muestra un esquema de una molécula de agente surfactante típico.





**Figura 1.19:** Esquema de la conformación de los agentes surfactantes.

- **Clases de agentes surfactantes.**

Los agentes surfactantes se pueden clasificar en función de la naturaleza iónica de la cabeza:

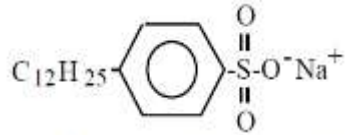
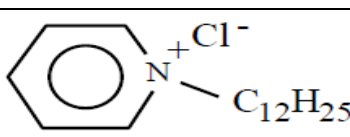
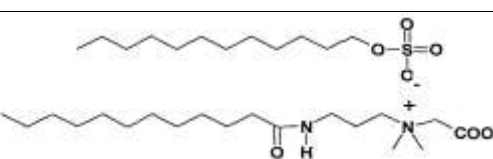
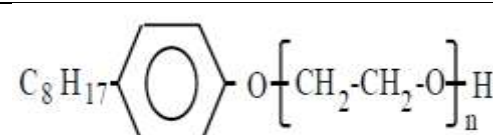
- Aniónicos:** se trata de los agentes surfactantes que presentan la cabeza hidrófila con carga negativa. Todos ellos poseen un contra-ión positivo que suele ser el  $\text{Na}^+$ .
- Catiónicos:** Los agentes surfactantes presentan una cabeza positiva, como por ejemplo el ion trimetil amonio ( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ) y contra-iones negativos como el  $\text{Br}^-$ .
- Anfotéricos:** Estos agentes surfactantes contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula, convirtiéndola en moléculas neutras sin contraiones.
- No-iónicos:** Los no-iónicos carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos,  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ , que muestran gran afinidad hacia las moléculas de agua debido a las fuertes interacciones dipolo-dipolo en los enlaces de hidrógeno. La parte hidrófoba del agente surfactante generalmente es una cadena simple de hidrocarburo la cual contiene principalmente grupos olefínicos [40, 41].



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

En la Tabla 1.2 se muestran ejemplos de los diferentes tipos de surfactantes.

**Tabla 1.2:** Estructura química de los diferentes tipos de surfactantes [42, 43].

TIPO DE SURFACTANTE	EJEMPLOS (ESTRUCTURA QUÍMICAS)
ANIÓNICOS	 <p>Dodecil benceno sulfonato de sodio</p>
CATIÓNICOS	 <p>Cloruro de n-dodecil piridina</p>
ANFOTÉRICOS	 <p>Contienen cargas negativas y positivas en la misma molécula</p>
NO-IÓNICOS	 <p>Octil fenol polietoxilado</p>

- **Agentes surfactantes en la interfase.**

Debido a la baja solubilidad de las cadenas de los hidrocarburos en el agua, los agentes surfactantes tienden a minimizar la interfase o la superficie de contacto agua-hidrocarburo en la disolución acuosa.

Para ello, existen dos posibles mecanismos: A bajas concentraciones de agente surfactante, las moléculas se acumulan en la interfase agua-aire, de manera que la parte hidrófoba pueda escapar del medio acuoso mientras que la parte hidrófila se mantiene inmersa en el agua.

Sin embargo, por encima de cierta concentración, conocida como la concentración crítica micelar (CMC), la interfase se ocupa completamente de moléculas de agentes surfactantes y éstas se asocian formando agregados.

# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

La interacción entre las cadenas de hidrocarburo y el agua de la disolución se minimiza gracias a la formación de estas estructuras tridimensionales, en las cuales las cadenas apolares se direccionan hacia el centro del agregado y las cabezas polares hacia la disolución. Estos agregados, denominados “micelas” (Figura 1.20), pueden tomar varias formas y tamaños en función de la concentración y naturaleza del surfactante [42].

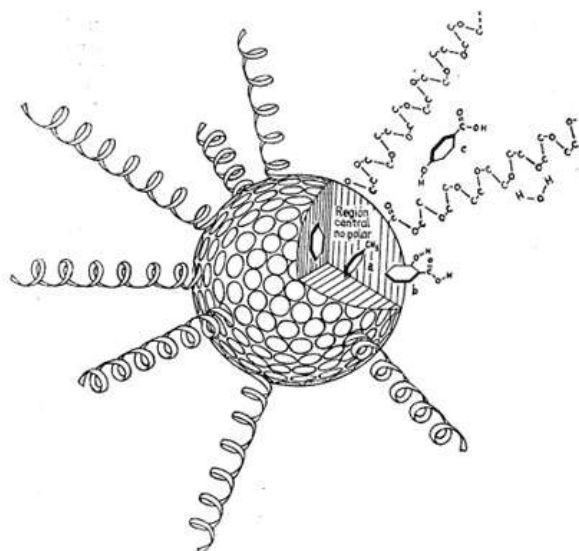


Figura 1.20: Esquema de la estructura de una micela [11].

En los procesos de adsorción en la interfase y micelización, las cadenas de hidrocarburos tienden a minimizar el contacto con las moléculas de agua. La interacción entre las cadenas de hidrocarburos y las moléculas de agua que las rodean son entrópicamente desfavorables. La interacción atractiva que ocurre entre los grupos apolares y la cual hace que se agregen se denomina efecto hidrófobo [43].

La función de los agentes emulsificantes es reducir en forma muy marcada la tensión interfacial entre los líquidos inmiscibles, actuando como una barrera en contra de la coalescencia de los glóbulos.

## 1.7. Deshidratado de crudo.

En la actualidad dos terceras partes de la producción mundial de crudo se obtiene en forma de emulsión, que necesariamente debe ser tratada. El agua salada fluye con el aceite en forma de pequeñas gotas dispersas en forma estable en la masa del aceite [11].

Los problemas de desemulsificación de crudos son cada vez más difíciles de resolver, ya que el aceite producido bajo los modernos métodos de recuperación adquiere un grado mayor de emulsificación.



## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Los métodos de tratamiento de las emulsiones han evolucionado notablemente, desde el simple reposo en vasijas convencionales hasta la aplicación de voltajes eléctricos elevados, pasando por los diferentes métodos mecánicos, térmicos y químicos [45].

Generalmente, el tratamiento de las emulsiones se efectúa combinando los efectos gravitacionales, mecánicos, térmicos, químicos y eléctricos.

Aunque el conocimiento de la naturaleza de las emulsiones de agua y aceite ha influido en el establecimiento de la tecnología básica para su tratamiento, los enfoques empíricos para el desarrollo de procesos y productos, en estudios de laboratorio, plantas piloto e instalaciones de campo siguen siendo factores decisivos. El desarrollo de productos químicos que ayudan a la desemulsificación, no es la excepción [46].

- **Deshidratación.**

En esta etapa se remueve el agua libre y las gotas de mayor tamaño. Los agentes químicos desemulsificantes juegan un papel sumamente importante al promover la coalescencia y acelerar el asentamiento del agua dispersa [47].

La temperatura de tratamiento debe seleccionarse considerando la estabilidad de la emulsión, la temperatura del aceite a la entrada del sistema, la volatilidad del aceite y el costo de calentamiento.

- **Desalado.**

En esta segunda etapa el agua residual (0.20 - 2.00 %) y la salinidad asociada se reduce, mediante la adición de agua de baja salinidad. De acuerdo con los resultados de campo, el volumen de agua de dilución es aproximadamente 2 ó 3 veces el volumen de agua residual [48].

Sin embargo, esta relación podrá variar considerando los siguientes factores:

- 1) La salinidad del agua residual.
- 2) El porcentaje de agua remanente después de la etapa de deshidratación.
- 3) La salinidad del agua de dilución.
- 4) Eficiencia del mezclado del agua de dilución con la emulsión
- 5) Contenido de sal requerido al final del tratamiento.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Conviene señalar la importancia de efectuar un mezclado lo más eficiente posible entre el agua de dilución y las gotas de agua residual. Puede decirse que la ineficiencia está dada por el volumen de gotas de agua de dilución que no entran en contacto con las gotas remanentes.

Esta mezcla es algo difícil de lograr y, en consecuencia, el proceso empleado para desalar debe ser muy eficaz, ya que generalmente se trata una emulsión más difícil.

La deshidratación y desalado de crudos deben combinarse, aunque no siempre en la misma planta, para mantener el agua y la sal dentro de especificaciones. Los valores máximos generalmente aceptados son: 1.00 % de agua y 100 lb/1000 bls para manejarse en oleoductos y 0.10 % de agua y 10 lb/1000 bls para refinación o exportación [26].

En realidad el contenido de agua y sal deben reducirse, antes de su refinación o venta, tanto como sea posible. Cuando se tratan crudos de campos nuevos, su contenido de agua normalmente es bajo y puede continuar bajo si no hay entrada de agua o el avance del contacto agua-aceite es lento.

Al considerar el tratamiento de crudos de alta viscosidad, la ecuación de Stokes (ecuación 1.8) permite resolver varios problemas. Como la diferencia de densidades entre el agua y el aceite es mínima y la viscosidad es alta, debe buscarse la aplicación de mecanismos de coalescencia para aumentar el tamaño de las gotas. La aplicación de voltajes eléctricos proporciona los mejores resultados [49].

Si por algún motivo se decide emplear tanques deshidratadores, el agua y el aceite se estratificaran en forma alternada, dificultando la separación efectiva de las fases.

En otros casos pueden requerirse temperaturas de 100 °C o mayores, lo cual resulta impráctico desde cualquier punto de vista. De cualquier manera el consumo de reactivo es demasiado alto para obtener al final de cuentas resultados poco satisfactorios.

Hay ocasiones en que la aplicación única del proceso de deshidratación es suficiente para producir crudo apenas dentro de especificaciones. Normalmente lo anterior se logra a costa de un alto consumo de reactivo y/o alta temperatura de operación. Puede resultar interesante considerar un proceso adicional de desalado y evaluar las ventajas y desventajas, operacionales y económicas.

En general las pruebas de laboratorio son de gran ayuda para la selección del proceso y del equipo de deshidratación y desalado de crudos, a pesar de que la información que proporcionan es estrictamente cualitativa.





# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

Los diferentes tipos de unidades de deshidratación y desalado de crudos pueden compararse considerando los factores operacionales y económicos, además de su disponibilidad en el mercado. La aplicación correcta de cualquiera de estas dos unidades básicamente depende del contenido de agua y sal del crudo a tratar y de las especificaciones del aceite requerido [50].

## 1.8. Métodos de deshidratado de crudo.

- **Gravedad.**

La deshidratación de crudos es esencialmente un proceso de separación por gravedad. La gravedad proporciona la fuerza natural requerida para remover el agua salada del aceite.

Actualmente se dispone de varios diseños de equipo para ayudar a la separación por gravedad, entre los cuales pueden mencionarse los tanques deshidratadores, los eliminadores de agua libre, los separadores de tres fases, los coalescedores mecánicos y los coalescedores eléctricos [51].

Ninguno de ellos separa el agua del aceite, simplemente juegan un determinado papel en el proceso. La aplicación de estas unidades puede ayudar a dificultar la acción de las fuerzas gravitacionales.

En estos dispositivos el tiempo de reposo de la emulsión, necesario para que el proceso de deshidratación y desalado se lleve a cabo, limita el volumen de aceite tratado en la unidad de tiempo; o más simplemente, la capacidad de tratamiento depende del tiempo de reposo.

El tiempo necesario para que las gotas de menor tamaño se asienten es uno de los factores de diseño más importantes. Esto puede explicarse mediante la Ley de Stokes, según la ecuación 1.8. Al examinar dicha ecuación se destaca el papel que juega la viscosidad y el tamaño de la partícula en el deshidratado de crudo, ya que el radio de la partícula aparece elevado al cuadrado. Lo anterior sugiere que deben buscarse otros medios para aumentar el tamaño de las partículas, sobre todo cuando son de radios menores que  $10\ \mu\text{m}$  [52].

- **Agentes químicos desemulsificantes.**

Comúnmente el primer paso en el tratamiento de una emulsión es la adición de compuestos desemulsificantes. Son compuestos formulados con varios productos químicos, tales como glicoles y resinas polioxialquilénicas [53, 54, 55]. En la Tabla 1.3 se presentan diferentes ejemplos de agentes químicos deshidratantes.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Tabla 1.3: Productos químicos usados como desemulsificantes [26].

PRODUCTO	PROPIEDAD DESEMULSIFICANTE
<b>ÉSTERES</b>	Buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua, pero al sobre-dosificarse provocan emulsiones inversas (O/W).
<b>DI-EPÓXICOS</b>	Excelentes deshidratadores, pero provocan un asentamiento lento de las gotas de agua.
<b>URETANOS</b>	Buenos deshidratadores, provocan un asentamiento lento de las gotas de agua.
<b>RESINAS</b>	Buenos deshidratadores, provocan un asentamiento rápido de las gotas de agua y el agua separada sale limpia.
<b>POLIALQUILENOS</b>	Pobres deshidratadores, lento asentamiento de las gotas de agua.
<b>GLICOLES</b>	Requieren mezclarse con otros para su aplicación.
<b>SULFONATOS</b>	Buenos humectantes de sólidos y tienen capacidad para el asentamiento de las gotas de agua, la sobre-dosificación no causa emulsiones inversas (O/W), pero pueden causar la precipitación de partículas de sulfuro de hierro en el agua separada.
<b>POLIESTERAMINAS</b>	Son agentes de superficie activa violentos, deshidratan en bajas dosificaciones, al sobre-dosificarse producen emulsiones inversas (O/W).
<b>OXIALQUILADOS</b>	Buenos agentes humectantes, son usados en mezclas.
<b>POLIAMINAS</b>	Son lentos en el asentamiento de las gotas de agua.
<b>ALCANOLAMINAS</b>	Son rápidos en el asentamiento de las gotas de agua.

Los desemulsificantes para emulsiones W/O, son insolubles en agua y muy solubles en aceite para que puedan difundirse rápidamente a través de la fase oleosa y alcancen las gotas de agua. Por el contrario, los desemulsificantes para emulsiones inversas O/W son muy solubles en agua [53].

El mecanismo de acción de los desemulsificantes consiste en romper y desplazar la película de agente emulsificante que rodea a la gota de agua (*floculación*) y aumentar su tensión superficial y la atracción molecular propiciando la *coalescencia* [56].

Rara vez un solo compuesto actúa como agente floculante y coalescente; son generalmente dos o más compuestos los que intervienen en la formulación de un desemulsificante.

Otra propiedad deseable en un desemulsificante es la capacidad para humectar los sólidos presentes en la emulsión, para que sean incorporados en el agua separada.

La adición del reactivo debe hacerse en un punto desde el cual la difusión garantice un contacto íntimo entre el reactivo y las gotas de agua en dispersión. Puede inyectarse en el fondo del pozo, en el cabezal del pozo, en la batería de recolección o en la planta de deshidratación y desalado.

La dosificación de reactivo varía ampliamente según la estabilidad de la emulsión con las condiciones de temperatura, etc. Las dosificaciones más comunes en nuestro país son de 1 a 5 galones de reactivo por cada 1000 barriles de emulsión [57].





# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Los aditivos se añaden en pequeñas cantidades a los aceites crudos para modificar sus propiedades. Al utilizar un copolímero como aditivo [58], las composiciones típicas de dosificación para un buen funcionamiento, deben ser en cantidades efectivas como se muestran en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4:** Intervalo de dosificación de aditivos [26].

COMPOSICION	INTERVALO	
	AMPLIO % PESO	PREFERIDO % PESO
Mejoradores de viscosidad	1 – 12	1 - 4
Inhibidores de corrosión	0.01 – 3	0.01 – 1.5
Inhibidores de oxidación	0.01 – 5	0.01 – 1.5
Dispersante	0.1 – 10	0.1 - 5
Mejorador de flujo de aceite lubricantes	0.01 – 2	0.01 – 1.5
Depresores de punto de escurrimiento	0.01 – 1.5	0.01 – 1.5
Detergentes y antioxidantes	0.01 – 6	0.01 - 3
Agente antiespumantes	0.001 – 0.1	0.001 - 0.01
Agentes antidesgaste	0.001 – 5	0.001 – 1.5
Modificadores de fricción	0.01 – 3	0.01 – 1.5

Otras aplicaciones de los desemulsificantes son para mejorar la eficiencia del bombeo neumático en pozos productores de aceite y en la transportación de aceite pesado, donde el reactivo rompe la espuma y la emulsión haciendo el aceite más fluido, denominando a éstos agentes además de deshidratantes como *antiespumantes* [59].

Finalmente, con la adición de calor puede removerse hasta un 95% del agua presente en el aceite. La remoción del agua residual es mucho más difícil y deben usarse medios, tales como el campo eléctrico y otros [49].

## 2. Adición de calor.

La adición de calor permite un asentamiento más rápido de las partículas de agua, a través de los siguientes efectos: reduce la viscosidad del aceite por la expansión del agua, se rompe la película que rodea a las gotas o se reduce su resistencia, aumento del movimiento de las moléculas que permite acentuar la diferencia de densidades entre las partículas de agua y de aceite. Cuando sea posible debe aprovecharse cualquier fuente disponible de calor, incluyendo el calor que el aceite trae consigo, cuando procede de formaciones profundas y fluye a gastos altos. Por otro lado la adición de calor está limitada por razones de economía [11].

## 3. Campo eléctrico

La base para la unión o coalescencia electrostática de las gotas la proporciona la propia molécula de agua y la salmuera formada por la gran cantidad de sal contenida en ella; por lo que al aplicar corriente eléctrica, el centro del componente positivo, el hidrógeno, está en un





# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

extremo y el componente negativo, el oxígeno, está en el otro. Esto es un dipolo y responde a la aplicación de un campo eléctrico, gracias a las sales disueltas en ella.

Bajo la influencia de un campo eléctrico una gota de agua se deforma elipsoidalmente por la conducción que le confieren los iones disueltos en ella. Con el alargamiento de la gota, la película que la rodea puede romperse, facilitando la coalescencia de gotas adyacentes.

De mayor importancia es el desplazamiento de las gotas bajo el efecto eléctrico. Las gotas adyacentes se alinean con las líneas de fuerza del campo eléctrico y con el voltaje de la corriente alterna, las gotas se afectarán [49].

## 1.9. Aceite crudo.

- **Definición.**

El petróleo es un combustible fósil que se considera resultante de la descomposición de materia orgánica, acumulada hace millones de años formando sedimentos, transformándose por efecto del tiempo, la temperatura, la presión ejercida por nuevos sedimentos acumulados encima de ellos y por movimientos tectónicos; quedando aprisionado entre una capa inferior de rocas impermeables y otra estructura superior no porosa o pétreo [60].

Mejor conocido como petróleo (del griego: πετρέλαιον, "aceite de roca") por tener la textura de un aceite y encontrarse en yacimientos de roca sedimentaria. También es llamado "aceite crudo" o simplemente "crudo" [61].

El petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual, pero si éste 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 [62].

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. El contenido normal de carbono está dentro del rango de 83 – 87 %, y el contenido de hidrogeno varía entre 10 y 14 %; además pueden existir componentes inorgánicos como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales (níquel y vanadio) en pequeñas cantidades [63].







# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

- **Componentes generales del crudo.**

Debido a la compleja composición de los crudos, no es posible caracterizarlos por tipo de moléculas individuales, y los análisis elementales no son los mejores porque proporcionan información limitada de la composición del petróleo.

Según la proporción de hidrocarburos que se encuentren en el petróleo pueden clasificarse como “de base parafínica”, “de base nafténica” o “de base mixta parafínica-nafténica”.

El petróleo es una mezcla infinita de hidrocarburos tales como: los hidrocarburos saturados de cadena abierta como el metano, etano, propano, butano se encuentran en estado gaseoso.

A partir del pentano los hidrocarburos comienzan a ser líquidos y a partir del hexadecano comienzan a ser sólidos. Las ceras pertenecen a los ácidos grasos saturados, son principalmente alcanos de cadena lineal ( $C_{20} - C_{30}$ ).

Cuando las cadenas de átomos de carbono se cierran sobre sí mismas dan lugar a los hidrocarburos cíclicos ó nafténicos. Los hidrocarburos aromáticos son hidrocarburos cíclicos no saturados como el benceno, tolueno y xilenos. Contienen cadenas de alquilo y anillos de cicloalcanos, junto con otros anillos aromáticos. Suelen clasificarse como mono-, di- y tri-aromáticos en función del número de anillos aromáticos en la molécula [60, 61].

Las resinas son compuestos de moléculas polares que a menudo contienen heteroátomos (N, O, S). Esta fracción es soluble en alcanos ligeros como pentano y heptano, pero insoluble en propano líquido. Las resinas tienen una mayor relación de H/C que los asfaltenos, aunque estructuralmente son similares poseen menor masa molecular [62].

Los asfaltenos son la fracción que contiene el mayor porcentaje de heteroátomos (O, S, N) y constituyentes organometálicos (Ni, V, Fe); también contienen grupos polares (éster, éter, carbonilo) y grupos ácidos y básicos (grupos funcionales carboxílicos y piridina) que pueden ser ionizados en un cierto rango de pH. Los asfaltenos existen en forma de micelas o coloides asociados en el crudo.

#### 4. **Caracterización de Aceites Crudos.**

El aceite crudo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes aunado a que sus compuestos varían mucho de acuerdo a su procedencia.





## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Debido a esto, se presenta una gran variación de las propiedades químicas y físicas, por ello es necesario conocer de manera particular el tipo de crudo que se trabaja y poder diferenciar los cambios que pudieran ocurrir en las evaluaciones [59].

Por ejemplo conocer la gravedad API (*American Petroleum Institute*) [61] puede ser útil para dar la composición aproximada de hidrocarburos y el calor de combustión; para saber si el petróleo crudo necesita desalado se hace una determinación de cloruros, la alta concentración de sales resulta en mayores tasas de corrosión en las unidades de refinación y afecta a catalizadores; el contenido de agua y sedimentos en el crudo pueden causar corrosión de los equipos y problemas en el procesamiento estos se determinan por centrifugación y destilación.

En el presente trabajo esta propiedad es muy útil para comparar la eficiencia de los polímeros evaluados en el deshidratado del crudo.

Por medio de una serie de determinaciones elementales bajo normas Internacionales se realizó la evaluación de ciertas propiedades requeridas para la caracterización del crudo. En la Tabla 1.5 se describen brevemente los métodos de las pruebas realizadas.

*Tabla 1.5: Pruebas y métodos empleados para caracterizar el aceite crudo [62].*

PRUEBA	MÉTODO	DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO
GRAVEDAD API	ASTM-D-287	La gravedad específica se define como el peso específico relativo del agua a la misma temperatura. Los petróleos crudos y sus productos son medidos como volumen y luego transformados en peso multiplicando por el peso específico. Se realiza la determinación por medio de un hidrómetro de vidrio. Las gravedades se determinan a 60 °F.
CONTENIDO DE SAL	ASTM-D-3230	Mide la conductividad en el petróleo crudo debido a la presencia de cloruros comunes, como sodio, calcio y magnesio. Generalmente se expresa en Libras de sal por cada 1000 barriles de crudo (LMB).
CONTENIDO DE PARAFINA	UOP-46	El porcentaje en peso del material precipitado en una solución de asfalto libre de la muestra en cloruro de metileno se enfrió a -30°C.
AGUA POR DESTILACIÓN	ASTM-D-4006	Cubre la determinación del porcentaje en volumen de agua en el petróleo crudo por destilación.
AGUA Y SEDIMENTO	ASTM-D-4007	Por medio de centrifugación determina el agua y sedimentos en el crudo.
TEMPERATURA DE ESCURRIMIENTO	ASTM-D-97	Se coloca la muestra en un recipiente estandarizado se observan las temperaturas descendentes hasta que el crudo no denote movimiento.
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 25°C	ASTM-D-445	A través de un viscosímetro capilar de cristal calibrado se mide el tiempo en el que un volumen fluye por gravedad. Se expresa en mm <sup>2</sup> /s o en unidades de mPa·s, mejor conocida como centipoise (cp). La viscosidad cinemática es la viscosidad en centipoise dividida por el peso específico a la misma temperatura.
INSOLUBLES EN N-HEPTANO	ASTM-D-3279	Determinación del porcentaje en masa de asfáltenos tal como lo define la insolubilidad en el disolvente n-heptano.





<b>CONTENIDO DE AZUFRE</b>	<b>ASTM-D-4294</b>	A los petróleos con más de 1% se los llama “agrios”, y a los que tienen menos del 1%, “dulces”, y es un factor que determina su precio (>0.5%, menor precio). El azufre se determina quemando una muestra pesada del petróleo y analizando los gases de la combustión.
<b>RESIDUOS DE CARBÓN</b>	<b>ASTM-D-4530</b>	El carbón residual de la carga, se define como el residuo carbonoso que se forma después de la destrucción térmica de una muestra e indica la tendencia a formar coque. Se determina por destilación hasta el punto de obtener un residuo, este parámetro se relaciona con el contenido de asfaltenos.

- **Fracciones SARA.**

Existen muchas variantes del análisis identificado por el acrónimo SARA, aunque no todos dan resultados equivalentes. El análisis SARA comprende un fraccionamiento, seguido o no, de una cuantificación de cada fracción obtenida.

El ensayo SARA comenzó con el trabajo de Jewel y otros en 1972 como resultado de un esfuerzo conjunto del Bureau of Mines y el API americano para desarrollar métodos de caracterización de fracciones de petróleo con punto de ebullición mayor a 400 °C [61].

Es común emplear análisis por tipo de grupo de hidrocarburos, ya que son necesarios y de mayor importancia para la industria. Con ellos se pueden hacer estudios del yacimiento, migración y maduración del crudo, procesos de degradación, procesamiento del crudo y efectos medioambientales [11, 46, 59].

Un ejemplo de tal análisis por tipo de grupo de hidrocarburos es el Análisis SARA, el cual separa los aceites crudos en cuatro clases químicas principales basándose en diferencias de solubilidad y polaridad.

Las cuatro fracciones SARA que con ella son saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R), y asfaltenos (A). Dicho fraccionamiento está basado en la solubilidad de los diferentes hidrocarburos contenidos en una muestra de crudo en varios disolventes utilizados en la prueba (véase Figura 1.21). Cada fracción consiste la fracción de cierto intervalo de masa molecular que se disuelve en un cierto disolvente. En este método, el aceite crudo es dividido en cuatro fracciones, dependiendo de dónde se hayan solubilizado dichos componentes.

Los saturados son generalmente iso y cicloparafinas, mientras que los aromáticos, resinas y asfaltenos contienen moléculas que van variando con respecto al incremento de masa molecular, aromaticidad y heteroátomos que contengan las moléculas. En la fracción de asfaltenos se pueden incluir también metales como el níquel y el vanadio [63].



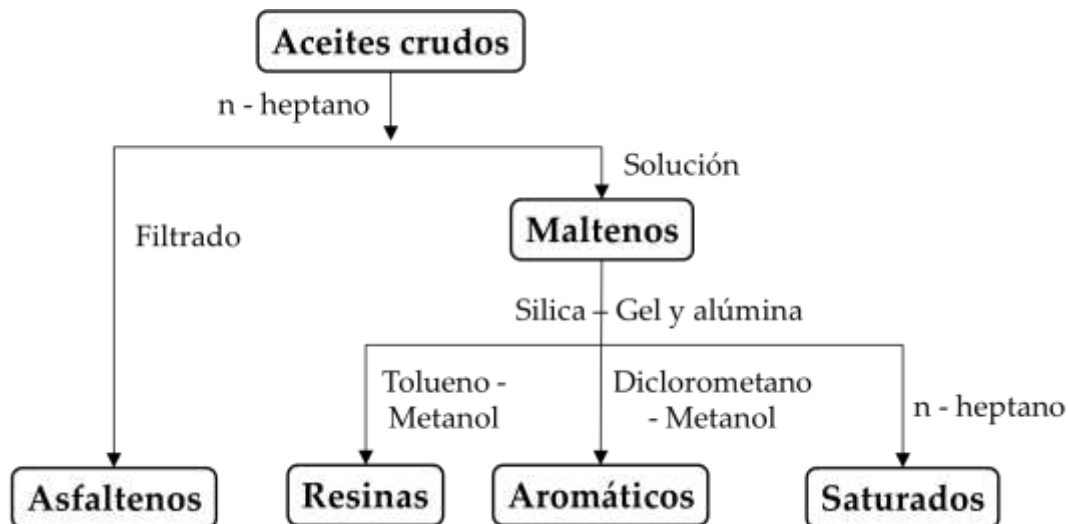


Figura 1.21: Diagrama experimental del Análisis SARA [11].

- **Clasificación.**

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 0.70 y 1.00; también son expresadas en grados API (American Petroleum Institute) los cuales van entre los 70.00 y 5.00. Como se observa, hay una estrecha relación entre la densidad específica de los aceites crudos con la composición de los mismos [26].

- **Clasificación según la gravedad API.**

Tomando en cuenta la gravedad API (American Petroleum Institute), el petróleo se clasifica en "superligero", "ligero", "mediano", "pesado" y "extrapesado". Se calcula mediante la ecuación 1.9, a través del método estándar ASTM D – 287 [62]:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Gravedad\ Específica \frac{60}{60}^{\circ}F} - 131.5 \text{ --- (1.9)}$$



## CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

---

A medida que la densidad disminuye el grado API es mayor. Un crudo excepcionalmente liviano tiene un API entre 45° y 50°. Por el contrario, uno con API entre 10° y 15° se utiliza para hacer asfalto. El peso específico 1 corresponde a 10° API. En la tabla 1.6 se muestra la clasificación de los crudos de acuerdo al valor de su gravedad API.

**Tabla 1.6:** Escala en la cual se pueden clasificar los crudos de acuerdo a sus °API [62].

TIPO DE CRUDO	DENSIDAD (g/ml)	GRADOS API (°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



## ***CAPÍTULO II:***

# ***MATERIALES Y MÉTODOS.***



Gustav Klimt, *“El beso”*, 1907-08.



## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

En esta parte se describen los materiales y métodos con los cuales se trabajó para poder realizar la labor experimental involucrada en la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.

En primer lugar se presentan los reactivos y materiales con los cuales se experimentó, mencionándose tanto los reactivos de uso común (como disolventes, hasta los específicos, como lo fueron los alcoholes que se utilizaron en forma de su respectivo alcóxido de potasio para promover la polimerización aniónica).

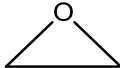
Posteriormente se mencionan los procedimientos de síntesis de homopolímeros y copolímeros, así como de sus respectivos métodos de purificación.

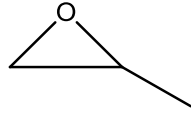
A continuación se detallan las técnicas analíticas instrumentales utilizadas en la caracterización de las macromoléculas sintetizadas, con lo cual se logró conocer sus propiedades fisicoquímicas más relevantes.

Finalmente se definen las metodologías estandarizadas para la caracterización de los aceites crudos en los cuales se evaluaron los agentes deshidratantes sintetizados, además del procedimiento de la prueba de botella.

### 2.1. Reactivos, materiales y equipo.


#### a) Reactivos [64].

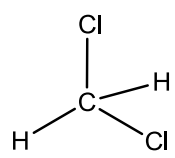
<b>Nombre Común:</b>	Óxido de Etileno
<b>Nombre Químico:</b>	Epoxietano
<b>Fórmula Química:</b>	$C_2H_4O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	44.05
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.90
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-112.10
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	10.40
<b>Solubilidad:</b>	Miscible en agua

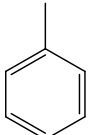
<b>Nombre Común:</b>	Óxido de Propileno
<b>Nombre Químico:</b>	Epoxipropano
<b>Fórmula Química:</b>	$C_3H_6O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	58.05
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.83
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-112.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	34.00
<b>Solubilidad:</b>	Ligeramente soluble en agua

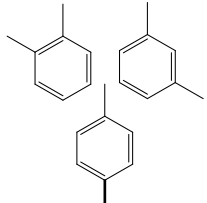






<b>Nombre Común:</b>	Hexano
<b>Nombre Químico:</b>	n – Hexano
<b>Fórmula Química:</b>	$C_6H_{14}$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	86.18
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.66
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-95.15
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	68.85
<b>Solubilidad:</b>	6.50 mg/L de agua

<b>Nombre Común:</b>	Cloruro de metileno
<b>Nombre Químico:</b>	Diclorometano. bicloruro de metileno
<b>Fórmula Química:</b>	$C_2H_2Cl_2$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	84.9
<b>Densidad (g/mL)</b>	1.32
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-97.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	39.80
<b>Solubilidad:</b>	Soluble en alcohol y éter. ligeramente en agua.

<b>Nombre Común:</b>	Tolueno
<b>Nombre Químico:</b>	Metilbenceno
<b>Fórmula Química:</b>	$C_7H_8$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	92.14
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.87
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-95.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	110.60
<b>Solubilidad:</b>	0.05 g/L de agua

<b>Nombre Común:</b>	Xileno
<b>Nombre Químico:</b>	Dimetilbenceno
<b>Fórmula Química:</b>	$C_8H_{10}$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	106.16
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.87
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-25.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	138 – 144
<b>Solubilidad:</b>	Insoluble en agua.

<b>Nombre Común:</b>	Benceno
<b>Nombre Químico:</b>	Benceno
<b>Fórmula Química:</b>	$C_6H_6$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	78.11
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.88
<b>Punto de fusión (°C):</b>	5.45
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	80.05
<b>Solubilidad:</b>	0.18 g/L de agua

<b>Nombre Común:</b>	Dioxano
<b>Nombre Químico:</b>	1.4 – dioxano
<b>Fórmula Química:</b>	$C_4H_8O_2$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	136.20
<b>Densidad (g/mL)</b>	1.034
<b>Punto de fusión (°C):</b>	11.80
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	102.00
<b>Solubilidad:</b>	Miscible en agua.







<b>Nombre Común:</b>	THF
<b>Nombre Químico:</b>	Oxolano. Oxaciclopentano
<b>Fórmula Química:</b>	$C_4H_8O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	72.11
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.89
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-108.50
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	66.00
<b>Solubilidad:</b>	Miscible a 20°C en agua.

<b>Nombre Común:</b>	Potasa
<b>Nombre Químico:</b>	Hidróxido de Potasio
<b>Fórmula Química:</b>	KOH
<b>Estructura Química:</b>	-
<b>MM (g/mol)</b>	56.11
<b>Densidad (g/mL)</b>	2.04
<b>Punto de fusión (°C):</b>	360.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	1320.00
<b>Solubilidad:</b>	119.00 g/100.00 g de agua

<b>Nombre Común:</b>	Cloroformo Deuterado
<b>Nombre Químico:</b>	Deuterocloroformo
<b>Fórmula Química:</b>	$CCl_3D$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	120.38
<b>Densidad (g/mL)</b>	1.50
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-64.10
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	60.00
<b>Solubilidad:</b>	8.20 g/L de agua

<b>Nombre Común:</b>	TMS
<b>Nombre Químico:</b>	Tetrametilsilano
<b>Fórmula Química:</b>	$C_4H_{12}Si$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	88.22
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.65
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-99.06
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	26.60
<b>Solubilidad:</b>	Baja en agua.

<b>Nombre Común:</b>	Alcohol metílico
<b>Nombre Químico:</b>	Metanol. carbinol
<b>Fórmula Química:</b>	$CH_4O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	32.04
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.79
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-97.16
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	64.70
<b>Solubilidad:</b>	Totalmente miscible en agua

<b>Nombre Común:</b>	Alcohol etílico
<b>Nombre Químico:</b>	Etanol
<b>Fórmula Química:</b>	$C_2H_6O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	46.07
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.79
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-114.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	78.00
<b>Solubilidad:</b>	Totalmente miscible en agua

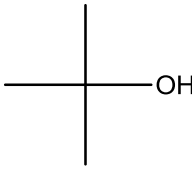
<b>Nombre Común:</b>	Agua Bidestilada
<b>Fórmula Química:</b>	$H_2O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	18

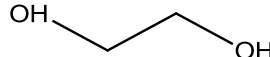
<b>Nombre Común:</b>	Agua Desionizada
<b>Fórmula Química:</b>	$H_2O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	18

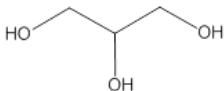


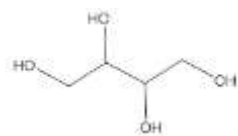


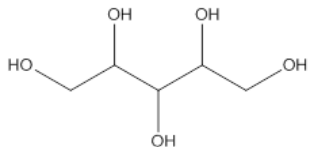
## b) Iniciadores propuestos.

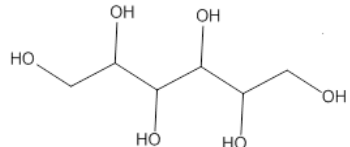
<b>Nombre Común:</b>	Ter – butanol
<b>Nombre Químico:</b>	2 – metil – 2 – propanol
<b>Fórmula Química:</b>	$C_4H_{10}O$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	74.12
<b>Densidad (g/mL)</b>	0.79
<b>Punto de fusión (°C):</b>	26.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	82.00
<b>Solubilidad:</b>	Miscible en Agua.

<b>Nombre Común:</b>	Etilenglicol
<b>Nombre Químico:</b>	1.2 – dihidroxietano
<b>Fórmula Química:</b>	$C_2H_6O_2$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	62.07
<b>Densidad (g/mL)</b>	1.12
<b>Punto de fusión (°C):</b>	-13.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	198.00
<b>Solubilidad:</b>	Soluble en agua, alcoholes alifáticos y acetona.

<b>Nombre Común:</b>	Glicerol
<b>Nombre Químico:</b>	1.2.3 – propanotriol
<b>Fórmula Química:</b>	$C_3H_8O_3$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	92.09
<b>Densidad (g/mL)</b>	1.26
<b>Punto de fusión (°C):</b>	17.85
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	289.85
<b>Solubilidad:</b>	Miscible en Agua.

<b>Nombre Común:</b>	Eritritol
<b>Nombre Químico:</b>	1.2.3.4-Butanetetrol. <i>meso</i> - 1.2.3.4-Tetrahidroxibutano. <i>i</i> - Eritritol
<b>Fórmula Química:</b>	$C_4H_{10}O_4$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	122.12
<b>Densidad (g/mL)</b>	1.45
<b>Punto de fusión (°C):</b>	122.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	330.00
<b>Solubilidad:</b>	50.00 mg/mL de agua

<b>Nombre Común:</b>	Adonitol
<b>Nombre Químico:</b>	Ribitol
<b>Fórmula Química:</b>	$C_5H_{12}O_5$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	152.15
<b>Densidad (g/mL)</b>	-
<b>Punto de fusión (°C):</b>	102.00
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	-
<b>Solubilidad:</b>	200.00 mg/4.00 mL de agua

<b>Nombre Común:</b>	Sorbitol
<b>Nombre Químico:</b>	D – glucitol
<b>Fórmula Química:</b>	$C_6H_{14}O_6$
<b>Estructura Química:</b>	
<b>MM (g/mol)</b>	182.17
<b>Densidad (g/mL)</b>	1.49
<b>Punto de fusión (°C):</b>	111.5
<b>Punto de Ebullición (°C):</b>	-
<b>Solubilidad:</b>	20.00 g/100.00 mL de agua





## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

Para facilitar la interpretación de la tesis, se dará la siguiente identificación a los iniciadores utilizados en la experimentación según la Tabla 2.1:

**Tabla 2.1:** Designación de las identificaciones de los diferentes iniciadores utilizados en la parte experimental para llevar a cabo la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.

INICIADOR	NO. BRAZOS	FUNCIONALIDAD	IDENTIFICACIÓN
Terbutanol	1	1 HIDROXILO	A
Etilenglicol	2	2 HIDROXILOS	B
Glicerol	3	3 HIDROXILOS	C
Eritritol	4	4 HIDROXILOS	D
Adonitol	5	5 HIDROXILOS	E
Sorbitol	6	6 HIDROXILOS	F

Como funcionalidad se entenderá la cantidad de grupos hidroxilos presentes en la molécula o el número de brazos de cada compuesto, lo cual brinda a cada uno de los iniciadores los centros activos al momento de promover la polimerización aniónica por apertura de anillo (ROAP) [16, 65].

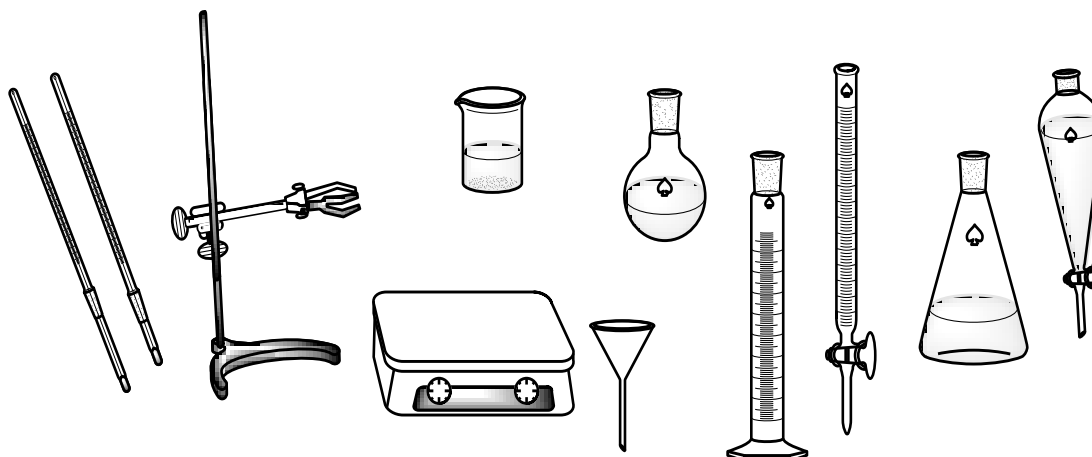
### c) Aceites crudos pesados.

Los aceites crudos utilizados en la experimentación son el crudo *Ameyal*, mezcla de tres diferentes crudos y el crudo *Cozcaapa*, mezcla de dos crudos mexicanos; por cuestiones de confidencialidad, no se puede especificar concretamente los nombres de los crudos, razón por la cual se denominaron con dichos pseudónimos, pero sí se cuenta con todos los resultados de las caracterizaciones de cada uno de ellos.

### d) Materiales.

- 1) Matracas bola fondo plano de 250 mL, vasos de precipitados de diferentes volúmenes, embudos de separación de 250 mL, buretas de 50 mL, matraces Erlenmeyer de 250 mL, embudos comunes, espátulas de acero inoxidable, entre otros (véase Figura 2.1).
- 2) Pipetas graduadas de diferentes volúmenes y botellas oblongas de 250 mL, materiales utilizados en las pruebas de botella con la finalidad de evaluar la funcionalidad de las diferentes muestras estudiadas.





*Figura 2.1: Esquema del material de laboratorio utilizado en la experimentación e investigación en el laboratorio de polímeros.*

3) Baño térmico (Figura 2.2), parrillas de calentamiento y agitación, mezclador y diferentes equipos instrumentales para realizar la caracterización fisicoquímicas de los diferentes homopolímeros y copolímeros, técnicas que se describen más tarde.

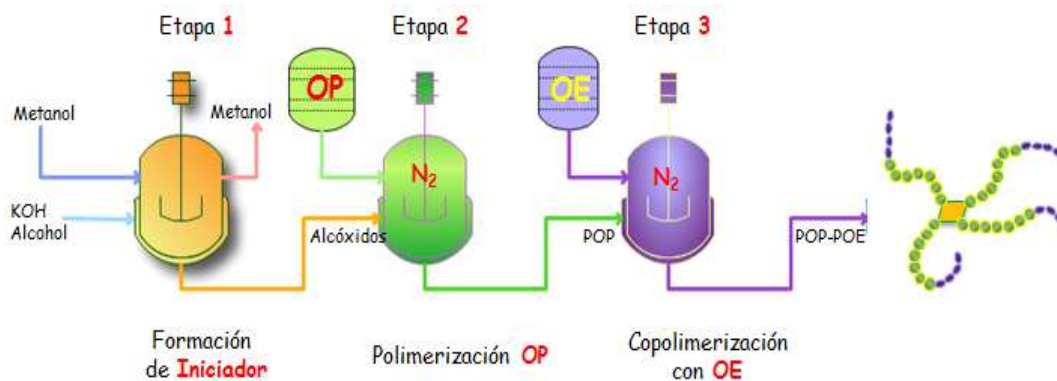


*Figura 2.2: Imagen del baño térmico utilizado en la experimentación.*

### **2.2. Síntesis de los nuevos agentes desemulsificantes.**

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, a continuación se especifican los procedimientos y metodologías que se deben seguir para la síntesis de los homopolímeros de óxido de propileno, y subsecuentemente los copolímeros en bloque de óxido de propileno y óxido de etileno (POP/POE).

En la Figura 2.3 se puntualizan las diferentes etapas que intervienen en el proceso global de polimerización de los nuevos agentes deshidratantes. En la etapa 1, se describe la metodología de la formación del iniciador, en la etapa 2 se detalla el procedimiento de homopolimerización y en la etapa 3 se presenta la metodología de etoxilación (copolimerización del homopolímero de POP con OE) [46].



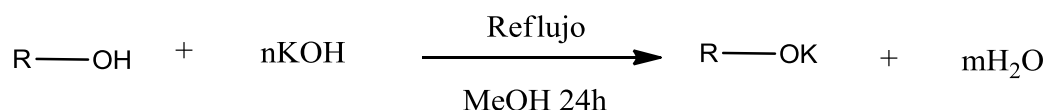
**Figura 2.3:** Esquema representativo del reactor donde se llevan a cabo las reacciones de polimerización.

### 2.2.1. Etapa 1: síntesis del iniciador.

#### a) Procedimiento experimental para la formación del iniciador.

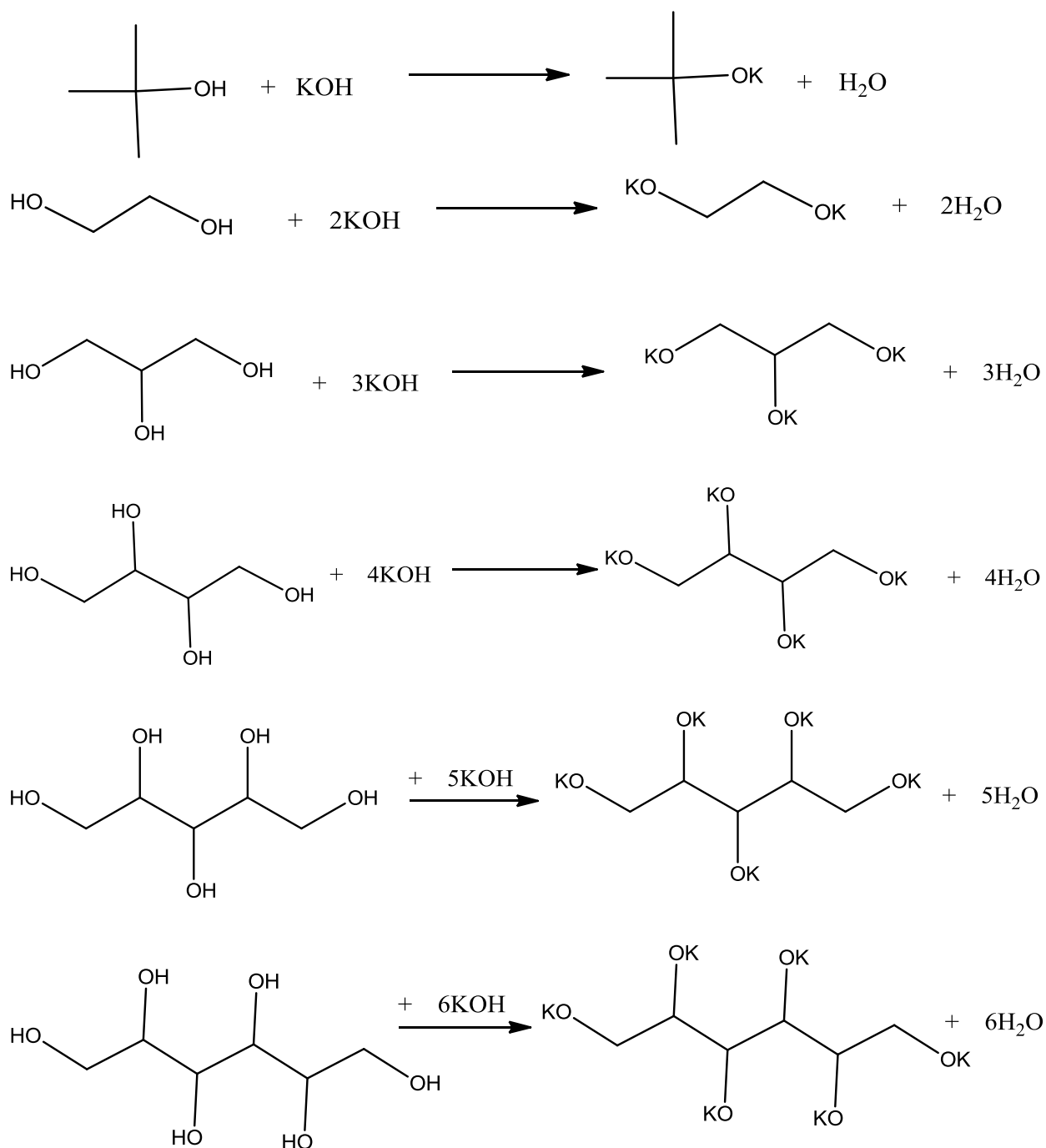
1) Para el montaje del iniciador de la polimerización aniónica se parte de un alcohol (iniciador), previamente seleccionado por sus características particulares, y se realizan los cálculos teóricos para efectuar la reacción.

La reacción general de la formación de alcóxidos se describe en la Figura 2.4, tomando en cuenta que el contraion utilizado en todos los casos fue el potasio ( $K^+$ ), debido a que se utilizó hidróxido de potasio en todos los casos para poder formar la respectiva sal de cada alcohol, es uno de los contraiones metálicos seleccionados en las polimerizaciones aniónicas con alcóxidos metálicos [2]



**Figura 2.4:** Esquema general de la formación de alcóxidos a partir de alcoholes.

A continuación, en la Figura 2.5, se presentan las reacciones de formación de alcóxidos con los diferentes iniciadores (alcoholes) que fueron seleccionados para el trabajo experimental de este trabajo:



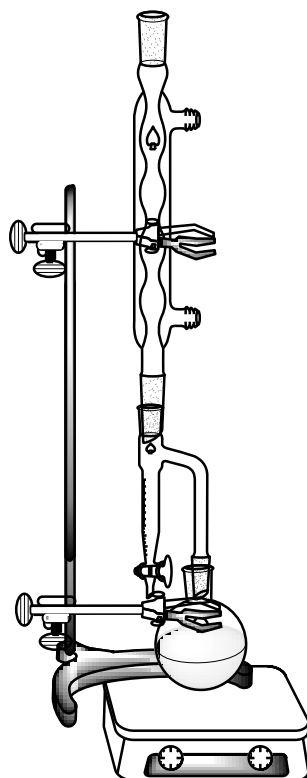
**Figura 2.5:** Reacciones efectuadas entre cada uno de los iniciadores propuestos para la formación de su respectivo alcóxido de potasio.

- 2) Posteriormente se pesan las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos de la reacción anterior, y se añaden 80 mL de metanol, y se colocan en una parrilla de agitación con una bala magnética y se mezcla hasta completa disolución de los reactivos.
- 3) Después se añade 1 mL de benceno o tolueno, el cual sirve para poder eliminar el agua residual por la reacción que se está llevando a cabo, debido que al haber formación de agua, en combinación, con el metanol se forma un azeótropo que puede ser evaporado





exitosamente gracias a la adición de benceno en la mezcla reactante, el cual no interviene en la reacción; posteriormente, se monta la trampa de vapor Dean - Stark y el refrigerante como en la Figura 2.6.



*Figura 2.6:* Esquema experimental del dispositivo utilizado para montar las reacciones de síntesis de los iniciadores a partir de los diferentes alcoholes.

4) Se eleva la mezcla de reacción a una temperatura de reflujo de 80 °C, y se cuenta el tiempo de reflujo desde que cae la primera gota de condensado dentro del sistema, y se deja por una noche.

5) Antes de montar el reactor de polimerización, se tiene que eliminar el disolvente lentamente, con ayuda de la trampa de Dean Stark, y se dejan aproximadamente de 5 a 20 mL de disolvente residual para poder verter la sal (iniciador) dentro del reactor Parr®, según sea el caso.

### **2.2.2. Etapa 2: procedimiento experimental para la homopolimerización del óxido de propileno (Propoxilación).**

1) Una vez eliminado el disolvente del iniciador, se vierte en el reactor principal, previamente limpio, seco, y se procede a evaporar los últimos restos de disolvente.

2) Cuando la sal esté completamente seca, se sella el reactor con la tapa, y las bridas de seguridad se fijan fuertemente para evitar fugas de presión y/o accidentes.



## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

3) Se purga el reactor con nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ), para asegurar una atmósfera inerte dentro del sistema, y evitar la oxidación de los monómeros o del producto a causa de oxígeno ( $O_2$ ), y se deja a una presión de 10 a 20 psi, y se monta en el sistema Parr© (véase Anexo I)

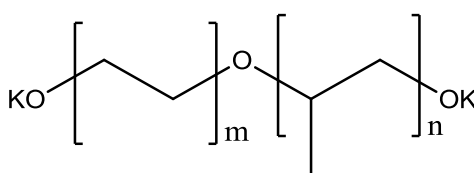
4) Se espera a que el reactor llegue a la temperatura de 50 – 55 °C antes de adicionar el monómero; esto se realiza fijando el punto de ajuste (set point) del equipo de calefacción, y subiendo o bajando la temperatura del indicador de temperatura hasta que ambos concuerden. Cuando el sistema esté estable a dicha temperatura, se adicionan 100 mL de óxido de propileno, con las medidas de seguridad adecuadas, mediante una jeringa, por la válvula check que posee el reactor en la tapa principal.

**NOTA:** En ciertas ocasiones se puede alimentar el reactor directamente con el óxido de propileno, sellándolo rápidamente para evitar fugas o pérdidas de monómero.

5) Finalmente, se lleva lentamente a la temperatura de 70 °C, o bien de 120 °C, y se monitorea hasta que se estabilice por completo.

6) Se toman las lecturas de la presión, temperatura y punto de ajuste (set point, SP), hasta que la reacción concluya; esto dependerá del iniciador utilizado, así como el control en la temperatura de la reacción.

El homopolímero de óxido de propileno queda con la estructura que se muestra en la Figura 2.7, debido a que no se le adiciona ningún agente que termine la reacción, como podrían ser: agua, etanol, ácido clorhídrico, etc., según se reporta en la literatura, llamando a este producto polímero “vivo” [63]



**Figura 2.7:** Estructura del polímero “vivo” de POP. A partir de este se puede realizar una copolimerización debido a que los sitios activos se mantienen “vivos” para promover la apertura del anillo del óxido de etileno.

### 2.2.3. Etapa 3: procedimiento experimental para la copolimerización (Etoxilación).

Para obtener el copolímero en bloques del OP y OE se propone el siguiente procedimiento, según sea el caso:







## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

---

- **Método A: directamente sin reactivar los homopolímeros.**

- 1) Se pesa el vaso con la bala magnética en la cual se va a llevar a cabo la polimerización, para poder conocer el rendimiento gravimétrico ulterior a dicho proceso, y se pesa la cantidad de homopolímero “viviente” que se desee etoxilar.
- 2) Se agrega el volumen de OE necesario, según los cálculos, para posteriormente, cerrar el reactor Parr® con el cabezal.
- 3) Se cierra perfectamente todo el reactor Parr®, tanto bridas como cinturón de seguridad, y después se puede cargar con un poco de N<sub>2</sub> para realizar la purga, o bien se puede dejar sin purgar para evitar el escape del OE del interior del reactor.
- 4) Se lleva a la temperatura de 70 °C mediante el controlador automático, a una agitación de 150 RPM, y se espera que llegue a la temperatura deseada; una vez que se alcance dicha temperatura, se aumentan las RPM a 250.
- 5) Se realiza el monitoreo de las variables de control, que son la temperatura interna, externa y el punto de ajuste o set point (SP), además de monitorear la presión interna.
- 6) Esta reacción normalmente se efectúa en 24 h, así que una vez estabilizada la temperatura, se puede dejar hasta el día siguiente.
- 7) Cuando la presión interna a llegado a su punto inicial, ( $P_{i\text{ inicial}} = P_{\text{ final}}$ ) se desmonta la reacción, se pesa el vaso con el producto, y se purifica para su posterior análisis.

- **Método B: reactivación previa de los homopolímeros.**

En primer lugar debe haber una reactivación del homopolímero (POP) de partida; se sigue el procedimiento descrito para la síntesis del iniciador (Etapa 1) pero se utiliza como base de cálculo la cantidad deseada de homopolímero a reactivar. En este caso se conoce la masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) del POP, con base en este valor se hace el balance de materia para conocer la cantidad estequimétrica y real de KOH que debe reaccionar con los respectivos grupos hidroxilos de la macromolécula de POP para ser reactivado (ya sea de 1 a 6 brazos).

Para la etoxilación se procede como se explicó en la metodología A (repetir los incisos 2 al 7), salvo que no se pesará la cantidad de polímero “viviente”, sino que tras haber removido la mayor cantidad de disolvente de la reacción de reactivación, se vierte el contenido de la reacción de reactivación en la cuba del reactor con la bala magnética previamente pesados.

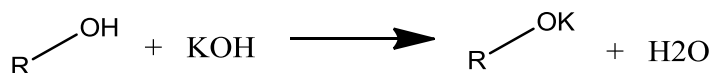




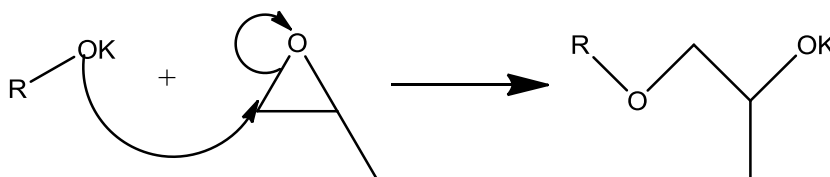
Finalmente, en la Figura 2.8, se muestra un esquema de la secuencia de reacciones que interviene en la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.

- **Reacción global de la síntesis.**

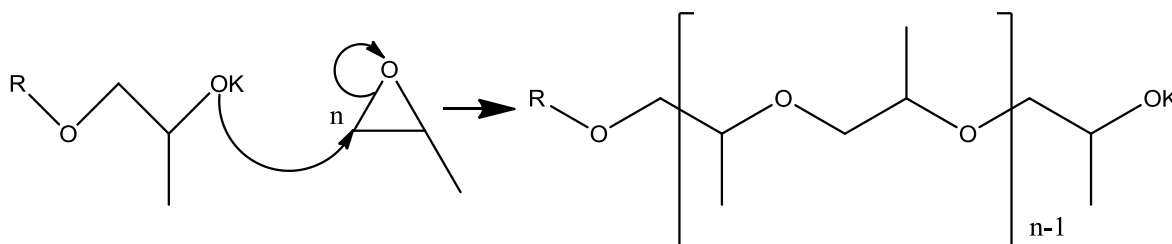
a) **Reacción de formación del iniciador (In):**



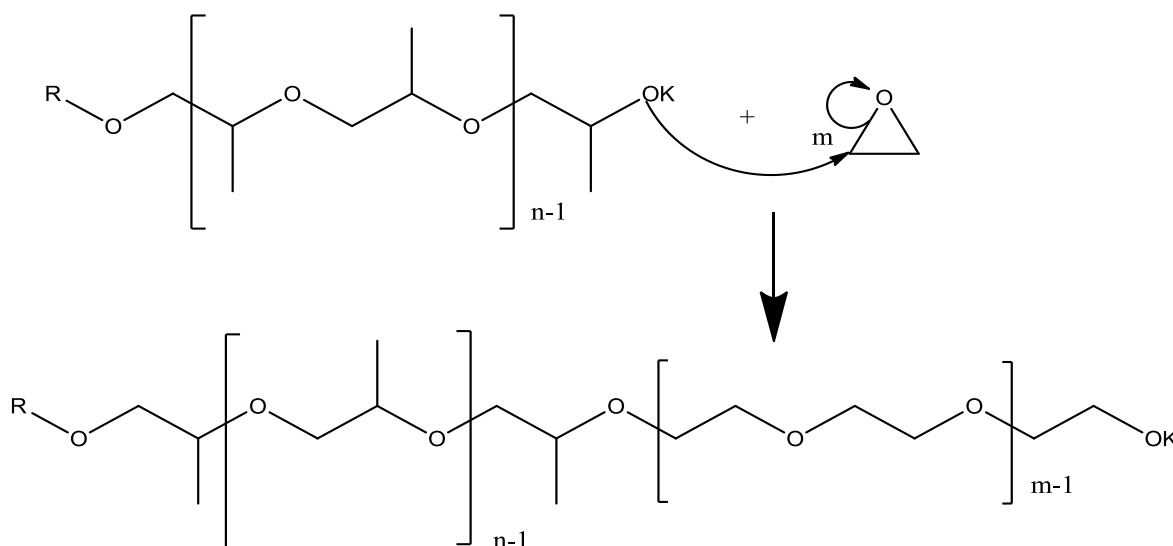
b) **Etapas de iniciación de homopolimerización del óxido de propileno (OP):**



c) **Etapas de propagación del polióxido de propileno (POP):**



d) **Copolimerización del POP con el óxido de etileno (OE):**



**Figura 2.8:** Esquema global de las etapas que intervienen en la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes de crudos pesados. Se ejemplifica con el alcóxido más simple, el de un solo grupo  $-OH$  en su estructura.



### 2.2.4. Purificación de homopolímeros y copolímeros.

#### a) Preparación de soluciones.

- 1) **HCl 0.1 M:** Se prepara la cantidad necesaria de esta solución; partiendo de un HCl al 37 %, con una densidad de 1.18 g/mL, se obtiene que se debe diluir 8.4 mL aproximadamente de ácido concentrado para obtener un litro de esta disolución a la concentración mencionada.
- 2) Los solventes que se utilizan para las purificaciones generalmente son *hexano*, para las muestras de homopolímero (POP), y *diclorometano* para las muestras de copolímeros (POP/POE)

#### b) Purificación de homopolímeros.

- 1) Se pesa la cantidad del homopolímero a purificar en un matraz Erlenmeyer de 250 - 500 mL.
- 2) Se disuelve en un volumen adecuado de hexano, según la cantidad de homopolímero a purificar, y se agrega un agitador magnético.
- 3) Se agrega, en proporción igual a la fase orgánica, la disolución de HCl 0.1 M.
- 4) Se deja en agitación vigorosa por 1 h.
- 5) Se separan las fases en un embudo de separación adecuado al volumen final obtenido de la mezcla, y se espera hasta que las fases estén bien definidas.
- 6) Si la fase orgánica no está traslúcida del todo, se realizan los lavados necesarios para clarificar la fase orgánica, con relación 1 a 1 de fase orgánica y acuosa.
- 7) Una vez clarificada la fase orgánica, se recibe en un matraz Erlenmeyer de volumen adecuado, y se agrega sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) c.b.p. para que no haya restos de humedad en la fase orgánica.
- 8) Se filtra la fase orgánica con la finalidad de retirar el sulfato de sodio, y se concentra a presión reducida en el rotavapor hasta que se haya eliminado todo el solvente utilizado.

**NOTA:** En este caso, se realiza una extracción líquido – líquido con hexano y agua, razón por la cual la fase orgánica estará en la parte superior del embudo de separación, mientras que la





fase acuosa estará en la parte inferior del mismo, por las densidades de los disolventes utilizados en dicho proceso.

### c) Purificación de copolímeros.

1) Se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente, solamente que en este caso, la fase orgánica será cloruro de metileno y en lugar de que la fase orgánica vaya a la parte superior, esta se encontrará en la parte inferior, debido a la densidad de este disolvente.

### 2.3. Técnicas instrumentales para la caracterización de los polímeros.

Hay una diversidad de situaciones que requieren la identificación de los polímeros. Desde luego, muchas de las pruebas que se describen como útiles en la identificación también ocurren rutinariamente para el control de calidad de los polímeros conocidos.

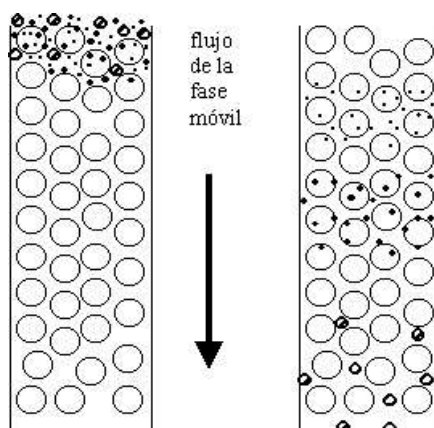
#### 2.3.1. Cromatografía por exclusión de tamaños (CET).

La cromatografía por exclusión de tamaños (CET) es una técnica instrumental usada para determinar la distribución de masas moleculares promedios de muestras poliméricas. Usando un detector y una técnica de análisis apropiado es posible obtener información cualitativa de polímeros ramificados o determinar la distribución de la composición de copolímeros.

Como el nombre lo indica, la técnica separa los polímeros de acuerdo al tamaño del radio hidrodinámico de la molécula. Esto se logra a través de la inyección de una pequeña cantidad de disolución polimérica (0.01 – 0.60 %) en un set de columnas que están empacadas con relleno poroso. Las moléculas pequeñas pueden penetrar entre los poros y por lo tanto son retenidas dentro de la columna mayor tiempo que las moléculas grandes, las cuales continúan atravesando la columna, eluyendo más rápidamente y saliendo en primer lugar.

El principio del método (Figura 2.9) consiste en una mezcla de moléculas grandes y pequeñas que se han depositado en un extremo de una columna empacada con perlas porosas. Inicialmente hay un gradiente de concentración que origina la difusión del polímero dentro de la perla. Sin embargo, las moléculas grandes no pueden penetrar en las perlas. Un flujo continuo de disolvente, dependiendo la naturaleza de la muestra y del empaque, barre las grandes moléculas e invierte el gradiente de concentración para las pequeñas de manera que ahora se difunden hacia afuera de las perlas. En este proceso se repite una y otra vez a medida que la muestra se arrastra por la columna. Con el tiempo, cuando la muestra se eluye de un extremo al otro, emergerán las moléculas grandes en primer lugar y las pequeñas después [66, 67].





**Figura 2.9:** Esquema del funcionamiento de una columna de CET. Las moléculas grandes salen en primer lugar, debido a su tamaño, mientras que las pequeñas se tardan más porque se introducen en los empaques de las columnas.

Uno o más detectores son adaptados al final de las columnas. Para análisis rutinario de homopolímeros lineales el detector más común es el de Índice de Refracción (IR) o un detector Ultravioleta (UV).

Para polímeros ramificados o copolímeros, sin embargo, es necesario utilizar al menos dos detectores en serie para determinar una distribución de masas moleculares confiable. Polímeros ramificados pueden ser analizados únicamente con el detector de IR acoplado con un detector sensible para “alta masa molecular” como lo son los detectores viscosimétrico en línea (VIS), o bien, un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS).

La distribución de composición de los copolímeros, por ejemplo, la composición promedio como función del tamaño molecular puede ser determinada usando un detector de IR acoplado con un detector más sensible [68].

La determinación de masas moleculares se realizó utilizando un sistema cromatográfico modelo Agilent® Serie 1100 (Figura 2.10) que consta de: una bomba isocrática; una columna lineal Polymer Laboratories PLgel 5  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{L}$ .

La calibración para poder estimar las masas moleculares promedios de los copolímeros se realizó utilizando tres patrones de poliestireno de Polymer Laboratories, siendo los siguientes:



## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

RED Vial de Mp = 5000000, 325000, 21000 y 1270; BLUE Vial de Mp = 1950000, 113300, 7200 y 580; GREEN Vial de Mp = 696500, 50400, 2960 y 162. Con esta técnica se determinaron los valores numéricos de Mn, Mw, Mz, e índice de polidispersidad.



**Figura 2.10:** Fotografía del Equipo de Cromatografía por Exclusión de Tamaños del laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.)

### 2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia de Infrarrojo es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro de infrarrojo es comúnmente obtenido incidiendo radiación infrarroja a través de la muestra determinando cual es la fracción incidente de radiación absorbida a una energía en particular.

La energía en cualquiera de los picos en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula de la muestra. La espectroscopia de Infrarrojo es una técnica versátil y es relativamente sencillo obtener los espectros de las muestras en solución o líquidas, sólidas o gaseosas.

Los átomos que constituyen a una molécula están en constante vibración. Cuando el número de átomos en una molécula excede de 10 o más, el número de modos posibles de vibración se vuelve muy grande; afortunadamente, muchas frecuencias son características para enlaces localizados.

La mayoría de los espectrofotómetros usan una fuente de luz incandescente para proporcionar energía en forma de luz con longitudes de onda de 2.5 a unos 15  $\mu\text{m}$ . Un sistema alternativo de nomenclatura se refiere a la recíproca de la longitud de onda como número de onda o frecuencia, por lo que una longitud de onda de 2.5  $\mu\text{m}$  corresponde a un número de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$ , 10  $\mu\text{m}$  son equivalentes a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , y así sucesivamente [66, 67].

## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

Un prisma giratorio o una rejilla de difracción descompone el haz de luz de la fuente en un espectro del que se aíslan progresivamente las diferentes longitudes de onda con la ayuda de filtros. Una ranura programa compensa por la intensidad variable de la fuente a diferentes longitudes de onda.

La espectroscopia por transformada de Fourier está basada en la idea de la interferencia de la radiación entre los rayos incidentes que alcanza el interferograma del equipo. Lo resultante de este fenómeno es una señal producida en función de la carga del camino de paso entre ambas fuentes irradiantes. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles por el método matemático de transformación de Fourier.

El principio del análisis se basa en que la radiación emergente de la fuente de energía es pasada a través de un interferómetro a la muestra antes de alcanzar el detector. Después de la amplificación de la señal, en donde las contribuciones de alta frecuencia son eliminadas por un filtro, la información adquirida es convertida a una señal digital por un convertidor análogo – digital, llegando así al detector, donde el procedimiento matemático es realizado [69].

El espectro de infrarrojo puede ser divide en tres regiones principales (véase Figura 2.11): el infrarrojo lejano ( $<400\text{ cm}^{-1}$ ), el infrarrojo medio ( $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo cercano ( $13\ 000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ).

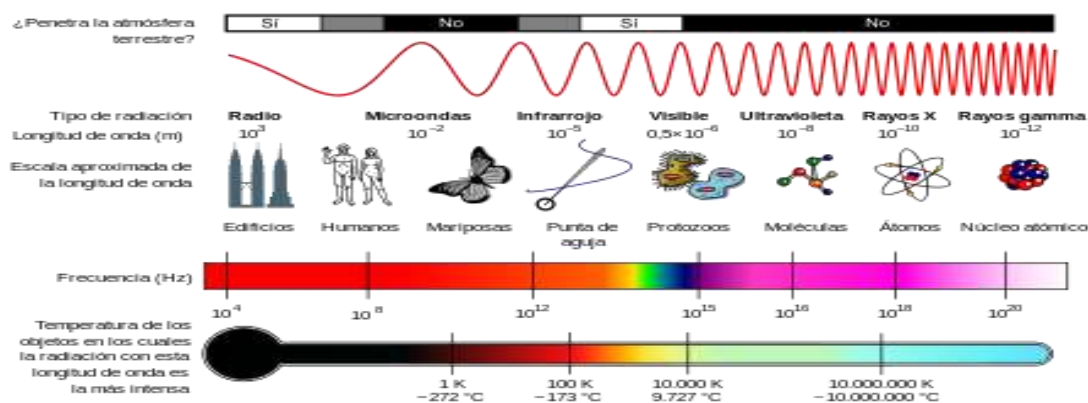
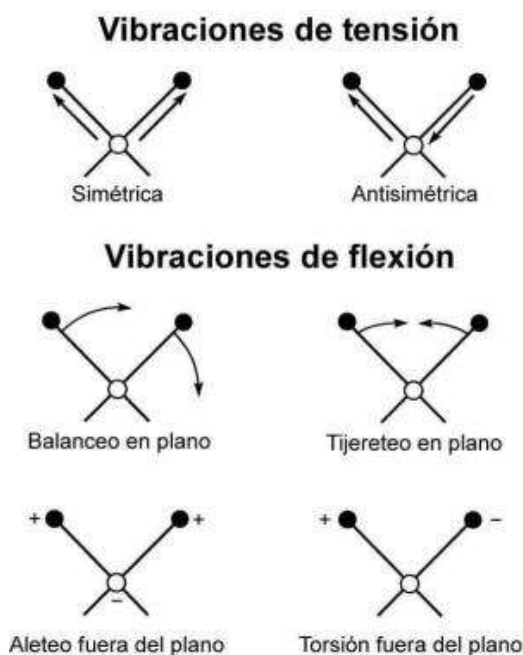


Figura 2.11: Imagen del Espectro electromagnético.

La mayoría de las aplicaciones de infrarrojo usualmente emplean el infrarrojo medio, de donde se obtiene la mayor información, pero el infrarrojo lejano y cercano también proveen de información importante acerca de otros materiales.

La escala ordinaria de infrarrojo suele ser presentada en porcentaje de transmitancia con 100% en el tope de la escala del espectro, pero de igual manera se puede utilizar en absorbancia; es comúnmente tener la opción de decidir entre estas dos como media de las intensidades de las bandas [66, 69].



**Figura 2.12:** Ejemplo de las diferentes vibraciones que ocurren en este tipo de espectroscopia.

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 2.13). El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa OMNIC® Versión 7.0.

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



**Figura 2.13:** Equipo de FTIR utilizado en la Elucidación Estructural de las muestras analizadas del I.M.P., obteniéndose los diferentes espectros de FTIR.





## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

---

### 2.3.3. Espectroscopia de resonancia magnética de carbono (RMN – $^{13}\text{C}$ ).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es el estudio de la estructura molecular a través de la medida de la interacción entre la oscilación de la radio-frecuencias electromagnéticas de un campo con una colección de núcleos inmersos en una molécula con un fuerte campo magnético externo.

Los núcleos son parte de los átomos, que en movimiento, están girando dentro de las moléculas. Un espectro de RMN puede proveer información detallada acerca de la estructura molecular y dinámica de la misma, información que sería imposible de obtener por otras técnicas.

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 [66, 67, 70].

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. Fue en 1902 cuando el físico P. Zeeman obtuvo un premio Nobel por el descubrimiento de que los núcleos de ciertos átomos se comportaban de manera extraña cuando eran sujetos a un fuerte campo magnético externo.

50 años después, F. Bloch y E. Purcell compartieron el premio nobel por poner en práctica el efecto nuclear Zeeman construyendo el primer prototipo de espectrómetro de resonancia magnética nuclear. Durante los años posteriores, los estudios de RMN revolucionaron el desarrollo de la química y bioquímica, por no mencionar las demás áreas donde causó gran impacto. La resonancia magnética nuclear se ha convertido hasta nuestros días en la técnica más utilizada para la elucidación de las estructuras moleculares.

En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica

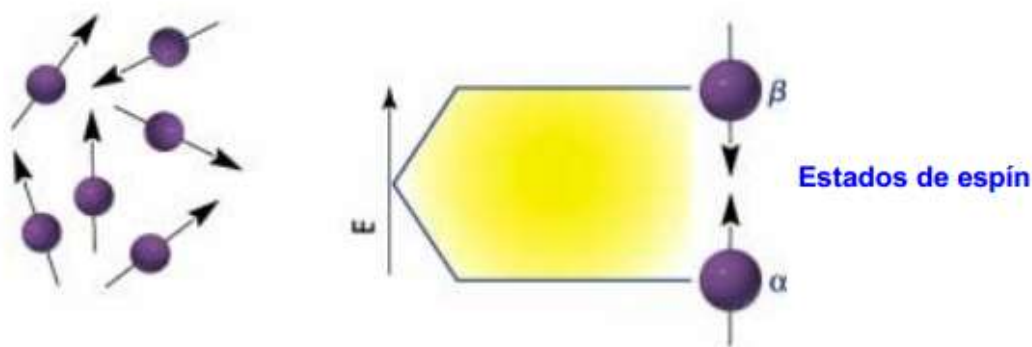


## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos).

Esta situación se da en átomos como  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la Figura 2.14, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ .



**Figura 2.14:** Imagen de la orientación de los espines de las moléculas sin aplicar un campo electromagnético (izquierda), y efecto del espín al momento de aplicarle un campo electromagnético (derecha)

Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$  pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado  $H_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf.

Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de RMN detecta



## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

---

estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200,300, 400, 500 y 600 MHz.

Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra.

Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades  $\delta$  ó ppm).

En la práctica es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir protones individuales ya que las absorciones sólo varían en unas pocas milésimas.

Un método más exacto para expresar desplazamientos químicos es determinar el valor respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. La diferencia en la intensidad del campo magnético necesario para la resonancia de los protones de la muestra y de los protones de referencia se puede medir, ahora sí, con mucha exactitud.

El compuesto de referencia más común en resonancia magnética nuclear es el tetrametilsilano (TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ). Como el silicio es menos electronegativo que el carbono, los grupos metilo del TMS son relativamente ricos en electrones, es decir, sus protones están fuertemente apantallados.

Como consecuencia de este apantallamiento, estos protones absorben a una intensidad de campo mayor que el resto de protones enlazados al carbono o a otros elementos, de manera que casi todas las señales de resonancia magnética nuclear aparecen a campos más bajos (hacia la izquierda de la señal del TMS). Además todos los protones del TMS absorben con el mismo desplazamiento químico dando una única absorción intensa.

La escala más común de desplazamiento químico es la escala  $\delta$  (delta) en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00  $\delta$ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala  $\delta$  aumenta hacia los campos menores. La mayoría de las señales de protones ( $^1\text{H}$ ) varían entre 0 y 12  $\delta$ , mientras que las señales del  $^{13}\text{C}$  varían del 0 a 250  $\delta$ .





## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

---

La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  es complementaria a la de  $^1\text{H}$ . Esta última técnica se utiliza para deducir la estructura del esqueleto carbonado observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que la espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  determina el entorno magnético de los átomos de carbono.

Aproximadamente el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo  $^{12}\text{C}$ . Este isótopo posee un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. El isótopo de  $^{13}\text{C}$  menos abundante tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un espín magnético de 1/2, igual al del protón.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  es menos sensible que la de  $^1\text{H}$  debido a que sólo el 1% de los átomos de carbono posee espín y a que, además, la frecuencia de resonancia del  $^{13}\text{C}$ , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la RMN de  $^1\text{H}$ .

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien apantallantes o desapantallantes. Además, las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamientos de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1% de los átomos de carbono entran en resonancia, y por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de  $^{13}\text{C}$  esté adyacente a otro núcleo de  $^{13}\text{C}$  [71-74].

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en dos espectrofotómetros: 1) Jeol Eclipse© (Figura 2.15) operando a 300 MHz, y 2) Brücker© Avance III a 300 MHz. El disolvente utilizado fue cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y tetrametilsilano. (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 2.15: Equipo de RMN del Laboratorio de Resonancia Magnética del I.M.P.*

### **2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA).**

Muy a menudo el factor limitante para la aplicación de un polímero es la estabilidad dimensional o química. Las temperaturas a las que ocurren las transiciones físicas son importantes como primer criterio, y la temperatura en la que empieza una reacción química es importante como segundo criterio.

Se pueden observar algunos cambios sutiles de estructura cuando la muestra de polímero se compara con otro material que está sometido a un proceso similar de calentamiento, pero que no sufre ninguna transición o reacción.

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.



En el análisis termogravimétrico (TGA) una masa se pesa continuamente mientras que la temperatura se eleva gradualmente. Algunos de los procesos que afectan el peso de la muestra son la volatilización, reacción química y deshidratación. Cuando se tiene que seleccionar entre muchos materiales por su aplicabilidad en un ambiente de alta temperatura, la única prueba que se requiere es el TGA [66, 67, 70].

El análisis de TGA se realizó en un equipo TGA – TA Instrument®, modelo 2950; se utilizaron muestras de entre 10 - 20 mg, las cuales se calentaron de temperatura ambiente (25 °C) a 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 5° C/min, con un flujo de nitrógeno de 10 mL/min. La calibración de la balanza térmica con respecto a la temperatura y flujo de calor se llevó a cabo utilizando muestras estándar de níquel (Ni/Punto de fusión a 1 455 °C).

### 2.3.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Una manera de conocer la solidificación o fusión de una muestra es llevar a cabo un congelamiento y calentamiento de una muestra en un calorímetro. Estas transiciones de fases son detectadas por un DSC a través de las energías involucradas.

Las siguientes cantidades son las que se miden usualmente en un estudio de DSC:

- 1)  $dh/dt$ , el calor generado por la solificación (>0) o el absorbido por la fusión (<0) de la muestra por unidad de tiempo.
- 2)  $dq/dt$ , la diferencia de energía intercambiada entre la muestra y las celdas de referencia en orden a las compensaciones en la diferencia de temperaturas entre ellas.
- 3)  $\dot{T}_p = d\dot{T}_p / dt$ , la velocidad de calentamiento a la temperatura programa en el portaceldas, una constante positiva durante el calentamiento o negativa durante el enfriamiento [30,83].

En los termogramas, es muy importante examinar la forma de la señal que muestra el equipo, debido a que ésta es dependiente de las características de la muestra en estudio.

Un problema que enfrenta esta técnica es delimitar correctamente las señales para poder calcular adecuadamente las transiciones involucradas. Sin embargo, el análisis de una línea recta entre el principio y el final de la señal de la transición da resultados aceptables si no es necesaria tanta formalidad.

Esto se hace analizando el área de la señal en cuestión, porque ésta está relacionada directamente con la energía de la muestra, especialmente cuando se manejan velocidades de calentamiento/enfriamiento pequeñas.



La experimentación es relativamente sencilla. Generalmente el volumen o la cantidad de muestra que se manejan es pequeño, con la finalidad de asumir una temperatura homogénea en la muestra, y para poder utilizar velocidades de incremento o decremento de temperatura tan altos como 2.5 K/min.

Después de introducir las celdas, un equilibrio térmico es alcanzado por el equipo, y éste es ajustado para llevar a cabo un enfriamiento o calentamiento entre dos temperaturas dadas [74-77].

Los estudios calorimétricos se realizaron en un DSC 7, Perkin Elmer© (veáse Figura 2.16), en celdas de aluminio y en una celda de acero inoxidable Steel 316©. Se utilizaron muestras de entre 10 - 30 mg, las cuales se enfriaron de temperatura ambiente (25 °C) a -100 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando como referencia cápsulas vacías de aluminio y la respectiva celda de acero inoxidable Steel 316© vacía. La calibración del equipo se lleva a cabo con agua destilada e Indio como referencia.



*Figura 2.16: Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).*

#### **2.4. Caracterización de aceites crudos.**

Diferentes estudios pueden ser realizados en los aceites crudos pesados, ya sea el análisis SARA o bien, en este caso, las pruebas físicas que permiten conocer ciertas características relevantes de los aceites crudos pesados [71, 77]. En la Tabla 2.2 se muestran los diferentes análisis físicos que se realizan en los aceites crudos utilizados en la experimentación.



## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

**Tabla 2.2:** Análisis físicos realizados en la caracterización de los aceites crudos pesados utilizados en la experimentación [35].

PRUEBA	MÉTODO	UNIDADES
Gravedad API	ASTM-D-287	°API
Contenido de sal	ASTM-D-3230	lb/1000 bls
Contenido de parafinas	UOP - 46	% p
Agua por destilación	ASTM-D-4006	% vol
Temperatura de escurrimiento	ASTM-D-97	°C
Viscosidad cinemática 25.0°C	ASTM-D-445	mm <sup>2</sup> /s
Insolubles en n-Heptano	ASTM-D-3279	% Peso

### 2.5. Evaluación de los copolímeros como agentes desemulsificantes de aceites crudos pesados mediante pruebas de botella.

#### 2.5.1. Preparación de las muestras de los nuevos agentes deshidratantes.

Se preparan 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.

#### 2.5.2. Procedimiento de las pruebas de botella.

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:

- Se enciende el baño maría para que se atempere a 80 °C, temperatura a la cual se realiza esta prueba.
- Se vierte 100 mL de crudo en botellas oblongas (Figura 2.18), y se introducen al baño maría para que lleguen a la misma temperatura del baño durante 20 minutos.

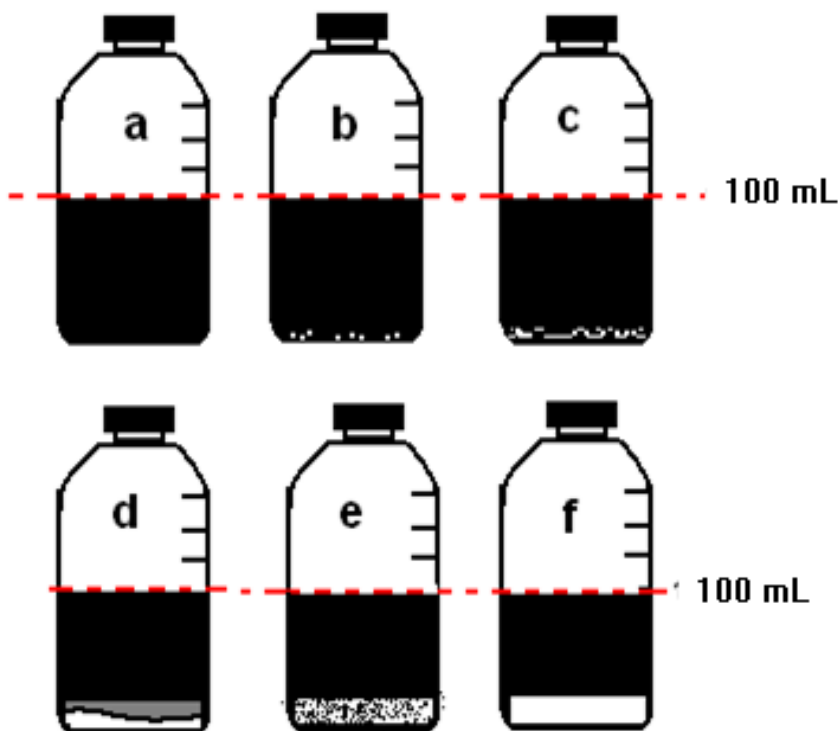






**Figura 2.17:** Fotografía de las botellas oblongas utilizadas para la evaluación funcional de los posibles agentes deshidratantes.

- c) Una vez atemperadas las botellas con crudo, 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.
- d) 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.
- e) Las mediciones se realizan cada 5 minutos las primeras 2 h y luego cada hora, hasta completar 6 a 24 h.
- f) 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 2.18, además de anotar el valor aproximado en mL de la fase de agua separada:



**Figura 2.18:** 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: "Mordiéndose 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 [10, 26, 46, 59].

**NOTA:** Un buen agente desemulsificante 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 "mordiéndose al crudo"; si el agua separada contiene aceite y no se ve translúcido 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 2.18)

## ***CAPÍTULO III.***

# ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN.***



Remedios Varo, *“Revelación o el relojero”*, 1955.



En este apartado se describe como se condujo la dinámica de trabajo al momento de realizar la experimentación.

El trabajo experimental se divide en 4 partes básicamente que se enlistan a continuación:

- Síntesis de los homopolímeros y copolímeros.
- Caracterización fisicoquímica de las muestras sintetizadas.
- Evaluación del desempeño de los copolímeros como agentes deshidratantes.
- Caracterización del crudo por DSC, y confirmación de la remoción de agua posterior a la evaluación con agentes deshidratantes.

Los iniciadores elegidos fueron diferentes alcóxidos de potasio provenientes de la reacción entre el KOH con varios alcoholes (terbutanol, etilenglicol, glicerol, eritritol, adonitol y sorbitol) con diferente número de funcionalidad; como funcionalidad se entenderá el número de centros activos hidroxilo (-OH) que pueden ser transformados en sus respectivos alcoholatos, y de esta manera promover la polimerización aniónica por apertura de anillo del óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE).

## 3.1. Síntesis de nuevos agentes deshidratantes.

### 3.1.1 Síntesis de homopolímeros de óxido de propileno (POP)

En la Tabla 3.1 se enlistan las diferentes muestras sintetizadas, así como las condiciones experimentales bajo las cuales fueron conducidas las reacciones.

**Tabla 3.1:** Homopolímeros de POP sintetizados durante el desarrollo experimental.

ID muestra	Condiciones experimentales de síntesis	
AH1*	✓	Temperatura de reacción = 70 °C
BH1	✓	Presión inicial de N <sub>2</sub> = 10 psi
BH2	✓	Tiempo de reacción = 24 h
CH1	✓	Masa de iniciador = Masa teórica**
DH1		
EH1	✓	Temperatura de reacción = 120 °C
EH2	✓	Presión inicial de N <sub>2</sub> = 0 psi
FH1	✓	Tiempo de reacción = 24 h
FH2	✓	Masa de iniciador = 0.75 g

\*AH1 = La primera letra corresponde al iniciador utilizado, la letra "H" se refiere a muestras de homopolímero, el número consecutivo se refiere la corrida de la muestra sintetizada (1, 2, 3..., etc.)

\*\*Ver Anexo II, sección de cálculos teóricos para los diferentes iniciadores.





## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Al comenzar el trabajo experimental, se observó que con los primeros tres iniciadores, alcohol terbutílico, etilenglicol y glicerol, hay un adecuado control de las condiciones experimentales, como son los parámetros fisicoquímicos de masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) e índice de polidispersidad ( $I$ ), y las condiciones de reacción se mantienen como se había especificado en trabajos anteriores [78], sin tener complicaciones con respecto a la síntesis.

### 3.1.1.1 Caracterización fisicoquímica de homopolímeros de polióxido de propileno (POP).

Cabe señalar que las muestras que se someten a caracterización fisicoquímica mediante las técnicas instrumentales mencionadas en el Capítulo II son muestras purificadas, las cuales fueron sometidas al proceso de purificación correspondiente, sea homopolímero o copolímero, razón por la que el concepto de polímero “viviente” no se cumple al momento de hacer los análisis instrumentales, porque las terminaciones de las muestras poliméricas no corresponden al sitio activo del polímero “viviente”, ( $R - (O^-)_nK^+$ ), donde  $n$  es el número de brazos del iniciador utilizado [79-81].

Por lo anterior, las terminaciones de los polímeros analizados es del correspondiente grupo hidroxilo terminal ( $R - (OH)_n$ ), por lo que en los análisis espectroscópicos de FTIR y RMN aparecen las respectivas señales según sea el caso.

- **Cromatografía por exclusión de tamaños (CET).**

En general esta técnica permite obtener dos de las principales características fisicoquímicas de las muestras poliméricas: la masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad de las muestras ( $I$ ). Estos parámetros son importantes debido a que gracias a ellos se puede hacer una correlación entre la masa molecular, tanto con el iniciador utilizado para realizar la síntesis, como con su eficiencia con respecto a la remoción de agua.

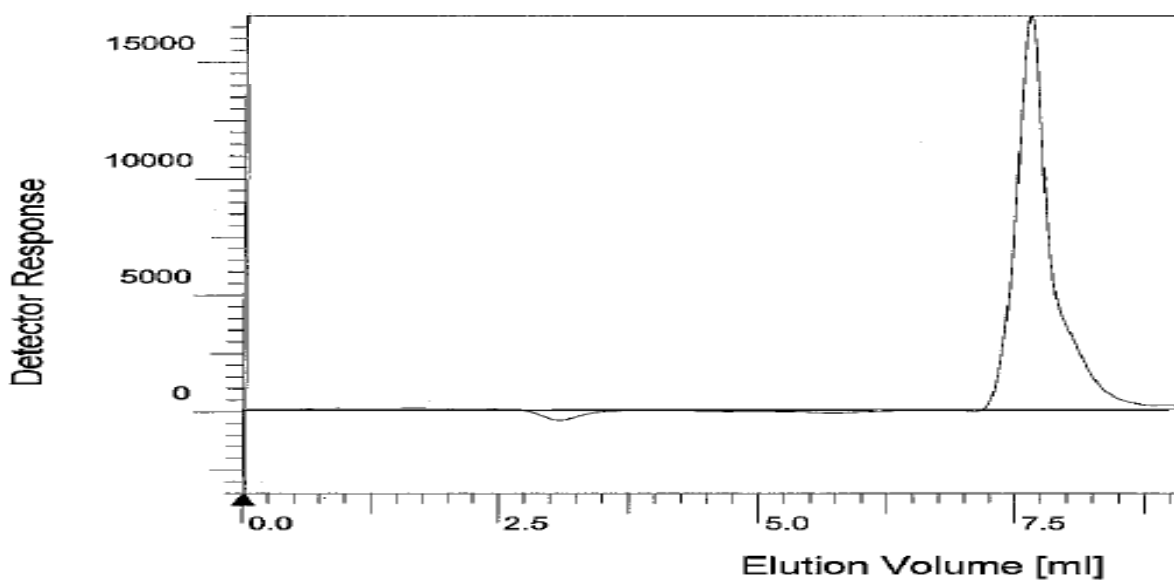
Con los procedimientos descritos en la parte experimental para la síntesis de las muestras, se muestran en la Tabla 3.2 las muestras de homopolímeros de óxido de propileno (POP) sintetizados mediante polimerización aniónica en masa.



**Tabla 3.2:** Muestras de homopolímeros de POP sintetizados en la experimentación con toda la gamma de iniciadores.

ID muestra	No. Brazos	Mn (g/mol)	I	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{I}$
AH1*	1	1636	1.10	1636	1.10
BH1	2	2631	1.16	2631	1.16
BH2	2	2406	1.14	2406	1.14
CH1	3	1061	1.17	1061	1.17
DH1	4	2650	1.35	2650	1.35
EH1	5	3600,1044	1.016,1.14	1180	1.33
EH2	5	5680,1388	1.023,1.12	1616	1.42
FH1	6	10300,1980	1.032, 1.18	2500	1.74
FH2	6	9077,1660	1.030,1.22	2050	1.90

A continuación se muestran algunos de los elugramas representativos de las muestras de POP sintetizadas:



**Figura 3.1:** Elugrama representativo de la muestra AH1 (1).

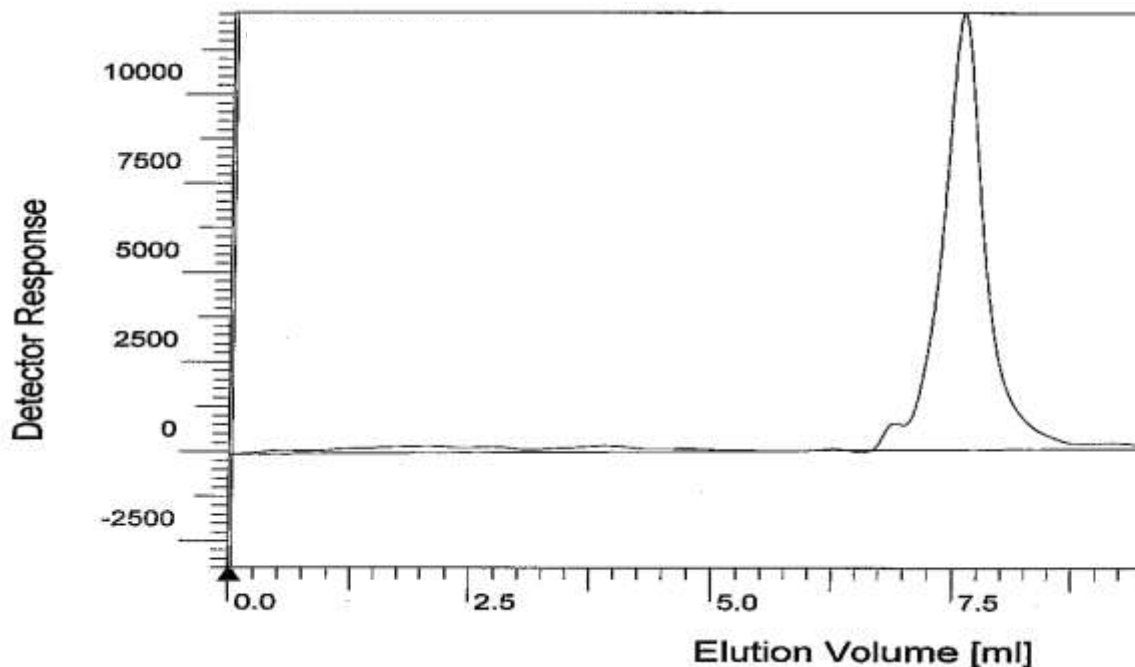


Figura 3.2: Elugrama de la muestra DH1(4).

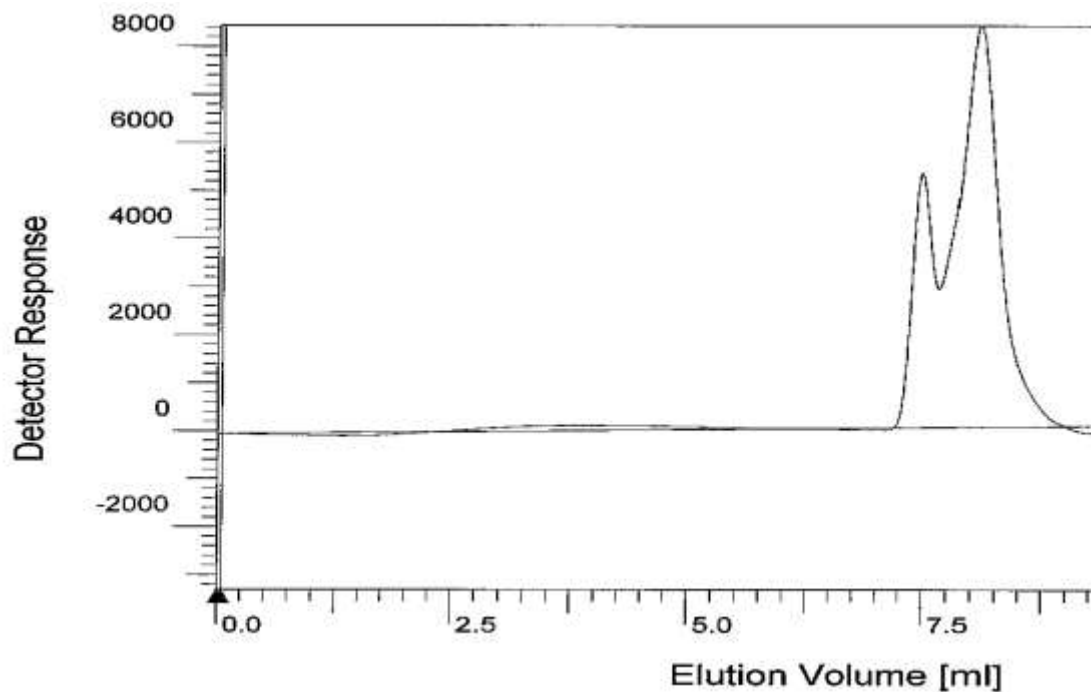


Figura 3.3: Elugrama de la muestra FH1 (6).

De la Tabla 3.2, se observa que al menos con los primeros tres iniciadores (alcóxidos de terbutanol, etilenglicol y glicerol) se logró formar una única familia de especies poliméricas, con índices de polidispersidad menores a 1.20, debido a que en el elugrama de la Figura 3.1 se



## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

observa una única señal de tipo gaussiana, la cual representa una distribución monomodal, presentándose un comportamiento similar con las muestras que se sintetizaron con esos iniciadores.

Sin embargo, en las Figuras 3.2 y 3.3 se aprecia una distribución de tipo gaussiana, pero con dos señales, resultado de una distribución bimodal, indicando la presencia de dos poblaciones de especies poliméricas, se confirma al analizar los índices de polidispersidad de las muestras con los iniciadores restantes (alcóxidos de eritritol, adonitol y sorbitol), se aprecia que los valores de índice de polidispersidad de estas muestras son mayores al valor que se había propuesto en los objetivos de este trabajo ( $I \leq 1.20$ ), lo cual indica la presencia de polímeros con diferente masa molecular.

Un hipótesis que se puede plantear con respecto a este fenómeno, de no obtener muestras homogéneas de homopolímeros con los diferentes iniciadores utilizados es que el impedimento estérico entre los sitios activos de cada uno de los alcoholatos utilizados. Los iniciadores poseen de 1 a 6 grupos hidroxilos, que al ser transformados en su respectivo alcóxido de potasio, dan como resultado de 1 a 6 sitios activos que pueden llevar a cabo la apertura de anillo del monómero epoxídico que se está utilizando (OP), y al ir creciendo la cadena polimérica, las mismas ramificaciones pueden crear mayor impedimento estérico, el cual podría afectar la inserción de subunidades poliméricas y de esta manera cambiar notoriamente la distribución de masas moleculares del homopolímero formado.

Por otro lado, la formación del iniciador puede influir en la síntesis de los homopolímeros, debido a que si no se logra hacer reaccionar todos los sitios activos del polialcohol de manera homogénea, puede haber grupos hidroxilos que no hayan reaccionado con el KOH, y no promover la polimerización aniónica.

No obstante, con los iniciadores D, E y F (alcoholatos de potasio de eritritol, adonitol y sorbitol), al analizar los resultados obtenidos en los elugramas de las Figura 3.2 y 3.3, es posible apreciar una distribución bimodal en todas éstas, además de que los índices de polidispersidad son mayores a 1.20. En la muestra DH1 (4), aunque la polidispersidad es de  $I = 1.35$ , se observa que existen dos poblaciones de polímeros.

La bimodalidad se refiere a la forma de crecer de las cadenas poliméricas en la etapa de propagación de manera no homogénea, y representa de esta manera diferentes distribuciones de masas moleculares las cuales revelan que la polimerización está dando poblaciones de dos diferentes masas moleculares, razón por lo cual no se realizó inmediatamente la síntesis de los nuevos copolímeros mediante la etoxilación directa, sino que se propusieron diferentes alternativas







## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

de síntesis de homopolímeros de POP para tratar de minimizar este problema antes de poder continuar con la siguiente etapa de síntesis.

Al fijar la cantidad de iniciador a 0.75 g con los últimos tres iniciadores, y al aumentar la temperatura de reacción, se logró estandarizar la metodología de la homopolimerización, pero desafortunadamente aún se sigue notando que las muestras son bimodales, es decir, que tienen dos distribuciones de masas moleculares promedio en las cadenas poliméricas que se están sintetizando.

Por lo cual se propusieron las siguientes acciones:

- 1) En primer lugar, las cantidades teóricas calculadas para poder efectuar la polimerización con los últimos tres iniciadores son muy grandes, razón por la cual se decide fijar en 0.75 g el iniciador para poder realizar la etapa de síntesis, y de esta manera, poder obtener polímeros monodispersos, verificando su reproducibilidad y repetibilidad.
- 2) Se experimentó con diferentes cantidades de iniciador observando que entre mayor es la cantidad de iniciador, mayor es el tiempo de reacción, debido a que al haber mayor cantidad de sal, el polímero se forma más rápido, incrementando la viscosidad del sistema, y disminuyendo la difusión de las subunidades monoméricas en el seno de la reacción, por lo que aunque la velocidad de polimerización sea mayor, el tiempo de reacción se incrementa.
- 3) La cantidad de iniciador, para el caso del alcóxido de eritritol, adonitol y sorbitol debe de estar en el intervalo de  $1.00 \text{ g} > w_{\text{iniciador}} > 0.75 \text{ g}$ ; porque con cantidades menores de 0.75 g el tiempo de reacción aumenta drásticamente, parámetro que se obtuvo experimentalmente, y se cree que se debe a que los sitios activos no son suficientes para reaccionar con toda la cantidad de monómero alimentado en el reactor.
- 4) Por otro lado, con cantidades mayores a 1.00 g, al final de la homopolimerización se observa una gran cantidad de sal de iniciador residual en el fondo del reactor, y se presentaría el efecto del aumento de viscosidad y disminución de la difusión de los sitios activos y del monómero para terminar la reacción de polimerización.
- 5) Una vez definida la cantidad de iniciador en la reacción, se decidió cambiar las condiciones de reacción; se aumentó la temperatura de reacción de 70 a 120 °C, con un doble propósito de aumentar la velocidad de reacción y conducir la reacción de polimerización hacia una distribución monomodal, para así poder obtener muestras monomodales y continuar con la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.





## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

6) Otro de los factores por lo cual se decidió disminuir la cantidad de iniciador fue porque al momento de realizar la purificación de las muestras, particularmente en el caso de los homopolímeros, al tener una mayor cantidad de sal residual dentro de la cuba del reactor, al momento de hacer la extracción líquido – líquido, se formaba una emulsión altamente estable, recordando que estas moléculas pueden fungir como surfactantes, por lo que al presentarse este fenómeno, se incrementaban los volúmenes de disolventes utilizados en la purificación, así como el número de extracciones necesarias para poder obtener puro el homopolímero en cuestión.

A pesar de los cambios en las condiciones de síntesis (cantidad de iniciador, temperatura y tiempo de síntesis) y al analizar los diferentes resultados de CET de las muestras se continúa observando la distribución bimodal de las especies macromoleculares, y los índices de polidispersidad ( $I \leq 1.20$ ), por lo que se proponen las siguientes hipótesis:

- 1) Puede ser que los iniciadores, al aumentar el número de brazos o de centros activos en la molécula, también aumenten su impedimento estérico, el cual podría estar afectando la forma en la cual se inicia la reacción de propagación de los homopolímeros de POP, por ello se están obteniendo las muestras bimodales.
- 2) Podemos discutir si se observa cada uno de los picos de las muestras por separado, se nota que las polidispersidades parciales cumplen con el objetivo del trabajo de ser menores a 1.20, mientras que al observar el promedio de toda la distribución de masas moleculares, pues éste valor se incrementa notoriamente, por considerar ambas distribuciones a la par, para calcular de esta manera la masa molecular promedio en número de toda la muestra.
- 3) No se lograron obtener muestras monodispersas, pero si se logró sintetizar homopolímeros de mediana y alta masa molecular (2000 – 10000 g/mol aproximadamente), y analizando cada una de las señales obtenidas en los elugramas.

De los cambios en las condiciones de síntesis finalmente se decidió cambiar la temperatura de reacción (a 120 °C), dejando constante la cantidad de iniciador (0.75 g), así que se repitieron las síntesis de las muestras en el caso de las homopolimerizaciones.

En el caso de las etoxilaciones, la reacción se había llevado conducido a 50 °C y se aumentó a 70 °C, con lo cual se pudo disminuir el tiempo de reacción para efectuar de una manera controlada y adecuada las copolimerizaciones.

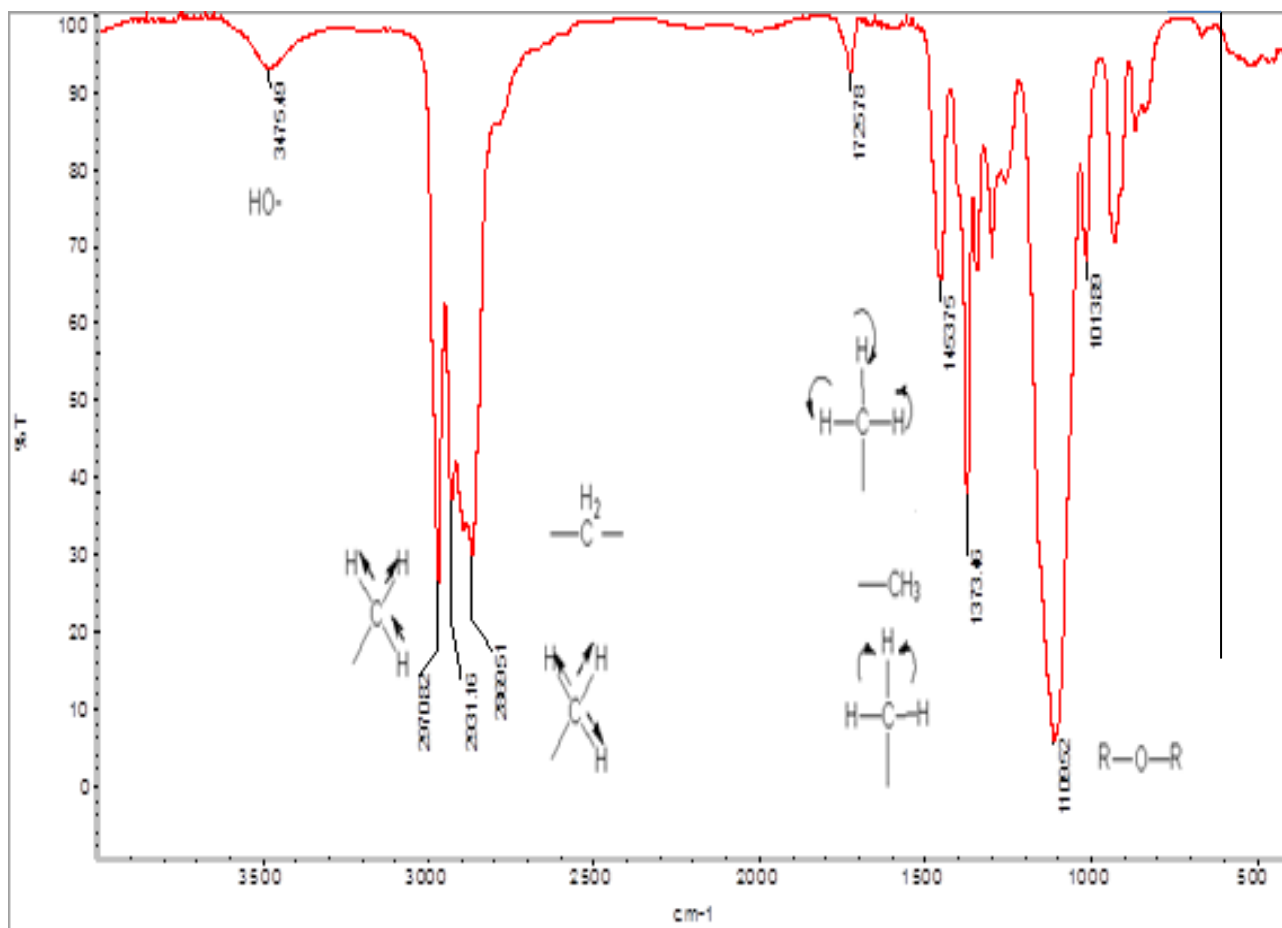


## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- **Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

Como se menciona anteriormente, esta espectroscopia permite conocer los grupos funcionales contenidos en una molécula problema; en este caso, los grupos funcionales concluyente que se esperan tener en las muestras serían en grupo éter, una banda ancha y pronunciada alrededor de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , debido a la formación de los enlaces de este tipo por la apertura de los anillos epoxídicos de los monómeros empleados (óxido de etileno y óxido de propileno), además de las terminaciones hidroxilo que se tienen al final de la cadena polimérica, una banda ancha alrededor de los  $3100 - 3400\text{ cm}^{-1}$ .

Mediante análisis infrarrojo, se obtuvieron las principales bandas de los polímeros. La mayoría de los espectros de FTIR de las muestras analizadas presentan bandas características muy similares, por lo cual se decidió ejemplificar con el espectro:



**Figura 3.4:** Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de la muestra FH1 (6).



## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En la Figura 3.4 se observa el espectro de FTIR de un homopolímero de OP sintetizada con alcoholato de potasio del sorbitol.

La banda que aparece en el intervalo de 3700 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , la de 3475.49  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos hidroxilo, los cuales son pertenecientes a los alcoholes terminales de las cadenas de homopolímero (-OH).

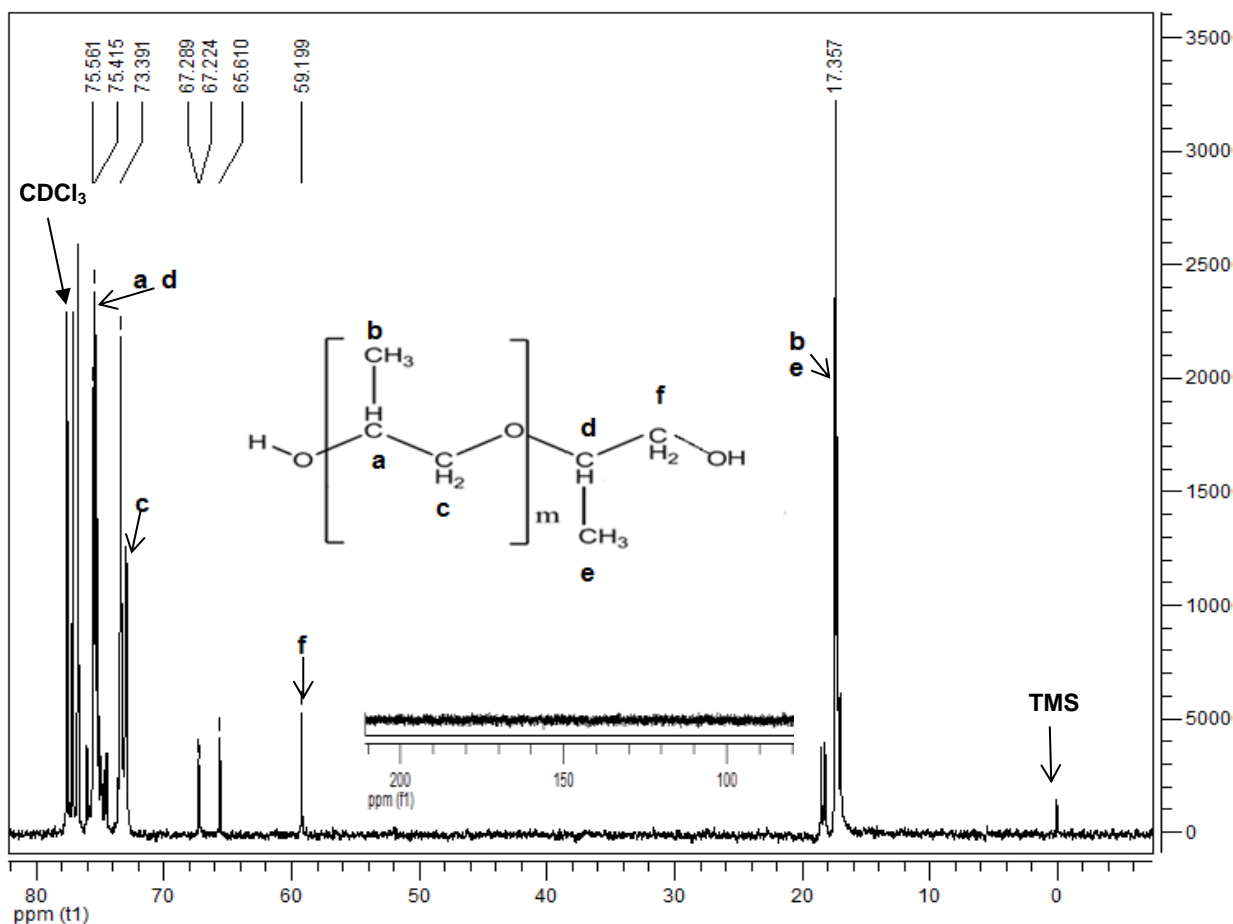
La banda que aparece alrededor de 1109.52  $\text{cm}^{-1}$  es importante debido a que es la banda indicativa de éteres alifáticos (R-O-R), y está en gran proporción debido a que es la estructura básica que conforma a los polímeros en estudio.

Por otro lado, las bandas que aparecen por debajo de los 3000  $\text{cm}^{-1}$  (2970.82, 2931.16 y 2869.51  $\text{cm}^{-1}$ ) indican la presencia de metilos (-CH<sub>3</sub>) y metilenos (-CH<sub>2</sub>-), confirmadas por las bandas localizadas en 1375.46 y 1457.75  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de metilos y metilenos respectivamente por la torsión asimétrica y simétrica de los hidrógenos de dichos grupos presentes en la estructura del homopolímero.

- **Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN – <sup>13</sup>C)**

Esta técnica espectroscópica permite recabar información muy importante acerca de la estructura de las muestras sintetizadas, razón por la que, aunada con la espectroscopia de infrarrojo, nos permite elucidar la estructura de los polímeros sintetizados con gran exactitud, además de que la estructura esperada de las muestras es deducida de los mecanismos de polimerización estudiados en la parte de antecedentes; con esta técnica se lograron confirmar experimentalmente las estructuras propuestas inicialmente.





**Figura 3.5:** Espectro de RMN –  $^{13}\text{C}$  la muestra CH1 (3), homopolímero de OP sintetizada a partir del glicerolato de potasio; se muestra un inserto con el área del campo bajo, donde no se observan señales de dobles ligaduras ni otros grupos funcionales superiores como ácidos carboxílicos, aldehídos, etc.

En el espectro de la Figura 3.5 se ven las principales señales de los tres diferentes carbonos que posee la estructura del POP, que son el del metilo ( $\text{CH}_3\text{-CH-}$ ), que aparece a campo alto, alrededor de 17.36 ppm.

Las señales que aparecen entre 60 y 80 ppm se deben a: los metilenos ( $\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) que están unidos al grupo éter que en 73.39 ppm; las que se encuentran a 75.41 y 75.56 ppm son correspondientes a los metinos ( $\text{-CH-}$ ) del POP y la señal que aparece alrededor de 59.19 ppm, se debe al carbono que está unido a los hidroxilos terminales ( $\text{-CH}_2\text{-OH}$ ).

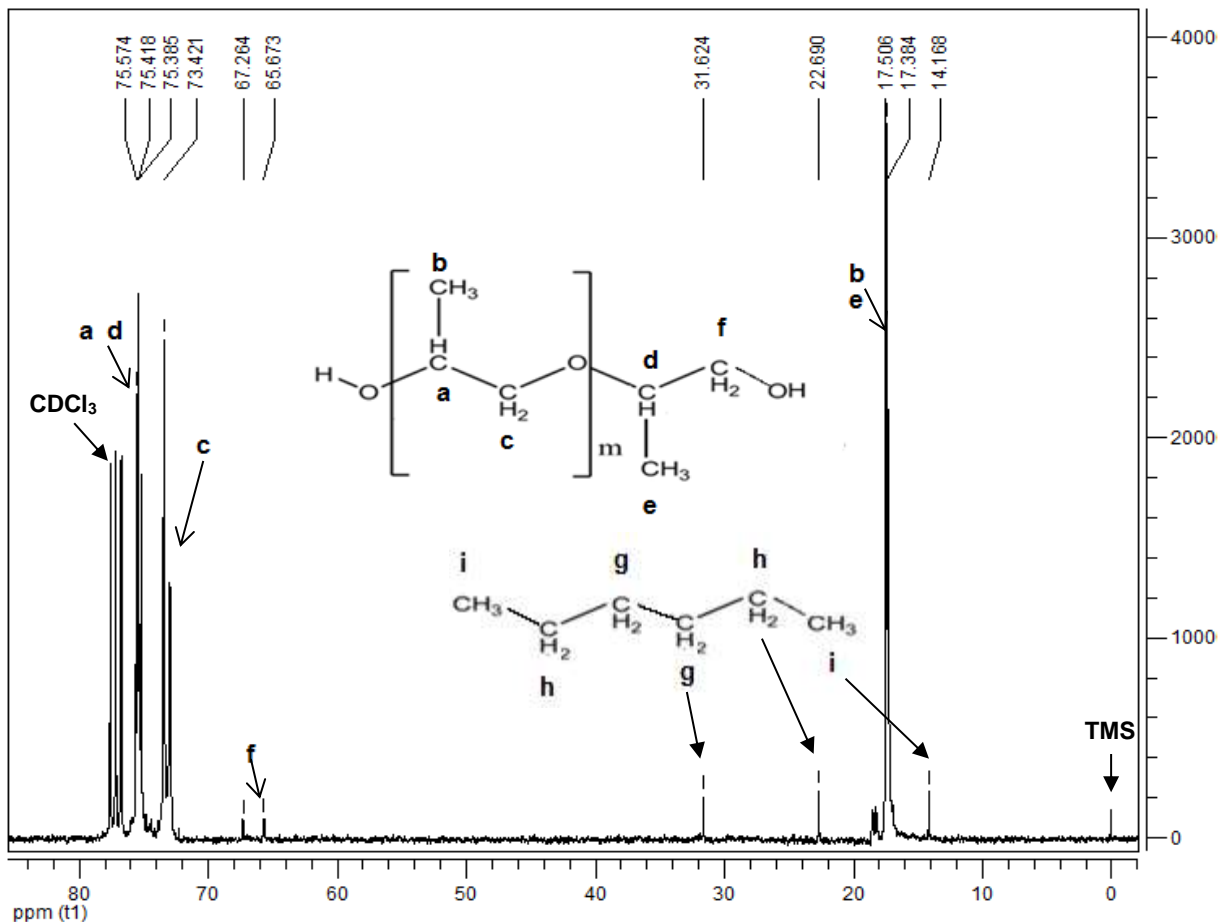
En todos los casos de los análisis realizados se observa algo muy importante en los espectro de resonancia, que es la ausencia de señales alrededor de 100 a 200 ppm, lo cual indica que no hay presencia de dobles enlaces en la cadena polimérica, ni tampoco se efectuaron reacciones de transferencia de cadena, lo cual indicaría ciertas interferencias en la reacción de polimerización, así



## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

como la presencia de otros grupos funcionales (ácidos carboxílicos, aldehídos o cetonas, véase inserto Figura 3.5).

Con respecto a la homopolimerización hecha con los nuevos iniciadores se tienen los siguientes resultados:



**Figura 3.6:** Polióxido de propileno sintetizado utilizando como iniciador el alcoholato de potasio del sorbitol, muestra FH2 (6).

En el espectro de la Figura 3.6 se aprecia que las señales que aparecen a 17.38 y 17.51 ppm corresponden al carbono del metilo (CH<sub>3</sub>-CH-) del POP.

Las señales de 65.67 y 67.28 ppm corresponden a los carbonos unidos a los hidroxilos terminales (-CH<sub>2</sub>-OH); las señal que aparece en 73.42 ppm pertenecen a los carbonos de los metileno unidos por grupos éter (-CH<sub>2</sub>-O-) del POP y finalmente, las señales de 75.38, 75.41 y 75.57 ppm pertenecen a los carbonos de los metinos (-CH-) del POP.



## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En la muestra FH2 (6) aparecen las señales de trazas del disolvente utilizado en la purificación, es decir, las señales del hexano: 14.17 ppm corresponde a los metilos ( $\text{CH}_3$ -), 22.69 ppm correspondiente a los metilenos unidos a los metilos ( $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -) y 31.62 ppm correspondiente a los metilenos intermedios en la cadena del hexano ( $-\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -) [82]. Esto denota la sensibilidad de la técnica instrumental.

En todos los casos se puede observar una tendencia similar con respecto a las señales que se obtienen en la caracterización de RMN- $^{13}\text{C}$ , por lo que la discusión de los picos principales se hace para las muestras presentadas, para mayor información se puede revisar el Anexo III, donde se muestran todas las muestras caracterizadas por RMN.

### 3.1.2. Síntesis de copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno (POP/POE).

Con respecto a las etoxilaciones (copolimerización del POP con óxido de etileno, monómero 2), las muestras fueron sintetizadas por dos maneras diferentes (véase Tabla 3.3):

- a) Sin previa reactivación del homopolímero de POP de partida, debido a la naturaleza “viviente” de la polimerización aniónica [79].
- b) Con reactivación del homopolímero de partida, siguiendo el procedimiento de montaje de iniciador, para poder “reactivar” los posibles sitios activos que hubiesen sufrido alguna modificación o desactivación por la presencia de humedad y/u oxígeno.





**Tabla 3.3:** Copolímeros de POP/POE sintetizados durante el desarrollo experimental.

Clave	Condiciones experimentales de síntesis
AH1C*	✓ Temperatura de reacción = 50 °C
BH1C	✓ Presión inicial de N <sub>2</sub> = 10 psi
BH2C	✓ Tiempo de reacción = 24 h
CH1C	✓ Sin previa reactivación del homopolímero de POP
DH1C2	✓ Temperatura de reacción = 70 °C
EH2C1	✓ Presión inicial de N <sub>2</sub> = 0 psi
EH1C1	✓ Tiempo de reacción = 24 h
FH1C1	✓ Sin previa reactivación del homopolímero de POP
FH2C1	✓ Sin previa reactivación del homopolímero de POP
DH1C3	✓ Temperatura de reacción = 70 °C ✓ Presión inicial de N <sub>2</sub> = 0 psi ✓ Tiempo de reacción = 2 h ✓ Con previa reactivación del homopolímero de POP
DH1C4	
EH1C2	
EH2C2	
EH2C3	
FH1C2	
FH2C2	
DH1C4S**	
EH2C3S	✓ Segunda etapa de etoxilación con reactivación del copolímero de POP/POE
FH2C2S	✓ Segunda etapa de etoxilación con reactivación del copolímero de POP/POE

\*AH1C = La primera letra corresponde al iniciador utilizado, la letra "H" se refiere a muestras de homopolímero, el número consecutivo se refiere al número de la muestra sintetizada; la "C" posterior al número consecutivo se refiere a que la muestra es copolímero; finalmente, puede continuar otro número arábigo, indicando el consecutivo de la muestra de copolímero sintetizado.

\*\*S = Indicativo de que la muestra fue sometida a una segunda etapa de copolimerización.

### 3.1.2.1. Caracterización fisicoquímica de copolímeros de polióxido de propileno y polióxido de etileno (POP/POE).

- **Cromatografía por exclusión de tamaños (CET):**

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras la caracterización mediante esta técnica instrumental.



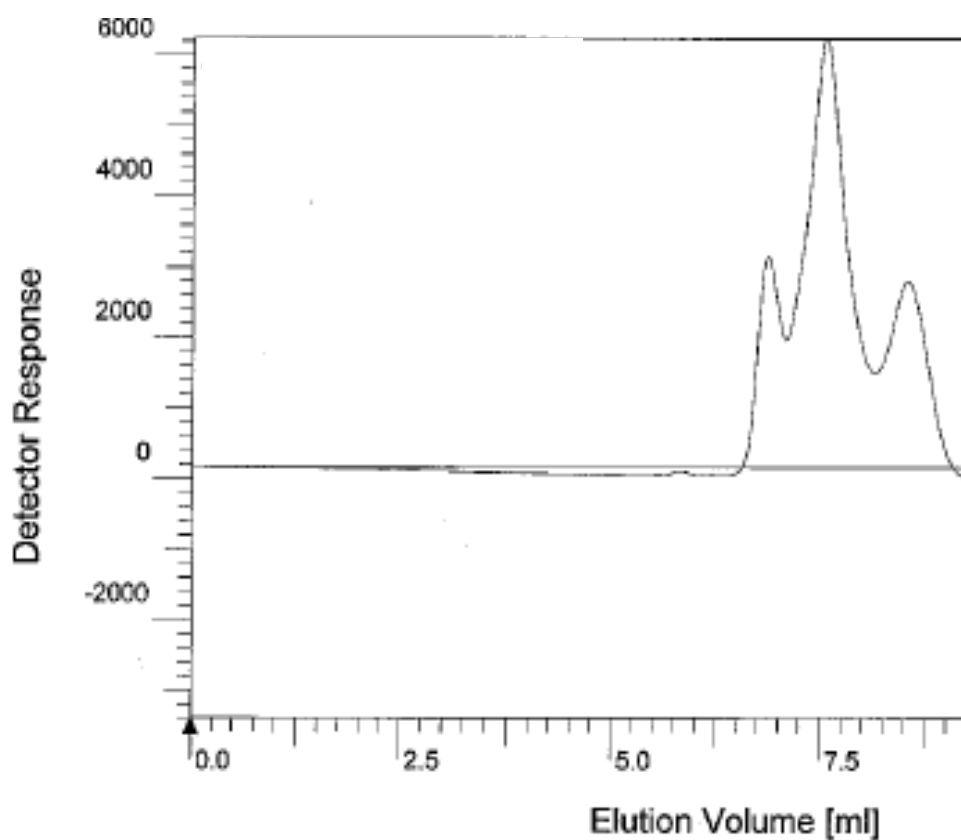


## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

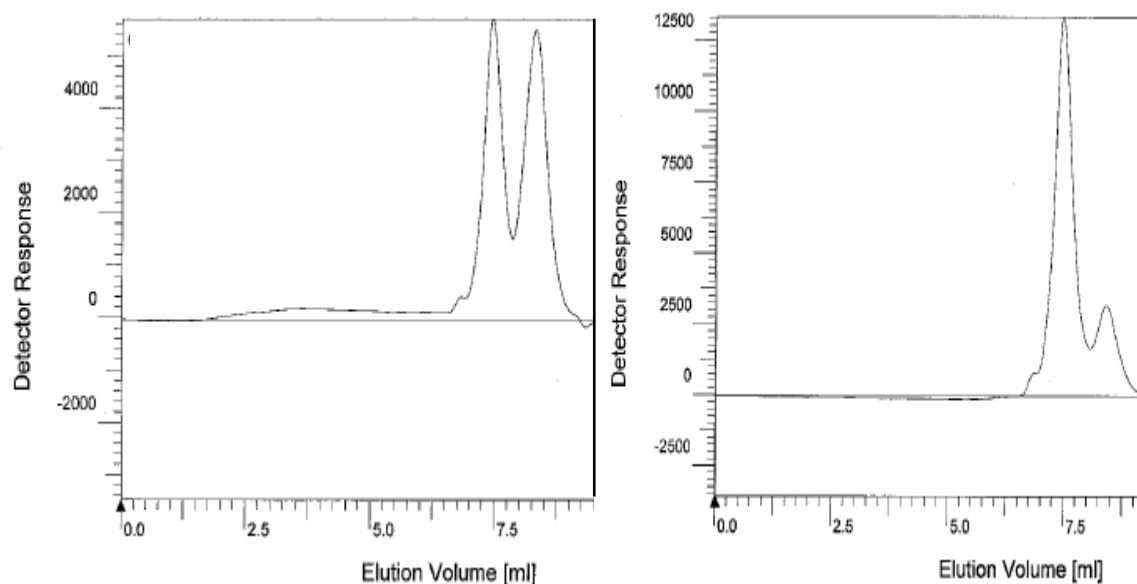
**Tabla 3.4:** Etoxicaciones realizadas con las muestras sintetizadas con los nuevos iniciadores sin reactivación previa de los homopolímeros de partida.

Clave	No. Brazos	Mn (g/mol)	I	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\bar{I}$	R <sub>Teo</sub> (%m/%m)
AH1C*	1	1563	1.14	1563	1.14	60/40
BH1C	2	2711	1.10	2711	1.10	60/40
BH2C	2	3400	1.16	3400	1.16	60/40
CH1C	3	1516	1.16	1516	1.16	60/40
DH1C2	4	2760	1.28	2760	1.28	40/60
EH2C1	5	6016,1235	1.024, 1.22	1260	1.76	60/40
EH1C1	5	-	-	-	-	40/60
FH1C1	6	12688,2390	1.028, 1.16	2533	1.72	60/40
FH2C1	6	12560, 2638	1.026, 1.14	3000	1.47	40/60

En seguida se muestran los elugramas representativos de las muestras sintetizadas:



**Figura 3.7:** Elugrama de la muestra FH1C1 (6), copolímero sintetizado con previa reactivación del homopolímero.



**Figura 3.8:** Elugramas de la muestras DH1C2 (4) sintetizado sin previa reactivación a la izquierda y DH1C3 (4) copolímero sintetizado con previa reactivación del homopolímero a la derecha.

En la Figura 3.7 se muestra el elugrama de un copolímero, debido a que tenemos tres distribuciones de masa molecular. La primera señal se debe al copolímero, mientras que la segunda señal se atribuye al homopolímero que no reaccionó en el momento de la copolimerización.

Se aprecia que se está obteniendo una muestra trimodal, pero la tercera señal se atribuye a oligómeros de POE que se forman en el seno de la reacción, debido a que se partió de una muestra con dos distribuciones de masas moleculares promedios por lo que se aprecia un tercer pico que demuestra la formación de los oligómeros de OE.

De la Figura 3.8, que son las muestras sintetizadas con el eritritol, siendo éste una muestra monodispersa, se observa que tras la etoxilación se vuelve una muestra bimodal, y la segunda señal en ambos casos se debe a la oligomerización del OE. Particularmente en estas dos muestras se ve que hay diferencias significativas en la cantidad de POE que se forma en la reacción, por lo que quizá esto se deba a la cantidad del óxido de etileno que se agrega a la reacción. En este caso la primera muestra (DH1C2, (4)) es en una relación 60/40 %m/%m, mientras que la DH1C3 (4) es en una relación 40/60. Se esperaría que a mayor cantidad de OE agregado, debería crecer la señal del pico de POE oligómero, pero no es así, y quizá esto se deba a que la velocidad de reacción es mayor a menor volumen de OE, porque hay menor cantidad, y las moléculas de OE están más disponibles para promover la etoxilación, y por ello el aumento de la cantidad de POE que se forma en la primera muestra.



## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Se nota que no se logró llegar a la relación de 40/60 %m//%m de POP/POE por ninguno de los métodos de copolimerización, así que se decidió tomar nuevamente una muestra de los copolímero que habían alcanzado una relación 60/40, y se procedió a una nueva etapa de copolimerización, con la finalidad de alcanzar la relación esperada de 40/60, y así obtenerse copolímeros con la relación inversa con respecto a su hidrofobicidad, dichos resultados se discutirán ulteriormente.

Sin embargo, analizando los elugramas de las muestras sintetizadas, otra de las razones por las cuales no se alcanza la proporción de POE deseada, quizá se deba a que hay crecimiento de POE como oligómero, es decir, hay ciertas unidades monoméricas de OE que están reaccionando no dentro de la cadena del homopolímero de POP, sino que quizá haya quedado un poco de KOH residual tras la reactivación de homopolímero que esté promoviendo la etoxilación, recordando que el OE es un monómero altamente reactivo, e incluso la misma temperatura en la cual se está llevando a cabo la reacción, pueda ser suficiente para activar el anillo epoxídico del monómero y polimerizarlo, razón por la cual no se alcanza la relación de POE esperada.

Para poder solucionar este problema, se propone una segunda etoxilación de las muestras previamente sintetizadas, es decir, volver a repetir el procedimiento experimental de copolimerización con la finalidad de alcanzar la relación de óxido de propileno y óxido de etileno deseada.

De la Tabla 3.4 se remarca las siguientes situaciones:

a) Con respecto a los primeros tres iniciadores (alcoholato de potasio del terbutanol, etilenglicol y glicerol) se obtienen muestras monomodales, es decir, con un única distribución de masas moleculares promedio, aunque se observen dos señales en los elugramas, debido a el segundo pico que se observa en éstas, se debe al homopolímero de POP que no reaccionó al momento de la copolimerización, debido a que presenta una masa molecular similar a la del homopolímero de partida, además, se nota que el índice de polidispersidad cumple con ser menor a 1.20 en todos los casos, y por último, los copolímeros sintetizados cumplen con la relación esperada de 60/40% (%m/%m) que se esperaba inicialmente.

b) No obstante, con respecto a los demás iniciadores (sal de potasio del eritritol, adonitol y sorbitol), en primer lugar se observa que las muestras ahora presentan una distribución trimodal, es decir, que presentan tres familias poliméricas con diferentes masas moleculares; esto era de esperarse, debido a que se partió de muestras de homopolímeros bimodales, y el tercer pico se





## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

atribuye al homopolímero de polióxido de etileno que se forma en la reacción, debido a las subunidades monoméricas que no se adhirieron a la cadena principal del copolímero, pero su masa molecular, en la mayoría de los casos, es menor a 500 g/mol, por lo cual se desprecia dentro del análisis fisicoquímico de dichas muestras.

c) Por lo anterior las muestras no cumple con la relación teórico de POP/POE que se deseaba; otra explicación a este fenómeno es que las muestras se sintetizaron sin previa reactivación del homopolímero “viviente”, recordando que del capítulo I, un polímero viviente tienen la capacidad de continuar con la etapa de propagación fungiendo como iniciador de la copolimerización.

d) Se debe tener presente que los alcóxidos son muy lábiles e inestables, y con la presencia de oxígeno o de la humedad del ambiente, pueden desactivarse, razón por la cual, en este caso, no se está llevando de manera adecuada la reacción de etoxilación, obteniéndose los resultados anteriores. Cabe señalar que el tiempo de reacción de estas copolimerizaciones fue de 1 día.

Al haberse obtenido estos resultados, se decidió repetir las reacciones de los iniciadores con los cuales no se logró alcanzar la relación de POP/POE deseada, pero con la previa reactivación de los homopolímeros de partida, para los alcoholatos de eritritol, adonitol y sorbitol, y se siguió el procedimiento descrito en la parte experimental para tal efecto; estos resultados se muestran en la Tabla 3.5:

**Tabla 3.5:** Muestras sintetizadas con la reactivación previa del homopolímero utilizado como iniciador en la etapa de etoxilación.

Clave	No. Brazos	Mn <sub>1</sub> (g/mol)	I <sub>1</sub>	Mn <sub>2</sub> (g/mol)	I <sub>2</sub>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{I}$	R <sub>Teo</sub> (%m/%m)
DH1C3	4					3973	1.10	60/40
DH1C4	4					3665	1.19	40/60
EH1C2	5	5060	1.016	1632	1.09	842	2.08	40/60
EH2C2	5	9125	1.026	2370	1.10	1750	1.84	60/40
EH2C3	5	7800	1.02	1982	1.11	1040	2.48	60/40
FH1C2	6	14250	1.032	3030	1.13	1200	3.77	60/40
FH2C2	6	13400	1.029	2930	1.15	1080	3.85	60/40

De la Tabla 3.5 se puede resaltar varias circunstancias como las siguientes:

1) A pesar de que se haya hecho la reactivación de los homopolímeros previa etoxilación, se observa que no hay cambio trascendental en las relaciones teóricas esperadas, debido a que ninguna de





las muestras, a excepción de la DH1C3 (4), ésta si cumple con la relación 60/40 %m/%m predicha, mientras que las demás muestras no llegan al valor teórico.

2) Por otro lado, se observa que la mayoría de las muestras está reaccionando adecuadamente, debido a que ahora al menos todas han aumentado su masa molecular, y además, que siguen conservando individualmente, su polidispersidad, menor a 1.20, aunque en promedio sea mayor, como ya se había comentado, individualmente cumplen con dicho objetivo.

3) Las muestras que se esperaban sintetizar con la relación 40/60 %m/%m no se han sintetizado satisfactoriamente, por lo que se propone una nueva etapa de etoxilación para dichas muestras con la finalidad de alcanzar la relación propuesta, como se había mencionado anteriormente.

**Tabla 3.6:** Resultados experimentales de la segunda etapa de etoxilación de las muestras sintetizadas para alcanzar una relación 40/60 %m/%m.

ID muestra	No. Brazos	Mn (g/mol)	I	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{I}$	R <sub>Teo</sub> (%m/%m)
DH1C4S*	4	3512, 796	1.085, 1.093	1360	2.04	40/60
EH2C3S	5	804	2.23	804	2.23	40/60
FH2C2S	6	17485, 9452,	1.04, 1.03	3640	1.11	40/60

De la Tabla 3.6 se infiere que la propuesta de volver a etoxilar las muestras de copolímero sintetizadas da buenos resultados, debido a que de esta manera se alcanza la relación en masa que se buscaba inicialmente; desgraciadamente, esto es un problema, porque desde un principio se debió haber obtenido el copolímero, ya que esto complica el proceso de síntesis, aumentando un paso más al proceso de síntesis de los nuevos agentes deshidratantes

Después del análisis global de todas las muestras por CET, se puede mencionar lo siguiente:

Con respecto a la masa molecular promedio en número, se nota que las muestras sintetizadas con los alcóxidos de terbutanol, etilenglicol y glicerol presentan una característica monomodal y bimodal en cuanto a su distribución de masas moleculares de los homo y copolímeros, respectivamente, lo que indica que con estas muestras se pueden obtener poblaciones monodispersas de polímeros, y éstas son las muestras que cumplen con el valor fijado inicialmente de índice de polidispersidad menor a 1.20 unidades.

Con respecto a las muestras sintetizadas con la sal de potasio de eritritol, adonitol y sorbitol presentan una distribución bimodal y trimodal con respecto a su masa molecular promedio en número de las



muestras de homo y copolímeros, respectivamente, es decir, presentan dos o tres especies poliméricas diferentes al momento de realizar la síntesis dependiendo cuál sea el caso, y no cumplen con tener un índice de polidispersidad menor a 1.20, aunque si se analiza cada una de las poblaciones que se obtienen tras el análisis de cromatografía por exclusión de tamaños, se aprecia que las muestras en cada una de las poblaciones encontradas (individualmente), si cumplen con el valor de poseer un índice de polidispersidad menor a 1.20.

Por último, con respecto de las muestras que fueron sometidas a una segunda etoxilación, éstas fueron de igual forma con los últimos tres iniciadores, alcoholatos de potasio de eritritol, adonitol y sorbitol, y se llega a obtener muestras cuatrimodales, es decir, con cuatro diferentes poblaciones de especies poliméricas, situación que era de esperarse, debido a que si se parte de una muestra trimodal, se obtendría un pico más por las situaciones que ya se habían discutido, como la muestra que no reacciona, o la formación de nuevos oligómeros de POE; los elugramas no se incluyeron debido a la complejidad de la interpretación y a la gran cantidad de resultados que se tienen.

- **Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

En seguida se presenta un espectro de FTIR de una muestra de copolímero sintetizada a partir de uno de los homopolímeros hechos con los nuevos iniciadores, sin previa reactivación del homopolímero.

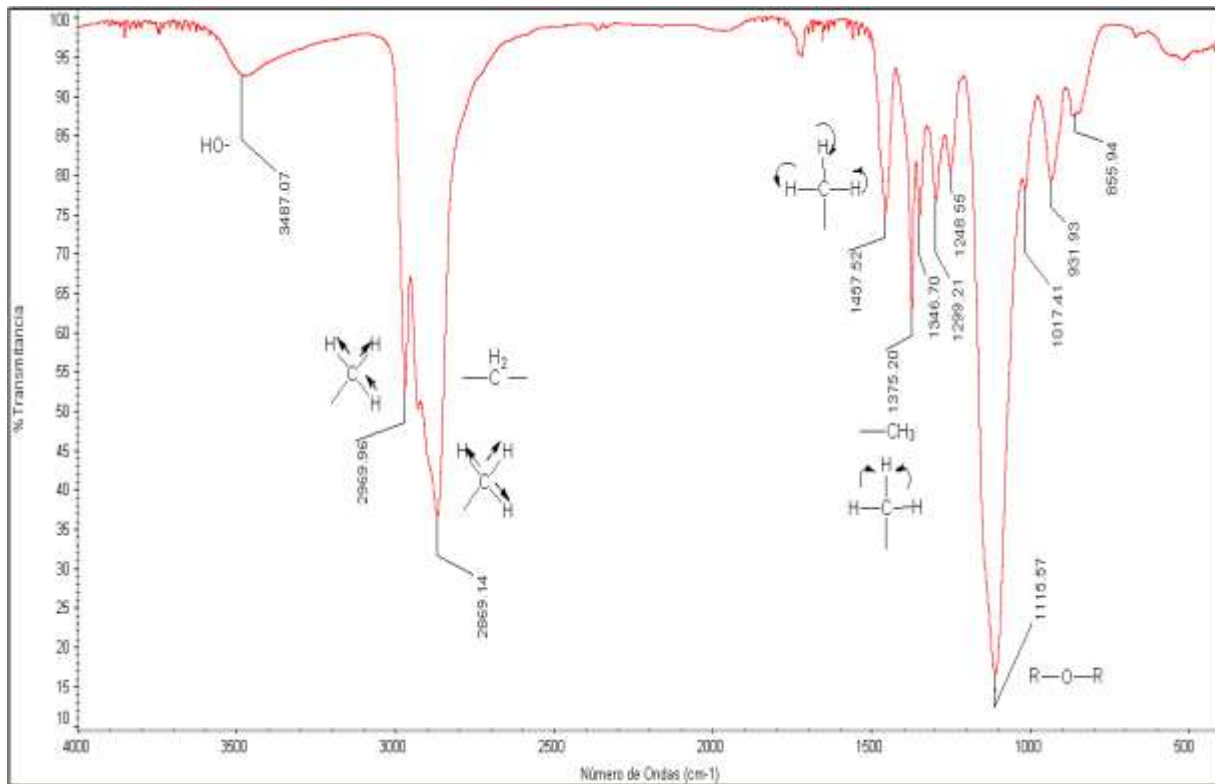


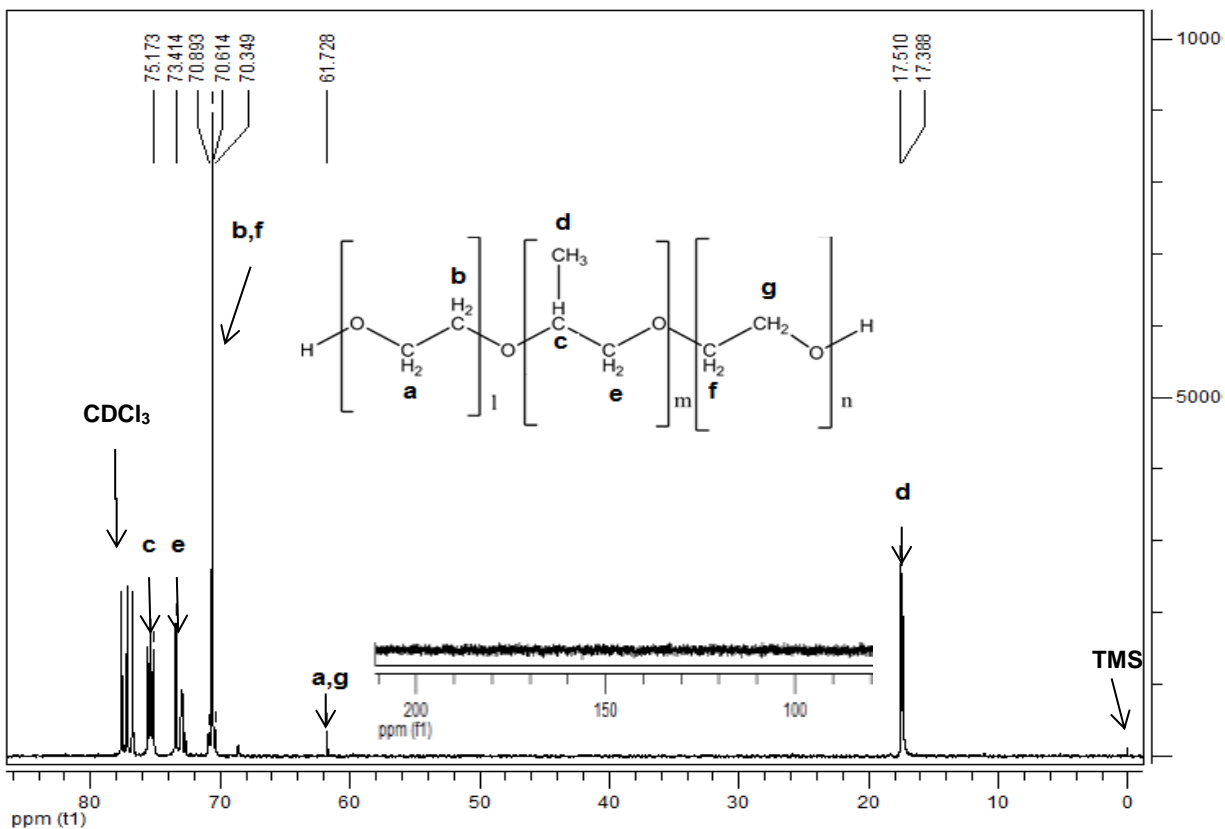
Figura 3.9: Espectro de FTIR de la muestra BH2C (2).



En este caso se presenta el espectro de la muestra BH2C (2), copolímero de OP/OE sintetizado con el etilenglicolato de potasio (Figura 3.9), al ser un poliéterer, se tienen las mismas señales que en el caso del homopolímero, se observa la banda de  $3487.07\text{ cm}^{-1}$  que denota la presencia de grupos hidroxilo terminales, la banda que aparece en  $1115.57\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de los enlaces éteres entre las cadenas poliméricas (R-O-R), y las bandas que aparecen por debajo de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $2969.98$  y  $2869.14\text{ cm}^{-1}$ ) indican la presencia de metilos ( $-\text{CH}_3$ ) y metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ), confirmadas por las bandas localizadas en  $1346.70$  y  $1457.52\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de metilos y metilenos respectivamente por la torsión asimétrica y simétrica de los hidrógenos de dichos grupos presentes en la estructura del homopolímero.

La diferencia entre el espectro de un homopolímero y un copolímero (Figuras 3.4 y 3.9 respectivamente) como era de esperarse es la intensidad de las señales de los grupos metilenos que se observan en la banda alrededor de  $2869.14\text{ cm}^{-1}$  por el incremento de los grupos metilenos debido a que en este caso la estructura del copolímero contiene una mayor cantidad de estos grupos, gracias a la inserción de las unidades monoméricas del óxido de etileno a la cadena principal del homopolímero de partida.

• **Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN –  $^{13}\text{C}$ )**



**Figura 3.10:** Espectro de RMN –  $^{13}\text{C}$ , BH2C (2), muestra sintetizada con el etilenglicolato de potasio, se trata de un copolímero en relación 60/40 %m/%m de OP/OE, sintetizado sin previa reactivación del POP de partida.

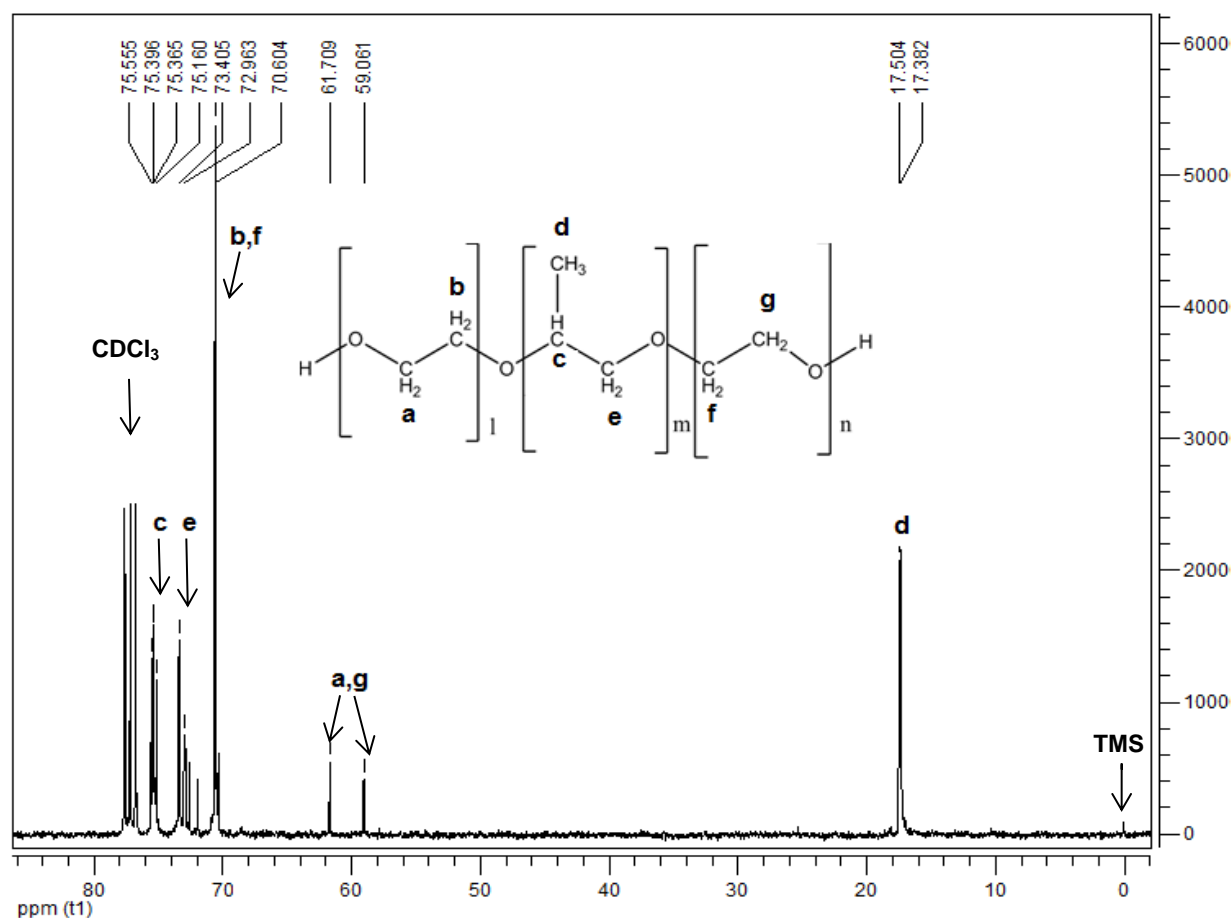




Analizando el espectro de la muestra BH2C (2) (Figura 3.10) se observa las señales del metilo ( $\text{CH}_3\text{-CH-}$ ) en 17.51 y 17.39 ppm; las señales que se observan a 70.35, 70.61 y 70.89 ppm corresponde a los metilenos tanto del óxido de etileno como los del óxido de propileno ( $\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) unidos por el enlace éter; las señales de 73.41 y 75.17 ppm conciernen a los metinos del OP ( $\text{CH}_3\text{-CH-}$ ).

El pico que aparece en 61.73 ppm corresponde a carbono unido a los grupos hidroxilo terminales de la cadena polimérica de OE ( $\text{-CH}_2\text{-OH}$ ). En este caso no hay trazas del disolvente utilizado en la purificación (diclorometano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con un desplazamiento químico de 53.48 ppm [82]).

Al comparar el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de un homopolímero (Figura 3.5) y el de un copolímero (Figura 3.10) se comprueba que se llevó a cabo la copolimerización, por el cambio en las intensidades de las señales de los metilos y metilenos (se incrementa la señal del metileno, por la inserción de moléculas de OE y disminuye la de los metilos que provienen del OP porque ahora no es el único presente en la estructura del copolímero).



**Figura 3.11:** Polióxido de propileno/polióxido de etileno sintetizado con eritritol (muestra DH1C4 (4)) por el método de reactivación de homopolímero para la copolimerización.





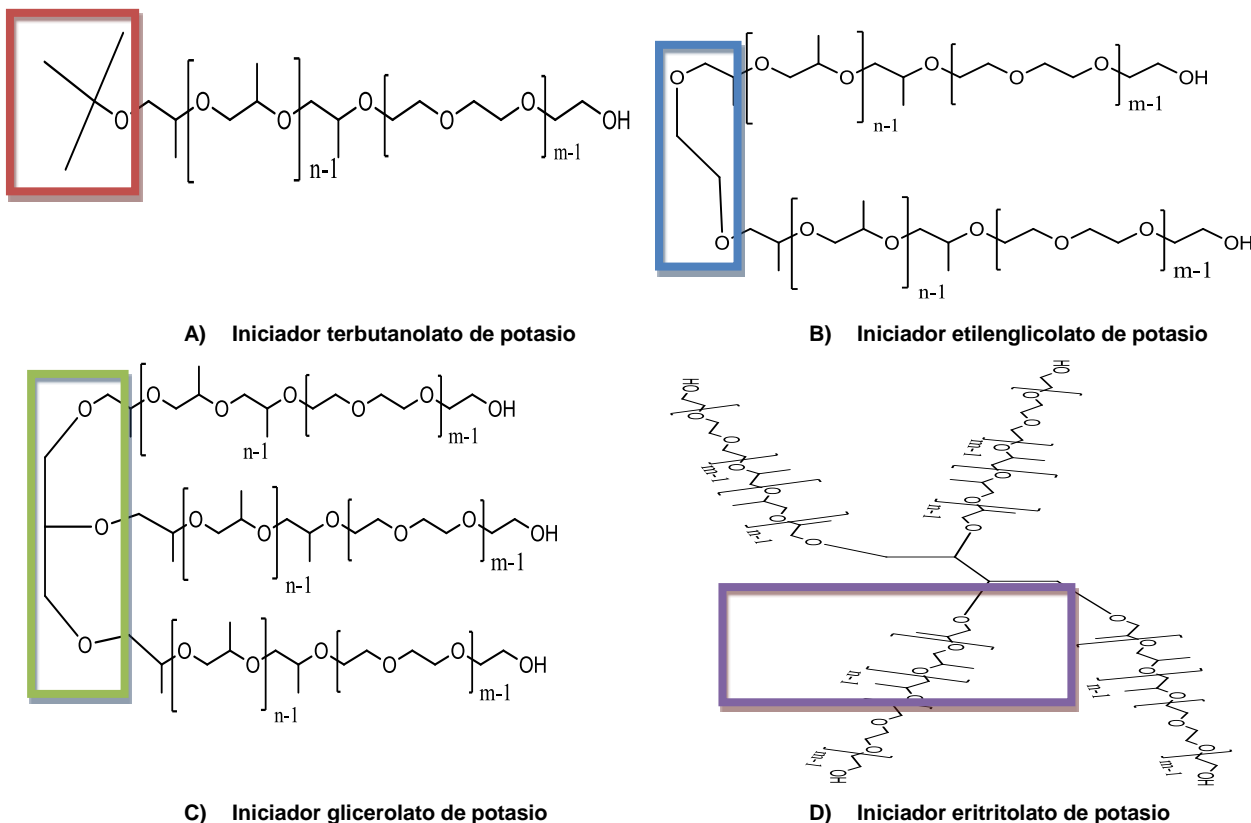


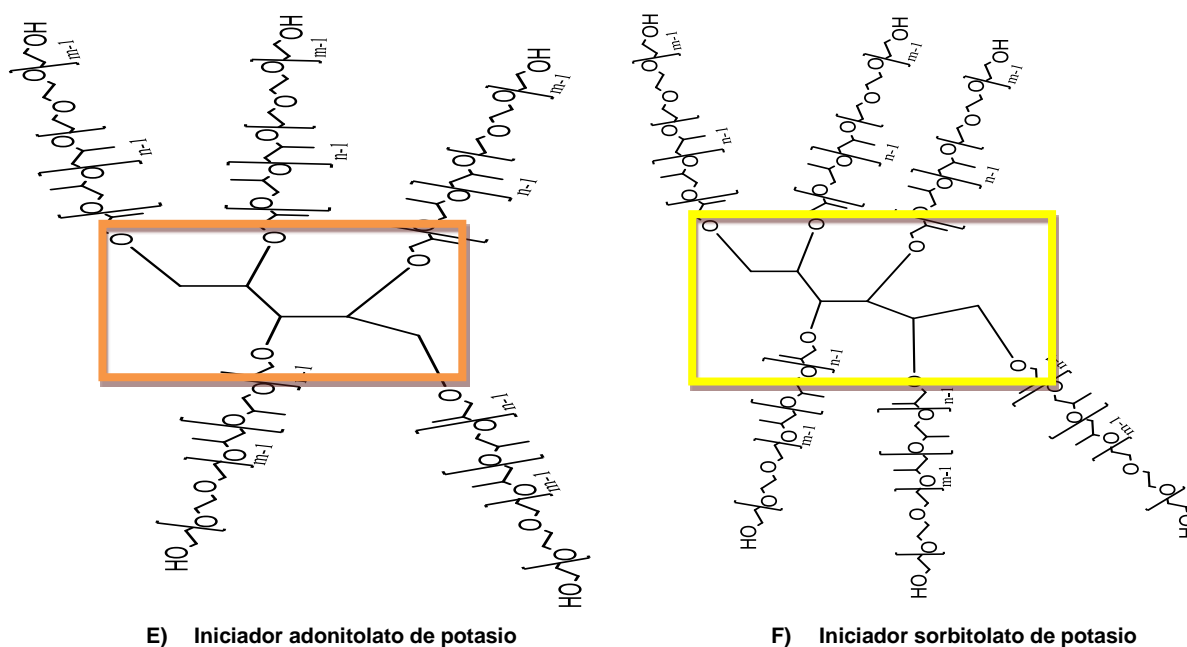
Del espectro de la Figura 3.11 se observan que las señales que aparecen a 17.30 y 17.50 ppm corresponden al carbono del metilo ( $\text{CH}_3\text{-CH-}$ ) del POP; la señal de 70.60 ppm pertenecen a los carbonos unidos a los metileno del OE y OP ( $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ) unidos a los grupos éteres de la estructura del copolímero; las señales de 72.93, 73.40, 75.16, 75.36 y 75.55 ppm pertenecen a los carbonos de los metinos ( $-\text{CH-CH}_3$ ) del POP.

Por otro lado, la señales que aparecen en 61.70 y 59.06 ppm pertenecen al metileno unido al grupo hidroxilo terminal ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ) de las cadenas poliméricas de los extremos de POE.

Con ayuda de las técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN se puede conocer diferentes parámetros estructurales de las moléculas analizadas, como los grupos funcionales presentes en los copolímeros, conocer la pureza de las muestras, y algunas características cualitativas de las mismas.

Finalmente, como se mencionó anteriormente, después de la elucidación estructural de las muestras analizadas hecha mediante FTIR y RMN -  $^{13}\text{C}$ , se proponen las siguientes estructuras con el fin de ejemplificar la fórmula química de los copolímeros multibrazo sintetizados:





**Figura 3.12:** Estructura química de los copolímeros sintetizados con los alcoholatos de potasio de los siguientes alcoholes: *terbutanol (A), eritenglicol(B), glicerol (C), eritritiol (D), adonitol (E) y sorbitol (F).*

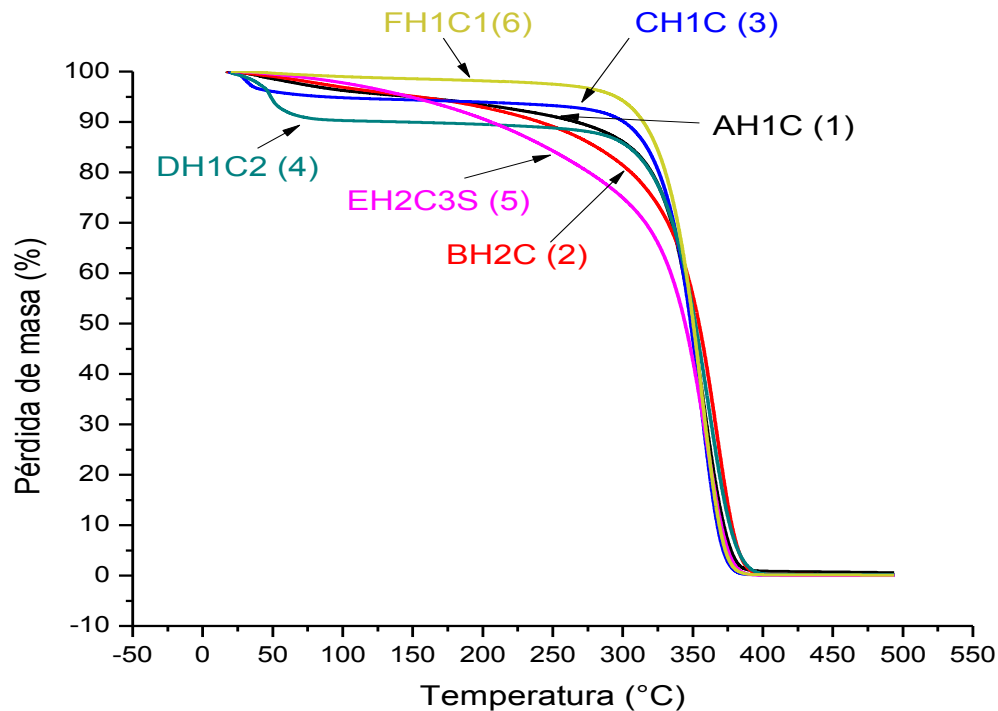
Tras la elucidación espectroscópica, se observa que no hay una diferencia significativa en los espectros obtenidos por uno o por otro método (con o sin previa reactivación del homopolímero de partida, véase Anexo III) debido a que al analizar los espectros de RMN –  $^{13}\text{C}$ , se observa que se obtiene un copolímero en ambos casos, lo cual se confirma con los espectros de FTIR, por lo que se deduce que ambos métodos funcionan adecuadamente, etoxilando exitosamente las muestras de homopolímero de óxido de propileno; sin embargo, el tiempo de reacción, como ya se discutió anteriormente, es sumamente diferente (2 h con previa reactivación vs. 24 h utilizándolo “fresco” o “viviante”), por lo cual se considera conveniente una previa reactivación del homopolímero para aumentar la eficiencia del proceso completo, y reducir los tiempos de reacción.

- **Análisis térmicos: termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) de los copolímeros sintetizados.**

Mediante el TGA se obtienen gráficos denominados “*termogramas*” (Figura 3.13); de ellos, se infiere que las muestras son puras, debido a que se observa que no hay ninguna variación en pérdida de masa, salvo la debida a su propia degradación térmica. 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 eficiencia 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 3.13:** Análisis Termogravimétrico de los copolímeros sintetizados con toda la gama de iniciadores.

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).

Lo primero que se resalta es que las muestras DH1C2 (4) y la FH1C1 (6) presentan un comportamiento similar, y comienzan a perder masa alrededor de los 275 °C, lo cual los hace ser un poco más resistentes a la temperatura; sin embargo, las demás muestras comienzan a degradarse a partir de los 160 °C, lo cual los hace más lábiles a dicho parámetro fisicoquímico.

Por otro lado, el intervalo de degradación de las muestras se encuentra entre 325 y 400 °C, considerando la temperatura de 350 °C como la temperatura de degradación térmica promedio de todas las muestras evaluadas.

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, a un nivel industrial,





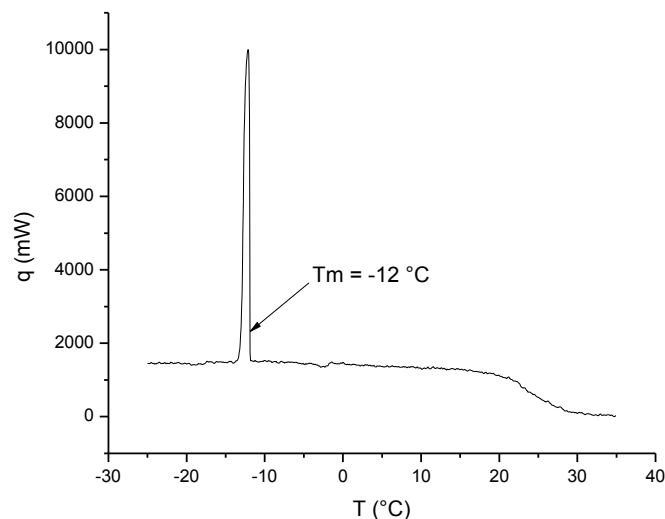
específicamente al momento de entrar a la torre de destilación primaria, que se encuentra alrededor de los 350 °C, se asegura que los agentes deshidratantes dosificados previamente se degradarán totalmente, y no contaminarán el crudo en cuestión porque en el proceso se eliminarán por completo, y cumplirán con su función como agentes desemulsificantes [10].

Por otro parte, con ayuda de los análisis de DSC podemos conocer la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual indica la temperatura a la cual el polímero cambia de un estado elastomérico a un estado vítreo.

En este estudio, este valor indica que tenemos que trabajar a una temperatura mayor de la  $T_g$ , para evitar cambios de fase en los agentes deshidratantes los cuales podrían interferir en su eficiencia con respecto a la remoción de agua, porque en solución podrían perder su movilidad y disminuir su difusión en el crudo donde se estén aplicando.

Antes de obtener los valores de  $T_g$  de los termogramas, se debe hacer una corrección en cuanto a la temperatura de fusión del agua, por lo que en la Figura 3.14, se observa el termograma de fusión (calentamiento) de una muestra de agua destilada con la finalidad de conocer el punto de fusión de ésta.

Esta temperatura permite hacer la corrección necesaria para poder conocer las verdaderas transiciones térmicas de las muestras analizadas.

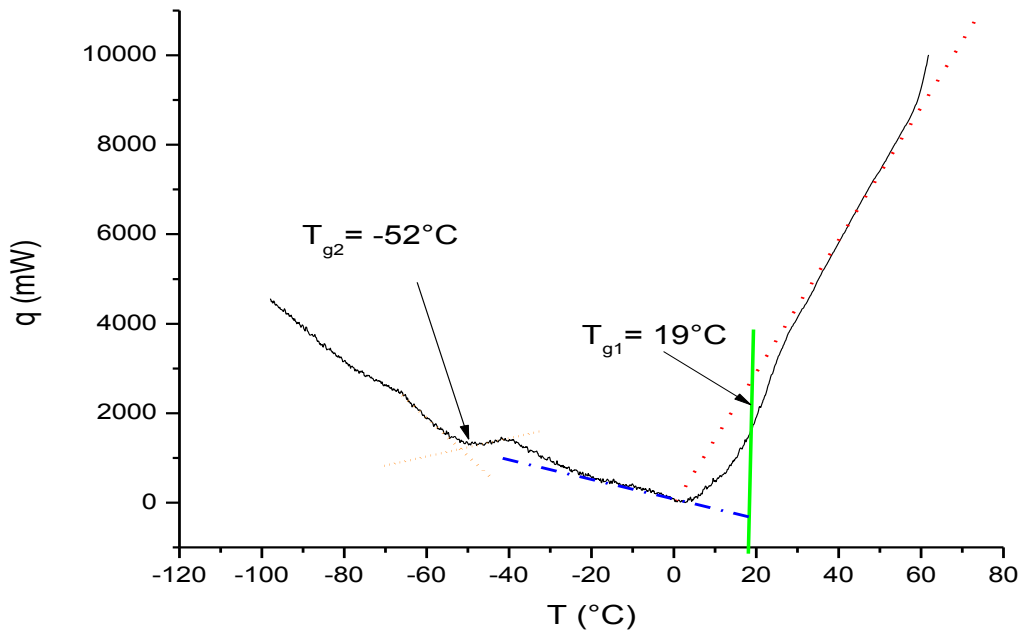


**Figura 3.14:** Termograma de calentamiento de agua destilada utilizado como referencia.

De la Figura 3.14, se observa que el valor de fusión de la muestra de agua destilada está alrededor de



-12 °C, por lo que hubo que hacer la corrección con este valor de los termogramas de enfriamiento de las muestras caracterizadas. Después de haberse realizado la corrección antes mencionada, se muestran los siguientes resultados:



**Figura 3.15:** Termograma de calentamiento de la muestra AH1C (1).

La línea punteada y la línea de guión y punto indican los cambios de pendiente que hay en el gráfico, y el punto medio de ambos (línea vertical) indica la temperatura de transición vítrea ( $T_{g1}$ ). Se aprecia una segunda temperatura de transición vítrea, que se debe a una  $T_{g2}$  en la intersección del punto medio de las líneas de punto corto, tomando en cuenta que tenemos copolímeros en bloques compuestos de POP y de POE, donde de literatura [17], se ha demostrado que la  $T_g$  del POP está en -70 °C, mientras que la del POE está en 60 °C, por lo que ambas temperaturas deben considerarse para el análisis.

Se sugiere la existencia de dos temperaturas de transición vítrea debido a que los copolímeros poseen dentro de su estructura bloques de POP y de POE los cuales le brindan dicha propiedad fisicoquímica con respecto a las transiciones térmicas de las muestras sintetizadas.

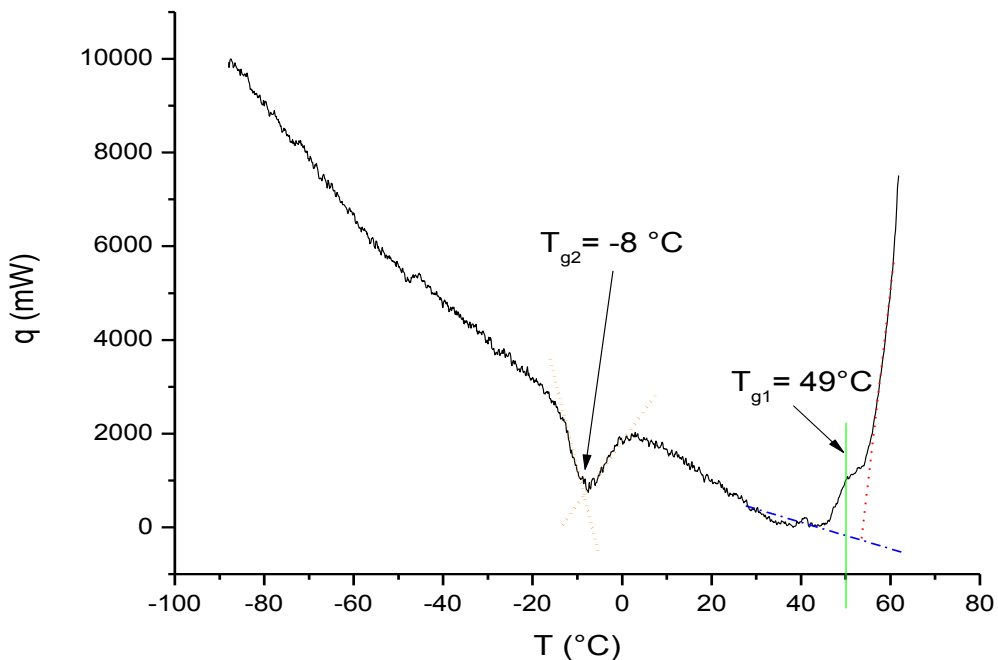


Figura 3.16: Termograma de calentamiento de la muestra BH2C (2).

La línea punteada y la línea de guión y punto indican los cambios de pendiente que hay en el gráfico, y el punto medio de ambos (línea vertical) indica la temperatura de transición vítrea ( $T_{g1}$ ). También se aprecia una segunda temperatura de transición vítrea ( $T_{g2}$ ) como ya se había mencionado.

El mismo tratamiento se hizo a las demás muestras, los termogramas correspondientes se encuentran en el Anexo III. A continuación se resumen las transiciones vítreas encontradas en las muestras analizadas en la Tabla 3.7:

Tabla 3.7: Transiciones energéticas que experimentan las muestras copoliméricas sintetizadas.

ID muestra	No. Brazos	$R_{teo}$ (%m/%m)	Temperatura de transición vítrea ( $T_{g1}$ , °C) [Bloque POE]	Temperatura de transición vítrea ( $T_{g2}$ , °C) [Bloque POP]
AH1C	1	60/40	19	-52
BH2C	2	60/40	49	-8
CH1C	3	60/40	45	30
DH1C2	4	60/40	27	7
EH2C3S	5	40/60	-	-62
FH1C1	6	60/40	-	-





Con respecto a la Tabla 3.7, se nota que las  $T_g$ 's de los diferentes copolímeros analizados no son homogéneas, y se encuentran en un intervalo de  $-70$  a  $50$  °C. Se aprecia que no hay una tendencia al ir incrementándose o disminuyendo el número de sitios activos del iniciador utilizado para la síntesis de los copolímeros, ni tampoco por la relación en masa que se utiliza en las diferentes muestras sintetizadas.

Con las primeras cuatro muestras, se puede atribuir la  $T_g$  al segmento de POE debido a que se nota que son valores positivos cercanos a la  $T_g$  de dicho homopolímero, pero al estar en una mezcla de bloques de OE y OP, parece tener mayor influencia el homopolímero hidrofílico.

En cambio en la muestra EH2C3S (5), pese a su relación mayormente hidrofílica, se acerca más al valor teórico del homopolímero de POP ( $-70$  °C) que al del POE ( $-60$  °C), pudiéndose deber a la estructura multibrazo que posee el copolímero.

En relación a las muestras sintetizadas con adonitol y sorbitol, se aprecia que en el intervalo experimental de análisis ( $-100$  °C a  $50$  °C) no se presenta más que un solo valor de  $T_g$  para el caso de la muestra EH2C3S (5), mientras que en la muestra FH1C1 (6).

### 3.2. Caracterización de las muestras de crudo utilizado en las pruebas de botella.

Con base a las pruebas de caracterización discutidas en los antecedentes de este trabajo, se obtuvieron los siguientes resultados de la caracterización de las muestras de crudo utilizadas para la prueba de botella [83]. En este caso no se adicionó agua al crudo, debido a que éste contiene una gran cantidad de agua que se desea remover por métodos químicos. En este estudio se trabajó con dos crudos diferentes, los cuales se identifican como: Crudo *Ameyal* y Crudo *Cozcaapa*.

En las siguientes tablas se resumen las principales propiedades de los crudos pesados con los cuales se realizaron las evaluaciones de los nuevos agentes deshidratantes:

*Tabla 3.8: Crudo Ameyal utilizado para evaluar los copolímeros evaluados.*

PRUEBA	VALOR	UNIDADES
Gravedad API	9.68	°API
Contenido de sal	20042	lb/1000 bls
Contenido de Parafinas	4.75	% p
Agua por destilación	47.00	% vol
Temperatura de Escurrimiento	-12	°C
Viscosidad cinemática 25.0°C	4560	mm <sup>2</sup> /s
Insolubles en n-Heptano	12.60	% Peso





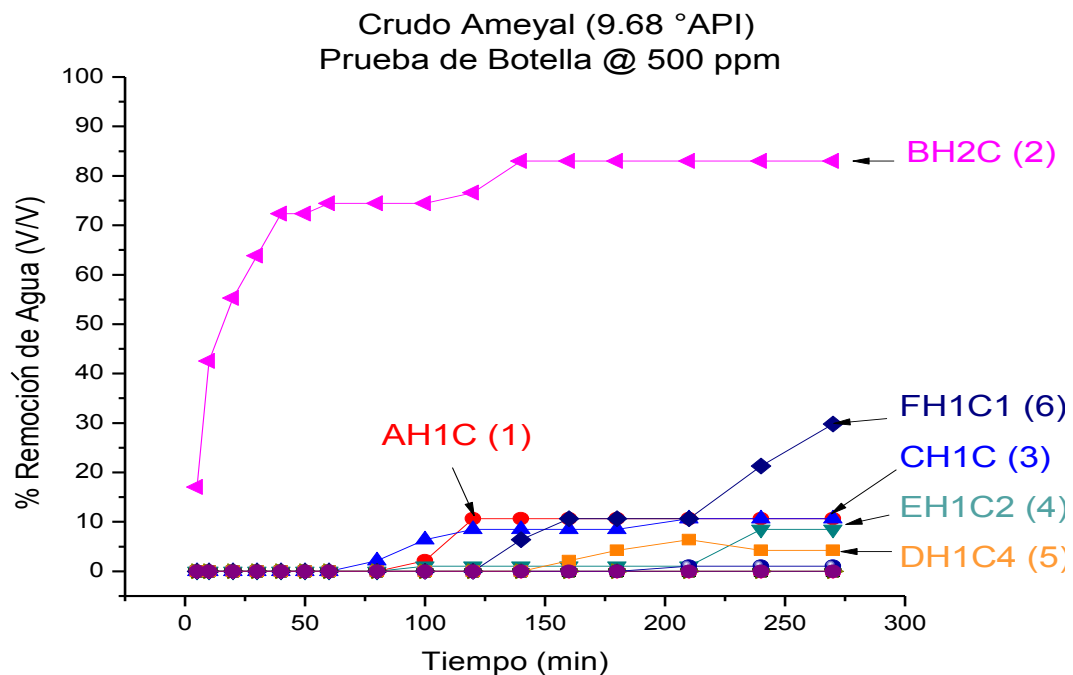
**Tabla 3.9:** Crudo Cozcaapa utilizado para evaluar toda la gama de copolímeros sintetizados.

PRUEBA	VALOR	UNIDADES
Gravedad API	12.71	°API
Contenido de sal	17296	lb/1000 bls
Contenido de Parafinas	3.12	% p
Agua por destilación	39.00	% vol
Temperatura de Escurrimiento	-6	°C
Viscosidad cinemática 25.0°C	1636.47	mm <sup>2</sup> /s
Insolubles en n-Heptano	10.97	% Peso

### 3.3. Evaluaciones de los nuevos agentes deshidratantes.

Tras haberse hecho la síntesis de los agentes deshidratantes, se prepararon las disoluciones necesarias para poder llevar a cabo la evaluación de dichas muestras mediante pruebas de botella. Se evaluaron de los posibles agentes desemulsificantes mediante pruebas de botella variando la concentración de dosificación de los agentes deshidratantes y se obtuvieron los siguientes resultados con respecto al porcentaje de agua separada en función del tiempo.

Para evaluar los copolímeros sintetizados se utilizó el crudo Ameyal y en la prueba de botella se dosificó inicialmente a dos concentraciones: 500 ppm y 1000 ppm, los gráficos de remoción de agua se presentan a continuación:



**Figura 3.15:** Prueba de botella a una dosificación de 500 ppm de los nuevos agentes deshidratantes evaluados en el crudo Ameyal con una gravedad API de 9.68, a una temperatura de 80 °C.





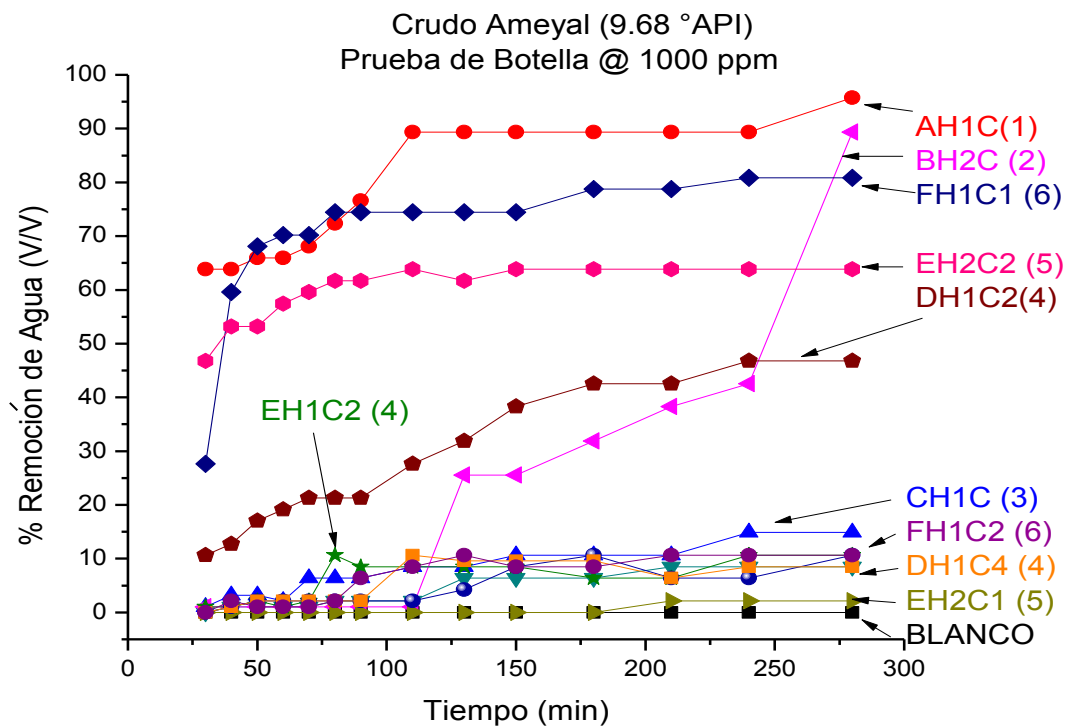


Figura 3.16: Prueba de botella a 1000 ppm de los nuevos agentes deshidratantes evaluados en el crudo Ameyal con una gravedad API de 9.68, a una temperatura de 80 °C.

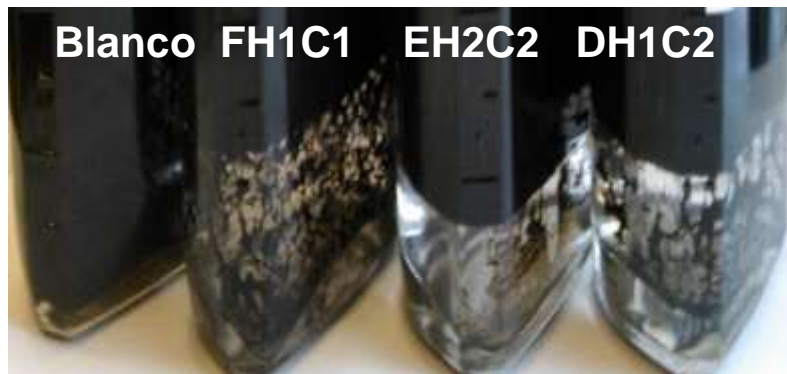


Figura 3.17: Imagen de las botellas posterior a la evaluación de los agentes deshidratantes en el crudo Ameyal con una gravedad API de 9.68, a una temperatura de 80 °C y a una concentración de 1000 ppm.

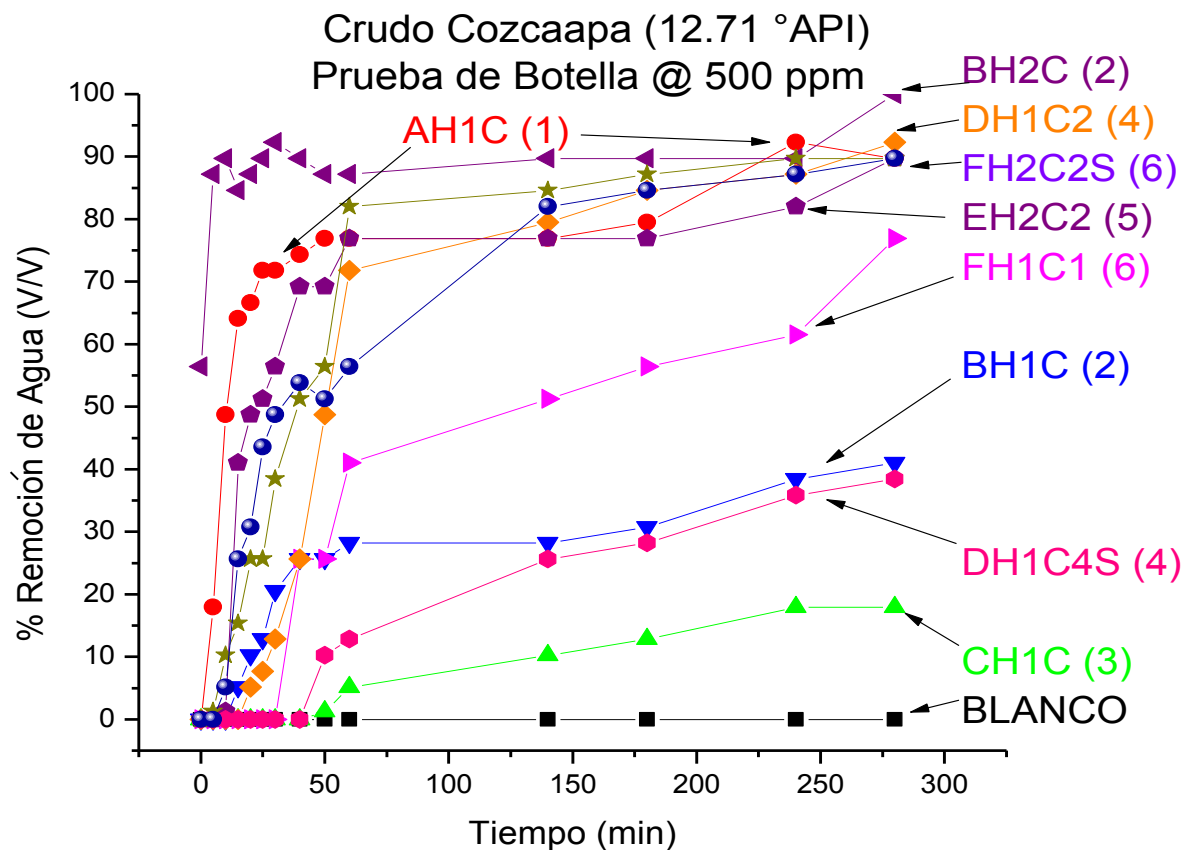
Al realizar las pruebas de botella, a 500 ppm y 1000 ppm de concentración (Figura 3.15 y 3.16), se obtuvieron los gráficos de porcentaje de remoción de agua (%V/V de agua removida vs. tiempo). La muestra que mejor deshidrata es la BH2C (2), la muestras sintetizada con el alcoholato de potasio del etilenglicol, obteniendo una remoción de agua del 75% a los 90 min, tiempo que por otros estudios se considera adecuado para remover el agua de aceites crudos pesados [10,77]. Se observa que los



compuestos sintetizados son dependientes de la concentración, debido a que al aumentar la dosificación del agente deshidratante evaluado, se obtiene una mejor remoción de agua, y la mayoría de las muestras funcionan a dicha concentración.

Por otra parte, se puede observar en la Figura 3.17, que además de remover el agua adecuadamente, se obtiene “agua limpia”, cumpliendo de esta manera otro de los fenómenos involucrados en la ruptura de emulsiones agua – aceite, que sería la clarificación del agua al momento de hacer la remoción de la misma.

Finalmente se realizó otra evaluación con toda la gama de agentes deshidratantes sintetizados, con el crudo *Cozcaapa*, un crudo fresco, de las cuales se obtuvieron los siguientes resultados:



**Figura 3.18:** Prueba de botella a 500 ppm de todos los agentes deshidratantes sintetizados evaluados en el crudo *Cozcaapa* con una gravedad API de 12.71 a una temperatura de 80 °C.

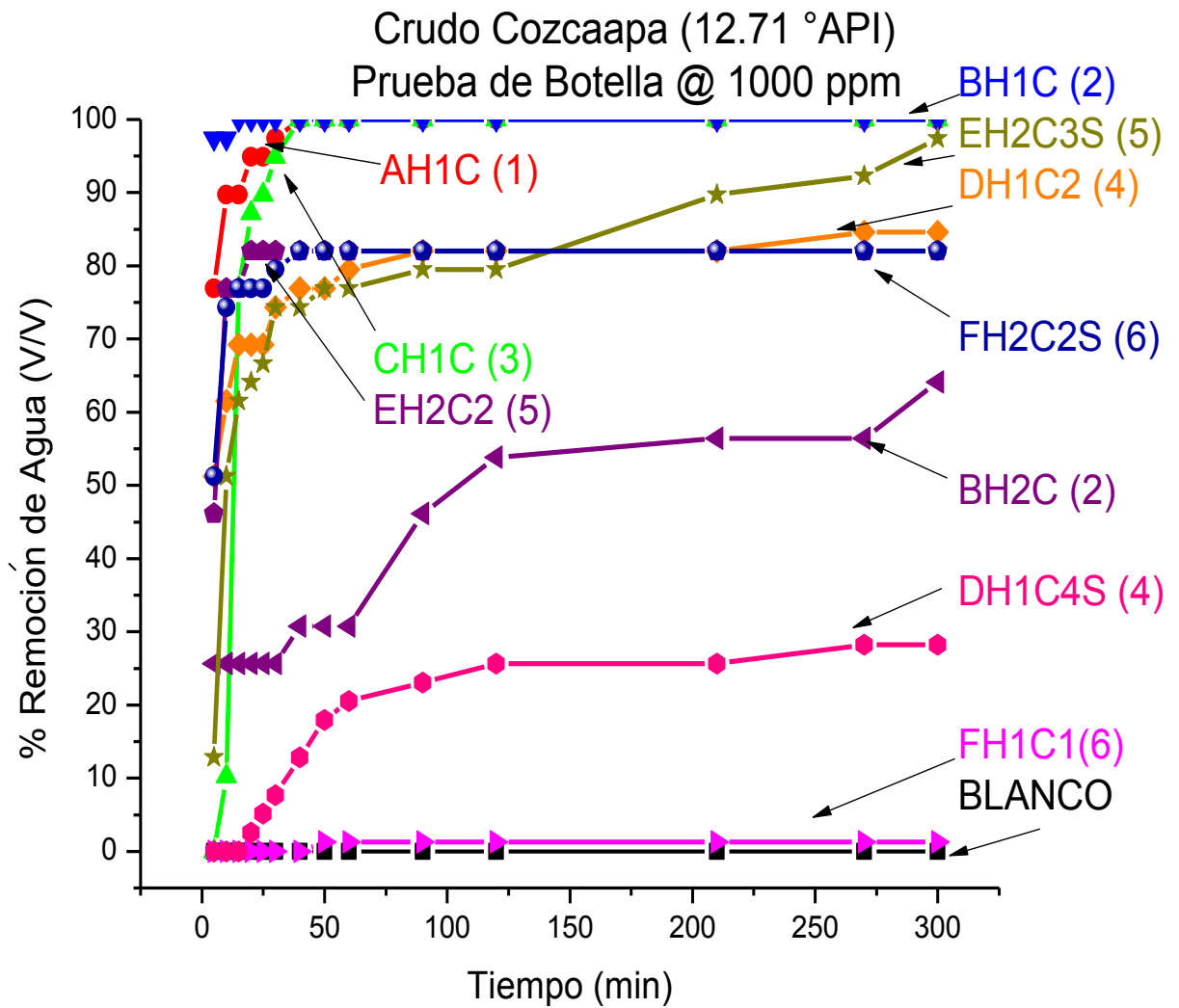
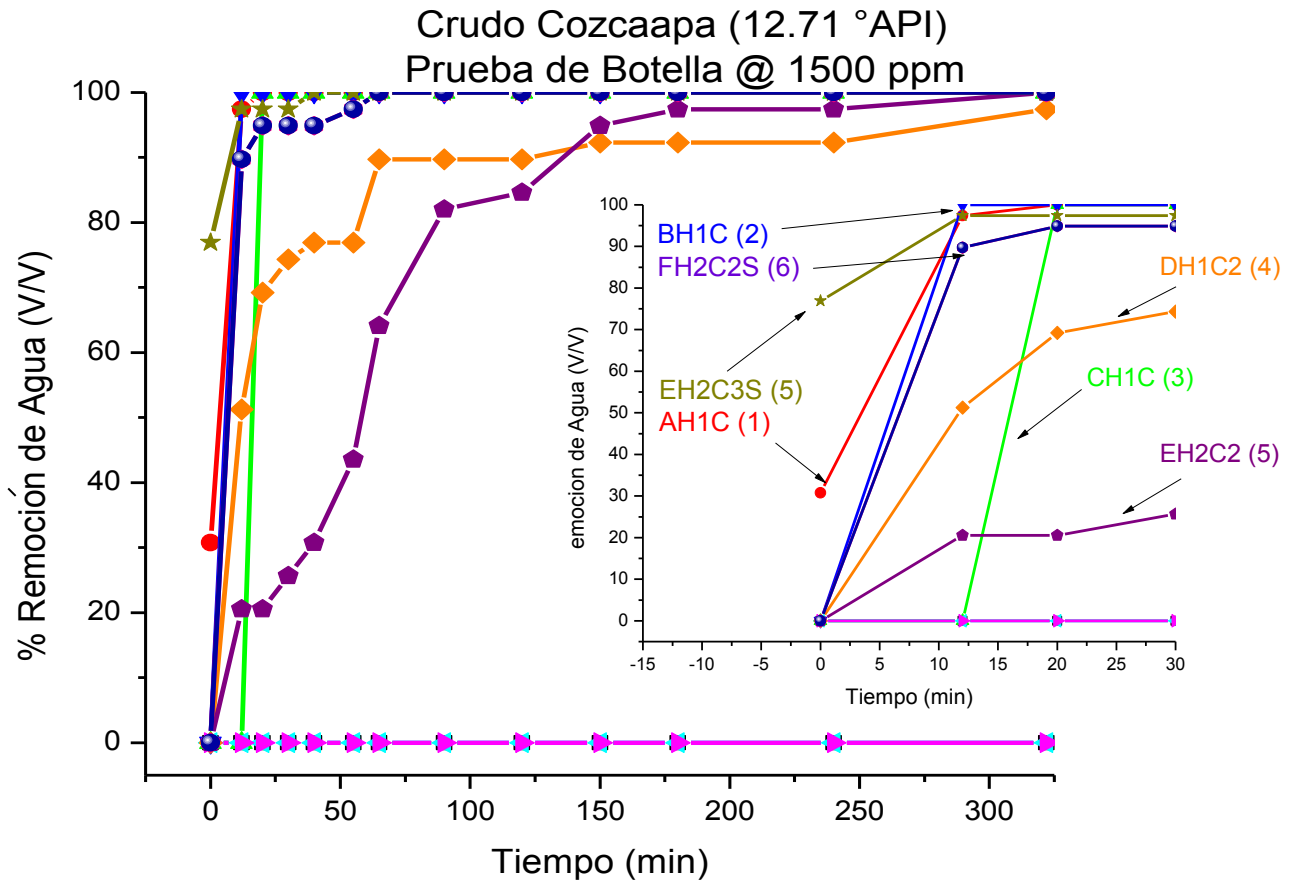


Figura 3.19: Prueba de botella a 1000 ppm de todos los agentes deshidratantes sintetizados evaluados en el crudo Cozcaapa con una gravedad API de 12.71 a una temperatura de 80 °C.



**Figura 3.20:** Prueba de botella a 1500 ppm de todos los agentes deshidratantes sintetizados evaluados en el crudo Cozcaapa con una gravedad API de 12.71 a una temperatura de 80 °C.

Al analizar los resultados de la prueba de botella realizada en el crudo Cozcaapa, a tres concentraciones diferentes, se resalta lo siguiente tras analizar las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20:

- a) Todos los agentes sintetizados deshidratan adecuadamente, pero son dependientes de la concentración a la cual se dosifican, porque se observa marcadamente el cambio del comportamiento de cada uno de ellos con respecto a la cantidad dosificada.
- b) Por ejemplo, la muestra BH2C (2) funciona mejor a 500 ppm, siendo la cual remueve mayor cantidad de agua de dicho crudo a esa concentración y se observa que al ir aumentando la cantidad de agente deshidratantes decae su eficiencia notoriamente. Este efecto puede atribuirse a la linealidad de la cadena polimérica, porque en este caso, al ser el etilenglicolato de potasio el iniciador utilizado para sintetizar esta muestra, queda una estructura lineal que puede difundirse fácilmente en el seno del crudo y ejercer su función deshidratante.





c) Además, se nota que al disminuir la concentración, todos los agentes deshidratantes evaluados parecen funcionar, el problema se centra en que trabajan lentamente, remueven el agua, pero de manera paulatina, restándoles eficiencia por su baja velocidad de deshidratado.

d) De igual forma que en el crudo Ameyal, a la concentración de 500 ppm, todas las muestras actúan eficientemente, siendo la BH2C (2), la que funciona más eficazmente, removiendo aproximadamente 90 % (V/V) de agua del crudo. Pero en este caso es importante notar que al aumentar la concentración, la eficiencia de las muestras aumente también, salvo para la BH2C (2), que disminuye su velocidad de remoción de agua, probablemente por una saturación del agente deshidratante en el seno del crudo, y quizá pueda estabilizar la emulsión (W/O) en lugar de romperla.

e) Se aprecia que a una concentración de 1500 ppm, se presenta un fenómeno interesante, donde la muestra EH2C3S (5) (iniciador = sal de potasio del alcóxido del adonitol) remueve alrededor de un 75 % (V/V) de agua del crudo al tiempo cero, es decir, que tras la agitación manual a la cual se someten las botellas para homogeneizar el agente deshidratante dentro del crudo, ésta despunta con dicho valor de remoción de agua; en seguida, tenemos la muestra AH1C (1) (iniciador = sal de potasio del alcóxido del terbutanol), la cual separa al tiempo cero un valor de 30 %, aunque es mejor la muestra sintetizada con adonitol.

f) Se nota que la hipótesis donde se menciona que la linealidad de la molécula beneficia al deshidratado no es del todo cierta, porque en el crudo Cozcaapa, la muestra de 5 brazos funciona muy bien, pese al enmarañado molecular que representa su estructura, pero debe remarcarse que la concentración a la cual se dosifica es tres veces mayor que la de la muestra con dos brazos (BH2C (2)).

g) Por otro lado, referente a la influencia del número de brazos del copolímero con respecto a la remoción de agua, los copolímeros con 1, 2 y 3 brazos, funcionan adecuadamente a todas las concentraciones evaluadas, siendo el copolímero de etilenglicol el que funciona mejor; esto puede deberse a la linealidad que presenta dicha molécula; lo mismo para el copolímero sintetizado con terbutanol, ambos son lineales, pero la diferencia radica en la hidrofiliidad que darán los extremos de las cadenas poliméricas; los demás agentes deshidratantes, pueden presentar cierto tipo de impedimento estérico al momento de ejercer su acción deshidratantes, debido a la complejidad que existe en los fenómenos de deshidratación.

h) Sin embargo, los copolímeros multibrazo, con más de dos ramificaciones en su estructura, a concentraciones más elevadas (1500 ppm), remueven el agua emulsionada en el crudo rápidamente, porque en el tiempo cero, la muestra del copolímero sintetizado con el alcoholato de potasio del adonitol, remueve cerca del 78 % (V/V) de agua contenida en el crudo, haciéndolo el mejor de los agentes deshidratantes multibrazo, a comparación con su homónimo sintetizados con terbutanolato de potasio.



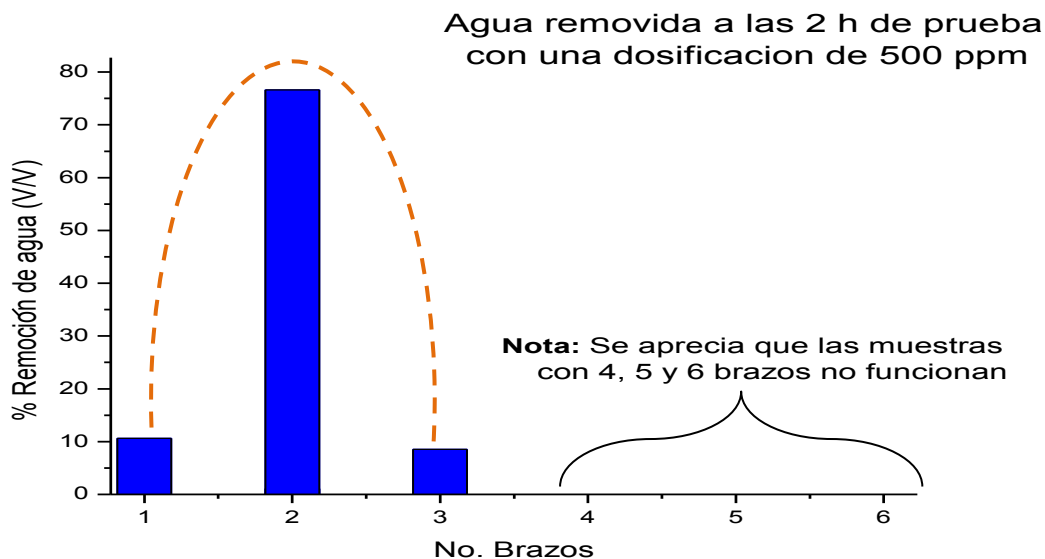


Después de éstos, compiten la muestra sintetizada con etilenglicol contra la de sorbitol, porque después de aproximadamente 10 min, remueven cerca de un 98 % y 90 % (V/V) de agua del crudo Cozcaapa respectivamente, notándose que pese la complejidad de la estructura química del copolímero POP/POE, existe una buena eficiencia con respecto a la desemulsificación.

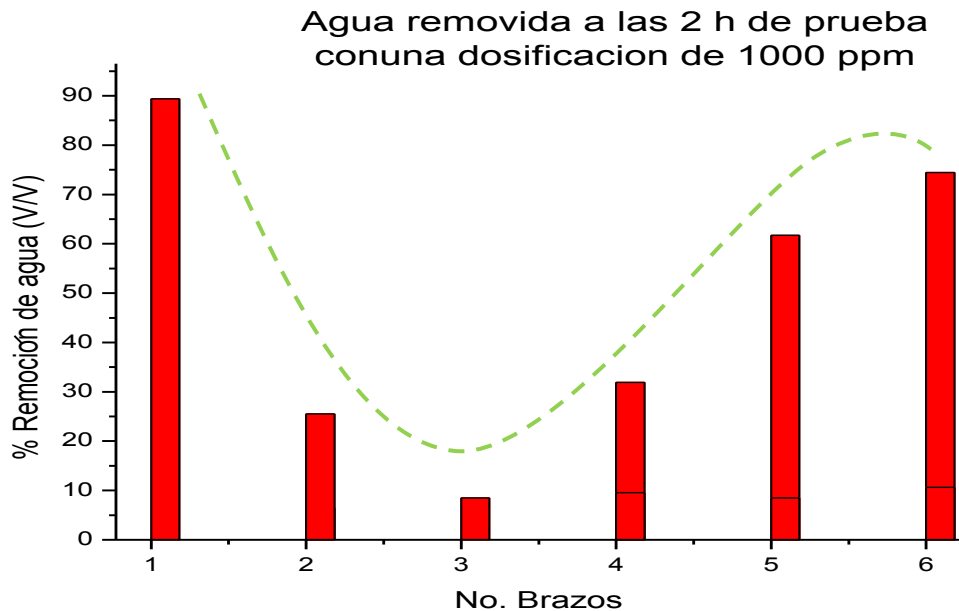
i) Finalmente, las muestras que tienen una relación de 60/40 %m/%m de POP/POE funcionan menos que los copolímeros en la relación contraria, es decir, los copolímeros que son más hidrofílicos actúan mejor como agentes deshidratantes, demostrado por la muestra sintetizada con adonitol con dicha relación (40/60 %m/%m), por lo que se puede resaltar que el valor del balance hidrofílico – lipofílico (HLB) de éstas muestras influyen directamente en la remoción de agua los aceites crudos pesados evaluados en la experimentación.

Para poder analizar el comportamiento de la eficiencia de remoción de agua de las muestras sintetizadas contra el número de brazos de cada uno de los copolímeros (POP/POE) se fijó un tiempo de 2 h para poder hacer la comparación entre todos los agentes deshidratantes, tiempo al cual la mayor parte de ellos ha ejercido su acción desemulsificante.

Para el crudo Ameyal se tiene lo siguiente:



**Figura 3.21:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Ameyal (9.68 °API), con una dosificación de 500 ppm a 80 °C.



**Figura 3.22:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Ameyal (9.68 °API), con una dosificación de 1000 ppm a 80 °C.

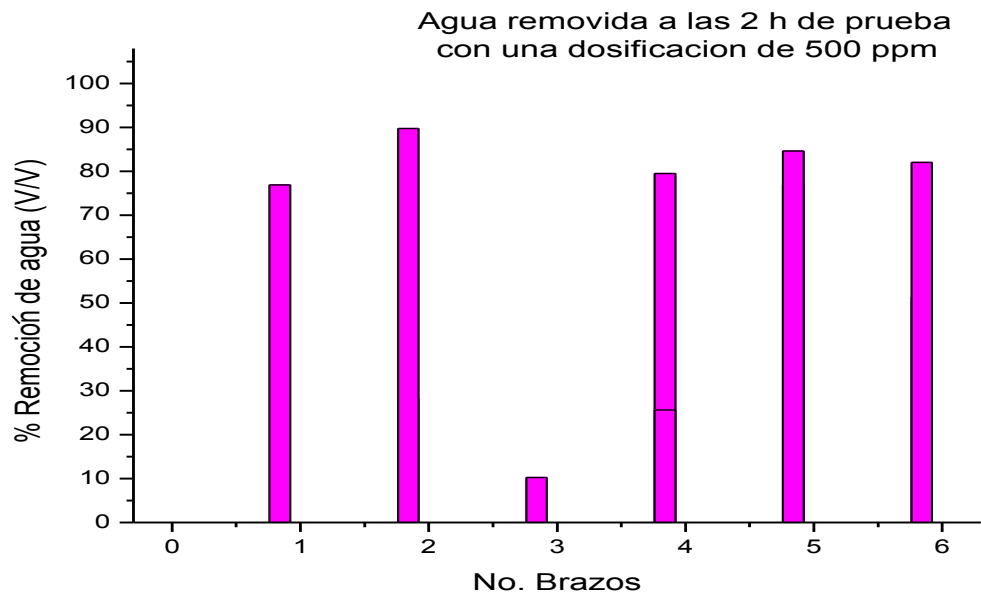
De la Figura 3.20 se nota que hay una tendencia con respecto al número de brazos, siendo el máximo de la curva punteada la muestra que posee dos brazos, a una concentración de 500 ppm, y esto se puede deber a que gracias a su linealidad y por poseer dos extremos, que pueden desestabilizar adecuadamente las gotas de agua emulsificadas en el crudo, y de esta manera romper dicha emulsión más fácilmente, además por su rápida difusión en el seno de la emulsión, como ya se había mencionada anteriormente. Se aprecia que las muestras con mayor número de brazos, es decir, las de 4, 5 y 6 brazos no funcionan durante las dos primeras horas de evaluación en la prueba de botella.

Con respecto a la Figura 3.21, la muestra que actúa mejor es la de un brazo, es decir la sintetizada con el alcóxido de terbutanol, contrariamente, a una dosificación de 1000 ppm, ésta actúa mejor que la de dos brazos, y a pesar de que ambas son lineales, como se había mencionado, los copolímeros sintetizados son dependientes de la concentración, así que una variación en la dosificación cambia drásticamente la eficiencia de remoción de agua de los agentes deshidratantes evaluados. En este caso se observa que las muestras que tienen 4, 5 y 6 brazos funcionan medianamente, observándose la tendencia que al ir aumentando en número de brazos de 4 a 6, también aumenta la remoción de agua en el crudo evaluado. La muestra que posee tres brazos no funciona en este caso, y funciona ligeramente a 500 ppm.

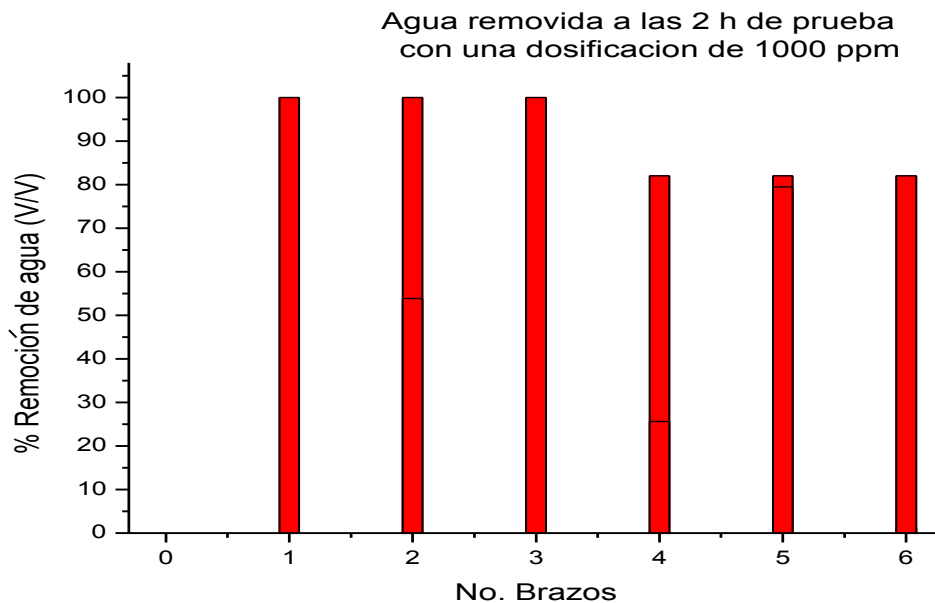




Para el crudo Cozcaapa se obtiene lo que se muestra a continuación:



**Figura 3.23:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Cozcaapa (12.71 °API), con una dosificación de 500 ppm a 80 °C.



**Figura 3.24:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Cozcaapa (12.71 °API), con una dosificación de 1000 ppm a 80 °C.







**Figura 3.25:** Remoción de agua a las 2 h de evaluación contra el número de brazos del agente deshidratante en la prueba de botella del crudo Cozcaapa (12.71 °API), con una dosificación de 1500 ppm a 80 °C.

De las Figuras 3.23, 3.24 y 3.25 se puede concluir lo siguiente:

- 1) A una dosificación de 500 ppm, la mayor parte de las muestras funcionan adecuadamente, separando más del 70 % (V/V) de agua del crudo Cozcaapa, a excepción de la muestra que tiene tres brazos.
- 2) Con respecto a la dosificación de 1000 ppm, todas remueven más de 80 % (V/V), funcionando mejor las muestras sintetizadas con los alcóxidos de terbutanol, etilenglicol y glicerol que los de eritritol, adonitol y sorbitol. En este caso la muestra con tres brazos funciona adecuadamente.
- 3) Por otro lado, a 1500 ppm, se nota que todas las muestras, a excepción de la sintetizada con 3 brazos (muestra del glicerolato de potasio) remueven el 100 % (V/V) de agua contenida en la emulsión W/O del crudo Cozcaapa.
- 4) Cabe señalar la influencia que tiene la concentración con respecto a la remoción de agua por parte de los agentes deshidratantes, que a mayor concentración suelen separar mayor cantidad de agua (comparando los resultados a 500 y 1500 ppm).
- 5) La muestra sintetizada con el glicerolato de potasio no tiene un comportamiento homogéneo, como las demás muestras, porque a 500 ppm no funciona adecuadamente, pero a 1000 ppm,





funciona bien, mientras que a 1500 ppm no remueve nada de agua del crudo tratado, y esto se atribuye a la dosificación, porque la estructura del polímero no se modifica en ningún caso.

- 6) Finalmente, se observa que no hay una tendencia bien definida con respecto al número de brazos del iniciador utilizado para la síntesis de los agentes deshidratantes con respecto a la remoción de agua de los aceites crudos pesados mexicanos evaluados en la experimentación.

### 3.4. Confirmación de la remoción de agua de los aceites crudos mediante DSC.

La calorimetría diferencial de barrido es una herramienta la cual permite conocer diferentes transiciones térmicas de las muestras analizadas como se hizo anteriormente. Por otra parte, el análisis calorimétrico da pie a la confirmación de la remoción de agua del crudo utilizado en las pruebas de botella.

Tras haberse realizado el análisis calorimétrico de las muestras de crudo posterior a la evaluación de la eficiencia de los agentes deshidratantes, con fines prácticos se deben hacer las siguientes consideraciones para el análisis de los resultados:

- a) Por teoría se conoce que:

$$Q = \int \frac{dq}{dT} dT \text{ --- (3.1)}$$

- b) A partir del termograma se puede obtener la entalpía de fusión experimental del agua, siendo ésta el área bajo la curva del pico de fusión dividida entre la entalpía específica del agua, obtenida de la masa de agua congénita en el cambio de fase.

$$m_{H_2O} = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta h_{H_2O}} \text{ --- (3.2)}$$

En primer lugar, se obtuvo una muestra de agua congénita, es decir, una muestra del agua que se encuentre *per se* en la muestra de crudo, sin haberle hecho ningún tratamiento con un agente químico deshidratante. De esta muestra se puede obtener la temperatura de fusión del agua ( $T_f$ ), así como la entalpía de fusión del agua congénita ( $\Delta h_{H_2O}$ ), datos que servirán posteriormente para efectuar la corrección de los termogramas analizados, con respecto a la temperatura de fusión del agua congénita, y para realizar los cálculos de la cantidad de agua residual en las muestras de crudo analizado.

Tomando como referencia el agua congénita, se obtienen el termograma de la Figura 3.26:



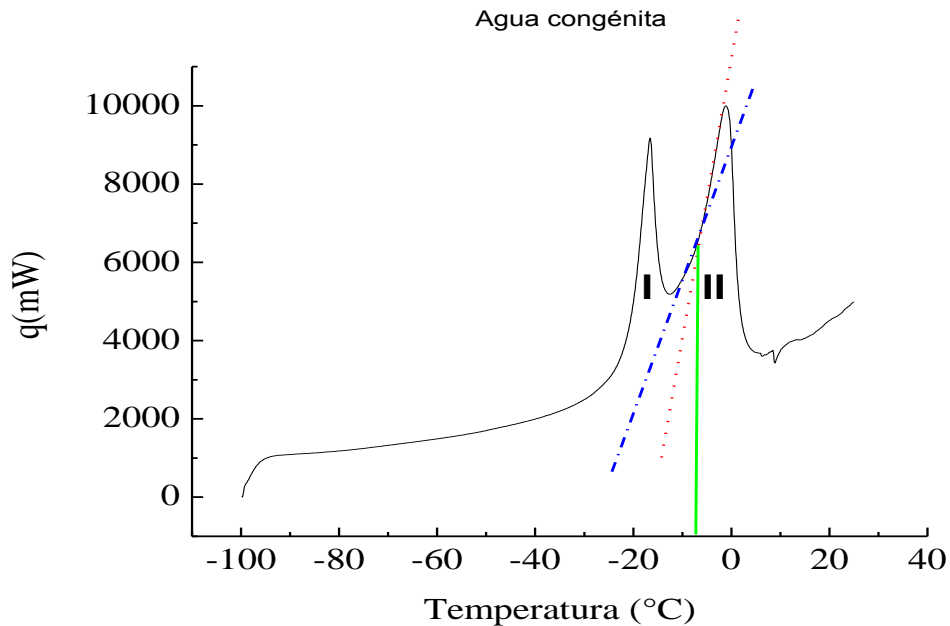


Figura 3.26: Termograma de calentamiento del agua congénita obtenida del crudo Cozcaapa.

Al analizar la Figura 3.26, se observa que hay dos picos de fusión de agua (I y II); el primer pico se puede explicar por dos situaciones: a) porque el diámetro de la gota en la emulsión es menor que el del pico II, o bien, b) porque es una mezcla de agua con las sales que hay dentro del crudo, mientras que el pico II, es el agua pura, o el agua que no contienen ningún componente que pueda interferir en su fusión; esta aseveración es válida, tomando en cuenta el pico de fusión del agua destilada analizado en la Figura 3.14, donde se obtiene que la temperatura de fusión del agua destilada para hacer las correcciones de los termogramas fue de aproximadamente -7 °C. En este caso, se decide tomar el punto medio entre ambos picos, trazándose perpendiculares de las pendientes de ambos picos (I y II), y el intersección será la temperatura de fusión promedio del agua congénita, con la cual se harán las correcciones pertinentes de las demás muestras analizadas.

Habiendo ajustado las temperaturas en los termogramas estudiados, se obtiene el área bajo la curva de los picos de fusión; cabe señalar, que la integración del área bajo la curva se realizó con el software de Origin Pro 8, acotando los picos de fusión de cada una de las muestras analizadas.

Aseverar

De la Figura 3.26, el área bajo la curva de los picos de fusión del agua congénita ( $m = 17.1 \text{ mg}$ ) es igual a:  $A = 189367.3805 \text{ mJ}$ , por lo que de la ecuación 3.2 se tiene lo siguiente:

$$\Delta h_{H_2O} = \frac{\Delta H_{exp}}{m_{H_2O}} = \frac{189367.3805 \text{ mJ}}{17.1 \text{ mg}} = 115819 \frac{\text{mJ}}{\text{mg}_{H_2O}}$$



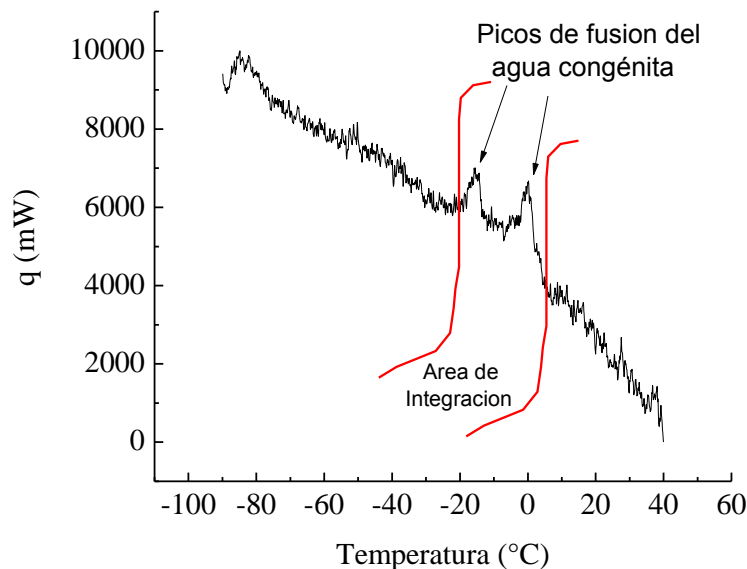


Figura 3.27: Termograma de calentamiento de una muestra de la botella del blanco en la prueba de botella realizada a 500 ppm.

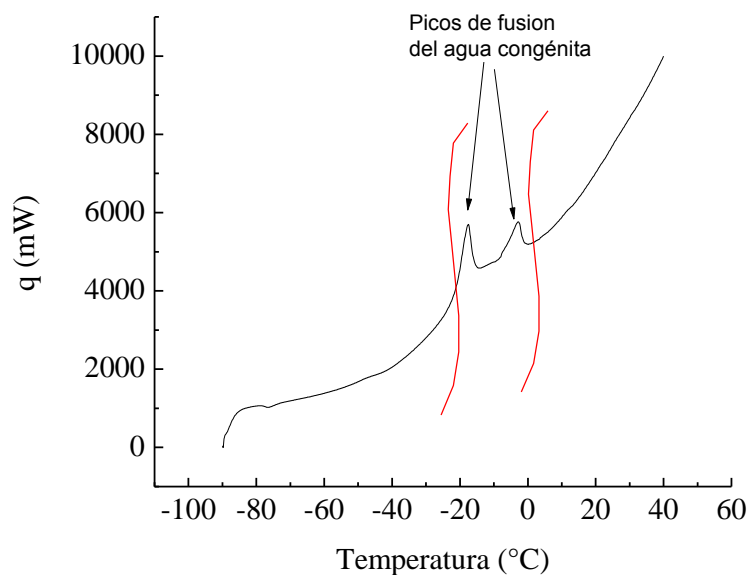


Figura 3.28: Termograma de calentamiento de la prueba de botella realizada a 500 ppm, la cual removió un 43 % (V/V) de agua.

De las Figuras 3.27 y 3.28 se observan dos picos de fusión del agua congénita, y esto se atribuye, como se había explicado anteriormente, a 1) por el tamaño de la gota de la emulsión dentro del crudo, y 2) por la posible presencia de las sales dentro del crudo que están disueltas en el agua, lo cual cambia drásticamente las temperaturas de fusión del agua, provocando dicho corrimiento de esta temperatura.



Habiéndose realizado la integración del área bajo la curva de las muestras de blancos y de las botellas evaluadas con los diferentes agentes deshidratantes, se calcula la masa de agua residual en las muestras de crudo con la ecuación 3.2.

Con el blanco ( $m = 12.1$  mg de Crudo, Figura 3.27), se obtiene un área bajo la curva del pico de fusión de  $A = 146372.617$  mJ, por lo que tenemos lo siguiente, tomando en cuenta el valor obtenido de la entalpía de fusión del agua congénita:

$$m_{H_2O} = \frac{146372.617mJ}{115819 \frac{mJ}{mgH_2O}} = 1.2638mgH_2O$$

Analizando el termograma de la Figura 3.28, muestra de crudo de 10 mg, de la prueba de botella a 500 ppm en el crudo Coozcapa, el área bajo la curva de los picos de fusión observados en el termograma es de  $A = 115248.5905$  mJ, por lo que con la ecuación 3.2, y el valor obtenido de la entalpía de fusión de agua tenemos lo siguiente:

$$m_{H_2O} = \frac{115248.5905mJ}{115819 \frac{mJ}{mgH_2O}} = 0.9951mgH_2O$$

Para calcular el agua residual en las muestras de crudo analizadas, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Agua\ residual = \frac{m_{H_2O\ residual}}{m_{crudo}} \text{ --- (3.3)}$$

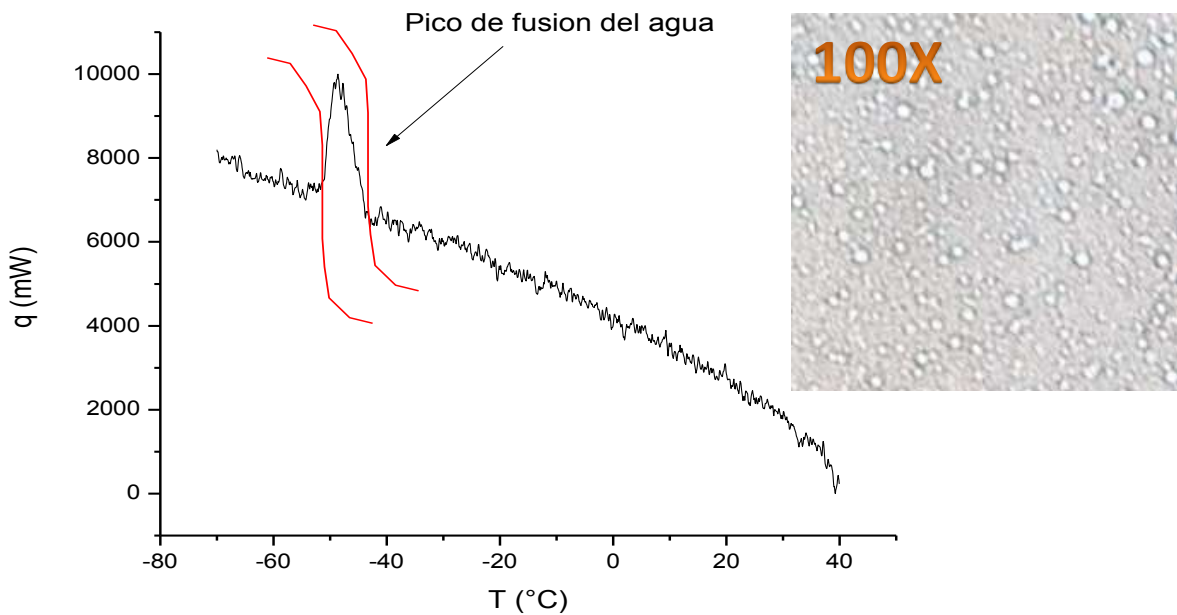
Sustituyendo los valores obtenidos para cada muestra, en la ecuación 3.3, se llega a los siguientes valores de agua residual en cada una de las muestras:

$$Agua\ residual\ blanco = \frac{1.2638mgH_2O}{12.1mgCrudo} = 0.1044 \frac{mgH_2O}{mgCrudo}$$

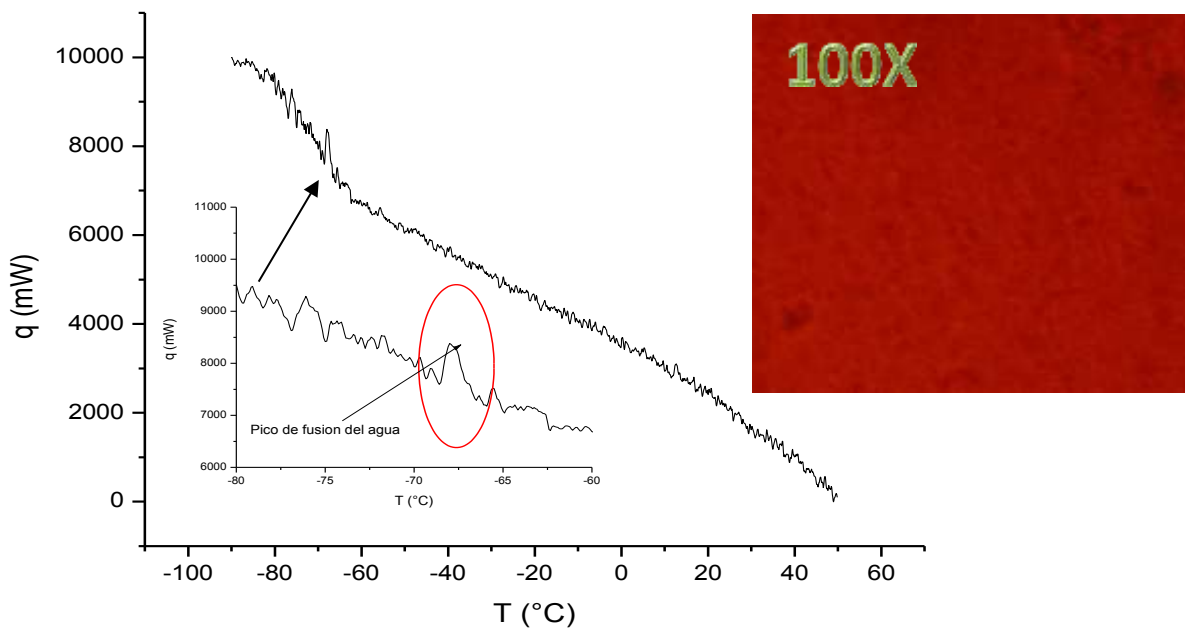
$$Agua\ residual\ muestra = \frac{0.9951mgH_2O}{10mgCrudo} = 0.09951 \frac{mgH_2O}{mgCrudo}$$

A continuación se presenta otro caso de las muestras de crudo analizado posterior a la evaluación de los agentes deshidratantes:

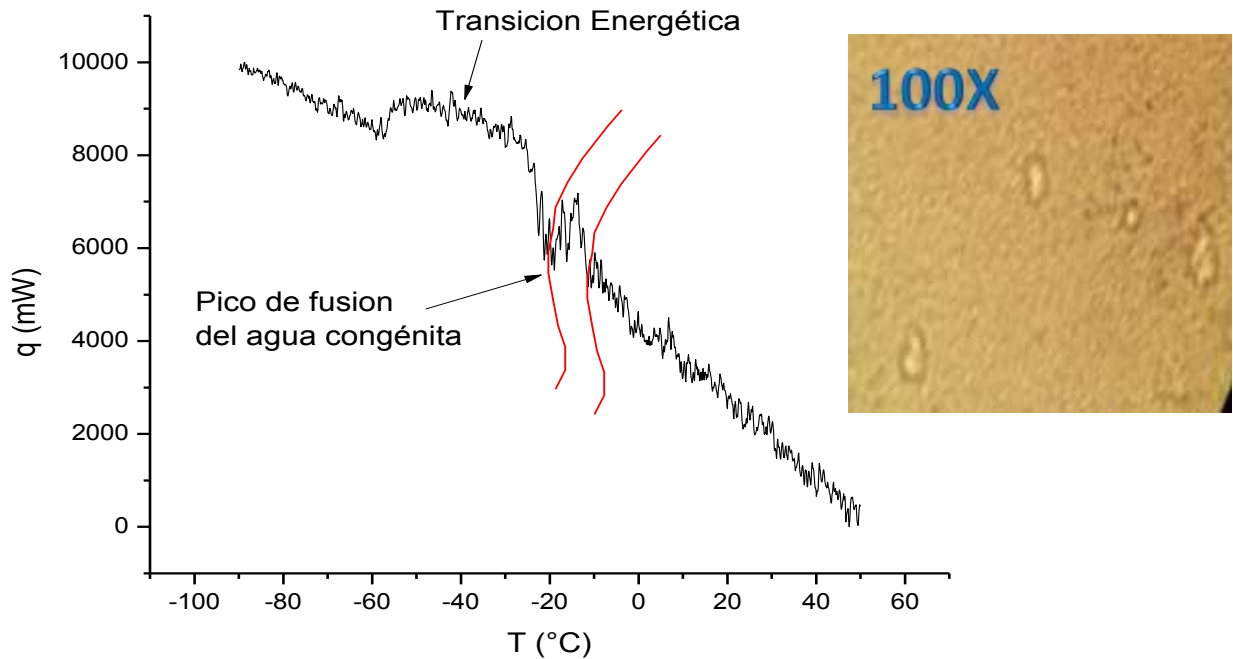




**Figura 3.29:** Termograma de calentamiento de la muestra de crudo de la botella blanco de la prueba de botella realizada a 1000 ppm. a) Imagen del crudo con el cual se trabajó, se aprecian las gotas de agua de la emulsión W/O, dominios en blanco.



**Figura 3.30:** Termograma de calentamiento de la muestra de crudo de la botella de la prueba realizada a 1000 ppm que remueve el 100 % (V/V) de agua contenida en el crudo. a) Imagen del crudo utilizado, en este caso, al haberse removido el 100% de agua no se aprecian las gotas de agua de la emulsión W/O.



**Figura 3.31:** Termograma de calentamiento de la muestra de crudo de la botella de la prueba realizada a 1000 ppm que remueve el 82 % (V/V) de agua contenida en el crudo. a) Imagen del crudo con el cual se trabajó, se aprecia el aumento de las gotas de agua de la emulsión W/O, dominios en blanco por el fenómeno de coalescencia.

De las Figuras 3.29 – 3.31, se resaltan las siguientes situaciones:

- a) En este caso, en las tres figuras solamente se observa un pico de fusión del agua, lo cual se explica debido a que las propiedades del crudo cambian con el envejecimiento del mismo, y los dominios de la emulsión W/O son pequeños, por lo que se necesita menor cantidad de energía para poder observar cambios energéticos.
- b) Del blanco, muestra que contiene 39 % (V/V) de agua según la caracterización realizada al crudo Cozcaapa, el pico de fusión aparece a baja temperatura por la cantidad de sales que contiene el agua, sumado al tamaño de la gota de la emulsión W/O que debe de ser pequeño.
- c) Por otro lado, se nota que en la muestra que removió el 100 % de agua, el pico de fusión es despreciable, por lo que se asume que esta muestra no contiene agua gracias a la acción de los agentes deshidratantes.



- d) Finalmente, en la figura 3.31, se observa un cambio alrededor de los  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que no es un pico de fusión, sino un reacomodo molecular que experimenta la muestra al ir disminuyendo la viscosidad del mismo, recordándose que al disminuir la temperatura, la viscosidad y el arreglo molecular cambian, por lo que al comenzar el calentamiento, los componentes del crudo se reacomodan provocando dicha transición. Esta transición puede atribuirse de igual manera a cierta cantidad de copolímero, debido a que éstos suelen quedarse en la fase oleosa por la naturaleza de las muestras.
- e) Por otro lado, el pico de fusión de agua aparece a una temperatura mayor (aproximadamente  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), y esto se debe a que la acción de los agentes deshidratantes que, además de disminuir el contenido de agua del crudo, también provoca el desalado del mismo, de esta manera, se puede inferir que las sales contenidas en el aceite se van a la fase acuosa, y el agua que queda como remanente en el crudo, tienen menor proporción de éstas, por ello el aumento en la temperatura de fusión del agua.

Posterior a la integración de los picos de fusión se obtienen los siguientes resultados de área bajo la curva del pico de fusión de agua:  $A_{\text{blanco}} = 98908.257\text{ mJ}$ ,  $A_{100\%} = 0\text{ mJ}$  y  $A_{82\%} = 80593.608\text{ mJ}$ , contando con una cantidad de muestra de 18.13, 15.53 y 18.03 mg de crudo respectivamente. Utilizando la ecuación 3.2, obtenemos los siguientes resultados:

$$m_{H_2O \text{ Blanco}} = \frac{98908.257\text{ mJ}}{115819 \frac{\text{mJ}}{\text{mgH}_2\text{O}}} = 0.8539\text{ mgH}_2\text{O}$$

$$m_{H_2O \text{ Blanco}} = \frac{0\text{ mJ}}{115819 \frac{\text{mJ}}{\text{mgH}_2\text{O}}} = 0\text{ mgH}_2\text{O}$$

$$m_{H_2O \text{ Blanco}} = \frac{80593.608\text{ mJ}}{115819 \frac{\text{mJ}}{\text{mgH}_2\text{O}}} = 0.6958\text{ mgH}_2\text{O}$$

Finalmente, con la ecuación 3.3, obtenemos los residuales de agua para cada caso:

$$\text{Agua residual Blanco} = \frac{0.8539\text{ mgH}_2\text{O}}{18.13\text{ mgCrudo}} = 0.04709 \frac{\text{mgH}_2\text{O}}{\text{mgCrudo}}$$

$$\text{Agua residual 100\% Remoción} = \frac{0\text{ mgH}_2\text{O}}{15.53\text{ mgCrudo}} = 0 \frac{\text{mgH}_2\text{O}}{\text{mgCrudo}}$$

$$\text{Agua residual 82\% Remoción} = \frac{0.6958\text{ mgH}_2\text{O}}{18.03\text{ mgCrudo}} = 0.03859 \frac{\text{mgH}_2\text{O}}{\text{mgCrudo}}$$

Al analizar los valores de agua residual, se confirma a través del análisis de DSC que hay una disminución del contenido de agua del crudo analizado después del proceso de desemulsificación con







los agentes deshidratantes sintetizados, constatado por la disminución del valor de agua residual con respecto al blanco y al de las muestras analizadas.

Por ejemplo, en el primer caso, el agua contenida en el blanco es de 0.10, mientras que el de la muestra que removió un 42 % (V/V) de agua es de 0.09. Aunque es notorio en el segundo ejemplo, donde se obtiene una remoción del 100 % de agua contenida en el crudo, donde se aprecie en el termograma de la Figura 3.30 que no hay un pico de fusión que nos indique la presencia de agua en la muestra, así que este tipo de análisis nos puede permitir conocer si se ha removido eficientemente el agua del crudo estudiado.

Se aprecia que se obtienen valores de agua residual menores que en los blancos respectivos de cada muestra (500, 1000 y 1500 ppm), notando que en los termogramas de las muestras donde se removió un 100 % (V/V) de agua (Figura 3.30), no se presentan picos de fusión de agua congénita de crudo, con lo cual se logró corroborar de otra manera la remoción de agua, sin tener que enviar las muestras de crudo a análisis físicos rigurosos y más costos (como el agua pos destilación según el método ASTM – D – 4006) , por lo que esta es una posible manera de conocer la cantidad de agua que está contenida en una muestra de crudo.



## ***CAPÍTULO IV.***

# ***CONCLUSIONES.***



Marc Chagall, *"Autorretrato con siete dedos"*, 1913.



Después de haber realizado todo el trabajo de investigación se llega a las siguientes conclusiones con respecto a la hipótesis y objetivos planteados inicialmente:

1. Se propusieron novedosos iniciadores para promover la polimerización aniónica por apertura de anillo, basándose en su funcionalidad, o bien, por el número de grupos hidroxilos que contienen en su estructura química.
2. Se lograron sintetizar diferentes muestras de homopolímeros mediante polimerización aniónica por apertura de anillo del OP con los seis iniciadores propuestos: alcóxidos de potasio del terbutanol (1-OH), etilenglicol (2-OH's), glicerol (3-OH's), eritritol (4-OH's), adonitol (5-OH's) y sorbitol (6-OH's).
3. Tras obtener los homopolímeros se sintetizaron los nuevos agentes deshidratantes, es decir, los copolímeros en bloque de POP/POE, mediante la inserción de unidades de OE a los homopolímeros de OP.
4. Con respecto a los iniciadores con menor número de brazos (terbutanol, etilenglicol y glicerol), se logró un mayor control de las condiciones experimentales, así como de su masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) e índice de polidispersidad ( $I$ )
5. Con los iniciadores antes mencionados se obtuvieron homopolímeros de OP monomodales, mientras que los copolímeros de OP/OE fueron bimodales, y en todos los casos los índices de polidispersidad fueron menores a 1.20.
6. Los alcoholatos con mayor número de brazos (las sales formadas a partir de eritritol, adonitol y sorbitol), presentan muchas complicaciones al momento de realizar la síntesis de los homopolímeros, y no hay un control adecuado de su  $M_n$  ni de su  $I$ .
7. Se lograron sintetizar los homopolímeros de POP con los alcoholatos de eritritol, adonitol y sorbitol a una temperatura de 120 °C y los copolímeros de OE/OP a una temperatura de 70 °C, fijándose la cantidad de iniciador a 0.75 g de sal, con lo que se logró sintetizar los agentes deshidratantes.
8. Pese a la naturaleza controlada de la polimerización aniónica, la cual brinda los índices de polidispersidad más bajos, ( $I \leq 1.20$ ), con los últimos tres iniciadores se obtuvieron muestras





## CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

---

bimodales y trimodales para los homo y copolímeros respectivamente, y pero los índices de polidispersidad son elevados ( $I > 1.20$ ), aunque para cada señal del elugrama si cumplen la condición de ser menores al valor citado.

9. En la etapa de copolimerización, se observó una mejoría notable en cuanto a los métodos utilizados para la síntesis de las muestras copoliméricas de POP/POE:
  - a. Con el método directo, sin la reactivación del POP de partida se nota la ventaja de que no se debe purificar el POP, y se obtienen directamente el copolímero por la naturaleza “viviente” de la polimerización aniónica, aunque el tiempo de la reacción es de 24 h.
  - b. Con el método de reactivación del POP, el tiempo de reacción se reduce a 2 h, pero se debe de purificar y reactivar el POP, lo cual compensaría el ahorro de tiempo de reacción, porque se debe dejar reactivar como si se montase una sal para iniciar la polimerización aniónica.
10. Se notó que hubo diferentes complicaciones al momento de obtener las relaciones en %m/%m de OP y OE deseadas en el proceso de copolimerización, ya sea por el método directo o indirecto, y para poder llegar a la molécula con un carácter mayormente hidrofílico (relación 40/60 %m/%m de POP/POE), se tuvieron que someter las muestras ya copolimerizadas a una segunda etapa d etoxilación, con lo que se logró llegar a dicho valor, con la finalidad de evaluar posteriormente la eficiencia con respecto a la remoción de agua de aceites crudos pesados, teniendo una gamma de agentes deshidratantes con carácter mayormente hidrofóbico o hidrofílico.
11. Se obtuvieron copolímeros en un intervalo de masas moleculares promedio en número entre 800 y 4000 g/mol, notándose que en la mayor parte de los casos, a mayor número de brazos se obtiene mayores masas moleculares.
12. Se caracterizaron los diferentes agentes desemulsificantes (copolímeros en bloque POP/POE) mediante las técnicas instrumentales mencionadas desde el inicio:
  - a. Cromatografía por exclusión de tamaños (CET), que permite conocer las masa molecular promedio en número e índice de polidispersidad.





- b. Análisis espectroscópicos de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN -<sup>13</sup>C), conociendo los principales grupos funcionales de las muestras sintetizadas, parámetros estructurales y si hubiese impurezas en las muestras.
  - c. Análisis térmicos como la termogravimetría (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) que permiten conocer las transiciones térmicas, como la temperatura de degradación, de cristalización y de transición vítrea.
13. Se propusieron las estructuras químicas teóricas de los agentes deshidratantes sintetizados mediante los análisis espectroscópicos.
  14. Con los análisis térmicos (TGA y DSC) se lograron conocer los datos de temperatura de degradación de las muestras ( $T_{deg} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), en promedio, lo cual indica que estos agentes desemulsificantes no contaminarán el crudo en la línea de fraccionamiento, porque éstos se degradarán por las altas temperaturas a las cuales se somete el crudo en dicho proceso.
  15. Se conocieron los valores de  $T_g$  de la mayor parte de muestras, lo cual revela la temperatura a la cual pudiesen ocurrir cambios de estado (elastómero/vítrea) en la matriz polimérica que pudiesen influir en su eficiencia como buenos agentes deshidratantes, y como en este caso, ninguna de ellas rebasa los  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$
  16. Se evaluó el desempeño de las muestras sintetizadas como agentes desemulsificantes mediante pruebas de botella, evaluándose en dos crudos mexicanos pesados diferentes el crudo Ameyal y en el crudo Cozcaapa, ambos con valores de 9.68 y 12.71 °API respectivamente.
  17. Se aprecia que las muestras son dependientes de la concentración a la cual se dosifican en las pruebas de botella.
  18. Referente a la evaluación realizada en el crudo Ameyal, un crudo pesado de 9.68 ° API, se nota que la muestra sintetizada con etilenglicolato de potasio a 500 ppm, es la que funciona mejor, removiendo en los primeros 60 minutos de la evaluación alrededor de un 75 % (V/V) de agua emulsificada en el crudo, mientras que a una concentración de 1000 ppm, ya no presenta este comportamiento.





19. En cambio, las muestras AH1C (1), FH1C1 (6) y EH2C2 (5), sintetizadas con la sal de potasio de terbutanol, sorbitol y adonitol respectivamente, remueven un 75 % (V/V) de agua para las primeras dos, mientras que la tercera remueve un 55 % (V/V), en el mismo intervalo de tiempo (60 minutos, primera hora de evaluación).
20. Se nota que a 1000 ppm, en este crudo, la mayor parte de las muestras funciona adecuadamente.
21. En el crudo Cozcaapa (gravedad API = 12.71), se evaluaron toda la gamma de agentes desemulsificantes sintetizados con los seis iniciadores, y se observa nuevamente, que son dependientes de la concentración a la cual se dosifican en la evaluación.
22. Presentan el comportamiento de trabajar efectivamente a bajas y altas concentraciones y viceversa, aunque remueve el contenido de agua con mayor velocidad la muestra sintetizada con adonitolato de potasio a 1500 ppm, concluyendo que ésta es la mejor muestra de los copolímeros multibrazo.
23. Se concluye que en el crudo Ameyal, el mejor agente deshidratante es del BH2C (2), sintetizado con etilenglicolato de potasio a una dosificación de 500 ppm, y en el crudo Cozcaapa, el mejor agente deshidratante es el EH2C3S (5), sintetizado con adonitolato de potasio a una concentración de 1500 ppm.
24. No hay una influencia de la remoción de agua con respecto al carácter bimodal o trimodal de las muestras sintetizadas.
25. No se observa una tendencia con respecto al número de brazos del copolímero evaluado como agente deshidratante y la remoción de agua en los crudos evaluados.
26. Finalmente, mediante el análisis de DSC de las muestras de crudo posterior a la evaluación de los agentes deshidratantes mediante pruebas de botella, se comprobó la remoción de agua en dichas muestras, dando una nueva técnica con la cual se puede constatar y corroborar la remoción de agua de los aceites crudos pesados mexicanos.





## **RECOMENDACIONES**

Se propone las siguientes sugerencias para continuar con el tema de investigación:

- Modificación de las condiciones experimentales de reacción, como la temperatura y la cantidad de iniciador para los iniciadores sintetizados con eritritol, adonitol y sorbitol, con el fin de obtener muestras monomodales como en el caso de los primeros tres alcoholatos de terbutanol, etilenglicol y glicerol.
- Efectuar la polimerización aniónica por apertura de anillo de los monómeros utilizados (OP y OE) por el método de solución, para tratar de obtener muestras de homo y copolímero con las características deseadas ( $M_n$ 's monodispersas e  $I_s \leq 1.20$ )
- Realizar un estudio teórico del proceso de síntesis de homo y copolímeros, el cual podría aclarar las hipótesis planteadas con respecto a la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.
- Complementar las técnicas instrumentales analíticas de caracterización con espectrometría de masas asistida por matriz (MALDI), con la finalidad de corroborar las masas moleculares promedio obtenidas por CET, y complementar los parámetros estructurales de las espectroscopias utilizadas (FTIR y RMN-<sup>13</sup>C).
- Repetir los termogramas de calentamiento de las muestras analizadas variando las condiciones experimentales de análisis (velocidad de calentamiento, cantidad de muestra, etc.) con la finalidad de obtener mayor nitidez y precisión en los análisis calorimétricos.
- Analizar el agua removida de los aceites crudos para conocer sus características y propiedades fisicoquímicas con lo cual se puede establecer un método de purificación del agua removida para utilizarla posteriormente en otras aplicaciones.
- Hacer el estudio de los diámetros de las gotas de las emulsiones tratadas mediante DSC, para conocer la distribución de tamaños de gota antes y después del proceso de desemulsificación.





## **PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN**

- **Presentaciones en congresos:**

Cartel: ***“Síntesis de polímeros mediante polimerización aniónica, caracterización e influencia de los iniciadores en sus propiedades fisicoquímicas”.***

Evento: Segunda semana de la fisicoquímica de la ESIQIE – IPN.

Cede y fecha: D.F., México, del 28 de noviembre al 02 de diciembre del 2011.

Cartel: ***“Síntesis de polímeros mediante polimerización aniónica, caracterización y evaluación como agentes deshidratantes de crudo pesado: influencia de los iniciadores en sus propiedades fisicoquímicas”.***

Evento: 30 Congreso Latinoamericano de Química 2012, Sociedad Química de México, A.C.

Cede y fecha: Cancún, Quintana Roo, México, del 27 al 31 de octubre del 2012.

Cartel: ***“Síntesis de copolímeros multibrazo mediante polimerización aniónica con posible actividad desemulsificante de aceites crudos mexicanos pesados”.***

Evento: XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ.

Cede y fecha: Mazatlán, Sinaloa, México del 07 al 10 de mayo del 2013.

Cartel: ***“Síntesis de copolímeros en bloque multibrazo: estudio de la influencia del iniciador en sus propiedades fisicoquímicas”.***

Evento: Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México, ATITAC 2013.

Cede y fecha: CICATA Altamira, Tamaulipas, México, del 23 y 24 de mayo del 2013.

- **Artículo académico:**

En proceso de redacción.







## **BIBLIOGRAFÍA**

### • **CAPÍTULO I:**

- 1) Rodríguez, F., *“Principios de Sistemas de Polímeros”*, Editorial: El Manual Moderno, S.A, de C.V., D.F., México, 1984.
- 2) Areizaga, J., Costázar, M., Elorza, J. M., Iruin, J. J., *“Polímeros”*, Editorail: Síntesis, Madrid, España, 2002.
- 3) Billmeyer JR, F. W., *“Ciencia de los Polímeros”*, Editorial: Reverté, Barcelona, España, 1984.
- 4) Del Monte Arrazola, F., Martínez Vázquez, E., Hernández Garrido S., *“Química y Propiedades de los Polímeros”*. Editorial: Instituto Politécnico Nacional, D.F., México, 2007.
- 5) Horta Zubiaga, Arturo, *“Macromoléculas”*, Editorial: GREFOL, S. A., Madrid, España, 1991.
- 6) Raimond, S., Carraher, B. y C. E. Jr., *“Introducción a la Química de los Polímeros”*, Reverté, Barcelona, España, 1998.
- 7) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://goldbook.iupac.org/S05705.html>
- 8) Velasco, U., Mehrenberger, P., *“Los polímeros. Síntesis, caracterización, degradación y reología”*, Editorial: Instituto Politécnico Nacional. D.F., México, 1996.
- 9) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.pslc.ws/spanish/dsc.htm>
- 10) [En línea]. Available: 18/06/2013.  
<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema1.Anexo2.SintesisPOLIMEROS.pdf>.





- 11) Hernández Carbajal, E. I., “*Caracterización y evaluación fisicoquímica de nuevos agentes desemulsificantes para aceites crudos pesados*”, Tesis para grado de Ingeniero Químico Industrial, IPN, D.F., México, 2011.
- 12) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.authorstream.com/Presentation/generacionlcr96-1104941-polimeros-segunda-parte/>
- 13) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.quimica.urv.es/w3qo/docencia/polimers/pdf/tema7/polilactona.pdf>
- 14) D. Baskaran, A. H. E. Müller, “*Anionic vinyl polymerization—50 years after Michael Szwarc*”, *Progress in Polymer Science*, **32**, 2, 173–219, (2007).
- 15) C. Guerrero-Sanchez, B. G. G. Lohmeijer, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, “*Synthesis of Terpyridine-Terminated Polymers by Anionic Polymerization*”. *Macromolecules*, **38**, 25, 10388-10396, (2005).
- 16) D. Baskaran, A. H. E. Müller, “*Anionic Vinyl Polymerization: Controlled and Living Polymerizations*”, *Editorial: WILEY-VCH, Weiheim, Alemania*, 2009.
- 17) V. Rejsek, D. Sauvanier, C. Billouard, P. Desbois, A. Deffieux, S. Carlotti, “*Controlled Anionic Homo- and Copolymerization of Ethylene Oxide and Propylene Oxide by Monomer Activation*”, *Macromolecules*, **40**, 6510-6514, (2007).
- 18) K. A. Alberty, E. Tillman, S. Carlotti, K. King, S. E. Bradforth, T. E. Hogen-Esch, “*Characterization and Fluorescence of Macrocyclic Polystyrene by Anionic End to End Coupling. Role of Coupling Reagents*”, *Macromolecules* **35**, 3856-3865, (2002).
- 19) M. Gervais, A. L. Brocas, A. Deffieux, E. Ibarboure, S. Carlotti, “*Rapid and controlled synthesis of hydrophobic polyethers by monomer activation*”, *Pure Appl. Chem.*, **84**, 10, 2103–2111, (2012).
- 20) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.quimicaorganica.org/enolatos-y-enoles/239-formacion-de-enolatos.html>





- 21) S. Carlotti, P. Debois, V. Warzelhan, A. Deffieux, “*Retarded anionic polymerization (RAP) of styrene and dienes*”, *Polymers*, **50**, 3057-3067, (2009).
- 22) C. Billouard, S. Carlotti, P. Debois, A. Deffieux, “*Controlled High – Speed Anionic Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Alkali Metal Alkoxide/Trialkylaluminium Systems*”, *Macromolecules*, **37**, 4038 – 4043, (2004).
- 23) G. Cendejas, F. Arreguín, C. Flores, I. Villalobos, E. Flores, F. Vázquez, “*Novel initiators for the synthesis of propylene oxide oligomers by anionic ring opening polymerization*”, *Catalysis Today*, **130**, 486-491, (2008).
- 24) E. Piedra-Arroni, P. Brignou, A. Amgoune, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, D. Bourissou, “*A dual organic/organometallic approach for catalytic ring-opening polymerization*”, *Chem. Commun*, **47**, 9828-9830, (2011).
- 25) Mascorro de la Fuente, R., “*Síntesis y evaluación de propiedades de PSA’s base agua homogéneos y núcleo coraza*”, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, IPN, México, 2010.
- 26) Olvera, Ota, P., “*Síntesis y caracterización de polímeros acrílicos evaluándolos como agentes desemulsificantes en aceite crudo pesado*”, Tesis para grado de Ingeniero Químico Industrial, IPN, México, 2012.
- 27) C. Chaibundit, S.-M. Mai, F. Heatley, C. Booth. “*Association properties of triblock copolymers in aqueous solution: copolymers of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide with long E-blocks*”, *Langmuir*, **16**, 24, 9645–9652, (2000).
- 28) E. Kaditi, G. Mountrichas, S. Pipas, “*Amphiphilic block copolymers by a combination of anionica polymerization and selective post-functionalization*”, *European Polymer Journal*, **47**, 415-434, (2011).
- 29) A. Stolarzewicz, M. Czaja, D. Neugbauer, “*Polymerization of styrene in the presence of oligo(ethylene glycol) alkoxides: a new route to amphiphilic polymers?*”, *Polymer*, **41**, 7865-7869, (2000).
- 30) Sjöblom, J. Statoil A/S, Trondheim, Norway, “*Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*”, Editorial: Marcel Dekker, Inc, N.Y., U.S.A., 2001.





- 31) Becker, J., "Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes", Editorial: Penn Well Books, Oklahoma, Tulsa, U.S.A., 1997.
- 32) M. Rondón, P. Bouriat, J. Lachaise, J.-L. Salager, "Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action", *Energy & Fuels*, **20**, 4, 1600-1604, (2006).
- 33) M. Rondón, J. C. Pereira, P. Bouriat, A. Garciaa, J. Lachaise, J.-L. Salager, "Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action", *Energy & Fuels*, **22**, 2, 702-707, (2008).
- 34) B. Borges, M. Rondón, O. Sereno, J. Asuaje, "Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsion 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action", *Energy & Fuels*, **23**, 3, 1568-1574, (2009).
- 35) J. C. Pereira, J. Delgado-Linares, C. Scorzza, M. Rondón, S. Rodríguez, J.-L. Salager, "Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions 4. Estimation of the Demulsifier Surfactant Performance to Destabilize the Asphaltenes Effect", *Energy & Fuels*, **25**, 3, 1045-1050, (2011).
- 36) R. Goncalves dos Santos, A. Bannwart, M. Briceño, W. Loh, "Physico-chemical properties of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by mixture of ionic and non-ionic ethoxylated nonylphenol surfactants and medium chain alcohols", *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 957-967, (2011).
- 37) Kabalnov, A. S., "Coalescence in Emulsions, in Modern Aspects of Emulsion Science", Editorial: B. P. Binks, Cambridge, U.S.A., 1988.
- 38) C. S. Chern, "Emulsion Polymerization mechanisms and Kinetics", *Progress in Polymer Science*, **31**, 5, 433-486, (2006).
- 39) Chemical Rubber Company, "Handbook of Chemistry and Physics", 56th Ed., Cleveland, U.S.A., 1975.
- 40) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/AGO06/aranberri.pdf>





- 41) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/tensoactivos.pdf>
- 42) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.semarnat.gob.mx/temas/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/sitioscontaminados/GTZ/E-Clasificacion%20de%20Tensoactivos.pdf>
- 43) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>
- 44) [En línea] Available: 18/06/2013.  
<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S301.pdf>
- 45) S. Kokal, S. Aramco, “*Crude Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review*”. *SPE Production & Facilities*, pp., 5-13, (2005).
- 46) Hernández García, A., “*Estudio físico-químico de las interacciones polímero/agua/petróleo en el proceso de deshidratado de aceites crudos mexicanos*”, Tesis para grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, UNAM, México, 2011.
- 47) T. Neuma de Castro Santos, A. Dantas Neto, E. Ferreira Moura, “*Microemulsions systems applied to breakdown petroleum emulsions*”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **32**, 145-149, (2001).
- 48) Salager , J., “*Formulación HLB, PIT, R de winsor*”, Editorial: FIRP, Mérida, Venezuela, 2002.
- 49) B. Pérez-Hernández, F. J. Garfias-Vázquez, “*Deshidratación y desalado del crudo Maya por campo eléctrico de corriente continua*”, *Rev. Soc. Quím. de Méx.*, **46**, 3, 227-234, (2002).
- 50) L. Scharram, “*Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*”, Advanced Chemical Service Monograph Series, Washington DC, USA, 1992.
- 51) Speight , J. G., “*The Chemistry and the Technology of Petroleum*”, Editorial: Macerl Dekker, N. Y., U.S.A., 1991





- 52) D.C. Maia Filho, J. B. V. S. Ramalho, L.S. Spinelli, E. F. Lucas, “Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **396**, 208–212, (2012).
- 53) Z. Zhang, G. Xu, F. Wang, S. Dong y Y. Li, “Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 464-470, (2004).
- 54) R.L. Marquez-Silva, S. Key, J. Marino, C. Guzman, S. Buitriago, “Chemical Dehydration: Correlations between Crude Oil, Associated Water and Demulsifier Characteristics, in Real Systems”, *International Symposium on Oilfield Chemistry*, 601–607, (1997).
- 55) G. Cendejas, F. Arreguín, L. V. Castro, E. A. Flores, F. Vázquez, “Demulsifying super-heavy crude oil with bifunctionalized block copolymers”. *Fuel*, **40**, 356–363, (2013).
- 56) D. Daniel-David, I. Pezron, C. Dalmazzone, C. Noïk, D. Clause, L. Komunier, “Elastic Properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **270-271**, 257-262, (2005).
- 57) V. F. Pacheco, L. Spinelli, E. F. Lucas, C R. E. Mansur, “Destabilization of Petroleum Emulsions: Evaluation of the Influence of the Solvent on Additives”. *Energy & Fuels*, **25**, 4, 1659–1666, (2011).
- 58) L. V. Castro, G. Cendejas, A. Estrada, E. A. Flores, M. Lozada, F. Vázquez, “Demulsifying and dehydrating formulations for heavy crude oils based on block copolymers bifunctionalized with amines”. **US Patent 20100140141 A1**, 2010.
- 59) Castro Sotelo, Laura V. “Síntesis y caracterización de terpolímeros como mejoradores de flujo para crudo pesado mexicano”, Tesis para obtener el grado de Doctorado, I.M.P., México, 2008.
- 60) A. Abdel-Azim, M. Abdul-Raheim, R. K. Kamel, M. E. abdel-Raouf, “Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge”. *Journal of petroleum Science and Engineering*, **78**, 364-370, (2011).





61) [En línea] Available: 18/06/2013.

<http://www.glossary.oilfield.slb.com/Display.cfm?Term=SARA%20analysis>

62) Wauquier , J. P., “*Petroleum Refining*”, Editorial: Technic, París, Francia, 1995.

63) Dubois , R. A., “*Introducción a la refinación del petróleo*”, Editorial: Eudeba – Universitaria As.,Bs., Buenos Aires, Argentina, 2006.

• **CAPÍTULO II:**

64) [En línea] Available: 18/06/2013.

<http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>

65) V. Rejsek, P. Debois, A. Deffieux, S. Carlotti, “*Polymerization of ethylene oxide initiated by lithium derivatives via the monomer-activated approach: Application to the direct synthesis of PS-b-PEO and PI-b-PEO diblock copolymers*”. *Polymers*, **51**, 5674-5679, (2010).

66) Rubinson, K., A., Rubinson J., F., “*Análisis Instrumental*”, Editorial: Pearson Educación. S.A., Madrid, España, 2001.

67) Skoog, D., “*Principios de Análisis Instrumental*”, Editorial: McGraw Hill, D.F., México, 2001.

68) [En línea] Available: 18/06/2013.

<http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/13%20FILTRACI%C3%93N%20EN%20GEL.pdf>

69) [En línea]. Available: 18/06/2013.

[http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc\\_2/ir/descargas/1\\_ir\\_tecnica.pdf](http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/ir/descargas/1_ir_tecnica.pdf)

70) Sánchez Angulo , J. L., “*Caracterización Físicoquímica de Polímeros*”, Editorial; Limusa, México,1994.

71) T. A. Castro, “*NMR and FTIR Characterization of Petroleum Residues: Structural Parameters and Correlations*”, *J. Braz. Chemn. Soc.*, **17**, 6, 1181-1185, (2006).





72) [En línea] Available: 18/06/2013.

[http://ocw.usal.es/eduCommons/ciencias-biosanitarias/quimicaorganicaII/contenido/QO\\_II\\_Tema02\\_ocw.pdf](http://ocw.usal.es/eduCommons/ciencias-biosanitarias/quimicaorganicaII/contenido/QO_II_Tema02_ocw.pdf)

73) [En línea] Available: 18/06/2013.

<http://www.uv.es/jcastell/Espectroscopia.pdf>

74) [En línea] Available: 18/06/2013.

<http://www.chemguide.co.uk/analysis/nmr/interpretc13.html>

75) L. Guan, H. Xu, D. Huang, “*The investigation on states of water in different hydrophilic polymers by DSC and FTIR*”. *J Polym Res*, **18**, 4, 681-689, (2011).

76) D. Clause, “*Differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, and emulsions*”, *J Therm anal Calorim*, **101**, 1071-1077, (2010).

77) J. Díaz-Ponce, E. A., Flores, A. López-Ortega, J. G. Hernández-Cortez, A. Estrada, L. V. Castro, F. Vázquez, “*Differential scanning calorimetry characterization of water – in – oil emulsions from Mexican crude oils*”, *Therm Anal Calorim*, **102**, 889-906, (2010).

- **CAPÍTULO III:**

78) G. Cendejas, C. A. Flores-Sandoval, N. Huitrón, R. Herrera, L. S. Zamudio-Rivera, H. I. Beltrán, F. Vázquez, “*Theoretical and experimental studies of the initiator influence on the anionic ring opening polymerization of propylene oxide*”, *Journal of Molecular Structure*, **879**, 1-3, 40 – 52, (2008).

79) T. C. Castle, L. R. Hutchings, E. Khosravi, “*Synthesis of Block Copolymers by Changing Living Anionic Polymerization into Living Ring Opening Metathesis Polymerization*”, *Macromolecules*, **36**, 6, 2035–2040, (2004).







80) G. Cheng, X. Fan, W. tian, Y. Liu, G. Liu, “*Study on anionic polymerization of ethylene oxide initiated by ammonium/trisobutylaluminum*”, *J Polym Res*, **17**, 4, 529-534, (2010).

81) J.-C. Wua, B.-H., Huang, M.-L. Hssueha, S.-L. Laib, Ch.-Ch. Lina, “*Ring-opening polymerization of lactide initiated by magnesium and zinc alkoxides*”, *Polymer*, **46**, 9784-9792, (2005).

82) L. V. Castro, F. Vázquez, “*Fractionation and characterization of Mexican crude oils*”, *Energy & Fuels*, **23**, 3, 1603-1609, (2009).

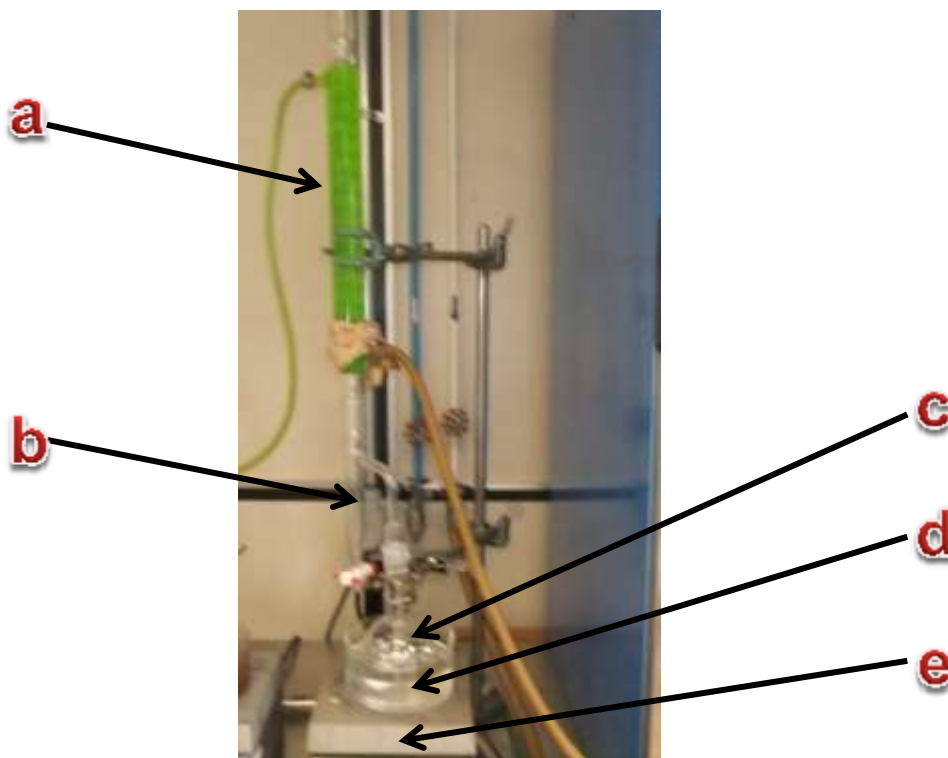
83) [En línea] Available: 25/06/2013.

[http://sdb.sriodb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sriodb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

# ***ANEXO I***

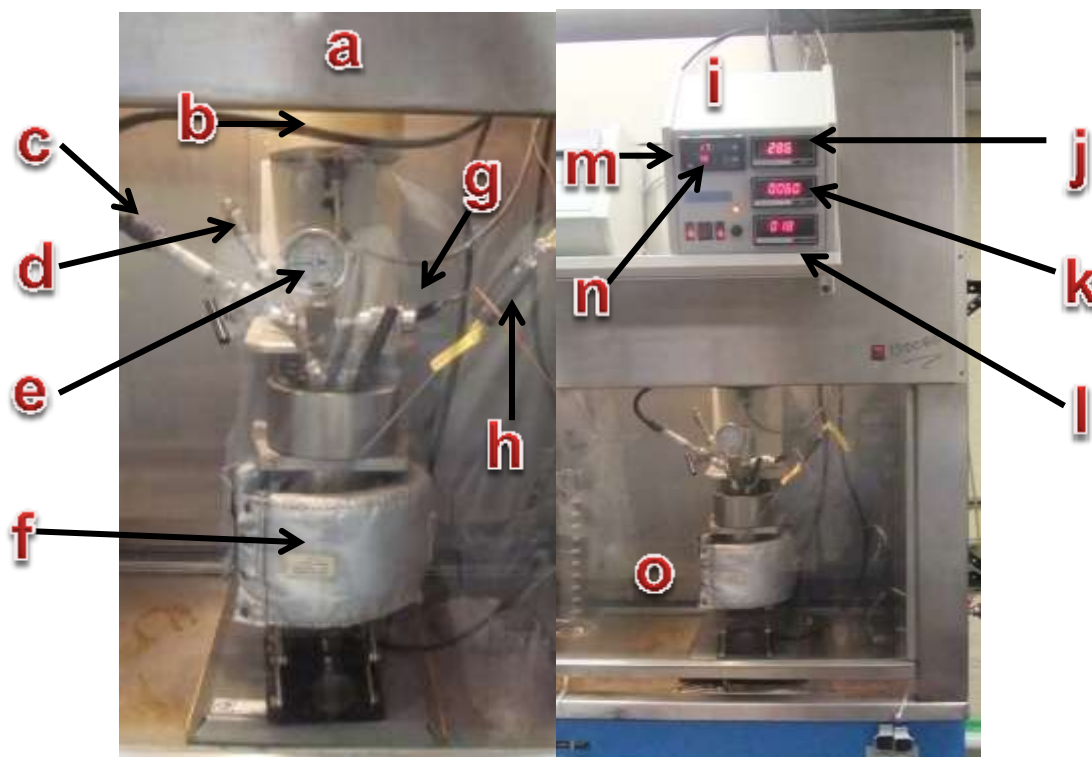
## ***Identificación de las partes del equipo utilizado.***

*I.1) Esquema del equipo utilizado en la síntesis de los diferentes indicadores.*



- a) Refrigerante.
- b) Trampa Dean – Stark.
- c) Matraz de reacción.
- d) Baño de aceite mineral.
- e) Parrilla de agitación.

**1.2) Esquema de identificación de los componentes del reactor Parr.**



- a) Reactor Parr dentro de campana de extracción.
- b) Agitador con flecha.
- c) Transductor de presión.
- d) Válvula check.
- e) Manómetro manual de control de presión.
- f) Chaqueta de calentamiento.
- g) Termopar que controla la temperatura interna del reactor. (Temperatura interna)
- h) Termopar que controla la temperatura de la chaqueta de calentamiento. (Temperatura externa)
- i) Controlador automático de temperatura y presión.
- j) Indicador de revoluciones por minuto (RPM)
- k) Transductor de presión.
- l) Transductor de temperatura externa.
- m) Transductor de temperatura interna.
- n) Indicador de punto de ajuste (set point)
- o) Reactor en operación.

# ***ANEXO II***

## ***Cálculos para la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.***



## II.1) CÁLCULOS PARA LA SÍNTESIS DE LOS NUEVOS AGENTES DESHIDRATANTES.

### II.1.1) Cálculos para la síntesis de los homopolímeros en diferentes relaciones en masa de óxido de propileno y óxido de etileno (OP/OE).

Para un copolímero de masa molecular en número de 2920 g/mol, compuesto por poli óxido de propileno y poli óxido de etileno, tenemos lo siguiente:

a) Para una composición OP/OE en relación 60/40 %m/%m, para el homopolímero de OP:

$$\frac{2920.00 \text{ g}}{\text{mol}} * (0.60) = \frac{1750.00 \text{ g}}{\text{mol}} \text{POP}$$

Conociendo que el óxido de propileno tiene una masa molecular de 58 g/mol, se puede conocer el grado de polimerización ( $x_n$ ) con la siguiente expresión:

$$x_n = \frac{MM \text{ POP}}{MM \text{ OP}} \text{ --- (I)}$$

$$x_n = \frac{1750.00 \text{ g/mol}}{58.00 \text{ g/mol}} = 30.17$$

Pero de igual forma se sabe que el grado de polimerización se puede expresar de la siguiente manera:

$$x_n = \frac{[M]_{POP}}{[I_n]} = \frac{x[M]_0}{f[I_n]_0} \text{ --- (II)}$$

**Donde:**

$x_n$  = grado de polimerización.

$x$  = conversión final.

$f$  = factor de eficiencia del iniciador.

$[M]_{POP}$  = concentración final del homopolímero de OP.

$[M]_0$  = concentración inicial del monómero.

$[I_n]_0$  = concentración inicial del iniciador.

Por lo que de la expresión anterior se puede calcular la cantidad de iniciador requerida para obtener el grado de polimerización deseado en la molécula:





$$[I_n]_0 = \frac{x[M]_0}{x_n f} \text{ --- (III)}$$

Se utilizan 100 mL de óxido de propileno, y se considera como el volumen final 100 mL, así que se tiene lo siguiente:

$$\text{Masa de OP} = m_{op} = 100 \text{ mL} * \frac{0.83 \text{ g}}{\text{mL}} = 83 \text{ g de OP}$$

$$[M]_0 = \frac{m_{OP}}{MM_{OP} * V_f} \text{ --- (IV)}$$

$$[M]_0 = \frac{m_{OP}}{MM_{OP} * V_f} = \frac{83.00 \text{ g}}{\frac{58.00 \text{ g}}{\text{mol}} * 0.1 \text{ L}} = 14.31 \text{ mol/L}$$

Suponiendo una conversión del 90% y un factor de eficiencia del iniciador de 1, se obtiene lo siguiente de la ecuación III:

$$[I_n]_0 = \frac{0.9 * 14.31 \text{ mol/L}}{1 * 30.17} = 0.43 \text{ mol/L}$$

**b) Para una composición OP/OE en relación 40/60 %m/%m para el homopolímero de OP:**

$$\frac{1875.00 \text{ g}}{\text{mol}} * (0.40) = \frac{750.00 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ POP}$$

Conociendo que el óxido de propileno tiene una masa molecular de 58 g/mol, se puede conocer el grado de polimerización ( $x_n$ ) con la siguiente expresión:

$$x_n = \frac{MM_{POP}}{MM_{OP}}$$

$$x_n = \frac{750.00 \text{ g/mol}}{58.00 \text{ g/mol}} = 12.93$$

Pero de igual forma se sabe que el grado de polimerización se puede expresar de la siguiente manera:

$$x_n = \frac{[M]_{POP}}{[I_n]} = \frac{x[M]_0}{f[I_n]_0}$$

Por lo que de la expresión anterior se puede calcular la cantidad de iniciador requerida para obtener el grado de polimerización deseado en la molécula:

$$[I_n]_0 = \frac{x[M]_0}{x_n f}$$

Se utilizan 100 mL de óxido de propileno, y se considera como el volumen final 100 mL, así que tenemos lo siguiente:

$$\text{Masa de OP} = m_{op} = 100 \text{ mL} * \frac{0.83 \text{ g}}{\text{mL}} = 83.00 \text{ g de OP}$$





$$[M]_0 = \frac{m_{OP}}{MM_{OP} * V_f} = \frac{83.00 \text{ g}}{\frac{58 \text{ g}}{\text{mol}} * 0.1 \text{ L}} = 14.31 \text{ mol/L}$$

Suponiendo una conversión del 90% y un factor de eficiencia del iniciador de 1, se obtiene lo siguiente:

$$[I_n]_0 = \frac{0.9 * 14.31 \text{ mol/L}}{1 * 12.9310} = 0.9959 \text{ mol/L}$$

Hasta este punto el procedimiento es general para todos los homopolímeros que se requieren sintetizar, sin embargo, el iniciador cambiará según sea el caso, tomando en cuenta el volumen final de 100 mL y recordando que el iniciador es el respectivo alcóxido del alcohol/polialcohol utilizado.

## II.2) Reacciones y cálculos para obtener los nuevos iniciadores.

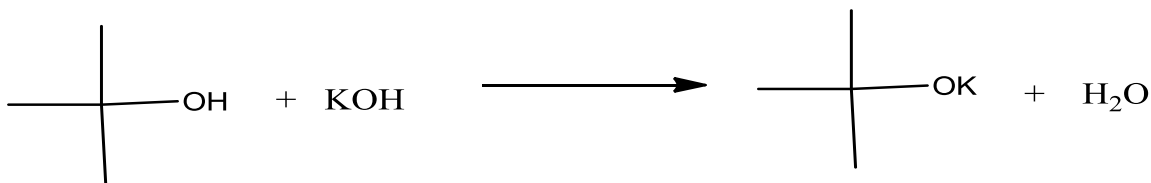
a) Para una relación 60/40 %m/%m de OP/OE se realizaron los siguientes cálculos:

a) Alcóxido de Ter – butanol:

MM = 112.12g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.43 \text{ mol}}{L} * 0.1 \text{ L} = 0.043 \text{ mol} * \frac{112.12 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 4.82 \text{ g de alcóxido}$$

Recordando la reacción entre el alcohol y la potasa, y haciendo un balance de masa se obtienen las cantidades necesarias de reactivos para llevar a cabo la formación de la sal deseada:



	Terbutanol	+ KOH	=	Alcóxido	+ H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	74.12	56.11		112.12	18.02
n (mol)	0.043	0.043		0.043	-
m (g)	3.19	2.41		4.82	-

**Figura II.1:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de terbutanol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

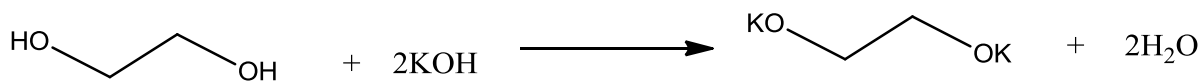
b) Alcóxido de Etilenglicol:

MM = 138.07g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.43 \text{ mol}}{L} * 0.1 \text{ L} = 0.043 \text{ mol} * \frac{138.07 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 5.93 \text{ g de alcóxido}$$







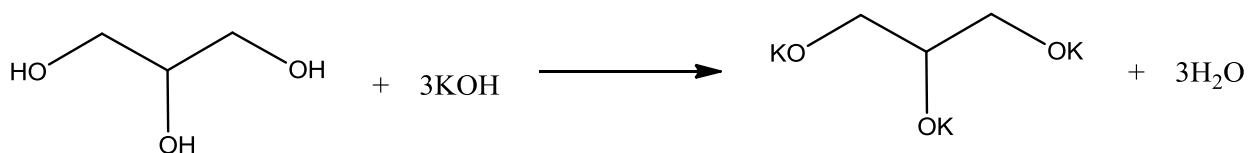
	Etilenglicol	+ 2KOH	=	Alcóxido	+ 2H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	62.07	56.11		138.07	18.02
n (mol)	0.043	0.086		0.043	-
m (g)	2.67	4.82		5.93	-

**Figura II.2:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de etilenglicol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

c) Alcóxido de Glicerol:

MM = 206.09g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.43 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.043 \text{ mol} * \frac{206.09 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 8.86 \text{ g de alcóxido}$$



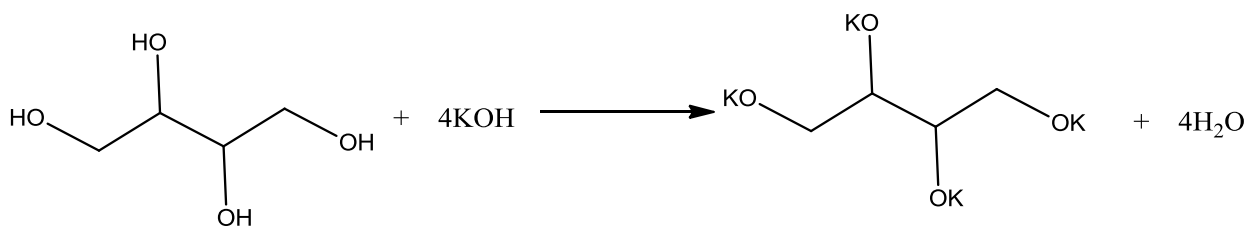
	Glicerol	+ 3KOH	=	Alcóxido	+ 3H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	92.09	56.11		206.09	18.02
n (mol)	0.043	0.13		0.043	-
m (g)	3.96	7.24		8.86	-

**Figura II.3:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de glicerol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

d) Alcóxido del Eritritol:

MM = 274.12g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.43 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.043 \text{ mol} * \frac{274.12 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 11.70 \text{ g de alcóxido}$$



	Eritritol	+ 4KOH	=	Alcóxido	+ 4H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	122.12	56.11		274.12	18.02
n (mol)	0.043	0.17		0.043	-
m (g)	5.25	9.53		11.70	-

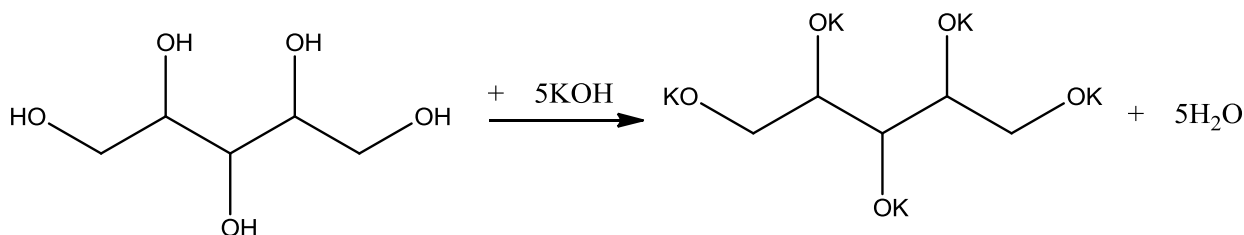
**Figura II.4:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de eritritol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.



e) Alcóxido del Adonitol:

MM = 342.15g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.43 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.03 \text{ mol} * \frac{342.15 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 14.60 \text{ g de alcóxido}$$



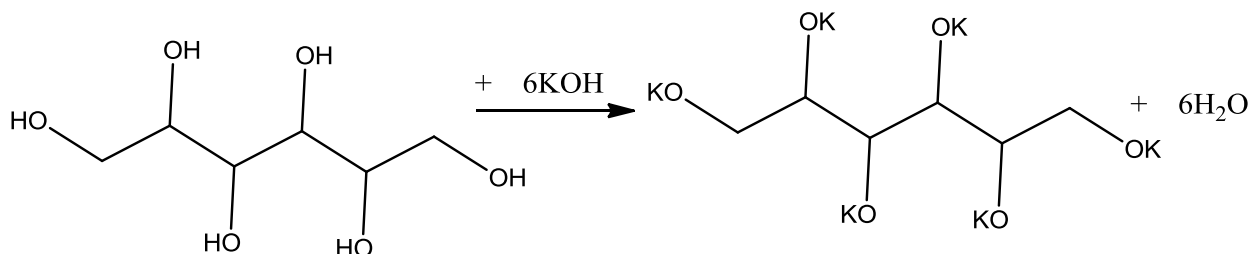
	Adonitol	+ 5KOH	=	Alcóxido	+ 5H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	152.15	56.11		342.15	18.02
n (mol)	0.043	0.22		0.043	-
m (g)	6.54	12.34		14.60	-

**Figura II.5:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de adonitol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

f) Alcóxido del Sorbitol:

MM = 410.07g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.43 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.043 \text{ mol} * \frac{410.07 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 17.50 \text{ g de alcóxido}$$



	Polialcohol	+ 6KOH	=	Alcóxido	+ 6H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	182.17	56.11		410.17	18.02
n (mol)	0.043	0.26		0.043	-
m (g)	7.83	14.59		17.50	-

**Figura II.6:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de sorbitol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.



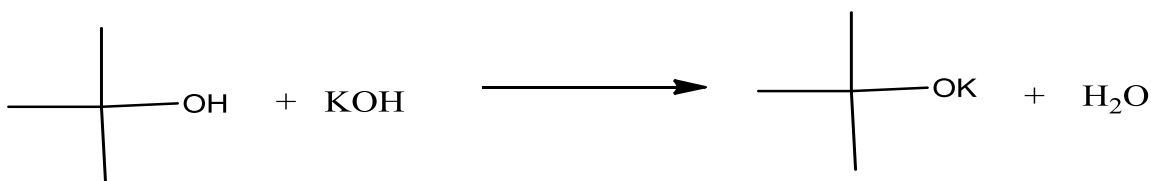
b) Para una relación 40/60 %m/%m de OP/OE se tienen los siguientes cálculos:

a) Alcóxido de Ter – butanol:

MM = 112.12g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.99 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.099 \text{ mol} * \frac{112.12 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 11.10 \text{ g de alcóxido}$$

Recordando la reacción entre el alcohol y la potasa, y haciendo un balance de masa se obtienen las cantidades necesarias de reactivos para llevar a cabo la síntesis del iniciador:



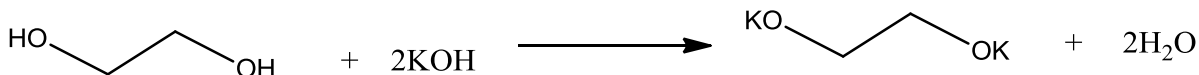
	Terbutanol	+ KOH	=	Alcóxido	+ H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	74.12	56.11		112.12	18.02
n (mol)	0.099	0.099		0.099	-
m (g)	7.34	5.55		11.10	-

Figura II.7: Reacción involucrada en la formación del alcóxido de terbutanol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

b) Alcóxido de Etilenglicol:

MM = 138.07g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.99 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.099 \text{ mol} * \frac{138.07 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 13.67 \text{ g de alcóxido}$$



	Etilenglicol	+ 2KOH	=	Alcóxido	+ 2H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	62.07	56.11		138.07	18.02
n (mol)	0.099	0.20		0.099	-
m (g)	6.14	11.22		13.67	-

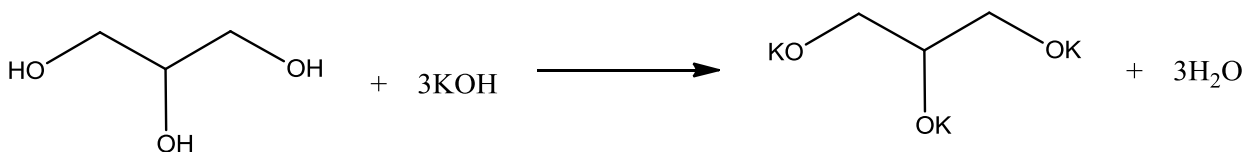
Figura II.8: Reacción involucrada en la formación del alcóxido de etilenglicol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

c) Alcóxido de Glicerol:

MM = 206.09g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.99 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.099 \text{ mol} * \frac{206.09 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 20.40 \text{ g de alcóxido}$$





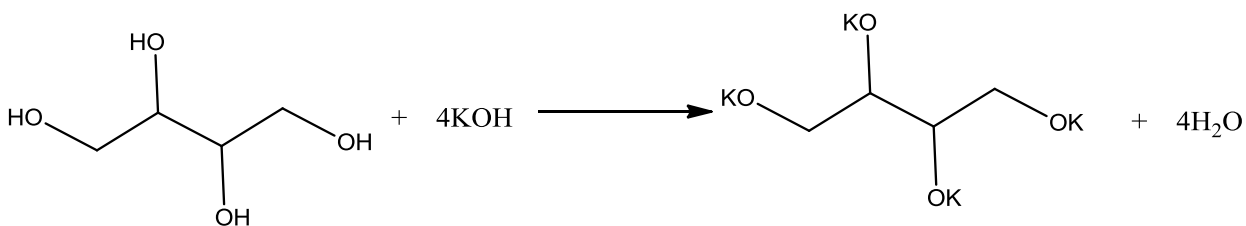
	Glicerol	+ 3KOH	=	Alcóxido	+ 3H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	92.09	56.11		206.09	18.02
n (mol)	0.099	0.30		0.099	-
m (g)	9.12	16.83		20.40	-

Figura II.9: Reacción involucrada en la formación del alcóxido de glicerol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

d) Alcóxido del Eritritol:

MM = 274.12g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.99 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.099 \text{ mol} * \frac{274.12 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 27.14 \text{ g de alcóxido}$$



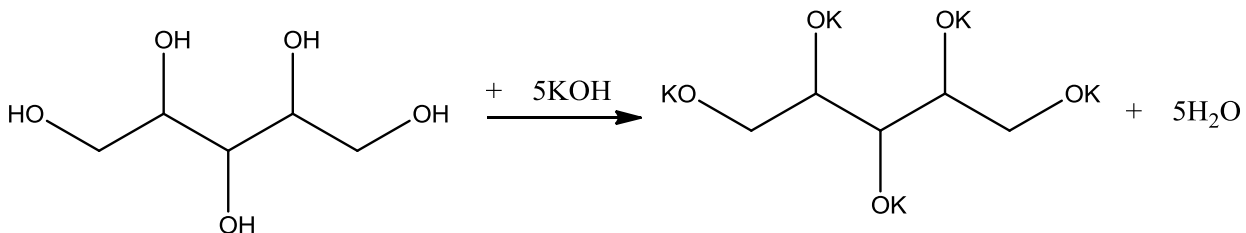
	Polialcohol	+ 4KOH	=	Alcóxido	+ 4H <sub>2</sub> O
MM (g/mol)	122.12	56.11		274.12	18.02
n (mol)	0.099	0.4		0.099	-
m (g)	12.09	22.44		27.14	-

Figura II.10: Reacción involucrada en la formación del alcóxido de eritritol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

e) Alcóxido del Adonitol:

MM = 342.15g/mol

$$m_{I_n} = \frac{0.99 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.099 \text{ mol} * \frac{342.15 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 33.87 \text{ g de alcóxido}$$



	Polialcohol	+ 5KOH	=	Alcóxido	+ 5H <sub>2</sub> O
--	-------------	--------	---	----------	---------------------



## ANEXO II

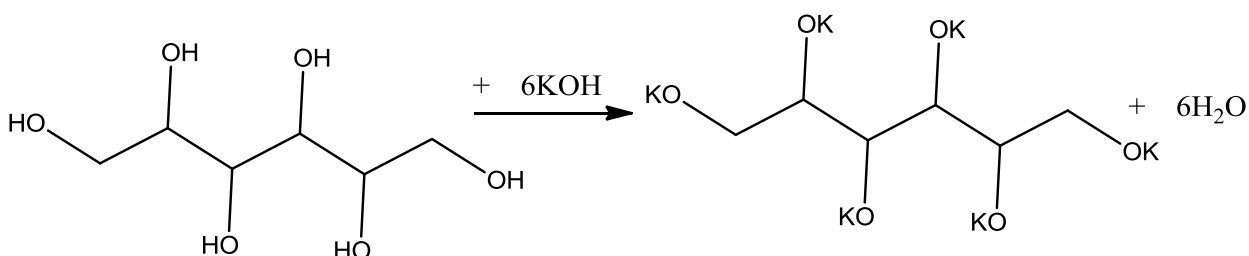
MM (g/mol)	152.15	56.11	342.15	18.02
n (mol)	0.099	0.5	0.099	-
m (g)	15.06	28.055	33.87	-

**Figura II.11:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de adonitol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

f) Alcóxido del Sorbitol:

MM = 410.07g/mol

$$m_{i_n} = \frac{0.99 \text{ mol}}{L} * 0.1 L = 0.099 \text{ mol} * \frac{410.07 \text{ g de alcóxido}}{1.00 \text{ mol}} = 40.60 \text{ g de alcóxido}$$



	Polialcohol	+ 6KOH	=	Alcóxido	+ 6H2O
MM (g/mol)	182.17	56.11		410.17	18.02
n (mol)	0.09959	0.6		0.099	-
m (g)	18.03	33.67		40.60	-

**Figura II.12:** Reacción involucrada en la formación del alcóxido de sorbitol, así como balance de masa para obtener los gramos teóricos que se deben considerar para efectuar la formación del iniciador.

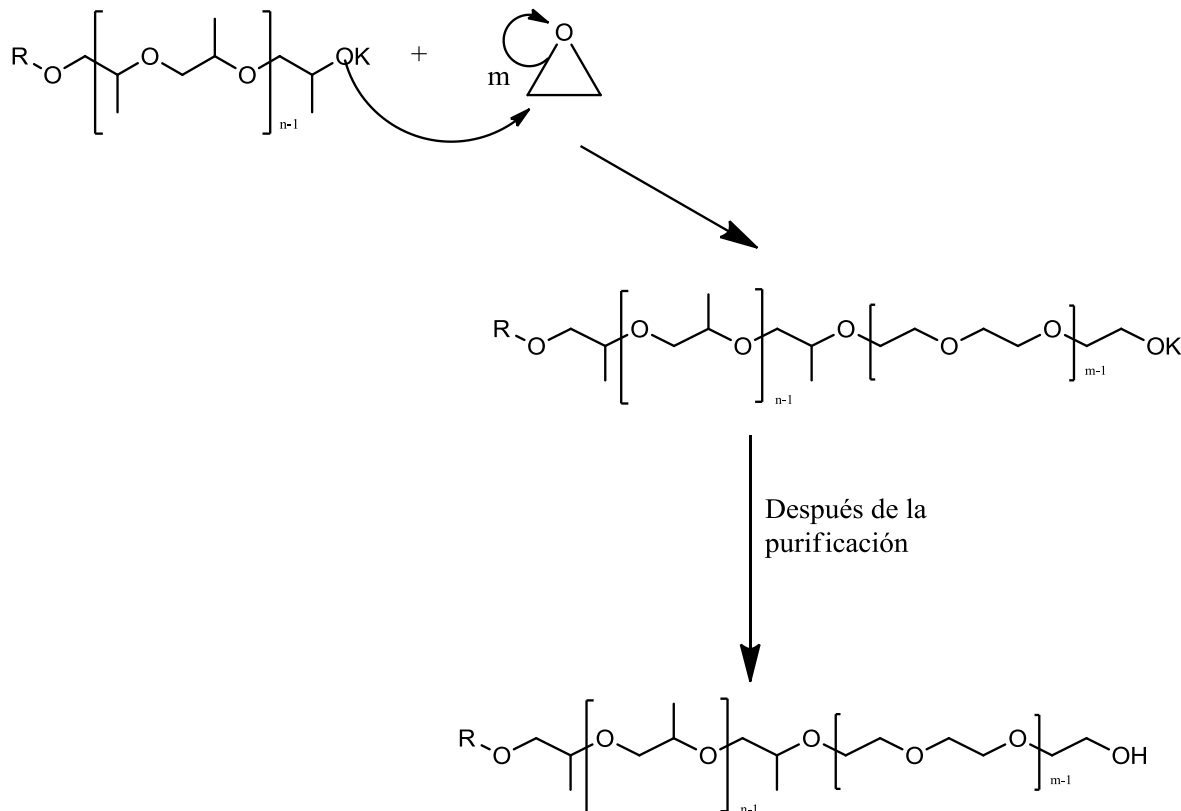
**NOTA:** Estos son los cálculos teóricos que se realizaron para efectuar la formación de los iniciadores para promover las polimerizaciones aniónicas con 83 g de OP y formar el homopolímero. Sin embargo, no fueron las cantidades reales que se tomaron como base de partida para los últimos iniciadores (eritritol, adonitol y sorbitol) debido a la excesiva cantidad requerida para obtener dichas muestras, pero esto se discute en la sección de resultados y discusión.



### II.3) Cálculos teóricos para la copolimerización de los homopolímeros de OP con OE (Etoxilación).

- **Método A: Relaciones Molares.**

Éstos se realizan con base en las diferentes reacciones con respecto al homopolímero “viviente” del cual se parte para hacer la copolimerización. Estas reacciones son las siguientes:



**Figura II.13:** Reacciones involucradas en la utilización del homopolímero “viviente” sin reactivar para obtener los diferentes agentes deshidratantes.

Se parte de una cantidad en gramos de homopolímero a etoxilar ( $w_{Homo}$ ), y se conoce de esta muestra su masa molecular promedio en número ( $\overline{M}_{POP}$ ), por lo que con ayuda de una simple relación se obtendrá la masa molecular teórica de POE que se desea, según lo siguiente:

$$\begin{aligned} \overline{M}_{POP} & \text{-----} 60\% \\ \overline{M}_{POE} & \text{-----} 40\% \\ \overline{M}_{POE} & = \frac{\overline{M}_{POP} * 40\%}{60\%} \text{-----}(V) \end{aligned}$$





Posteriormente, con esta masa molecular teórica de POE ( $\overline{M}_{POE}$ ) se obtiene las moles de OE teóricas ( $n_{OEteo}$ ) que se deben alimentar para obtener un copolímero con la relación en masa deseada, dividiendo entre la masa molecular de una unidad de OE ( $M_{OE}$ ).

$$n_{OEteo} = \frac{\overline{M}_{POE}}{M_{OE}} \text{ --- (VI)}$$

Tomando en cuenta la figura II.13 se sabe que una cantidad de homopolímero “viviente” se cargará directamente en el reactor Parr®, para llevar a cabo la copolimerización, como se describió en el procedimiento general de etoxilación, así que se tendrá la siguiente ecuación:

$$n_{Homo} = \frac{w_{Homo}}{M_{POP}} \text{ --- (VII)}$$

Y se sabe de la reacción que un mol de POP reaccionarán con “n” moles teóricos de óxido de etileno, por lo que la cantidad de moles reales de óxido de etileno se obtiene del producto de las variables anteriores:

$$n_{OEREal} = n_{OEteo} * n_{Homo} \text{ --- (VIII)}$$

Y por literatura se sabe que la masa molecular del OE es de 44 g/mol, y que la densidad del mismo es de 0.88 g/mL, por lo que para obtener el volumen real de OE se utiliza la siguiente ecuación:

$$V_{OE} = \frac{n_{OEREal} * 44.00 \text{ g/mol}}{0.88 \text{ g/ml}} \text{ --- (IX)}$$

Para hacer más claro dicha secuencia de cálculo, se ejemplificará con la muestra de eritritol, tomando 10g de homopolímero con una  $\overline{M}_{POP} = 2650$  g/mol, utilizando de la ecuación V a la IX.

**a) Para una relación 60/40 %m/%m de OP/OE se tienen lo siguiente:**

$$\begin{aligned} \overline{M}_{POE} &= \frac{2650.00 \text{ g/mol} * 40\%}{60\%} = 1766.67 \text{ g/mol} \\ n_{OEteo} &= \frac{\overline{M}_{POE}}{M_{OE}} = \frac{1766.67 \text{ g/mol}}{44.00 \text{ g/mol}} = 40.15 \cong 40.00 \text{ moles teóricos de OE} \\ n_{Homo} &= \frac{w_{Homo}}{M_{POP}} = \frac{10.00 \text{ g}}{2650.00 \text{ g/mol}} = 0.0038 \text{ moles de POP} \\ n_{OEREal} &= 40 \text{ moles teóricos de OE} * 0.0038 \text{ moles de POP} = 0.15 \text{ moles reales de OE} \\ V_{OE} &= \frac{0.15 \text{ mol} * 44.00 \text{ g/mol}}{0.88 \text{ g/ml}} = 7.53 \text{ mL de OE} \cong 8 \text{ mL de OE} \end{aligned}$$





b) Para una relación 40/60 %m/%m de OP/OE se tienen lo siguiente:

$$\overline{M}_{POE} = \frac{2650.00 \text{ g/mol} * 60\%}{40\%} = 3975.00 \text{ g/mol}$$

$$n_{OE\text{teó}} = \frac{\overline{M}_{POE}}{M_{OE}} = \frac{3975.00 \text{ g/mol}}{44.00 \text{ g/mol}} = 90.34 \cong 90.00 \text{ moles teóricos de OE}$$

$$n_{Homo} = \frac{w_{Homo}}{M_n} = \frac{10.00 \text{ g}}{2650.00 \text{ g/mol}} = 0.0038 \text{ moles de POP}$$

$$n_{OE\text{real}} = 90.00 \text{ moles teóricos de OE} * 0.0038 \text{ moles de POP} = 0.34 \text{ moles reales de OE}$$

$$V_{OE} = \frac{0.34 \text{ mol} * 44.00 \text{ g/mol}}{0.88 \text{ g/ml}} = 17.0068 \text{ mL de OE} \cong 17 \text{ mL de OE}$$

- **Método B: Grado de Polimerización.**

Esto se hace con las fórmulas utilizadas anteriormente para realizarlos cálculos para los homopolímeros de OP, pero haciendo la consideración sobre la masa molecular del OE que se requiere adherir a la cadena principal.

Recordando la ecuación II se tiene lo siguiente:

$$x_n = \frac{[M]_{POP}}{[I]} = \frac{x[M]_0}{f[I]_0}$$

Pero en este caso se requiere conocer la cantidad inicial de OE, por lo que la ecuación anterior se convierte en:

$$x_n = \frac{[M]_{POE}}{[I_n]} = \frac{x[M]_{OE0}}{f[I_n]_{Homo0}} \text{ --- (X)}$$

**Donde:**

x = conversión final.

$x_n$  = grado de polimerización de OE, siendo el equivalente a la " $n_{OE\text{teó}}$ " obtenida anteriormente.

f = factor de eficiencia del iniciador.

$[M]_{OE0}$  = concentración inicial del monómero, en este caso de OE.

$[I_n]_{Homo0}$  = concentración del iniciador, en este caso la del homopolímero.

Por lo que despejando de la ecuación anterior la concentración del monómero, se tiene lo siguiente:

$$[M]_{OE0} = \frac{x_n f [I_n]_0}{x} \text{ --- (XI)}$$

Haciendo uso de la siguiente consideración matemática, tomando como constante el volumen en el cual se efectuará la polimerización. La ecuación anterior se puede expresar de la siguiente forma:







$$\frac{n_{OE}}{V} = [M]_{OE0} = \frac{x_n^f}{x} * \frac{n_{Homo}}{V}$$

$$n_{OE} = \frac{x_n^f * n_{Homo}}{x} \text{ --- (XII)}$$

Considerando una conversión del 100% y una eficiencia del iniciador de 1, se llega a lo siguiente:

$$n_{OE} = x_{n_{OEteo}} * n_{Homo} \text{ --- (XIII)}$$

Siendo la equivalencia a la ecuación VIII.

Y al hacer el mismo manejo de datos, considerándose la densidad y la masa molecular del óxido de etileno obtenidos de literatura, se obtienen el volumen de óxido de etileno que se debe alimentar al reactor.

También se ejemplificará con el caso de la muestra sintetizada con el alcóxido de eritritol, con 10.00 g del homopolímero, con una masa molecular promedio en número de 2650.00 g/mol y con una  $x_n$  de 40.00 para una relación 60/40 en masa de OP/EO:

$$n_{OE} = 40.00 * n_{Homo} = 40 * \frac{10.00 \text{ g}}{\frac{2650.00 \text{ g}}{\text{mol}}} = 0.15 \text{ mol}$$

$$V_{OE} = \frac{0.15 \text{ mol} * 44.00 \text{ g/mol}}{0.88 \text{ g/ml}} = 7.53 \text{ mL de OE} \cong 8 \text{ mL de OE}$$

Lo mismo se hace para el otro caso (40/60 %m/%m) y se obtienen los 17 mL de OE.

**NOTA:** las cantidades pueden variar con respecto a los valores que se asignen a la conversión y a la eficiencia del iniciador, además de que debe de considerarse la pureza de los reactivos utilizados en la síntesis de los nuevos agentes deshidratantes.



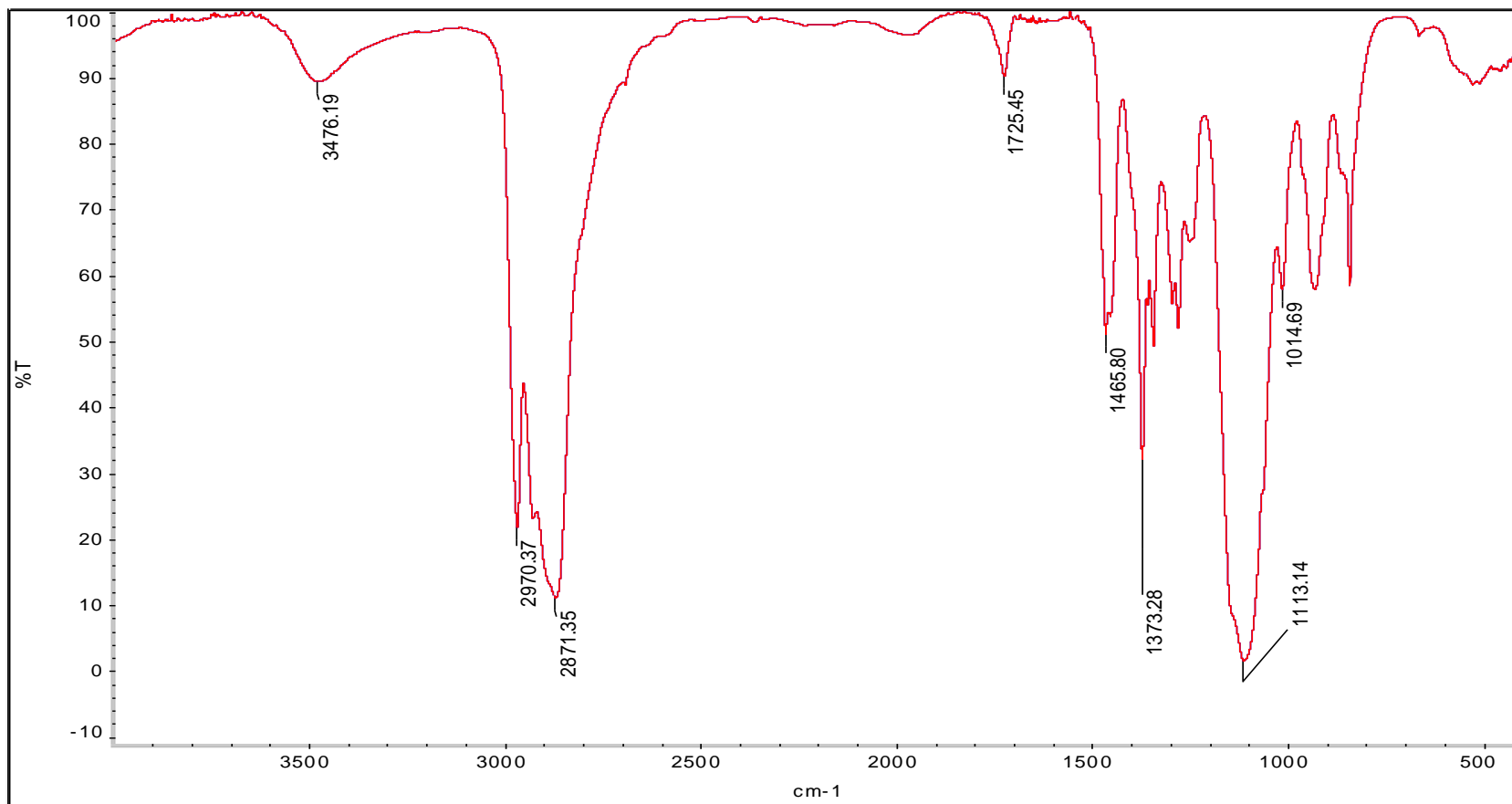
# ***ANEXO III***

## ***Caracterizaciones fisicoquímicas.***



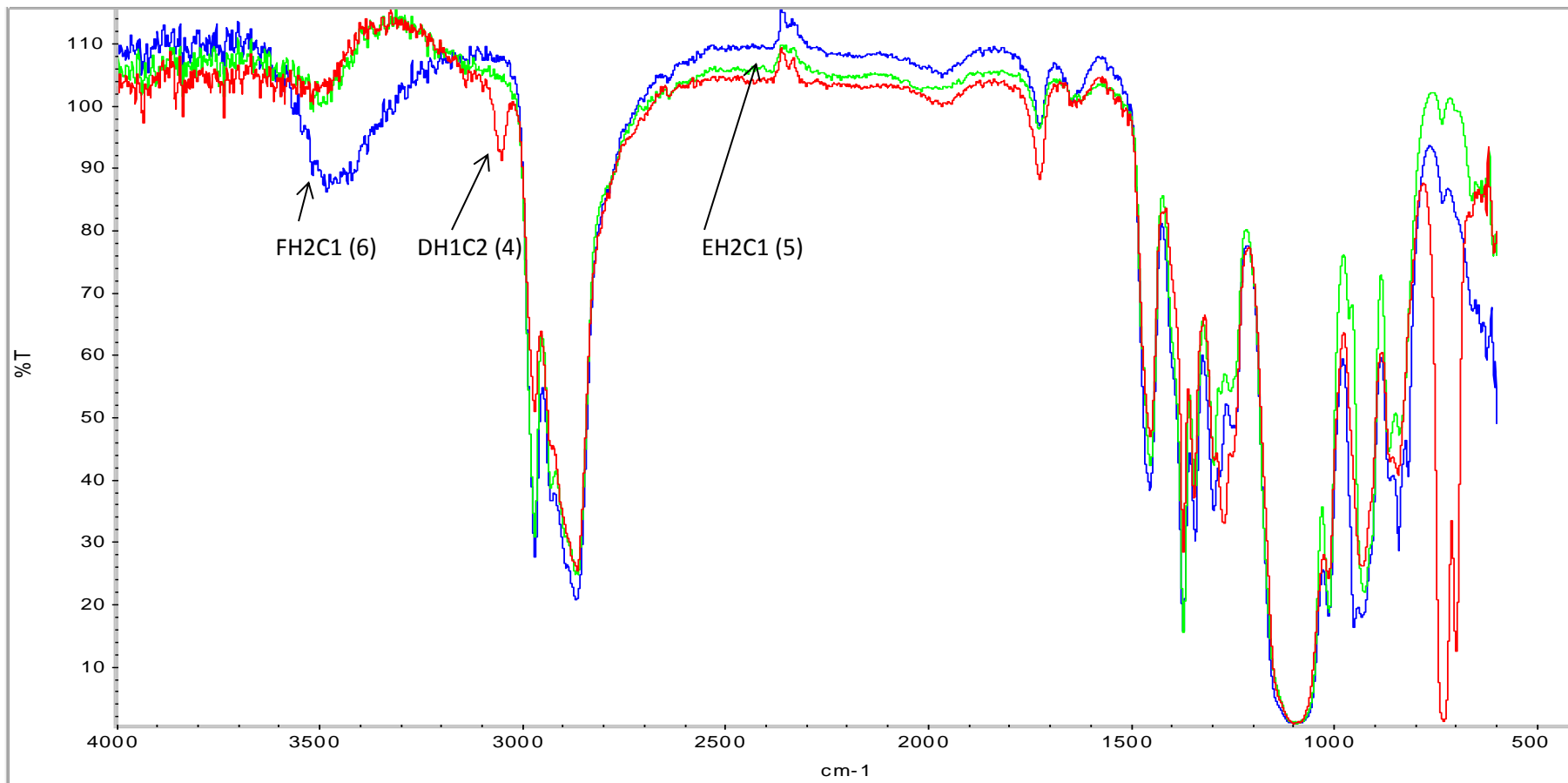
### III.1) Espectroscopia de infrarrojo por transformación de Fourier (FTIR).

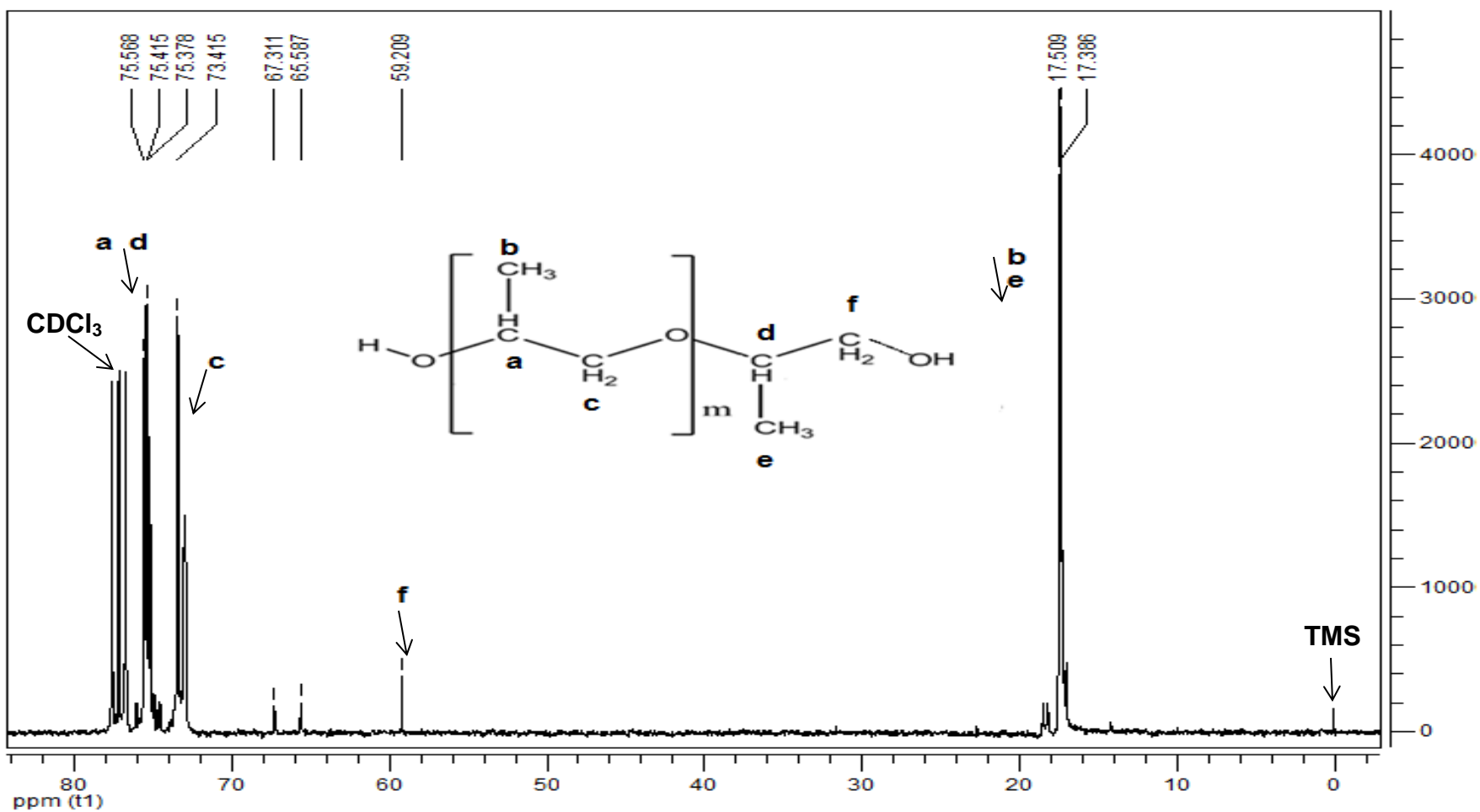
#### a) Espectro de FTIR de un copolímero OP/EO de la muestra FH1C1 (6).

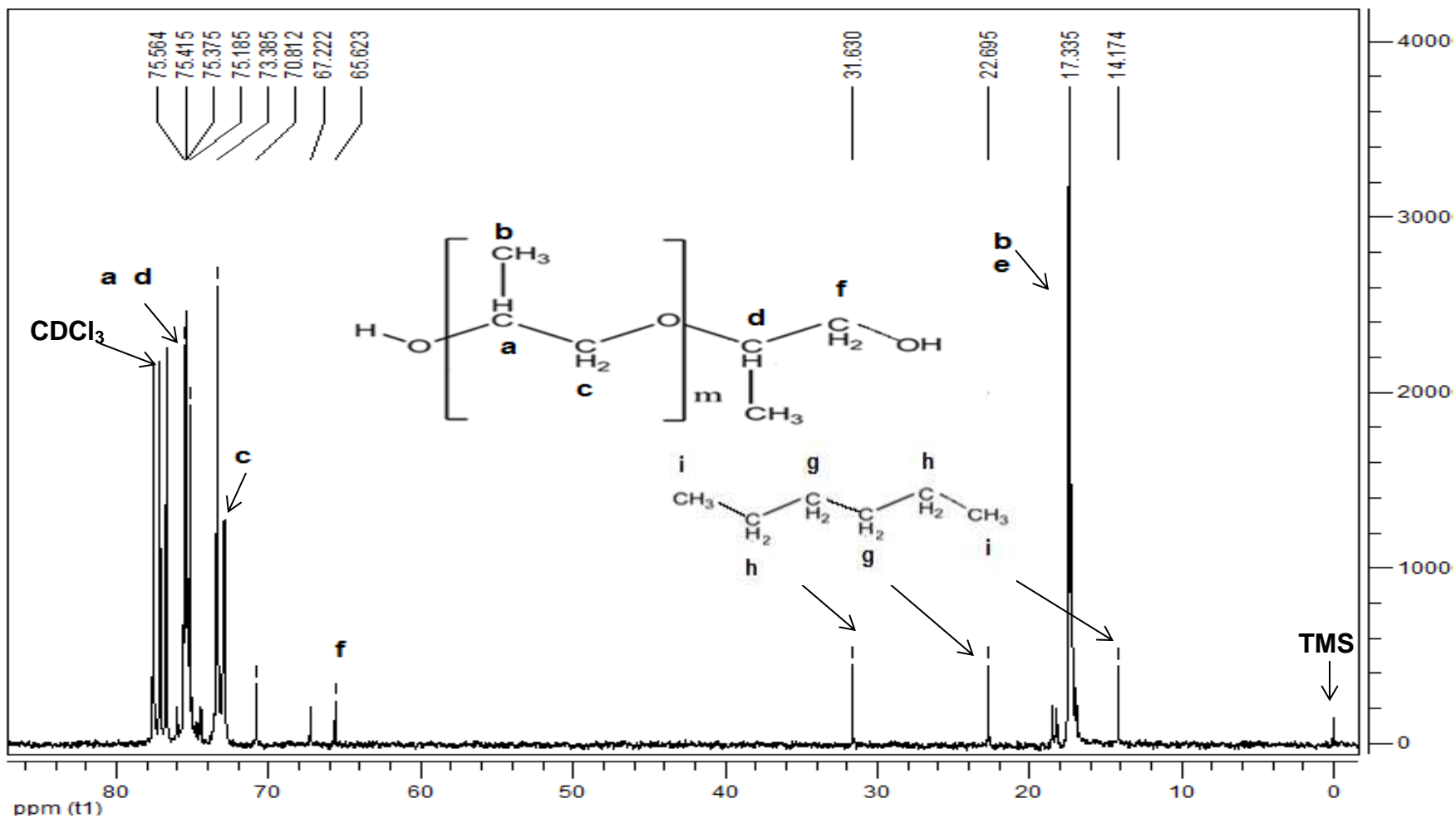




- b) Espectros de FTIR de diferentes muestra copoliméricas sintetizadas con los nuevos iniciadores (alcóhdos de eritritol, adonitol y sorbitol); en este caso, no se observa diferencia significativa entre el iniciador utilizado para la síntesis, con las señales de IR obtenidas del mismo.

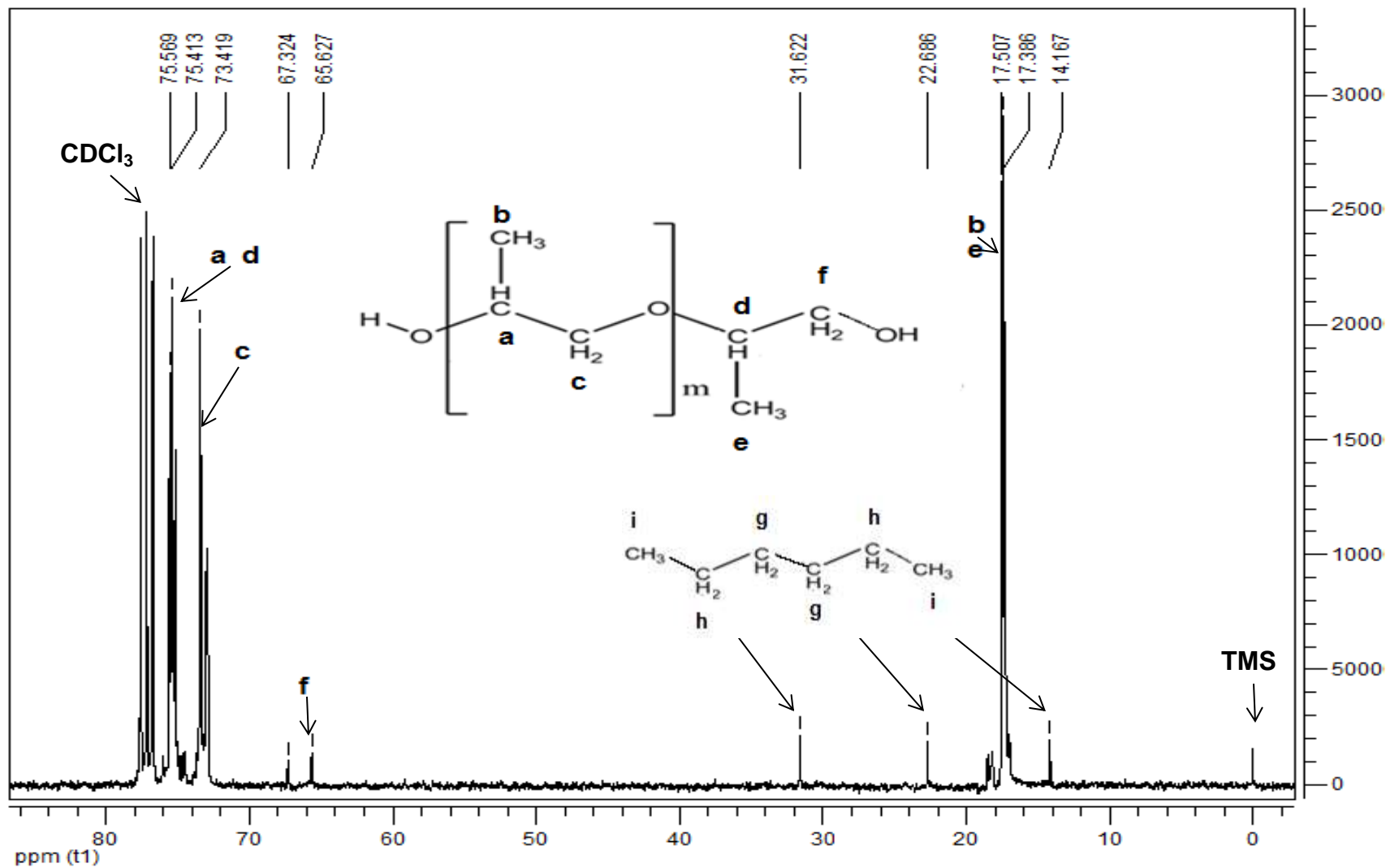


III.2) Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN -  $^{13}\text{C}$ ).a) Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de la muestra AH1 (1) de POP sintetizada con terbutanolato de potasio como iniciador.

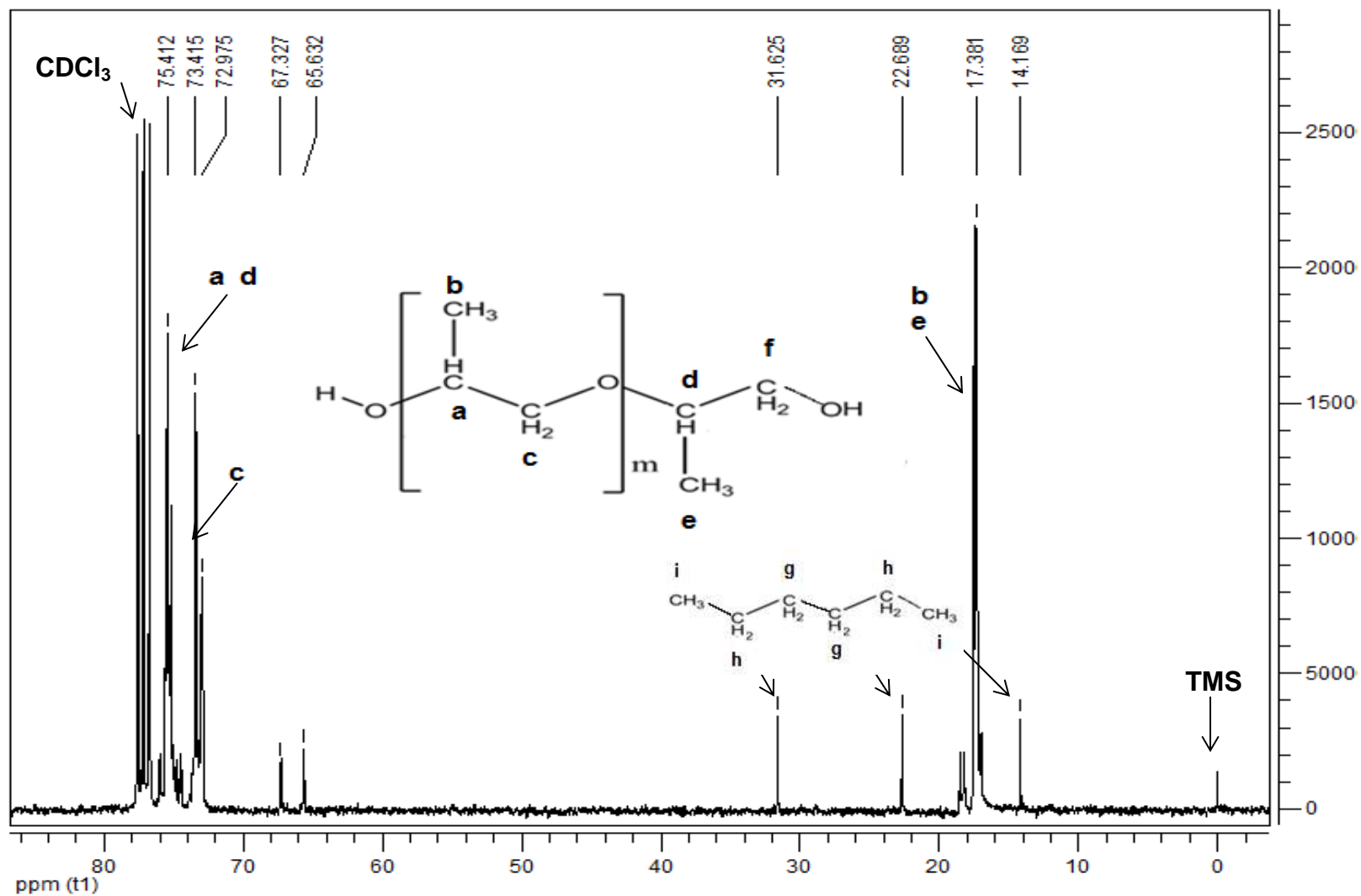
b) Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de la muestra CH1 (3) de POP sintetizada con glicerolato de potasio como iniciador.



c) Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de la muestra DH1 (4) de POP sintetizada con eritritolato de potasio como iniciador.

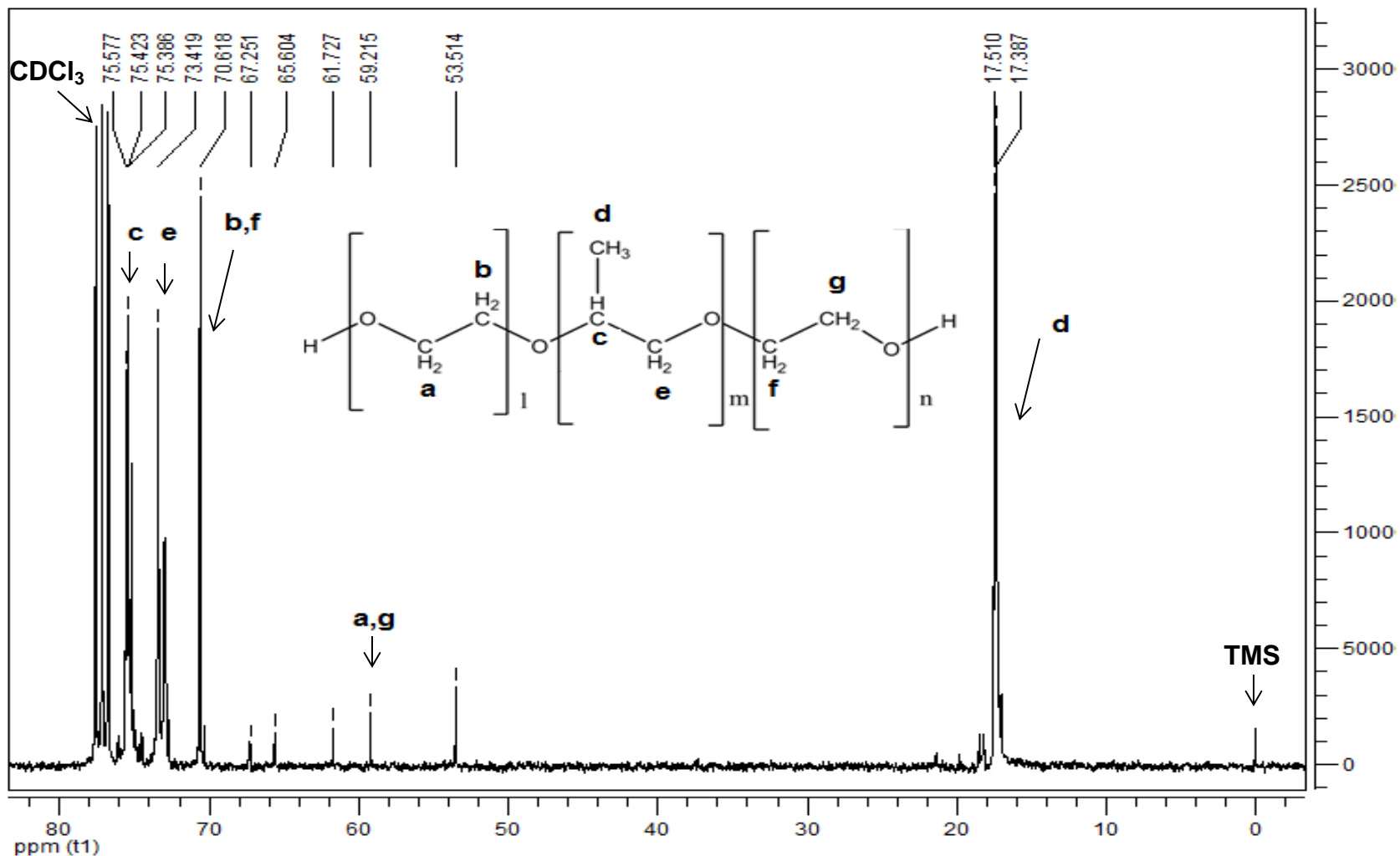


d) Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de la muestra EH1 (5) de POP sintetizada con adonitolato de potasio como iniciador.

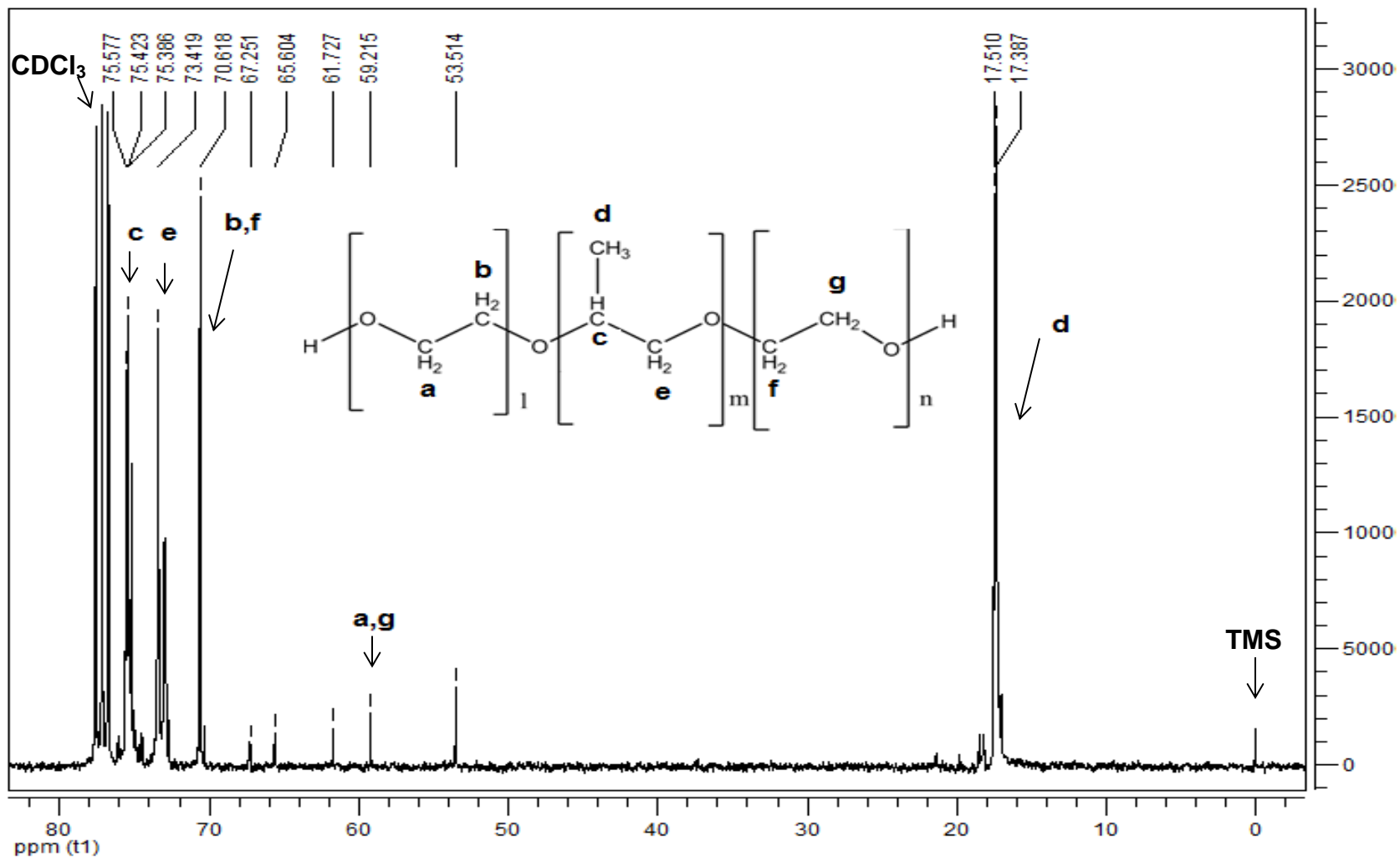




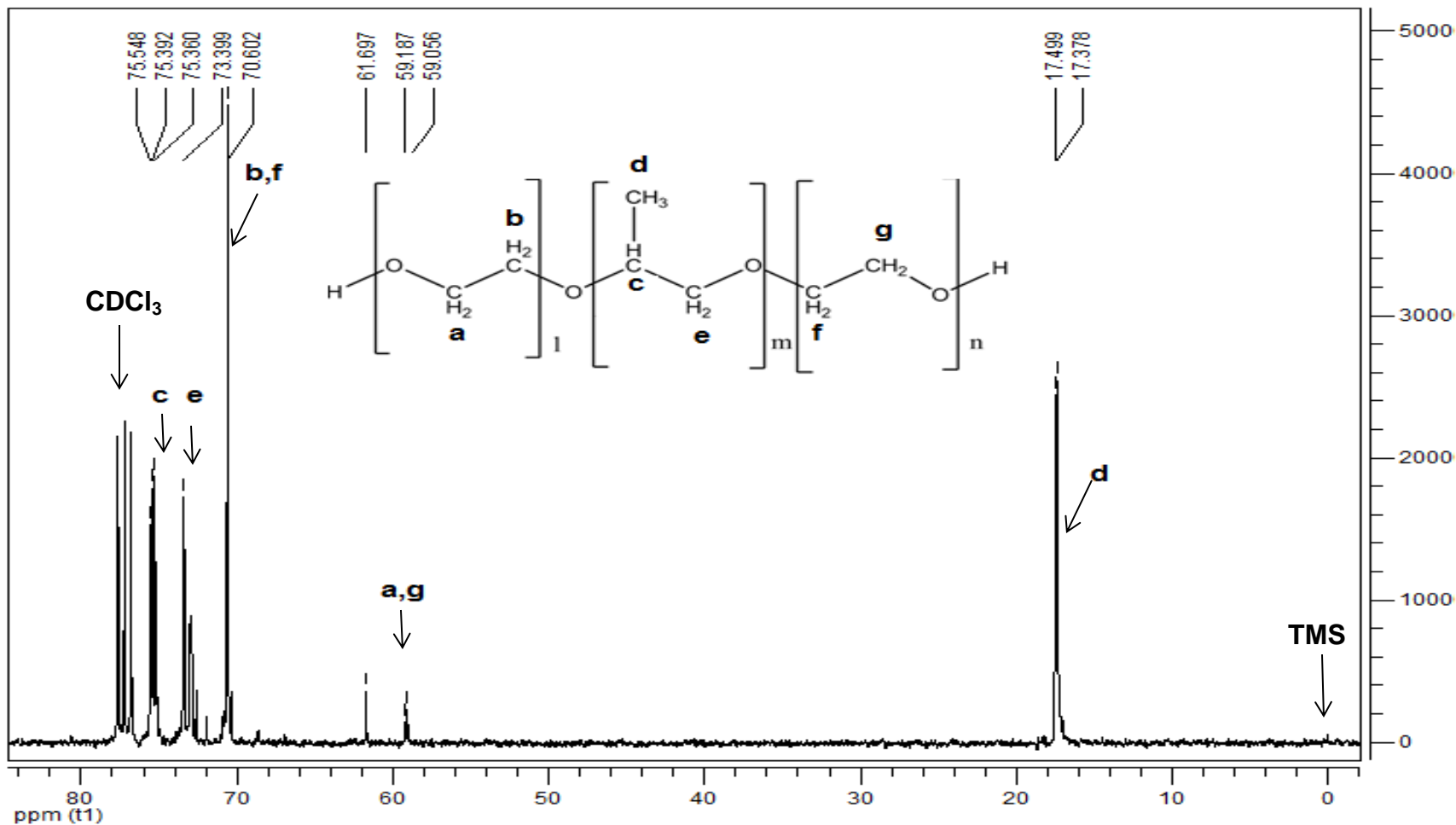
- e) Espectro de RMN –  $^{13}\text{C}$  de la muestra AH1C (1) de un copolímero de POP/PEO, sintetizada con terbutanolato de potasio como iniciador, sin reactivación del POP de partida.



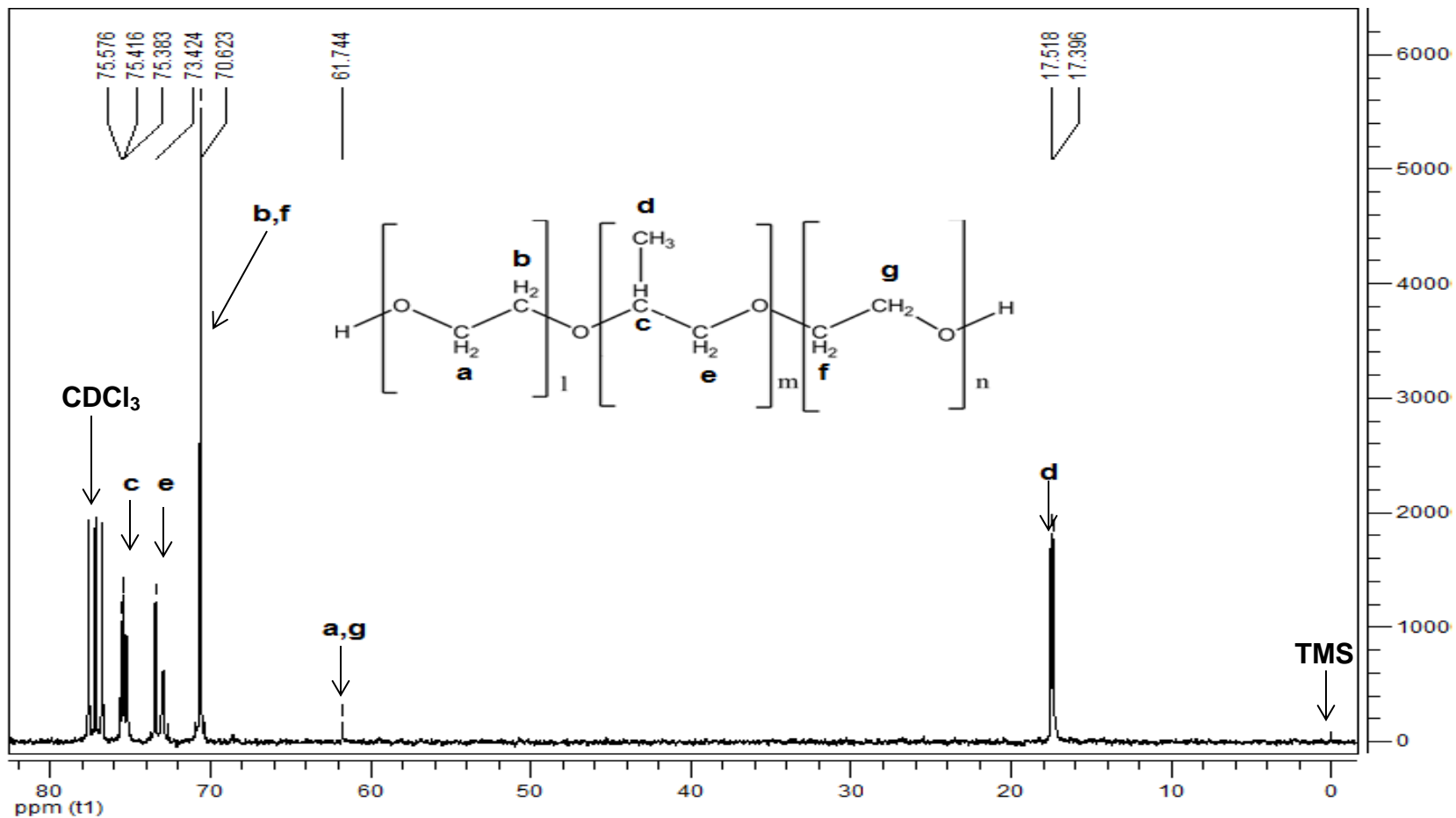
- f) Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de la muestra CH1C (3) de un copolímero de POP/PEO, sintetizada con glicerolato de potasio como iniciador, sin reactivación del POP de partida.



g) Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de la muestra EH2C2 (5) de un copolímero de POP/PEO, sintetizada con adonitolato de potasio como iniciador, con reactivación del POP de partida.



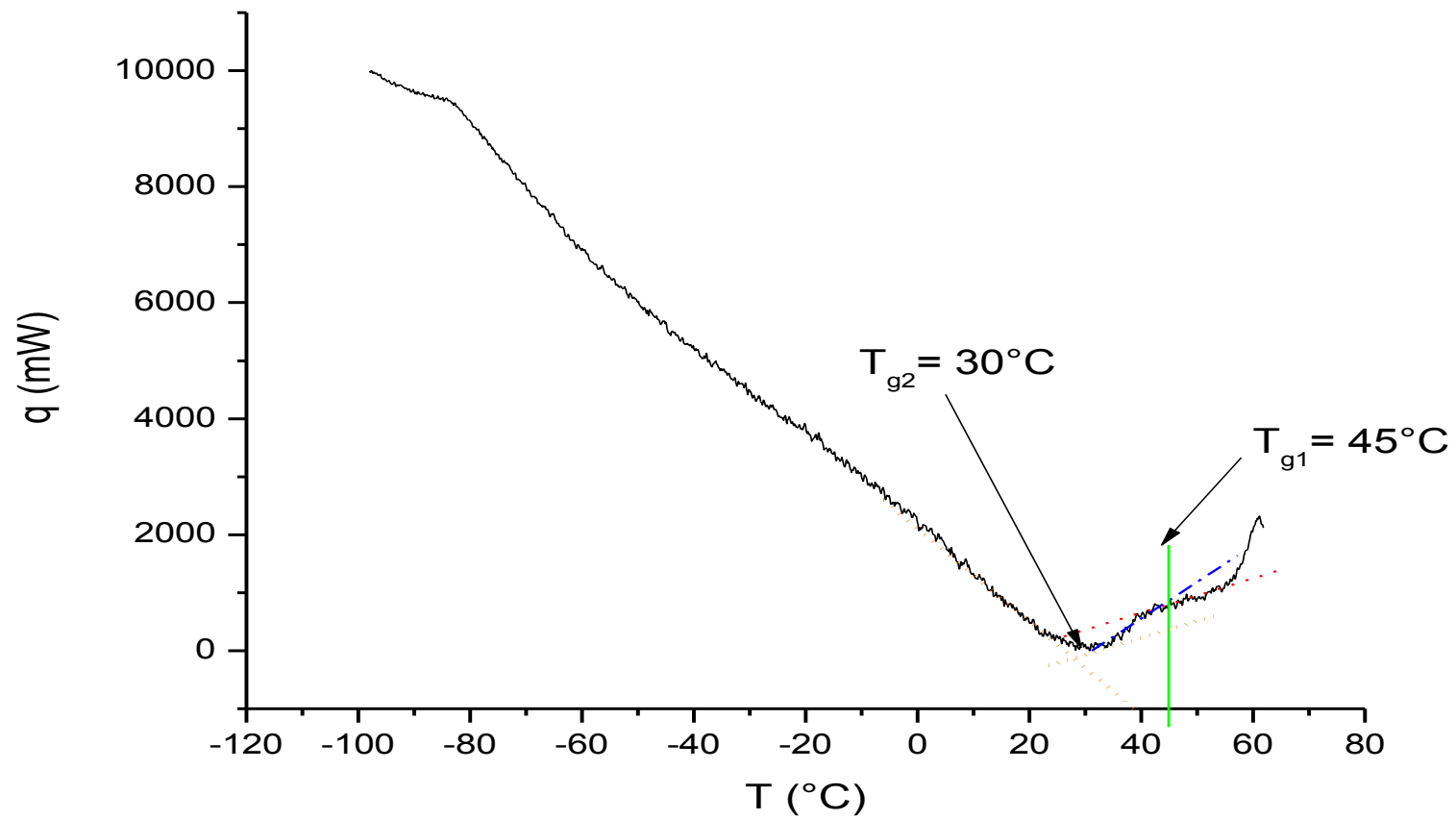
h) Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de la muestra FH1C1 (6) de un copolímero de POP/PEO, sintetizada con sorbitolato de potasio como iniciador, sin reactivación del POP de partida.





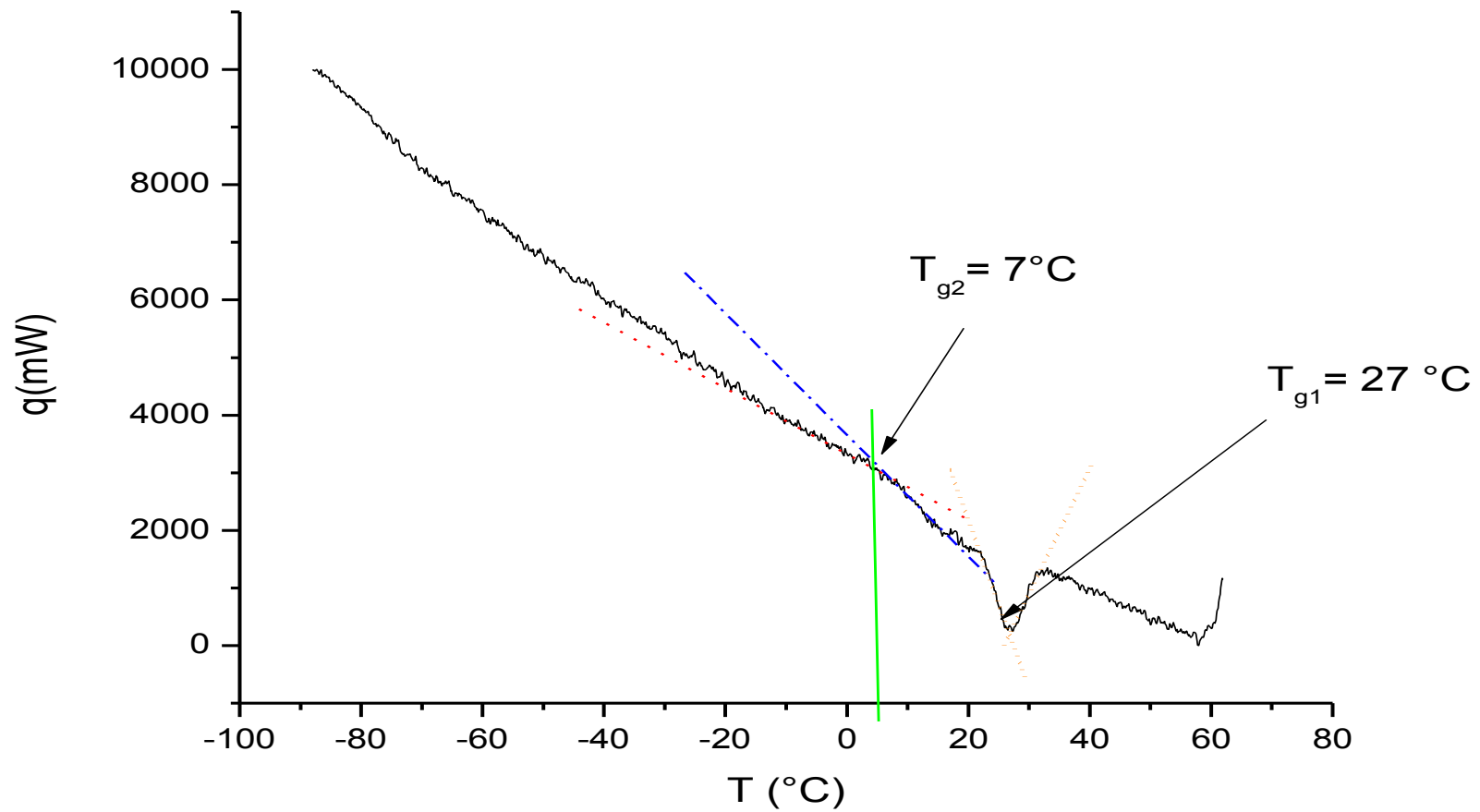
### III.3) Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

#### a) Termograma de calentamiento de la muestra CH1C (3).





b) Termograma de calentamiento de la muestra DH1C2 (4).





- c) Termograma de calentamiento de la muestra EH2C3S (5). En este caso solamente se observa la  $T_g$  debida al POP dentro de la estructura del copolímero en bloque.

