

00521  
39



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESARROLLO DE UN PRODUCTO DESEMULSIFICANTE PARA  
LA DESHIDRATACIÓN DE CRUDO DE LA ZONA SUR**

**TESIS MANCOMUNADA**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERA E INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A N

**ROSA ISELA DELGADO HERNÁNDEZ  
ALFREDO RAMOS GARCÍA**



**MÉXICO D.F.**

The coat of arms of the Faculty of Chemistry, featuring a central figure surrounded by a wreath.

**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**2003**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE**

**PROF. ALEJANDRO ANAYA DURAND**

**VOCAL**

**PROF. JOSÉ AGUSTÍN TEXTA MENA**

**SECRETARIO**

**PROF. BERTHA LILIA AMENEYRO FLORES**

**1ER. SUPLENTE**

**PROF. AMANDO JOSÉ PADILLA RAMÍREZ**

**2DO. SUPLENTE**

**PROF. MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS**

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA  
LABORATORIO DE ANTIENSUCIANTES  
INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**



**P**

**ASESOR**

**I.Q. JOSÉ AGUSTÍN TEXTA MENA**

**SUPERVISOR TÉCNICO**

**I.Q. CONSUELO PALMA ALCANTAR**

**SUSTENTANTES**

**ROSA ISELA DELGADO HERNÁNDEZ**

**ALFREDO RAMOS GARCÍA**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**DEDICATORIAS:**

**Dedico este trabajo a las personas que forman la parte más importante de mi vida:**

**Mi familia**

**José Delgado Quintero (†)  
María de la Luz Hernández Prado  
María de la Luz Delgado Hernández  
María del Carmen Delgado Hernández**

*Rosa Isela Delgado Hernández*

Autoriza a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo vocacional.  
NOMBRE: Rosa García Albedo  
Delgado Hernández Rosa Isela  
FECHA: 29/09/03  
FIRMA: Rosa Isela D.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## AGRADECIMIENTOS:

**A Dios**  
Por haberme dado la fortaleza para no dejarme vencer en las adversidades.  
Por los grandes regalos que me has dado en la vida: salud y conocimiento.

**A mi padre José**  
Te doy gracias porque la mejor herencia que me pudiste dejar fue mi educación.  
Porque tu amor, trabajo y esfuerzo siempre estarán presentes para seguir adelante.

**A mi madre Ma. de la Luz**  
Por tu amor, paciencia, dedicación y trabajo durante todo este camino transcurrido.  
Porque mis palabras son pequeñas para agradecer todos tus cuidados y desvelos.

**A mis hermanitas Lulú y Carmen**  
Por todo su cariño, comprensión y trabajo. Porque en todo momento me han brindado un apoyo incondicional y porque ambas han representado para mí un ejemplo. Gracias por contribuir a alcanzar mis sueños.

**A mi abuelita Asunción**  
Por el gran cariño que me tiene.

**Al resto de mis familiares por todo el afecto brindado.**

**A mis amigas Ana, Danae, Paulina y Paola**  
Por todos los momentos de alegría, preocupación y tristeza compartidos durante la carrera. Porque una de las mejores cosas que me llevó de la Universidad es su amistad.

**A Alfredo**  
Por su gran amistad y confianza.  
Porque nuestro trabajo y dedicación han quedado plasmados en esta tesis.

**A mis cuates de la Universidad**  
Luis, Jorge B., Enrique A., Edgar N., Enrique C., Miguel, Edgar A., Graciela, Arturo, Yazmín, Jorge D., Francisco, etc.

**A mis amigos Ernesto, Ivonne, Fabián, Perla, Miguel, José Carlos, Ismael y Juan**  
Por el afecto y la gran amistad que nos une y que perdura a través de los años.

**A la ingeniera Consuelo Palma A.**  
Por la oportunidad que nos otorgó para trabajar en este proyecto y por la ayuda ofrecida para su culminación.

**Al ingeniero José Agustín Texta M.**  
Por su apoyo en la realización de este proyecto.

**A mis profesores**  
Por su gran empeño para formar excelentes profesionistas.

**A las personas que olvide nombrar y que estuvieron presentes en algún momento.**

**A la Facultad de Química**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Rosa Isela Delgado Hernández

## Agradecimientos y Dedicatorias:

Quiero dedicar este trabajo a mi familia, que siempre ha estado pendiente de mis estudios y que han formado parte entorno en el cual he vivido.

Esperanza García Mendoza  
Juan Ramos Pérez  
Antonio Ramos García y su familia  
Roberto Ramos García y su familia

Por otro lado, quiero agradecer a las personas que han estado Presentes a lo largo de estos años:

- A mi Mamá: por haberme dado la vida y motivarme en todo momento.
- A mi Papá: porque siempre me ha apoyado y nunca ha dudado de mí.
- A mis hermanos: por sus consejos en todo momento.
- A mi cuñada Maxi: por la confianza que me ha tenido.
- A mi sobrino Joel: por el interés mostrado en todo este tiempo.
- Al resto de mi familia: por los lazos afectivos que nos unen.
- A Rosa Isela: por la amistad y dedicación que siempre ha tenido.
- A todos mis amigos de la universidad: por los momentos compartidos en un sin fin de situaciones. Agradezco a todos y no los mencionó porque afortunadamente son bastantes y no me gustaría excluir a nadie. Sin embargo, vale la pena hacer una mención especial de algunos como Edgar, Francisco, Juan Manuel, Yazmin, Cinthya, Nelson y Romeo, que han sido influencia importante en mi carácter.
- A mis otros amigos: por la unión y solidaridad que hemos tenido en todo momento.
- A la Ing. Consuelo Palma: por la oportunidad y el apoyo que nos dio para la realización de este trabajo.
- Al Ing. Agustín Texta: por todas las facilidades otorgadas a lo largo de este período.
- A todos los Profesores a lo largo de mi estudios, a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México.
- A mis supersticiones: por que incondicionalmente me han dado confianza en todo lo que hago.

Atte. **Alfredo Ramos García**  
Septiembre de 2003

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# ÍNDICE GENERAL

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Conceptos Fundamentales</b>	<b>11</b>
1.1.1. Interfases	11
1.1.2. Tensión Superficial	12
1.1.3. Tensión Interfacial	14
1.1.4. Agentes Tensoactivos	14
<b>1.2. Clasificación de los Agentes Tensoactivos</b>	<b>15</b>
<b>1.2.1. Agentes Tensoactivos Iónicos</b>	<b>15</b>
1.2.1.1. Agentes Tensoactivos Aniónicos	15
1.2.1.2. Agentes Tensoactivos Catiónicos	18
1.2.1.3. Agentes Tensoactivos Anfotéricos	21
<b>1.2.2. Agentes Tensoactivos No — Iónicos</b>	<b>23</b>
<b>1.2.3. Agentes Tensoactivos Especiales</b>	<b>26</b>
1.2.3.1. Agentes Tensoactivos a base de Silicio	26
1.2.3.2. Agentes Tensoactivos Fluorocarbonados	28
1.2.3.3. Agentes Tensoactivos Poliméricos	30
<b>1.3. Efectos de los Agentes Tensoactivos</b>	<b>32</b>
1.3.1. Adsorción	32
1.3.2. Concentración Micelar Crítica	35
1.3.3. Formación de Micelas en Solución	38
1.3.4. Solubilidad	39
1.3.5. Viscosidad	40
1.3.6. Espumación	41
1.3.6.1. Antiespumantes, desespumantes y control de espuma	44
1.3.7. Humectación	44
1.3.8. Emulsiones	46
1.3.8.1. Estabilidad de la emulsión	47
1.3.8.2. Inestabilidad de la emulsión	49
1.3.8.3. Emulsiones Múltiples	50
<b>1.4. Aplicaciones Industriales de los Agentes Tensoactivos</b>	<b>51</b>
1.4.1. Detergencia	51
1.4.2. Otras Aplicaciones de los Agentes Tensoactivos	55

<b>CAPÍTULO 2. DESHIDRATACIÓN DEL CRUDO</b>	<b>60</b>
2.1. Emulsiones en el campo del petróleo	60
2.2. Tratamientos en la deshidratación del crudo	61
2.2.1. Tratamiento Eléctrico	61
2.2.2. Tratamiento Mecánico	62
2.2.2.1. Eliminadores de Agua Libre	62
2.2.2.2. Tanques de Lavado	62
2.2.2.3. Gun Barrel	64
2.2.3. Tratamiento Térmico	65
2.2.4. Tratamiento Químico	65
2.3. Desalado del crudo	66
<b>CAPÍTULO 3. VISIÓN GENERAL DE LA ZONA SUR DE PEMEX EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN</b>	<b>68</b>
3.1. Localización	68
3.1.1. Zona Sur	68
3.1.2. Samaria — Sitio Grande	70
3.2. Producción	71
3.2.1. Total	71
3.2.2. Zona Sur	71
3.2.3. Samaria — Sitio Grande	71
3.3. Reservas	73
<b>CAPÍTULO 4. CARACTERÍSTICAS DEL CAMPO A TRATAR</b>	<b>75</b>
4.1. Proceso de Deshidratación en el campo de Samaria	75
4.2. Propiedades Físicas del crudo de Samaria	78
<b>CAPÍTULO 5. PRODUCTO DESEMULSIFICANTE</b>	<b>80</b>
5.1. Agua y Sedimento por centrifugación	80
5.2. Prueba de Botella	81
5.3. Desarrollo del Producto Desemulsificante	82
5.3.1. Pruebas de Botella	82
5.3.2. Formulación del Producto Desemulsificante	83
5.3.3. Dosificación del Producto Desemulsificante	85
5.4. Resultados Experimentales	89



<b>CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN A NIVEL PLANTA PILOTO</b>	<b>97</b>
<b>6.1. Gun Barrel</b>	<b>97</b>
6.1.1. Descripción	97
6.1.2. Operación	100
6.1.3. Resultados Experimentales	100
<b>6.2. Desaladora</b>	<b>103</b>
6.2.1. Descripción	103
6.2.2. Operación	108
6.2.3. Resultados Experimentales	109
<b>CAPÍTULO 7. PRUEBA INDUSTRIAL DEL PRODUCTO</b>	<b>113</b>
<b>7.1. Resultados de la Prueba Industrial</b>	<b>113</b>
<b>7.2. Análisis Económico</b>	<b>117</b>
7.2.1. Costo del Producto	117
7.2.2. Penalizaciones	118
7.2.3. Escenarios Comparativos	118
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>122</b>
<b>ANEXO A. DISEÑO DEL GUN BARREL</b>	<b>124</b>
<b>A.1. Principales fuentes de Información</b>	<b>124</b>
<b>A.2. Orden de Cálculo</b>	<b>124</b>
<b>A.3. Resumen</b>	<b>128</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>130</b>

## INTRODUCCIÓN

En la producción de petróleo crudo existen diferentes procesos de perforación, extracción, bombeo, etc., sin embargo, sea cual sea el origen del proceso de producción de petróleo crudo éste está acompañado por pequeñas o grandes cantidades de agua, gases y contaminantes.

El agua inmersa en el petróleo crudo puede estar en forma libre o emulsionada, mientras que muchos de los contaminantes se originan desde el campo de producción y son atribuidos a las técnicas y al equipo empleado para tomar el crudo del subsuelo, algunos otros son introducidos desde el campo de producción hasta la refinería. En muchos de los casos, los procesos de extracción de crudo implican la inyección de agua hacia los pozos, con lo que se incrementa de manera considerable el contenido de agua que contiene el petróleo crudo.

La sal es el principal contaminante a tratar, comúnmente se encuentra disuelta en el agua formando salmuera y a su vez ésta se encuentra dispersa por todas partes del aceite crudo formando una emulsión. Por otro lado, la estabilidad de la emulsión se ve favorecida por el alto contenido de agentes tensoactivos naturales presentes en el crudo.

En la refinación del petróleo crudo la presencia de salmuera asociada contribuye a serios problemas durante el proceso, como son la corrosión, incrustación, fallas de equipo, entre otros, lo cual resulta inconveniente. Debido a estos motivos, la Refinería establece que el petróleo crudo debe cumplir con ciertas especificaciones respecto al contenido de sal y agua. En caso de que el crudo exceda de esos límites éste tiene que ser tratado antes de que pueda ser enviado hacia la Refinería.

Debido a las condiciones de operación de las Refinerías el crudo tiene que cumplir con las especificaciones establecidas, ya que existen contratos comerciales en los cuales se especifican ciertas penalizaciones cuando el petróleo crudo no alcanza las especificaciones requeridas.

En la industria del petróleo el Proceso de Deshidratación y el Proceso de Desalado contribuyen al rompimiento de la emulsión y a la remoción de los contaminantes, donde principalmente se busca la disminución del contenido de sal en el petróleo crudo. El tratamiento para deshidratar el petróleo crudo puede ser eléctrico, químico, mecánico o térmico, sin embargo, la selección del método depende de varios factores. La experiencia en campo indica que un solo tratamiento es insuficiente para alcanzar las especificaciones para el envío a refinería. Debido a esto el petróleo crudo debe de ser tratado por dos o más métodos, y aunado a esto se ha encontrado que el tratamiento por 2 métodos es el mejor tanto económicamente como operativamente.

Por otro lado, a lo largo de la vida de explotación de un pozo, las propiedades físicas del petróleo crudo van cambiando debido a los procesos de extracción empleados. Generalmente estos cambios contribuyen a estabilizar aún más la emulsión en el petróleo crudo, lo que trae como consecuencia que hoy en día y en el futuro las Refinerías se enfrenten con alimentaciones de crudo más sucias, lo que implica que los tratamientos para deshidratar y desalar el crudo también deben ser modificados.

**El objetivo principal** de este proyecto es:

- Desarrollar experimentalmente un producto desemulsificante eficaz, para la etapa del tratamiento químico, en el proceso de deshidratación del petróleo crudo proveniente del campo de Producción Samaria, ubicado en la Zona Sur de la República Mexicana.

Mientras que los objetivos secundarios son:

- Simular en una Planta Piloto tipo Desaladora, las condiciones de operación en campo para comprobar el funcionamiento del producto desemulsificante desarrollado, con el propósito de que el petróleo crudo cumpla con las especificaciones establecidas (0.8 % de contenido máximo de agua total y 30 lb / 1000 BBL como contenido máximo de sal).

- Implementar la evaluación a nivel Planta Piloto tipo Gun Barrel realizando desde el diseño del equipo hasta su operación.
- Evaluar el costo generado por el incumplimiento de las especificaciones establecidas respecto al contenido máximo de agua total y de sal.

El presente trabajo consta de 7 capítulos:

**Capítulos 1 y 2.** Se pretende abarcar la información general acerca de los agentes tensoactivos, emulsiones en el campo del petróleo, los procesos de deshidratación y el proceso de desalado del petróleo crudo. El enfoque de estos capítulos va desde lo fundamental y se desarrolla hacia el punto de la explicación de las aplicaciones reales sobre los agentes tensoactivos y de igual manera se analizan los principios sobre los que están basados los procesos de deshidratación y desalado.

**Capítulos 3 y 4.** Se intenta proporcionar información acerca de la región sur de Pemex Exploración y Producción (PEP) y visualizar como se encuentra integrada la Planta Deshidratadora Samaria II. La información sobre PEP es de tipo estadística referente a indicadores de producción con lo cual se distingue la importancia del Activo Samaria-Sitio Grande, tanto en la región sur de PEP, como a nivel nacional. Por otro lado, se describe superficialmente el proceso que se lleva a cabo en la Planta Deshidratadora del Campo de Samaria y se realiza un breve análisis sobre las propiedades físicas y químicas del crudo en cuestión.

**Capítulo 5.** Se explica la metodología que se llevó a cabo para desarrollar el producto desemulsificante y se presentan los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación. Se especifican los criterios tomados, así como el desarrollo progresivo hacia la formulación del producto desemulsificante.

**Capítulo 6.** Se implementa la evaluación a nivel Planta Piloto de Gun Barrel y se presentan los resultados obtenidos. La primera parte abarca cuestiones de operación especificadas para la operación de la planta piloto de Gun Barrel, así como sus limitaciones.

Por otro lado, se evalúa y se muestra el comportamiento del producto desemulsificante a nivel Planta Piloto Desaladora. Se realiza un breve análisis del funcionamiento de la Planta Piloto Desaladora existente y además, se muestran los resultados derivados de la prueba.

**Capítulo 7.** Se muestra el comportamiento que tiene el producto desemulsificante en una prueba industrial y se compara respecto al producto desemulsificante existente en la operación de la Planta Deshidratadora del campo de Samaria.

En este mismo capítulo se analizan algunos aspectos económicos sobre el tratamiento químico y los costos generados cuando el crudo no alcanza las especificaciones requeridas.

## CAPÍTULO 1. GENERALIDADES DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS

### 1.1. Conceptos Fundamentales

#### 1.1.1. Interfases

Las superficies y las interfases son conceptos fundamentalmente importantes en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Todos los materiales tienen superficies y cuando más de un objeto son puestos en un mismo sistema aparecen las interfases.

Normalmente, en el estudio de la ingeniería química se considera que la fase de un sistema termodinámico es estrictamente homogénea, es decir, que las propiedades intensivas son constantes a lo largo de toda la fase. Sin embargo, cuando se tienen en cuenta los efectos superficiales, es evidente que cada fase no es homogénea en toda su extensión. Si se considera un sistema compuesto por las fases A y B (*Figura 1.1*), las moléculas que se encuentran en la región de contacto entre las fases A y B o las moléculas que se encuentran en una zona muy cercana a esta región, tienen un entorno molecular distinto al de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase. Se le llama interfase (también se le conoce como capa interfacial o capa superficial) a la región tridimensional de contacto entre las fases A y B, en donde las moléculas tienen interacción con las moléculas de ambas fases. El espesor de la interfase es de apenas unas cuantas moléculas, por lo que normalmente se le acota como una región aparentemente bidimensional, es decir, una superficie geométrica que separa a las dos fases.

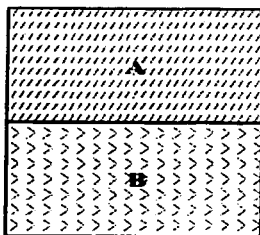


Figura 1.1

Las interfases existen entre todas las fases inmiscibles al contacto. El término interfase se usa normalmente para entender el significado de la región de contacto entre dos fases condensadas<sup>A</sup>. Por otro lado cuando se tiene una interfase entre una fase condensada y un gas se utiliza el término superficie en vez de interfase.

La interfase es una zona de transición entre las fases A y B, y no es homogénea. Las propiedades de la interfase varían desde las que caracterizan a la fase A así como las que caracterizan a la fase B. Debido a las diferencias en las interacciones moleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía interna promedio distinta de las que se encuentran en el interior de cada fase y, por lo tanto, un cambio en el área de la interfase entre A y B cambia la energía promedio del sistema.

Volviendo al sistema compuesto entre las fases A y B y exagerando la región interfacial (*Figura 1.2*), se puede decir que todas las moléculas contenidas entre los puntos M, N, O y P tienen el mismo entorno y forman parte exclusivamente de la fase A, y que todas las moléculas contenidas entre los puntos Q, R, S y T de igual manera tienen el mismo entorno y forman parte exclusivamente de la fase B. La capa interfacial, que ha sido exagerada en el dibujo, está compuesta por las moléculas que se encuentran entre los puntos O, P, Q y R. Debido a que el espesor de la interfase es del orden del tamaño de algunas moléculas, en muchos de los casos sólo contiene a una fracción extremadamente pequeña de las moléculas del sistema y la influencia de los

<sup>A</sup> Se refieren a fases condensadas a la fase líquida y a la fase sólida.

fenómenos superficiales sobre las propiedades del sistema es casi despreciable. Sin embargo, los fenómenos superficiales tienen una gran importancia en el ámbito biológico e industrial, por lo que es necesario todo un tratamiento fisicoquímico completo. Es en el enfoque de los fenómenos superficiales donde el cambio en las propiedades de la interfase es de tal importancia que muchos procesos no podrían llevarse a cabo, como el fenómeno de detergencia, la existencia de las emulsiones y la adherencia entre otros.

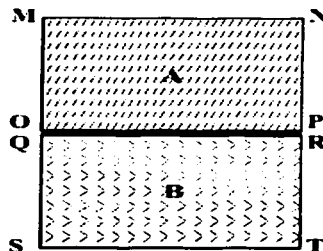


Figura 1.2

### 1.1.2. Tensión Superficial

Si se considera un líquido en equilibrio con su vapor, el promedio de la fuerza ejercida en el tiempo por cualquier molécula, dentro del líquido, y sus vecinas es cero. Aunque dicha molécula puede sufrir desplazamientos difusivos debido a colisiones aleatorias con otras moléculas, no existen fuerzas directas durante esa duración (*Figura 1.3*).

Para la molécula es igualmente probable estar momentáneamente desplazado en una dirección que en alguna otra. En la superficie de un líquido, la situación es bastante diferente, las moléculas situadas en la superficie de un líquido experimentan menos atracciones por parte de otras moléculas del líquido que las que se encuentran en el interior de la fase líquida, la concentración de moléculas en la fase vapor es tan baja que se pueden ignorar las interacciones entre las moléculas de la fase vapor y las de la superficie y, por lo tanto, no existen moléculas para contabilizar las fuerzas de atracción ejercidas por las moléculas en el interior para las moléculas en la superficie. En consecuencia, las moléculas en la superficie de un líquido experimentan una atracción neta hacia el interior de la fase líquida, o dicho de otra forma, las moléculas en la superficie de un líquido presentan una energía promedio superior al de las moléculas del interior de la fase líquida.

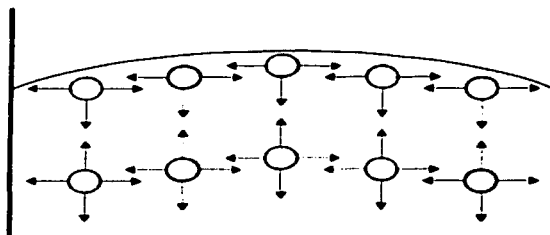


Figura 1.3

Las fuerzas que influyen en las moléculas dentro de las fases son las fuerzas de cohesión<sup>B</sup>. Las fuerzas de cohesión, ocasionan la atracción entre moléculas que mantiene unidas las partículas de una sustancia. En

<sup>B</sup> La cohesión es distinta de la adhesión; la cohesión es la fuerza de atracción entre partículas adyacentes dentro de un mismo cuerpo, mientras que la adhesión es la interacción entre las superficies de distintos cuerpos

los gases, las fuerzas de cohesión pueden observarse en su licuefacción, que tiene lugar al comprimir una serie de moléculas y producirse fuerzas de atracción suficientemente altas para proporcionar una estructura líquida.

En los líquidos, las fuerzas de cohesión reflejan una fuerza no equilibrada hacia el interior del líquido que actúa sobre las moléculas superficiales, y también en la transformación de un líquido en sólido cuando se comprimen las moléculas lo suficiente. En los sólidos, la cohesión depende de cómo estén distribuidos los átomos, las moléculas y los iones, lo que a su vez depende del estado de equilibrio (o desequilibrio) de las partículas atómicas. Algunos compuestos orgánicos forman cristales moleculares, en los que los átomos están fuertemente unidos dentro de las moléculas, pero éstas se encuentran poco unidas entre sí.

Por mencionar algunos tipos de fuerzas de cohesión se tienen las interacciones de Van Der Waals, los puentes de hidrógeno en el agua líquida, y los cuatro enlaces covalentes carbono – carbono en el diamante, es decir, fuerzas de atracción que tienen que ver con la estructura química de las moléculas.

Desde el punto de vista macroscópico, la tensión superficial puede ser considerada como una fuerza ejercida normalmente a una unidad de longitud en la superficie, o como el trabajo que debe ser gastado en el líquido para incrementar su área por unidad. Desde el punto de vista microscópico, la tensión superficial (o su equivalente energía superficial) es el trabajo isotérmico reversible que debe ser hecho en llevar una molécula del interior del líquido a la superficie y crear una extensión de la superficie. De acuerdo a los dos enfoques anteriores, las unidades correspondientes a la tensión superficial en el Sistema Internacional de Unidades son:

$$\frac{\text{Fuerza}}{\text{Longitud}} [=] \frac{N}{m}$$

$$\frac{\text{Energía}}{\text{Área}} [=] \frac{J}{m^2}$$

De igual forma en el sistema CGS, las unidades de la tensión superficial se pueden expresar en:

$$\frac{\text{Fuerza}}{\text{Longitud}} [=] \frac{\text{Dina}}{\text{cm}}$$

$$\frac{\text{Energía}}{\text{Área}} [=] \frac{\text{Ergio}}{\text{cm}^2}$$

Sin embargo, las unidades más usadas para expresar la tensión superficial son:

$$\begin{array}{l} \text{SI:} \quad mN \\ \quad \quad m \\ \text{CGS:} \quad \text{Dina} \\ \quad \quad \quad cm \end{array}$$

que son numéricamente iguales.

La tensión superficial es una condición existente en la superficie libre de un líquido, semejante a las propiedades de una membrana elástica bajo tensión. La tensión es el resultado de las fuerzas moleculares, que ejercen una atracción no compensada hacia el interior del líquido sobre las moléculas individuales de la superficie; esto se refleja en la considerable curvatura en los bordes donde el líquido está en contacto con la pared del recipiente.

La tendencia de cualquier superficie líquida es hacerse lo más reducida posible como resultado de esta tensión; como ocurre con el mercurio que forma una bola casi redonda cuando se deposita una cantidad pequeña sobre una superficie horizontal. La forma casi perfectamente esférica de una burbuja de jabón se debe a la distribución de la tensión sobre la delgada película de jabón y es otro ejemplo de esta fuerza. La tensión superficial es suficiente para sostener una aguja colocada horizontalmente sobre el agua.

La tensión superficial es importante en condiciones de ingravidez; en los vuelos espaciales, los líquidos no pueden guardarse en recipientes abiertos porque ascienden por las paredes de los recipientes.

Varios de los fenómenos superficiales ocasionados por la tensión superficial se deben a otro tipo de fuerza a nivel molecular como es la adhesión. La adhesión es la atracción entre las superficies de dos cuerpos. Las dos superficies adyacentes pueden tener una composición química diferente.

La fuerza de atracción implicada se debe a interacciones electromagnéticas producidas por variaciones en la distribución de electrones en las moléculas de las superficies enfrentadas. La distancia entre las moléculas de las superficies es un factor determinante en la fuerza ejercida. Una superficie que puede parecer lisa al ojo humano puede ser tan rugosa que sus moléculas no estén lo suficientemente cerca de la superficie adyacente para producir una atracción electromagnética. Si se pusieran en contacto dos superficies extremadamente lisas, como las empleadas en instrumentos de calibración, se puede conseguir que las superficies enfrentadas se queden pegadas al apretar una contra otra.

Conviene distinguir entre adhesión y cohesión. Por ejemplo, si se introduce una lámina de vidrio en agua y después se saca, parte del agua quedará en el vidrio (adhesión), pero el resto volverá a la masa inicial de agua (cohesión).

### 1.1.3. Tensión Interfacial

Una vez que se ha definido la tensión superficial, es necesario aclarar el término de la tensión interfacial. Normalmente el término de superficie se aplica cuando se tiene una fase condensada y un gas, como en el caso de un líquido en equilibrio con su vapor. Cuando se encuentran en contacto dos fases condensadas normalmente se usa el término interfase en vez de superficie, como en el caso de la interfase de un líquido orgánico con una solución acuosa. Para el término de la tensión interfacial ocurre de una manera similar, se le llama tensión superficial cuando el fenómeno se da entre un líquido con un gas, normalmente un líquido en equilibrio con su vapor, en caso contrario se le llama tensión interfacial, y el significado físico de la tensión interfacial es idéntico al de la tensión superficial. Estrictamente, los términos que definen de manera general los fenómenos de superficie son la interfase y la tensión interfacial, pero es más común hablar de superficies y de tensiones superficiales.

### 1.1.4. Agentes Tensoactivos

Se les llama agentes tensoactivos (también se les conoce como agentes de superficie activa o surfactantes<sup>C</sup>) a aquellas sustancias que, aunque presentes en pequeñas cantidades, ejercen un efecto notable en el comportamiento de la superficie de un sistema. Los agentes tensoactivos son moléculas que por sus características estructurales se adsorben principalmente en las superficies<sup>D</sup>. Estas sustancias son esencialmente responsables de producir grandes cambios en la energía de la superficie de sólidos o líquidos, y su habilidad de causar esos cambios es asociada con la tendencia de migrar a la interfase entre dos fases. Entre algunas características propias de los agentes tensoactivos, se encuentra que en solución diluida se comportan como electrolitos comunes, pero a partir de una concentración bien definida ocasionan cambios fisicoquímicos notables en las propiedades de las soluciones como son la tensión superficial<sup>E</sup>, la conductividad y la presión osmótica, entre otras. Como consecuencia, los agentes tensoactivos son de especial interés en cualquier lugar donde existan interfasas sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas, líquido-líquido o líquido-gas, y de un particular interés a la interfase líquido-gas donde el agente tensoactivo es un soluto cuya presencia genera una gran diferencia entre las propiedades superficiales de la solución y las propiedades del interior del solvente.

El mecanismo por el cual los agentes tensoactivos alteran la energía superficial es debido a la naturaleza dual de las moléculas o iones de estas sustancias. Dentro de una simple molécula o ion de un agente tensoactivo, existe un grupo que tiene afinidad hacia el medio dispersante o solvente, y a una distancia

<sup>C</sup> El término surfactante es un anglicismo derivado de la definición técnica *surface active agent*.

<sup>D</sup> La adsorción, que frecuentemente se confunde con la absorción, hace referencia a la adhesión de moléculas de gases o líquidos a la superficie de sólidos porosos. La adsorción es un fenómeno de superficie; la absorción es una mezcla o interpenetración de dos sustancias. En la absorción, las moléculas de la sustancia adsorbida penetran en todo el volumen del sólido o líquido adsorbente.

<sup>E</sup> En general, todas las sustancias generan cambios en la tensión superficial de un líquido, pero se les considera como agentes tensoactivos a aquellas sustancias que disminuyen la tensión superficial de un líquido en función de la concentración.

conveniente dentro de la misma molécula o ion, otro grupo que tiene afinidad hacia el medio disperso o soluto. La capacidad de incluir dentro de la misma molécula dos diferentes grupos cuyas propiedades son diametralmente opuestas es llamada anfipatía.

## 1.2. Clasificación de los Agentes Tensoactivos

La clasificación de los agentes tensoactivos se fundamenta principalmente en el tipo de carga eléctrica de los grupos funcionales químicos de los cuales están formados. Debido a que los agentes tensoactivo, por lo general, actúan en sistemas acuosos, es conveniente clasificarlos de acuerdo a la estructura química de sus grupos hidrofílicos (grupos que tienen afinidad por el agua). Tomando como primer criterio el poder de disociación de los agentes tensoactivos en presencia de un electrolito, se pueden clasificar como iónicos y como no-iónicos. Dentro de los agentes tensoactivos iónicos, se clasifican tomando como segundo criterio la carga eléctrica que posee la parte que ocasiona la actividad superficial. De esta manera, se pueden clasificar como aniónicos, catiónicos y anfotéricos. Un anión es un ion con carga eléctrica negativa, mientras que un catión es un ion con carga eléctrica positiva. Dentro de las moléculas de los agentes tensoactivos existen los dos tipos de iones, tanto aniones como cationes, pero lo que en este caso interesa es la carga del ion que ocasiona los fenómenos de actividad superficial.

La mayoría de las aplicaciones de los agentes tensoactivos ocurre en medios acuosos por lo que es conveniente referir la naturaleza química de los componentes a grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Los grupos hidrofílicos determinan la mayoría de las diferencias entre los agentes tensoactivos en el mercado.

Los grupos hidrofóbicos para la gran mayoría de los agentes tensoactivos son hechos a partir de cadenas hidrocarbonadas las cuales se prefieren lineales debido a los problemas de biodegradación. El rango de carbonos en estas cadenas es generalmente de 10 a 16. El grupo hidrofóbico constituye la parte más grande de las moléculas, a excepción de los agentes tensoactivos no – iónicos. Los grupos hidrofóbicos basados en cadenas hidrocarbonadas tienen origen en 3 fuentes básicas:

1. Productos petroquímicos
2. Aceites vegetales naturales
3. Aceites animales naturales

Es importante entender que en cada caso el grupo hidrofóbico existe como una mezcla de cadenas de distintos tamaños, ya sean fabricadas o naturales. Afortunadamente, las mezclas de cadenas de diferentes longitudes funcionan mejor normalmente que los compuestos puros, de otra manera los costos de separación y purificación podrían elevar los precios de los agentes tensoactivos.

Además de la clasificación clásica de los agentes tensoactivos basada en su carga eléctrica, existe otros agentes tensoactivos clasificados como "especiales" y que agrupan a compuestos con silicio, fluorocarbonados y poliméricos.

### 1.2.1. Agentes Tensoactivos Iónicos

#### 1.2.1.1. Agentes Tensoactivos Aniónicos

Los agentes tensoactivos aniónicos se fabrican y se usan en mayor volumen que todos los otros tipos de agentes tensoactivos. La razón por la cual son los más usados es su bajo costo de manufactura y que son utilizados en casi todos los tipos de detergentes, que es una de las principales aplicaciones de los agentes tensoactivos.

Los agentes tensoactivos aniónicos son electrolitos y cuando se disocian en agua el ion causante de la actividad superficial es un anión (carga negativa). Los agentes tensoactivos aniónicos se adsorben en varios tipos de sustratos y les transmiten su carga negativa. También se puede decir que en los agentes tensoactivos aniónicos el grupo hidrofóbico (que tiene repulsión hacia el agua) queda con carga eléctrica negativa. Generalmente, los agentes tensoactivos aniónicos se caracterizan por tener cationes metálicos del tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y orgánicos como  $\text{NH}_4^+$ ; y una parte hidrofílica que contiene los grupos aniónicos –  $\text{COO}^-$ , –  $\text{SO}_3^-$ , –  $\text{O}^-$ , –  $\text{PO}_3^-$ , etc., unidos a la fracción orgánica (hidrofóbica). Esta acción de los agentes tensoactivos aniónicos contribuye a la fuerza de detergencia y a su alto poder espumante. Para una detergencia óptima el



grupo hidrofóbico es de tipo de cadena parafínica con un rango de 12 a 16 unidades de carbono, y el grupo polar debe estar al final de la cadena. De esta forma, la mayoría de los agentes tensoactivos aniónicos utilizables son del tipo:



donde, C representa a una unidad de carbono y X es el grupo hidrofílico que es ionizado y puede ser:

- Carboxilato (jabón)  $\text{RCOO}^-$
- Sulfonato  $\text{RSO}_3^-$
- Sulfato  $\text{ROSO}_3^-$
- Fosfato  $\text{ROPO(OH)O}^-$  (monofosfato)

En consecuencia, los agentes tensoactivos aniónicos son usados, por lo general, como jabones, detergentes, shampoos, limpiadores y productos similares.

A continuación se nombran algunos de los principales grupos funcionales de los agentes tensoactivos aniónicos, así como sus efectos.

a. Jabón (Sales sódicas de ácidos grasos)

Estructura Química:



El jabón es el agente tensoactivo más viejo que se conoce y ha sido usado desde los tiempos de los Egipcios. Su uso más conocido es la fabricación de barras para limpieza y algunas veces se usa para la fabricación de detergentes. En los detergentes, el jabón es a veces usado como un agente de control de espuma. Desde hace mucho tiempo la saponificación directa de las grasas ha sido utilizada como medio de producción de los jabones, pero ahora se obtienen por la neutralización de ácidos grasos con hidróxido de sodio (NaOH). El jabón es una sal de un ácido carboxílico débil (ácidos grasos) y una base fuerte (NaOH), por lo que muestra una naturaleza alcalina en solución acuosa (pH  $\approx$  10). Esta naturaleza alcalina favorece la detergencia, pero puede causar irritación a la piel y daño al cabello. El jabón tiene las siguientes ventajas:

- Es producido y usado extensamente en volúmenes muy grandes.
- Es un excelente detergente.
- Las materias primas para su producción son independientes del precio y la disponibilidad del petróleo.
- Se degrada biológicamente de manera muy rápida.
- Su toxicología es bien conocida.

Sin embargo, el jabón tiene una gran desventaja y es que no es funcional en el agua dura<sup>F</sup> y forma escoria con los iones calcio y magnesio. Debido a esto, el jabón ha sido reemplazado por otros detergentes en gran escala y este problema fue el factor más importante para el desarrollo de otros agentes tensoactivos sintéticos. De cualquier manera, el jabón es un excelente detergente en ausencia de las condiciones anteriores, por lo que se han hecho esfuerzos considerables para usarlo con aditivos que reduzcan esos efectos adversos. El jabón es de principal interés particularmente en países sin petróleo y con abundante existencia de grasas y aceites.

b. Sulfatos de Alquilo (AS)<sup>G</sup>

Estructura Química:



<sup>F</sup> El agua dura contiene principalmente iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

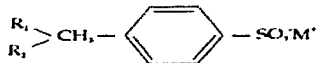
<sup>G</sup> En algunos casos, se usaran siglas en inglés ya que son más familiares.

Los sulfatos fueron la clase de agentes tensoactivos sintéticos más grande y más importante, sin embargo, a partir de los años 70's fueron sustituidos por los sulfonatos en términos del volumen de consumo.

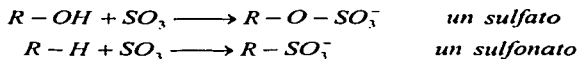
El dodecilsulfato de sodio (SDS) es el compuesto más característico del tipo AS, y es muy usado en investigación científica. Los sulfatos de alquilo son sintetizados a partir de grandes alcoholes (grasos) por sulfatación con gas  $\text{SO}_3$ , ácido clorosulfónico ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) o ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). En la fabricación de los sulfatos, la neutralización se debe de llevar a cabo de manera cuidadosa para evitar el rompimiento de las cadenas. Las propiedades de los sulfatos dependen de las propiedades de la cadena hidrocarbonada y del grupo sulfato. Los sulfatos de alquilo son muy usados como emulsificantes, agentes dispersantes, espumantes y limpiadores. El dodecilsulfato de sodio es un componente esencial del shampoo y de los espumantes para pasta dental.

c. Alquilbencensulfonatos (ABS)

Estructura Química:



Los alquilbencensulfonatos son algunos de los agentes tensoactivos aniónicos más utilizados como los principales componentes de fabricación de los detergentes. No son usados en los shampoos porque causan una sensación de dureza en el cabello después de lavarse. Estos agentes también son usados como emulsificantes y como dispersantes en sustancias químicas para la agricultura. El alquilbenceno producido de una fuente de petróleo es sulfonado con gas  $\text{SO}_3$ , o ácido sulfúrico fumante. La preparación de los sulfatos y los sulfonatos se lleva a cabo usando los mismos agentes, la diferencia es la estructura química de los materiales que son utilizados. Si la reacción ocurre con un hidrógeno ligado a un oxígeno (un alcohol), se produce un sulfato, mientras que si la reacción ocurre con un hidrógeno ligado a un carbono se produce un sulfonato:



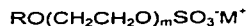
Los alquilbencensulfonatos lineales (LAS), que tienen una cadena de alquilo lineal, son fácilmente biodegradables y de esta manera son llamados agentes suaves. Por otro lado, los ABS, que tienen una cadena ramificada, no son fácilmente biodegradables y son llamados alquilbencensulfonatos duros. Los ABS duros muestran problemas de espumas en los ríos y de efluentes en las ciudades grandes, pero esos problemas pueden ser resueltos empleando LAS suaves en vez de ABS duros.

Este tipo de agentes tensoactivos tiene poca tolerancia al agua dura debido a su punto de Kraft alto en las sales de calcio y de magnesio, por lo que para la fabricación de detergentes requieren la adición de agentes secuestrantes para esos iones divalentes.

d. Otros tipos de agentes tensoactivos aniónicos:

• Alquilpolietilensulfatos (AES)

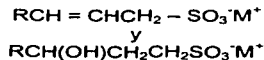
Estructura Química:



•  $\alpha$  - Oleofin Sulfonatos (AOS)

Estructura Química:

Mezcla de



- Monoalquil Fosfatos (MAP)  
Estructura Química:  
 $\text{ROP} (= \text{O})(\text{OH})(\text{O}^-\text{M}^+)$

- Isetionato de Acilo (éster sulfonatado)  
Estructura Química:  
 $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$

- Glutamato de Acilo  
Estructura Química:  
 $\text{RCONHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{COO}^-\text{M}^+$

- N-Acil Sarcosinato  
Estructura Química:  
 $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$

- Alquenil Succinato  
Estructura Química:  
 $\text{RCH} = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$

### 1.2.1.2. Agentes Tensoactivos Catiónicos

Los agentes tensoactivos catiónicos son aquellos donde el grupo iónico en el grupo hidrofóbico va hacia el cátodo<sup>11</sup> y de aquí que tengan carga positiva. Por lo tanto, los agentes tensoactivos cuyo grupo hidrofílico es un catión son denominados agentes tensoactivos catiónicos.

Generalmente, los agentes tensoactivos catiónicos disponibles comercialmente están basados en el transporte de la carga positiva por parte de un átomo de nitrógeno. Los otros productos, están basados en átomos de fósforo y azufre, sin embargo, no están comercialmente disponibles a excepción de las sulfobetainas. La estructura catiónica puede estar presente en la molécula, como en el caso de las sales cuaternarias de amonio, o puede estar formada solo en soluciones acuosas como las aminas grasas etoxiladas. En soluciones ácidas, los agentes tensoactivos no – iónicos pueden adoptar un carácter catiónico debido a la protonación de un heteroátomo, sin embargo, estrictamente se consideran como agentes tensoactivos aniónicos a aquellos tensoactivos que no necesitan protonación para formar cationes.

Los agentes tensoactivos catiónicos son también electrolitos, sólo que con carga positiva. La mayoría de las sustancias tienen carga negativa en medios acuosos y las moléculas de los agentes tensoactivos catiónicos se adsorben orientando su grupo hidrofílico hacia la superficie de las sustancias. Los agentes tensoactivos catiónicos no cuaternarios son sensibles a valores de pH altos, iones polivalentes y altas concentraciones de electrolitos, mientras que los agentes tensoactivos catiónicos cuaternarios no son afectados por ninguna de esas condiciones. Los agentes tensoactivos catiónicos difieren de los aniónicos y los no – iónicos en su alto grado de sustantividad<sup>12</sup>, que se refiere a la capacidad de captación del agente tensoactivo desde la solución hacia la superficie de una amplia variedad de superficies cargadas negativamente, tales como las fibras celulósicas como son el papel y el algodón; fibras protéinicas como la lana; fibras sintéticas como la poliamida y el acrílico; plásticos; cloruro y acetato de polivinilo; silicatos; metales; pigmentos, entre otras.

<sup>11</sup> Un cátodo está cargado negativamente, mientras que un ánodo está cargado positivamente. Se debe distinguir entre cátodo y catión, así como entre ánodo y anión, ya que las cargas eléctricas se invierten.

<sup>12</sup> El término "sustantividad" se refiere al término en inglés *substantivity*.

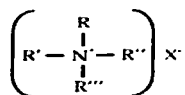
Dependiendo de la estructura química de los agentes tensoactivos catiónicos, es posible hacer que un sólido hidrofílico se comporte como si fuera hidrofóbico o (menos usual) hacer que un sólido hidrofóbico se comporte como si fuera hidrofílico. De esta manera, las propiedades superficiales de los sólidos pueden ser modificadas por el uso de los agentes tensoactivos catiónicos.

Estas características naturales de los agentes tensoactivos catiónicos son totalmente utilizadas en muchos productos, tal como la fabricación de suavizantes y acondicionadores para el cabello. Algunos de los agentes tensoactivos catiónicos también son usados como germicidas y bactericidas, esto debido a su gran capacidad de adsorberse en sustancias con carga eléctrica negativa dentro de los cuerpos vivientes de las bacterias, tales como las proteínas y los ácidos nucleicos. Otras aplicaciones de los agentes tensoactivos son como suavizantes y antiestáticos en la industria textil, agentes antiendurecedores en los fertilizantes, emulsificantes, inhibidores de corrosión en campos petrolíferos, agentes dispersantes para pigmentos y agentes de flotación en procesamiento de minerales. Actualmente, todos los agentes tensoactivos catiónicos que se usan son derivados de las alquilaminas.

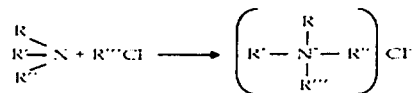
Generalmente, los agentes tensoactivos catiónicos forman compuestos complejos insolubles con los agentes tensoactivos aniónicos, con lo cual se pierden las propiedades superficiales útiles. Sin embargo, en solventes orgánicos y aceites minerales los agentes tensoactivos complejos catiónicos – aniónicos pueden tener sustentividad, capacidad de humectación, resistencia a la corrosión, haciendo pensar que están activos superficialmente en semejante ambiente. También pueden generar tensiones superficiales muy bajas (debajo de 25 mN/m).

Dentro de las principales desventajas de los agentes tensoactivos catiónicos se encuentra que son más costosos que los aniónicos, tienen bajo poder de detergencia, bajo poder de suspensión de sólidos, son adsorbidos rápidamente desde la solución hacia las superficies y de esta manera la solución es agotada en la concentración de agente tensoactivo.

Debido a que la gran mayoría de los agentes tensoactivos catiónicos son compuestos cuaternarios de amonio, a continuación se describen algunos aspectos relacionados con sus propiedades. Estos compuestos son sales sustituidas, donde ninguno de los cuatro sustituyentes es un átomo de hidrógeno; su estructura puede ser representada como:



donde  $X^-$  es generalmente un ion cloruro ( $Cl^-$ ) o un ion sulfato de etilo ( $C_2H_5SO_4^-$ ). Las sales cuaternarias de amonio pueden ser hechas en equipos simples en condiciones moderadas reaccionando una amina terciaria con un halógeno orgánico o con un sulfato orgánico.



Las sales cuaternarias de amonio son generalmente solubles cuando existe una cadena hidrofóbica grande, siendo insoluble en aceite mineral. Cuando tienen dos o más cadenas hidrofóbicas, las sales cuaternarias de amonio se convierten en dispersiones en agua y son solubles en solventes orgánicos. Las sales cuaternarias de amonio son compatibles con soluciones inorgánicas y agua dura, pero son incompatibles con los metasilicatos, fosfatos altamente condensados y proteínas las cuales las hacen precipitar. Las sales cuaternarias de amonio son estables a los cambios de pH, tanto ácido como alcalino, especialmente ácido (incluso con HF), pero las bases calientes normalmente causan su separación; se descomponen cuando son calentadas arriba de los 100 °C.

Las sales cuaternarias de amonio son incompatibles con los agentes tensoactivos aniónicos, son compatibles con los no – iónicos a excepción de las alcanolamidas con alto contenido de jabón, polioles con

alto contenido de óxido de propileno y etoxilados hidrofóbicos como el nonil fenol. Las propiedades funcionales de las sales cuaternarias de amonio dependen de la solubilidad en agua, ya que una pobre solubilidad en agua genera una adsorción alta y por lo tanto una actividad superficial máxima.

La principal desventaja de las sales cuaternarias de amonio es que como germicidas se desactivan rápidamente y no pueden eliminar las esporas de algunas bacterias y hongos, y por lo tanto no pueden ser usados para esterilización. A continuación, en la *Tabla 1.1*, se muestra el cambio en las propiedades respecto al incremento en la longitud de la cadena.

**Tabla 1.1**

Propiedades de los compuestos cuaternarios respecto a la longitud de la cadena		
2 cadenas de C <sub>8</sub>	Muy soluble en agua	Germicida moderado
2 cadenas de C <sub>10</sub>	Soluble en agua	Germicida fuerte
2 cadenas de C <sub>12</sub>	Soluble pobremente en agua	Germicida débil
2 cadenas de C <sub>14</sub>	Poco soluble en agua	Antiestático
2 cadenas de C <sub>16</sub> - 18	Prácticamente insoluble en agua	Suavizante y antiestático

A continuación se nombran algunos de los principales grupos funcionales de los agentes tensoactivos catiónicos, así como sus efectos.

a. Sales de Alquiltrimetilamonio

Estructura Química:



Este agente tensoactivo es el más común dentro de los catiónicos. Las aminas terciarias  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$ , se hacen reaccionar con cloruro de metilo o bromuro de metilo para ser convertida en una sal cuaternaria de amonio. El cloruro de metilo es comúnmente usado en la producción industrial, así que X- generalmente corresponde al ion cloruro. Este agente es aplicado en la producción de acondicionadores para el cabello y agentes antiestáticos.

b. Sales de Dialquildimetilamonio

Estructura Química:



Las sales de dialquildimetilamonio son sintetizadas por la reacción de una dialquilamina con cloruro de metilo. Este agente tensoactivo tiene dos cadenas hidrocarbonadas largas en una molécula. Las sales de dialquildimetilamonio son principalmente usadas para la fabricación de ablandadores, pero no son fácilmente biodegradables.

c. Sales de Alquilamonio

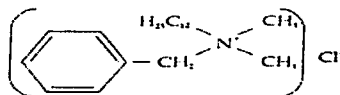
Estructura Química:



Este agente tensoactivo es producido por la neutralización de una amina primaria con ácido hidroclicórico o ácido acético. Se usa como agente preventivo para la oxidación de los metales, agente de flotación de minerales y como principal aplicación se usa como emulsificante para asfalto.

d. Sales de Alquilbencildimetilamonio (Cloruro de Benzalconio)

Estructura Química:



El cloruro de benzalconio es el compuesto cuaternario mejor conocido. Es un cloruro de alquil bencil dimetil amonio donde el grupo alquilo es normalmente un derivado del ácido graso de coco el cual contiene  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  y  $C_{16}$ . El cloruro de benzalconio es un polvo blanco soluble en agua y alcohol. También se encuentra en el mercado como soluciones acuosas, con productos que contienen más del 40% de solvente complementario. Su principal aplicación es como agente germicida y bactericida, así como desinfectante.

- e. Otros tipos de agentes tensoactivos catiónicos
- Sales de Alquilpiridina

Estructura Química



### 1.2.1.3. Agentes Tensoactivos Anfotéricos

Los agentes tensoactivos anfotéricos son capaces de variar su naturaleza iónica respecto al cambio del pH de una solución. De esta manera, estos agentes tensoactivos pueden estar en estado aniónico, catiónico, no iónico, o iones alternados dependiendo del valor del pH de la solución en que se encuentren. En soluciones ácidas forman cationes, en soluciones alcalinas forman aniones, y en valores de pH intermedios forman moléculas con dos grupos iónicos de cargas opuestas<sup>J</sup>. La nomenclatura de algunos de los agentes tensoactivos anfotéricos ha sido confusa en el pasado debido en parte a los errores en la determinación de la estructura química y, más recientemente, debido a la retención de la palabra "betaina" para productos que no son estrictamente anfotéricos. Los agentes tensoactivos anfotéricos son escasamente usados como componentes principales de algún producto. Su principal uso es como agente tensoactivo complementario para ayudar a la detergencia y al poder espumante de los agentes tensoactivos aniónicos. Este efecto complementario de ayuda se presenta debido a la formación de un compuesto de adición con los agentes tensoactivos aniónicos en soluciones acuosas.

Debido a que los agentes tensoactivos anfotéricos cambian sus propiedades respecto al pH, existe un punto intermedio (no necesariamente  $pH = 7$ ) en el que ambos grupos iónicos muestran igual grado de ionización y este valor de pH es llamado el punto isoeléctrico o el área isoeléctrica<sup>K</sup>. El punto isoeléctrico no es muy claro, pero depende sobre todo de la naturaleza aniónica y catiónica de los grupos. El grupo aniónico más común es el carboxilo ( $COOH$ ), mientras que el grupo catiónico más común es la amina ( $NH$ ). En el punto isoeléctrico, los agentes tensoactivos anfotéricos generalmente tienen una solubilidad mínima así que puede haber pérdidas en las propiedades superficiales. Un agente tensoactivo anfotérico que es soluble en el punto isoeléctrico es soluble en todo el rango de pH. La naturaleza iónica de un agente tensoactivo anfotérico rara vez es totalmente aniónica o catiónica arriba o abajo del punto isoeléctrico. Se esperaría que el punto isoeléctrico fuera de gran importancia, pero no es medible fácilmente en productos comerciales, los cuales son mezclas.

La compatibilidad de los agentes tensoactivos anfotéricos con soluciones iónicas es excelente, así como con otros agentes tensoactivos. Prácticamente todos los agentes tensoactivos anfotéricos son resistentes a los ácidos y las bases, no sufren hidrólisis rápidas y los productos que contienen grupos amido (amidopropil betainas, glicinatos) son resistentes a la hidrólisis en condiciones frías. Las sulfobetainas son particularmente convenientes para su uso en ácidos fuertes.

Los agentes tensoactivos anfotéricos son excelentes agentes espumantes, particularmente en presencia de concentraciones altas de electrolitos y aceite; son buenos, pero no excelentes, agentes

<sup>J</sup> El término en inglés que se utiliza para este fenómeno es *zwitterions*.

<sup>K</sup> Más estrictamente se debería hablar del área isoeléctrica, pero el término de punto isoeléctrico es más usado.

humectantes siendo más eficientes otros agentes tensoactivos, y sus propiedades como emulsificantes no son muy buenas. Los agentes tensoactivos anfotéricos tienen la ventaja sobre los compuestos cuaternarios de amonio de que no son afectados por el agua dura y el alcohol.

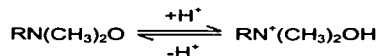
A continuación se nombran algunos de los principales grupos funcionales de los agentes tensoactivos anfotéricos, así como sus efectos.

a. Óxidos de alquildimetilamina

Estructura Química:

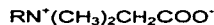


Estos compuestos son típicos agentes complementarios de ayuda para agentes tensoactivos aniónicos como los alquilsulfatos y los alquilpolioxietilensulfatos, principalmente usados en detergentes lavatrastes. El óxido de la amina es sintetizado a partir de una amina terciaria  $RN(CH_3)_2$ , por la reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno. La naturaleza iónica variable de este agente tensoactivo depende de los valores del pH de las soluciones.

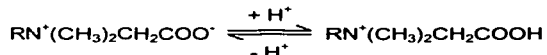


b. Alquilcarboxibetaina

Estructura Química:



Para la obtención de estos agentes tensoactivos anfotéricos, se hace reaccionar ácido monocloroacético con una amina terciaria  $RN(CH_3)_2$ . Estos agentes tensoactivos son usados como agentes complementarios de ayuda en detergentes lavatrastes y shampoos. La naturaleza iónica depende del pH de la siguiente manera:

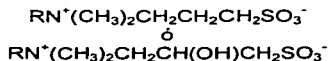


La palabra "betaina" describe originalmente al compuesto trimetil glicina  $(CH_3)_3N^+CH_2COOH$ , el cual tiene un átomo de nitrógeno cuaternario, se ha extendido hacia los N – trialquil derivados de los aminoácidos. Estrictamente las betainas nos son agentes tensoactivos anfotéricos debido a que nunca son aniónicos, sin embargo, debido al uso común han sido incluidas en esta clasificación al igual que las sulfobetainas. Las betainas se diferencian de los glicinatos y los propionatos en que no son afectadas en soluciones alcalinas.

c. Otros tipos de agentes tensoactivos Anfotéricos

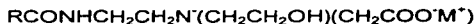
• Alquilsulfobetaina

Estructura Química:



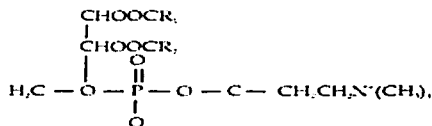
• Agentes Tensoactivos tipo Ácido Amido – Amina

Estructura Química:



• Lecitina

Estructura Química:



### 1.2.2. Agentes Tensoactivos No – Iónicos

Los agentes tensoactivos no – iónicos son aquellos que no tienen un grupo con carga alguna. El grupo hidrofílico es proporcionado por un grupo soluble en agua que no se ioniza a un grado considerable. En la práctica, los grupos que se utilizan son los siguientes:

• Hidroxilo	C – OH	Propiedades hidrofílicas pobres
• Éter	C – O – C	Propiedades hidrofílicas pobres
• Óxido de amina	N → O	Propiedades hidrofílicas excelentes
• Óxido de fosfina	P → O	Propiedades hidrofílicas excelentes
• Sulfóxido	S → O	Propiedades hidrofílicas excelentes
• Triple ligadura	C ≡ C	Propiedades hidrofílicas muy pobres
• Éster	COO –	Propiedades hidrofílicas muy pobres
• Amida	CONH –	Propiedades hidrofílicas muy pobres

Los grupos más comunes de los agentes tensoactivos no – iónicos son el grupo hidroxilo ( R – OH ) y el grupo éter ( R – O – R' ). La capacidad de solubilización de un grupo hidroxilo o un grupo éter es baja en comparación con los grupos sulfato y sulfonato. Para estos agentes tensoactivos las longitudes de las cadenas van de las 6 a las 8 unidades, más allá de este rango los agentes tensoactivos no – iónicos se vuelven insolubles y la utilidad de sus propiedades superficiales disminuyen. Los agentes tensoactivos no – iónicos que muestran propiedades útiles deseables son obtenidos usando múltiples grupos hidroxilo o múltiples grupos éter y así incrementar la solubilidad en el agua.

Los agentes tensoactivos no – iónicos no son electrolitos, pero tienen algunos grupos hidrofílicos disociativos. Los grupos polioxietileno, sacáridos (sorbitán, azúcar, glucosa, etc.) y los grupos hidroxilo son ejemplos de grupos hidrofílicos no – iónicos. Los agentes tensoactivos no – iónicos son principalmente resistentes en soluciones acuosas con sales añadidas o en agua dura.

Los agentes tensoactivos no – iónicos más importantes son los etoxilados, los cuales son productos de condensación de alcoholes hidrofóbicos, fenoles, mercaptanos, aminas, ácidos carboxílicos, carbonamidas, etc., con éteres de oligoglicoles, ésteres ácidos grasos de glicerol, diglicerol, azúcares, azúcar hidrogenada como el sorbitol, y alquil poliglicosidas.

La manera más versátil de usar los grupos éter es por la reacción del óxido de etileno con un grupo hidrofóbico; el óxido de etileno reacciona con un hidrógeno ligado al grupo hidrofóbico.



La cantidad de óxido de etileno adicionada puede ser controlada variando su cantidad adicionada en proporción con la cantidad adicionada de grupo hidrofóbico. Cualquier óxido de etileno libre puede ser removido fácilmente al final de la reacción, debido a que éste es un gas a temperatura ambiente. Mientras más grande sea la cantidad de óxido de etileno, más grande será la solubilidad.

Las propiedades de los agentes tensoactivos etoxilados dependen principalmente de la cantidad de óxido de etileno en el grupo hidrofílico. A continuación, en la Tabla 1.2, se muestran los efectos de la variación del contenido de óxido de etileno.

Tabla 1.2



Moles de óxido de etileno adicionados a C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	Solubilidad del producto en agua
0	Insoluble
1	Insoluble
2	Insoluble
3	Insoluble
4	Parcialmente miscible
5	Parcialmente miscible
6	Soluble con dificultad
7	Bastante soluble

A continuación se presentan algunos ejemplos de los agentes tensoactivos no – iónicos etoxilados:

- Alcoholes etoxilados
- Mono alcanolamidas etoxiladas
- Aminas grasas etoxiladas
- Ácidos grasos etoxilados
- Copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno
- Alquil fenol etoxilados

El método alternativo para el uso de grupos hidroxilos múltiples no ha sido utilizado en el mismo grado de práctica debido a que no hay un método fácil y barato de ligar grupos hidroxilos múltiples en un hidrocarburo. Sin embargo, varios agentes tensoactivos están basados en este principio debido a la gran existencia de grupos hidroxilos múltiples en productos naturales, tales como los sacáridos, los polisacáridos y otros carbohidratos. Los derivados polihidroxilados no ofrecen al formulador la misma variedad de productos líquidos con propiedades variables como los que son obtenidos por los derivados etoxilados.

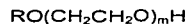
A continuación se presentan algunos ejemplos de los agentes tensoactivos no – iónicos con grupos hidroxilo múltiples:

- Glucosidas
- Glicéridos
- Ésteres de glicol
- Ésteres de glicerol
- Ésteres de poliglicoles y poligliceroles
- Poliglucoasidas
- Ésteres de sorbitán y ésteres de sorbitán etoxilados
- Ésteres de sucrosa

A continuación se nombran algunos de los principales grupos funcionales de los agentes tensoactivos no – iónicos, así como sus efectos.

a. Polioxietilenaalquil Éter.

Estructura Química:

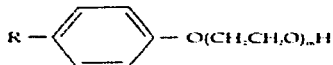


Este tipo de agentes tensoactivos es uno de los emulsificantes más populares, ampliamente usado en emulsiones de cosméticos, medicamentos, insecticidas, fungicidas, y herbicidas. Se puede controlar el balance hidrofílico – lipofílico (HLB) del agente tensoactivo cambiando la longitud de la cadena de polioxietileno. Mientras más larga sea la cadena de polioxietileno es más hidrofílico y tiene un número de HLB más grande. Su efecto de detergencia para suciedades grasas es bueno, pero este tipo de compuestos no han sido usados como detergentes en polvo desde hace mucho tiempo debido a sus problemas de apelmazamiento; no es fácil fabricar detergente en polvo con un agente tensoactivo en estado líquido. Estos agentes tensoactivos son producidos por polimerización por adición del óxido de etileno hacia alcoholes grandes con la ayuda de catalizadores ácidos o básicos. La catálisis ácida produce

una distribución estrecha de pesos moleculares hacia los productos, pero también produce más subproductos como el dioxano.

b. Polioxietilenaquilfenil Éter.

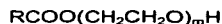
Estructura Química:



Estos agentes tensoactivos son usados casi para el mismo propósito que los polioxietilenaquil éter. El tipo de la cadena de alquilo ramificada no es biodegradable, así que sus aplicaciones son limitadas. Estos agentes tensoactivos se producen por la adición de óxido de etileno al alquilfenol.

c. Polioxietileno Esterificado de ácidos grasos.

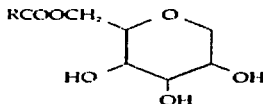
Estructura Química:



Estos agentes tensoactivos son también emulsificantes con propiedades similares a los polioxietilenaquil éter y a los polioxietilenaquilfenil éter. Estos compuestos son ésteres producidos por la adición de óxido de etileno a ácidos grasos. Estos agentes tensoactivos pueden ser hidrolizados, lo cual es meritorio, pero a veces no tiene aplicación práctica.

d. Sorbitán Esterificado por ácidos grasos.

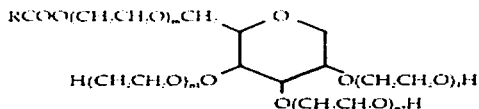
Estructura Química:



Estos agentes tensoactivos son muy populares con el nombre de comercial de SPAN y son los emulsificantes más reconocidos. El SPAN es comúnmente un agente tensoactivo hidrofóbico normalmente usado en combinación con un agente tensoactivo más hidrofílico como es el TWEEN. El sistema HLB usado para seleccionar el agente tensoactivo más conveniente fue primero inventado para utilizar el SPAN y el TWEEN por el proveedor de esos agentes tensoactivos. Estos agentes tensoactivos son sintetizados por la esterificación del sorbitán con ácidos grasos. Se usan como aditivos en alimentos.

e. Polioxietileno Sorbitán Esterificado por ácidos grasos.

Estructura Química:



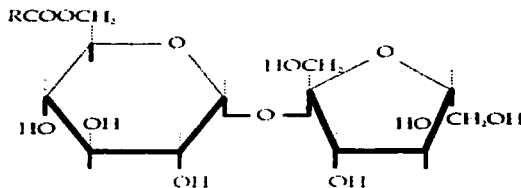
Estos agentes tensoactivos son conocidos bajo el nombre comercial de TWEEN. Son producidos por la adición de óxido de etileno al SPAN y son más hidrofílicos que los SPAN debido a las cadenas de polioxietileno. Se usan como emulsificantes en alimentos.

f. Otros tipos de agentes tensoactivos no – iónicos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

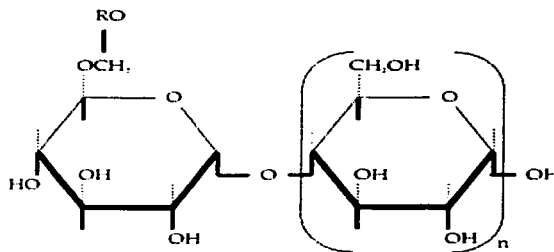
- Azúcar Esterificada por ácidos grasos.

Estructura Química:



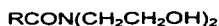
- Alquil poliglucosida.

Estructura Química:



- Dietanolamida por ácidos grasos.

Estructura Química:



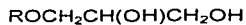
- Monoglicéridos por ácidos grasos.

Estructura Química:



- Alquilmonogliceril Éter

Estructura Química:



- Propilenglicol Esterificado por ácidos grasos.

Estructura Química:



### 1.2.3. Agentes Tensoactivos Especiales

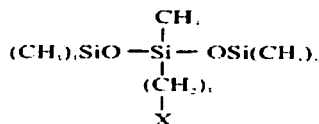
#### 1.2.3.1. Agentes Tensoactivos a base de Silicio

Los organosilicones se describen como aquellos que tienen como base una estructura de poldimetil siloxano; que de no ser modificados, no son solubles en agua. La incorporación de un grupo soluble en agua en

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

la estructura del silicio puede dar productos que muestren propiedades superficiales en agua. De la misma manera, la adición de grupos orgánicos de carácter organofílico pueden generar productos que tengan propiedades superficiales en solventes orgánicos.

Actualmente, están disponibles un gran número de agentes tensoactivos base silicio, muchos de ellos con un descripción inadecuada de su estructura por parte de los fabricantes. El efecto hidrofóbico en el silicio puede ser obtenido por una cadena de polisiloxano, que por si misma puede variar en longitud y grado de ramificación, y por adición de un agente hidrofóbico parafínico al final o a o largo de la cadena de polisiloxano (Figura 1.4).

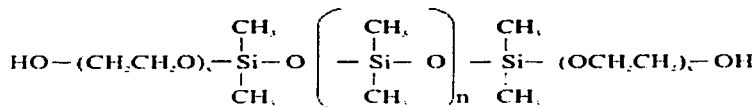


donde  
X = un grupo hidrofílico orgánico, como:  
Amina (NH<sub>2</sub>),  
Poliéter ([óxido de etileno]),  
Sulfonato (SO<sub>3</sub>).

**Figura 1.4**

El efecto hidrofóbico es obtenido por una cadena corta de siloxano de tres átomos de silicio, con siete grupos metilo en los alrededores y una cadena hidrocarbonada corta a la cual es ligada un grupo hidrofílico, que puede ser aniónico, catiónico, anfotérico o no - iónico. El efecto hidrofóbico de esta cadena de siloxano es equivalente al efecto de la cadena hidrocarbonada con 12 a 16 unidades. Como en este caso se encuentra un solo grupo hidrofóbico y un solo grupo hidrofílico, estos agentes tensoactivos podrían describirse como silicones monoméricos.

Si la cadena de siloxano es extendida hacia uno de los enlaces de polisiloxano, entonces se pueden formar miles de estructuras. El grupo hidrofílico puede estar situado al final de la cadena de siloxano o a lo largo de la cadena; puede existir más de un grupo hidrofílico y estos grupos multifuncionales pueden estar situados juntos entre ellos o aleatoriamente a lo largo de la cadena de polisiloxano. A este tipo de agentes tensoactivos a base de silicio se les llama poliméricos o polifuncionales<sup>1</sup> (Figura 1.5).



**Figura 1.5**

Estos productos muestran una notable similitud estructuralmente a los copolímeros de óxido de etileno y propileno, en este caso con la cadena de polioxipropileno remplazada con la cadena de polidimetilsiloxano. De igual manera muestran propiedades similares. La conexión entre la cadena de polisiloxano y la de polioxietileno es del tipo de enlace Si - O - C, que es hidrolíticamente inestable. En la Figura 1.4, la conexión entre la cadena de polisiloxano y el grupo hidrofílico es del tipo de enlace Si - C, que es hidrolíticamente estable. Una multiplicidad de grupos hidrofílicos pueden ser añadidos a lo largo de la cadena de polisiloxano, y esos productos son conocidos como polímeros peine (Figura 1.6).

<sup>1</sup> Los términos que se usan en inglés son *ABA polymeric* ó *ABA polyfunctional*.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

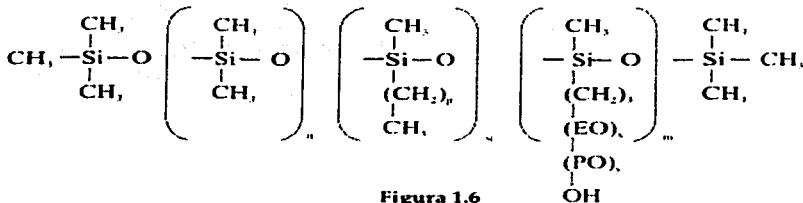
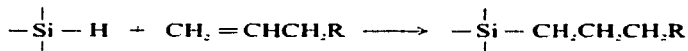


Figura 1.6

Los agentes tensoactivos más comúnmente usados por muchos años son aquellos donde el grupo hidrofílico es una cadena polioxielileno o una mezcla de copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno.

Existen excelentes posibilidades de fabricar moléculas que den propiedades específicas debido a la gran cantidad de variaciones en la estructura química y así existir una proliferación de agentes tensoactivos a base de silicio en el mercado comercial. Un gran número de ellos puede ser descrito como agentes tensoactivos poliméricos donde hay varios grupos hidrofílicos y varios grupos hidrofóbicos en la misma molécula.

Los métodos de síntesis son una combinación de química de silicio y silanos. Una ruta común que es usada para añadir un grupo hidrofílico a una cadena de polisiloxano es tener el grupo hidrofílico añadido a un grupo alquilo. El grupo alquilo reacciona con el H en un grupo Si - H.



Dentro de las propiedades generales de los agentes tensoactivos a base de silicio, se tiene que son similares a las propiedades de los agentes tensoactivos no - iónicos. Tienen la capacidad de modificar la solubilidad en agua y solventes orgánicos en rango amplio. Los agentes tensoactivos a base de silicio que contienen copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno muestran una solubilidad inversa con la temperatura (Punto de Cloud) de la misma manera que los no - iónicos. Los productos tienen baja espuma y se pueden usar como antiespumantes por arriba del Punto de Cloud. Los polidimetilsiloxanos son muy estables y químicamente inertes al calentamiento y al oxígeno.

Dentro de las desventajas, se tiene que los polidimetilsiloxanos son estables contra la biodegradación y terminan arriba sin cambios en la fracción de lodos de las plantas de tratamiento de aguas negras, sin embargo, los copolímeros solubles en agua pueden ser degradados adecuadamente.

Entre algunas aplicaciones que se tienen que se pueden controlar la flexibilidad y la rigidez en los sistemas de espuma de poliuretano. Se usan como agentes antiftotación de pigmentos y de defectos en superficies. En general, decrecen la tensión superficial y pueden ser usados como humectantes para formar lubricantes y otros productos manteniendo baja espuma.

### 1.2.3.2. Agentes Tensoactivos Fluorocarbonados

Existen dos tipos comercialmente disponibles. El primer tipo (productos antiguos) es:



donde X es el grupo hidrofílico y n tiene valores de 6 a 10. El grupo hidrocarbonado puede ser alquilo, piridina, amidopropilo, etc., y un enlace entre la cadena fluoronada y el grupo hidrofílico. El grupo hidrofílico puede ser -COOH, SO<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub> - O)<sub>x</sub>, catiónico o anfotérico.

El segundo tipo (productos recientes) es conocido como agentes tensoactivos perfluoropoliéteres, los cuales son fluoronados de manera análoga a los polímeros de óxido de etileno y óxido de propileno:



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

donde  $n$  y  $m$  están entre 20 y 40. También existen modificaciones con grupos iónicos al final de la fórmula como  $-\text{COOH}$ , entre otros.

Los productos base química de fluor son muy similares a los agentes tensoactivos convencionales en que tienen un grupo hidrofílico y un grupo hidrofóbico. El enlace  $\text{C}-\text{F}$  es muy fuerte y el tamaño del átomo de fluor es cercano al del átomo de hidrógeno. Esto significa que los átomos de fluor están empaquetados cercanamente al átomo de carbón, dando una mejor estabilidad térmica y química que los hidrocarburos.

En los agentes tensoactivos fluorocarbonados hay una posible inmiscibilidad con solventes polares y no polares. Esto significa que el grupo repelente al solvente está en los solventes comunes y los aceites minerales. En el tipo 1, si  $X = \text{H}$ , entonces se puede producir el agente tensoactivo. Para tener la suficiente miscibilidad con agua,  $X$  debe ser un grupo soluble en agua para agentes tensoactivos adecuados para sistemas acuosos. Los ácidos perfluorocarboxílicos se ionizan más que los correspondientes ácidos grasos, así los productos con un grupo carboxilo adyacente a un grupo metilfluoronado, no son afectados en soluciones acuosas por ácidos minerales y cationes polivalentes.

Los agentes tensoactivos tienen fuerzas intermoleculares muy bajas entre las moléculas, las cuales dan energías superficiales muy bajas en la fase líquida y de esta manera tensiones superficiales muy bajas en sistemas acuosos. Usando diferentes productos pueden reducir la tensión superficial de sistemas no – acuosos (ésteres, alcoholes, éteres, epóxicos, poliésteres, uretanos, acrílicos) a cerca de 20 mN / m.

Son excelentes humectantes particularmente en superficies de baja energía como el polietileno. Son buenos espumantes y estabilizadores de espuma en ácidos y bases muy fuertes. Tienen propiedades de antiespumantes en sistemas no – acuosos. Los del tipo 1 son agentes emulsificantes pobres para aceite y agua, pero excelentes para monómeros fluoronados en la producción de politetrafluoroetileno (PTFE). Los del tipo 2 son excelentes emulsificantes aceite en agua.

Como desventajas se tiene que son muy costosos y se usan solamente en donde sus propiedades son realmente requeridas. Debido a su estabilidad excepcional, existen problemas en su capacidad de biodegradarse.

Generalmente, los fabricantes no revelan la constitución química exacta de sus productos. Las propiedades químicas fácilmente medibles son poco reproducibles, por lo que son más aconsejables pruebas más funcionales como la tensión superficial. Sin embargo, aún esas pruebas no son fáciles de llevar a cabo. Lo más satisfactorio es realizar pruebas para un desarrollo, como en el caso de ver si un producto que es agregado a una pintura reduce el fenómeno de corte.

Debido al alto costo de los agentes tensoactivos fluoronados las aplicaciones han sido reducidas a problemas que los agentes tensoactivos convencionales no pueden resolver. Éstas están relacionadas generalmente a fenómenos de humectación y de propagación. La dificultad de humectar superficies como las películas plásticas de polietileno y polipropileno, entre otras; por parte de adhesivos, recubrimientos, pinturas, tintas y pulidores necesitan tener tensiones superficiales disminuidas para humectar esas superficies. Otra dificultad de humectar superficies, son las de las plantas, insectos y muy pequeñas fisuras de rocas. Por lo tanto, las aplicaciones específicas son las siguientes:

- a. Sofocamiento al fuego. Agentes espumantes para espuma base agua que se propaga en hidrocarburos encendidos para cortar el aire.
- b. Pinturas. Reducción fenómenos de cáscara de naranja, corte, cráteres, arrastramiento de orilla en pinturas no – acuosas.
- c. Tintas para impresoras de inyección de tinta. Mejoramiento de la humectación de las tintas a base de glicol y agua para papel plano imprimible sin secar los inyectores.
- d. Polimerización en emulsión. Emulsificantes en la polimerización en emulsión del PTFE.
- e. Producción de petróleo. Uso para reducir la tensión superficial para la generación de espuma para abrir fisuras y mejorar la penetración hacia el gas y el aceite; estabilidad térmica buena y baja absorción.
- f. Electrodo planos. Dando efectos antiespumantes en ácidos muy fuertes como el ácido crómico, entre otros.
- g. Cosméticos. Estabilización muy buena en emulsiones aceite en agua.

### 1.2.3.3. Agentes Tensoactivos Poliméricos

En años recientes, ha habido un gran interés considerable en los agentes tensoactivos poliméricos, sin embargo, no existe una definición muy clara de los agentes tensoactivos poliméricos. La palabra polímero sugiere un alto peso molecular con un número grande de unidades repetitivas. La mayoría de los polímeros que tienen propiedades superficiales útiles tienen solo unas pocas cadenas repetitivas y el término más adecuado para caracterizarlos es de oligómero. Sin embargo, a este tipo de compuesto se les da el nombre de agentes tensoactivos poliméricos sin entrar en más distinciones. La mayoría de los agentes tensoactivos poliméricos pueden dividirse en dos tipos: polímeros peine y polímeros en bloque.

Los polímeros peine son aquellos que tienen los grupos hidrofílicos y los hidrofóbicos unidos en unidades poliméricas repetibles regulares (*Figura 1.7*).

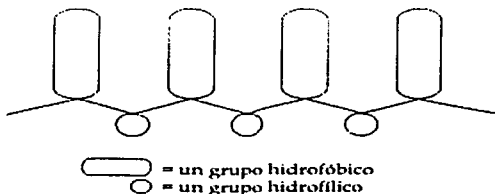


Figura 1.7

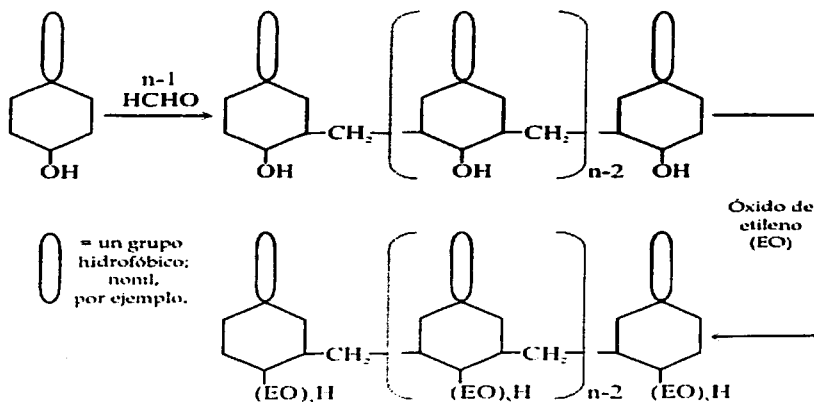


Figura 1.8

Se le conoce como agentes tensoactivos poliméricos tipo peine a aquellos compuestos cuyos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos tienen un arreglo similar a los dientes de un peine unidos hacia fuera del esqueleto del peine. Un ejemplo típico de este tipo de compuestos es el alquilfenol que es polimerizado con formaldehído y después reacciona con óxido de etileno (*Figura 1.8*).

Estos sistemas tienen un enorme número de variaciones con muy pocas materias primas. El tamaño del grupo hidrofílico, la longitud de la cadena (el valor de  $n$ ), y la cantidad de óxido de etileno (el valor de  $x$ ) son

fácilmente variados. Incluso, la cadena de polioxietileno (EO)<sub>x</sub> puede ser variada con la incorporación de óxido de propileno en forma aleatoria o en bloque, y el grupo final –H puede ser alquilado o terminado en bloque con una gran variedad de grupos terminales. El mayor uso de este tipo de productos es en la desemulsificación del petróleo crudo, donde los grupos hidrofóbicos tienen de 4 a 8 unidades de hidrocarburo. A pesar de que son pocos este tipo de productos, se ha encontrado la manera de usarse en diferentes formas.

El otro principal grupo de electrolitos poliméricos es el de copolímeros en bloque, donde hay bloques de grupos hidrofílicos (A) e hidrofóbicos (B), estando en configuración simple A – B – A. Los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y sus derivados muestran bloques de grupos solubles en agua y bloques hidrofóbicos. Los más simples (los de tipo A – B – B) tienen un grupo hidrofóbico pero dos grupos hidrofílicos:



Estos productos muestran propiedades que son comunes a otros agentes tensoactivos poliméricos como buena capacidad de humectación y dispersión, pero baja espuma. Sin embargo, puede haber un gran número de variaciones como reemplazar la molécula inicial de óxido de propileno (PO) con una molécula de mayor funcionalidad. Un ejemplo de esto, es el uso de un derivado amina tetrafuncional formando un agente tensoactivo polimérico de óxidos de etileno y propileno complejo, que es usado en el tinte de las fibras (*Figura 1.9*).

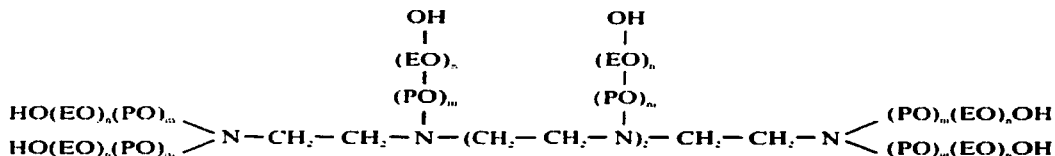


Figura 1.9

Existen similitudes entre los agentes tensoactivos poliméricos y los agentes tensoactivos iónicos, sin embargo no son absolutas. Los agentes tensoactivos poliméricos forman micelas y se agregan y su CMC's pueden ser determinadas con un razonable grado de confiabilidad. Sin embargo, los agregados no están bien definidos, son generalmente más pequeños que los polielectrolitos de similar estructura, pero sin el grupo hidrofóbico. La actividad superficial es más baja que para agentes tensoactivos monoméricos y toma más tiempo lograr un desarrollo. La rapidez de humectación y la rapidez para llegar al equilibrio son más lentas. Los agentes tensoactivos poliméricos muestran ventajas prácticas como agentes emulsificantes, espumantes y antiespumantes, y agentes dispersantes.

Existen varios tipos de polímeros y oligómeros que son usados como agentes tensoactivos. Estos no tienen estructura molecular como la de los agentes tensoactivos típicos (la cabeza hidrofílica y la cola hidrofóbica), pero pueden ser usados como dispersantes y como agentes coagulantes. Los dispersantes poliméricos de este tipo, llamados coloides protectores, han sido conocidos desde hace muchos años. Los polímeros solubles en agua, particularmente ciertos catiónicos, son usados como agentes coagulantes.

A continuación se nombran algunos de los principales agentes tensoactivos poliméricos, así como sus efectos.

a. Condensado de Formaldehído y Sulfonato de Naftaleno.

Este es uno de los dispersantes de tipo oligomérico más comunes, más popularmente usado como agente dispersante de cemento. También es aplicado a pigmentos, agroquímicos, resinas, y dispersiones de látex. Su propiedad característica de baja espuma es una buena característica de este dispersante. Los oligómeros que tienen de 3 a 5 núcleos de naftaleno son recomendables para un uso general como agentes dispersantes, y aquellos que tienen más de 10 núcleos son particularmente útiles como dispersantes para cementos. Su pobre resistencia a la intemperie no es aceptable para pinturas en emulsión y recubrimientos de papel. El sulfonato



de naftaleno es sintetizado por la reacción de sulfonación del naftaleno con ácido sulfúrico concentrado y es condensado con formaldehído para producir este agente.

b. **Poliacrilato de Sodio.**

Este polímero es especialmente útil en polvos de dispersiones inorgánicas y pigmentos. Como ejemplos de materiales que forman este tipo de dispersiones se tiene a la Caolita, Carbonato de Calcio, Hidróxido de Aluminio, Óxido de Titanio, Óxido Férrico, entre otros. Este agente tiene buena resistencia a la intemperie y puede ser usado en aplicaciones que requieren blancura y brillo en el color como en los recubrimientos para papeles. También es usado en las manchas por la transportación de pigmentos inorgánicos.

c. **Copolímero de Oleofina y Maleato de Sodio.**

Este copolímero es un buen dispersante que puede ser aplicado en polvos orgánicos e inorgánicos, así como pigmentos. La aplicación de este agente se da en pinturas en emulsión, resinas para pinturas, dispersión de tintes, cerámicas, agroquímicos, etc. Este compuesto tiene una buena resistencia a la intemperie pero también forma relativamente una cantidad alta de espuma. Las oleofinas como el estireno, etileno, propileno, isobutileno y el octeno son copolimerizadas alternativamente con el anhídrido maléico y el producto es polimerizado con hidróxido de sodio.

d. **Otros compuestos**

- Sulfonato de Lignita
- Polifosfato
- Carboximetil Celulosa
- Celulosa Catiónica
- Almidón Catiónico
- Alcohol Polivinílico
- Polietilenglicol
- Poliacrilamida

### 1.3. Efectos que producen los Agentes Tensoactivos

Dentro de las principales propiedades que se presentan en los agentes tensoactivos y sus soluciones, las cuales explican su funcionamiento, se encuentran la adsorción, la formación de micelas y la variación del ángulo de contacto.

1. La **adsorción**
2. La **formación de micelas**
3. La **solubilidad**

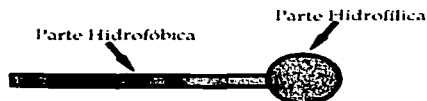
La adsorción da a la superficie activa efectos de espumación, humectación, emulsificación, dispersión de sólidos y detergencia. La actividad micelar modifica las propiedades de la solución de los agentes tensoactivos tales como viscosidad y solubilización, pero también hay evidencia de que las propiedades micelares son necesarias en efectos funcionales tales como la emulsificación y detergencia. El comportamiento anormal de la solubilidad es característico de los agentes tensoactivos y es originado por la adsorción y la formación de micelas.

#### 1.3.1. Adsorción

La principal característica de un agente tensoactivo es que se encuentra en mayor concentración en la superficie que en el seno del líquido. Este fenómeno es conocido como **adsorción<sup>M</sup>** y ocurre en una interfase líquido / sólido, en una interfase líquido / líquido y en una interfase airee líquido.

<sup>M</sup> Frecuentemente se confunde el término adsorción con absorción. La **adsorción** es un fenómeno de superficie mientras que la **absorción** es una mezcla o interpenetración de dos sustancias.

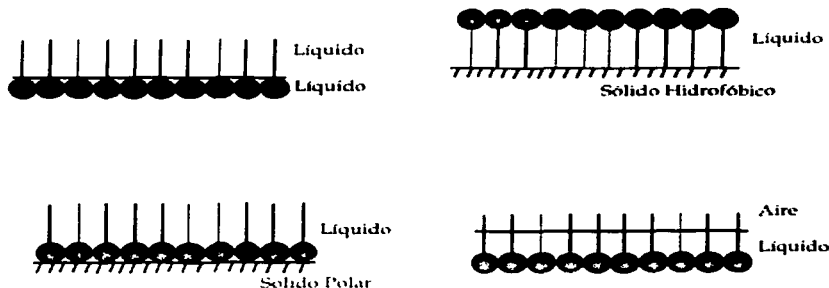
La adsorción de un agente tensoactivo sobre la superficie es consecuencia de su estructura molecular. Un agente tensoactivo tiene dos grupos en la molécula: un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico<sup>N</sup>.



**Figura 1.10**  
Estructura básica de un tensoactivo

En la Figura 1.10 se muestra a una molécula de tensoactivo, representando al grupo hidrofóbico como una cadena larga y al grupo hidrofílico como una pequeña cabeza redonda. La molécula de tensoactivo puede estar orientada en varias direcciones. Como se verá más adelante, esto es una simplificación y es relativo el tamaño y la forma de las partes hidrofílicas e hidrofóbicas de la molécula de tensoactivo, las cuales determinan muchas de sus propiedades.

En un agente tensoactivo, el grupo hidrofílico se disuelve en la fase acuosa mientras que el grupo hidrofóbico tiene solamente una escasa afinidad por el agua. Las moléculas de agua tienen una afinidad fuerte entre ellas, más fuerte que las cadenas de hidrocarburos que integran el grupo hidrofóbico, de tal manera que, los grupos hidrofóbicos son sacados de los alrededores del agua. El destino del grupo de hidrocarburos depende de las propiedades de la superficie con la que este en contacto. Si la superficie es aire, el grupo de hidrocarburos se orienta lejos del agua, si es un sólido hidrofóbico se orienta hacia el sólido, pero si el sólido es altamente polar se orienta lejos del sólido (Figura 1.11).



**Figura 1.11**  
Adsorción en Interfases

Las moléculas que poseen tanto grupos hidrofílicos como hidrofóbicos se denominan anfipáticas o anfílicas<sup>O</sup>.

La adsorción del tensoactivo en superficies sólidas depende de la naturaleza de la superficie, si es hidrofílica (polar) o hidrofóbica (no polar).

A continuación se muestran algunas características de la adsorción de agentes tensoactivos sobre superficies polares y no polares.

#### Superficies polares o **hidrofílicas**

<sup>N</sup> Hidrofóbico: Muestra repulsión al agua. Hidrofílico: Muestra afinidad por el agua

<sup>O</sup> Anfipáticas o Anfílicas proviene del griego amphi "dual", pathos "sentimiento", philos "amante".

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1. La naturaleza química de la superficie juega un papel importante. Por ejemplo, los óxidos de metal pueden formar sales sobre la superficie con aniones (quimisorción<sup>P</sup>).
2. Con agentes tensoactivos polares, la cantidad de adsorción puede ser alta y el grupo polar se orienta hacia la superficie.

#### Superficies no polares o **hidrofóbicas**

1. La cantidad de adsorción es extremadamente pequeña con agentes tensoactivos polares.
2. La cantidad de adsorción de agentes tensoactivos polares puede ser incrementada por adición de electrolitos, los cuales reducen la doble capa eléctrica.
3. Los agentes tensoactivos no iónicos se adsorben apreciablemente en cantidades más altas que los agentes tensoactivos polares.
4. El efecto de adición de electrolitos en la adsorción de agentes tensoactivos no iónicos no afecta significativamente la cantidad de adsorción.
5. El efecto de la temperatura:
  - En el caso de los agentes tensoactivos polares la cantidad de adsorción es menor con el incremento en la temperatura.
  - En el caso de los etoxilados la cantidad de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura. (Este comportamiento se debe a que los etoxilados se deshidratan cuando se incrementa la temperatura y de esta manera empiezan a ser más hidrofóbicos)
  - El incremento de unidades en la cadena lineal de hidrocarburos incrementa la cantidad de adsorción.
  - La ramificación en la cadena de hidrocarburos decrece la cantidad de adsorción.

Una muestra de la variación de la adsorción en una superficie puede ilustrarse con los jabones. El grupo hidrofóbico se representa como una cadena larga de grupo alquilo  $(CH_2)_n$  y el grupo hidrofílico se representa como un ión carboxilado  $COO^-$  neutralizado con el ión sodio  $Na^+$ , en la práctica las propiedades de los agentes tensoactivos (espumación, humectación, emulsificación, dispersión, detergencia) son dependientes del número de carbonos en la cadena (n):

- Si n es menor que 8 el jabón es soluble en agua, pero las propiedades como tensoactivo son mínimas.
- Si n se encuentra en el rango de 10-18 el jabón es moderadamente soluble y las propiedades como agentes tensoactivo son máximas.
- Si n es mayor que 18 el jabón es prácticamente insoluble mientras que las propiedades como agente tensoactivo son mínimas

En concentraciones muy bajas de agente tensoactivo en agua, la cadena de hidrocarburos está tendida sobre la superficie, así que la representación de una molécula de tensoactivo solitaria en una interfase agua-aire es incorrecta porque sólo sucede cuando hay un número suficiente de moléculas de tensoactivo en la superficie (*Figura 1.3*). En realidad la molécula de tensoactivo esta situada como se representó en la *Figura 1.12*.

Las moléculas adsorbidas no están estacionarias, se encuentran en equilibrio dinámico con las moléculas vecinas, también necesitan un tiempo finito de adsorción el cual depende de la forma y el tamaño del tensoactivo y del mecanismo de adsorción. Muchas de las aplicaciones prácticas de los tensoactivos (humectación, detergencia, espumación) son procesos dinámicos y sistemas no equilibrados.

<sup>P</sup> La adsorción sobre los sólidos se clasifica en adsorción física (*fixisorción*) y adsorción química (*quimisorción*). En la *fixisorción*, las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido por fuerzas intermoleculares relativamente débiles. En la *quimisorción*, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes.



**Figura 1.12**  
Representación de una molécula solitaria de agente tensoactivo

### 1.3.2. Concentración Micelar Crítica (CMC)

La adsorción de un agente tensoactivo en solución sobre una superficie depende de la concentración (Figura 1.13):

Concentración	Agua/Superficie hidrofóbica	Agua/Superficie hidrofílica
Muy Baja I y II		
Baja III		
Monocapa a CMC IV		
Arriba de CMC V		

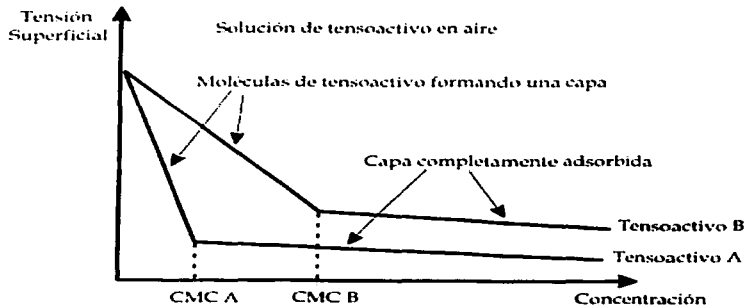
**Figura 1.13**  
Adsorción y Concentración

- A muy bajas concentraciones (I y II) no hay orientación y las moléculas se encuentran tendidas sobre la superficie.
- Conforme la concentración se incrementa (III) el número de moléculas de tensoactivo sobre la superficie también incrementa, no existe espacio suficiente para que las moléculas estén tendidas y comienzan a orientarse, la orientación depende de la naturaleza del grupo (hidrofílico e hidrofóbico) y de la superficie.
- En la concentración IV, el número de moléculas de tensoactivo es ahora suficiente para formar una capa unimolecular. Esta concentración es de gran importancia y es conocida como **Concentración Micelar Crítica (CMC)**.
- En la concentración V, no hay cambio en la adsorción sobre la superficie hidrofóbica, pero en la superficie hidrofílica se puede formar más de una capa de moléculas de tensoactivo. Otro aspecto que se puede observar en ambas superficies es la formación de estructuras ordenadas sobre la superficie del sólido.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Las moléculas de tensoactivo en solución forman estructuras ordenadas conocidas como **micelas**, las cuales se forman a una concentración mayor que la CMC.
- La adsorción genera un pronunciado cambio físico en la solución, por lo que el efecto sobre la tensión superficial empieza a ser particularmente evidente.

El efecto de la tensión superficial contra la concentración para la mayoría de los agentes tensoactivos se muestra en la **Figura 1.14**.



**Figura 1.14**  
Tensión superficial contra concentración

La representación se da con dos agentes tensoactivos y pueden observarse dos características:

- En primer lugar para ambos agentes tensoactivos la gráfica es discontinua, la tensión superficial cae rápidamente conforme la concentración incrementa hasta alcanzar un punto donde la tensión superficial cae lentamente. Este punto es donde la superficie es cubierta por una monocapa de tensoactivo.
- La segunda característica es que el tensoactivo A se comporta cualitativamente de una manera similar que el tensoactivo B pero no cuantitativamente, la caída es diferente y el cambio en la inclinación de la gráfica es a una concentración distinta. La razón de este comportamiento es que ambos agentes tensoactivos forman una monocapa sobre el sólido pero la concentración de cada tensoactivo es diferente en el punto donde la monocapa es formada. La tensión superficial mínima se obtiene después de que la monocapa es formada y es diferente para ambos agentes tensoactivos. Estas diferencias se deben a los tamaños y formas diferentes de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos en los agentes tensoactivos.

Existe un efecto similar cuando un agente tensoactivo está presente en un sistema de dos líquidos que no están mezclados, por ejemplo, un líquido hidrofóbico que está en contacto con agua. El tensoactivo se adsorbe en la interfase y reduce la tensión interfacial. La tensión interfacial graficada contra la concentración se comporta de manera similar a la de la tensión superficial, ya que también muestra una discontinuidad, la CMC, la cual es característica de los agentes tensoactivos (**Figura 1.15**).

En concentraciones superiores a la CMC, las moléculas no tienen algún sitio disponible para adsorberse. Sin embargo, la orientación apropiada de las partes hidrofóbicas de las moléculas próximas unas a otras forman estructuras ordenadas en solución (micelas), sobre la superficie hidrofílica. La misma situación existe en la adsorción de un agente tensoactivo en la interfase aire / agua (**Figura 1.16**).

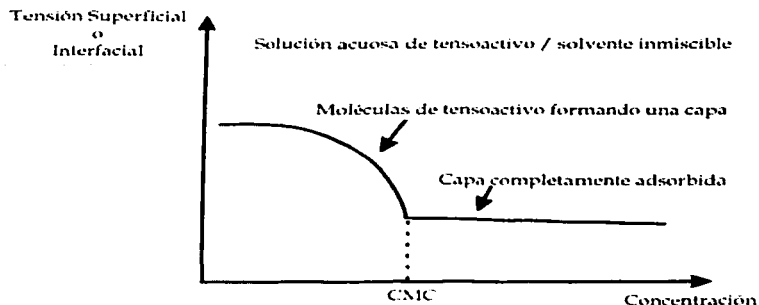


Figura 1.15  
Tensión Interfacial



Figura 1.16  
Micelas en solución

Realmente la CMC es un rango a partir del cual el cambio en la tensión superficial es mínimo. Este mismo comportamiento se observa cuando son hechas otras medidas físicas y se grafican sus resultados respecto a la concentración (Figura 1.17). Algunas propiedades, como la presión osmótica se comportan como si el número de moléculas en solución hubiera sido reducido en comparación con las que se esperaban, lo cual indica agregación y formación de estructuras.

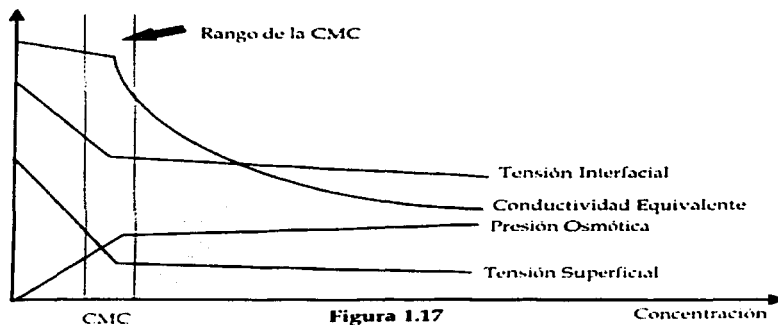


Figura 1.17  
Concentración Micelar Crítica

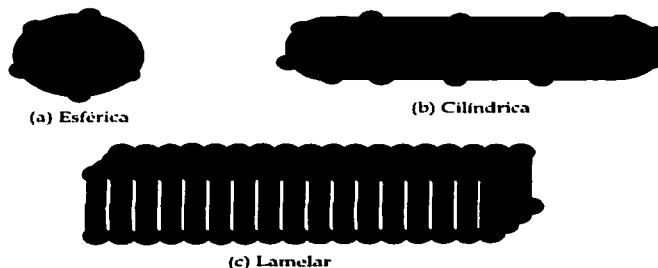
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 1.3.3. Formación de Micelas en Solución

La estructura y forma actual de una micela depende de la temperatura, el tipo de tensoactivo y de su concentración, de otros iones en solución y otros compuestos orgánicos solubles en agua. Es importante señalar esto para entender que la estructura y forma de la micela pueden cambiar y que la micela es una entidad dinámica.

Dependiendo de las condiciones, las micelas pueden formar esferas, cilindros o estructuras lamelares (Figura 1.18).

Las esferas son la forma más común de las micelas en concentraciones poco mayores que la CMC. La razón de que las micelas cambien de forma se debe a que decrece el espacio libre disponible. El primer cambio es a micelas lamelares, donde pueden formar capas lamelares o tomar formas de cilindros largos. De manera similar las micelas en forma de barras son formadas en soluciones más diluidas con ciertos agentes tensoactivos que tienen cadenas hidrofóbicas largas, o fuertes asociaciones de iones.



**Figura 1.18**  
**Forma de las micelas**

Como se ha mencionado las moléculas en las micelas no están fijas, sino que se encuentran en equilibrio dinámico. La formación y la desintegración micelar puede ocurrir en fracciones de segundo en el caso de micelas esféricas. Para el caso de estructuras lamelares o micelas en forma de cilindros la formación es un proceso mucho más lento y puede tomar varias horas o días.

El número de moléculas de tensoactivo en una micela es conocido como **número de agregación**. Por lo general, los tensoactivos no iónicos tienen números de agregación considerablemente más altos que los tensoactivos aniónicos y catiónicos.

Otro aspecto interesante es el comportamiento anormal de los agentes tensoactivos no iónicos con respecto al cambio de la temperatura. Para los agentes tensoactivos polares un incremento en la temperatura reduce la tendencia de agregación por el incremento en la energía cinética de las moléculas. En el caso de los tensoactivos no iónicos existe el mismo efecto, sin embargo por la pérdida del agua del grupo de oxido de etileno hace que el producto sea menos soluble y por lo tanto incrementa la tendencia de agregación. Los tensoactivos no iónicos continúan la agregación hasta llegar a ser insolubles.

La CMC de un agente tensoactivo indica el punto en el cual la adsorción en la monocapa está completa y las propiedades de la superficie son óptimas. Por lo tanto, hay que considerar lo que representa la CMC en la práctica, a las más bajas concentraciones se necesitan los máximos beneficios. La CMC es dependiente de la estructura química del tensoactivo. A continuación se muestran algunas características del comportamiento de la CMC respecto a los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos.

- Estructura Química y CMC

Grupo **hidrofóbico**:

1. La CMC decrece conforme se incrementa el número de carbonos en la cadena hidrofóbica.
2. La CMC incrementa si se incluyen átomos polares (N o O) en el grupo hidrofóbico.
3. La CMC decrece si átomos de fluor reemplazan a átomos de carbono en el grupo hidrofóbico.

Grupo **hidrofílico**:

1. Los grupos hidrofílicos cargados tienen CMC's mucho más altas que los tensoactivos no iónicos etoxilados.
2. Debido a la naturaleza del grupo hidrofílico, la carga tiene un efecto pequeño sobre la CMC.
3. La adición de una unidad de óxido de etileno a los tensoactivos no iónicos genera un incremento en la CMC.
4. La CMC incrementa si se introduce una cabeza hidrofílica extra, pero no óxidos de etileno.

### 1.3.4. SOLUBILIDAD

La solubilidad es una de las propiedades más importantes de un agente tensoactivo. La adsorción y, por lo tanto, las propiedades de la superficie activa son altas cuando la solubilidad es poca. Conforme el grupo hidrofóbico incrementa su peso molecular (para el mismo grupo hidrofílico), el tensoactivo empieza a ser menos soluble en agua. De manera similar, para el mismo grupo hidrofóbico el tensoactivo empieza a ser más soluble en agua conforme el grupo hidrofílico empieza a ser más soluble en agua.

Los agentes tensoactivos muestran una solubilidad anormal característica comparada con otros compuestos químicos. La solubilidad en agua de muchos compuestos químicos se incrementa conforme se eleva la temperatura. Sin embargo la solubilidad de los tensoactivos iónicos se incrementa drásticamente arriba de una cierta temperatura conocida como el **Punto de Kraft**.

La solubilidad de los agentes tensoactivos no iónicos (etoxilados) decrece drásticamente arriba de una cierta temperatura conocida como el **Punto Cloud** (Figura 1.19).

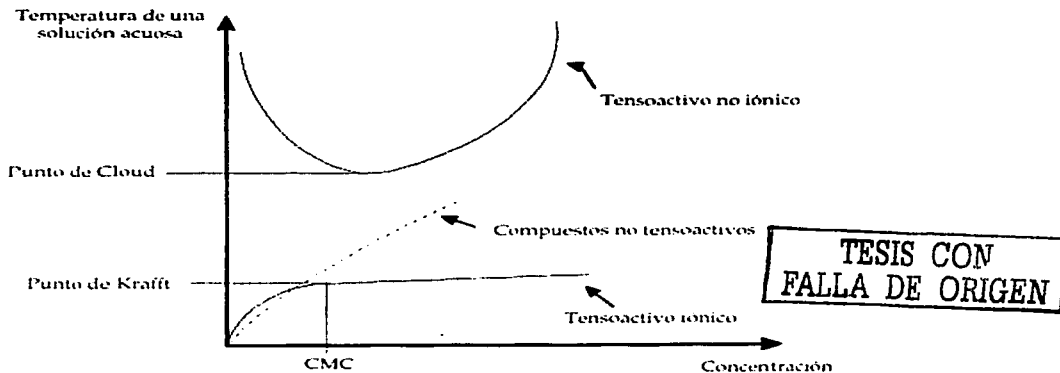


Figura 1.19  
Solubilidad de tensoactivos

Un punto sobre la gráfica mostrada en la *Figura 1.19* representa la concentración de una solución saturada a una temperatura particular. La solubilidad de la mayoría de los compuestos no tensoactivos se incrementa con la temperatura, esto puede observarse claramente en la gráfica (véase la línea punteada).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Cuando la solubilidad de un tensoactivo iónico se representa contra la temperatura se obtiene una gráfica compleja. La solubilidad aumenta lentamente conforme se eleva la temperatura hasta llegar a una cierta temperatura (Punto de Kraft), después de este punto existe una elevación muy rápida en la solubilidad sin que exista prácticamente un incremento en la temperatura.

El Punto de Kraft es donde las micelas son formadas. Abajo del Punto de Kraft las micelas aún no están formadas y la solubilidad es limitada. Arriba del Punto de Kraft las micelas están formadas y la solubilidad es incrementada. Por tales motivos, es deseable hacer formulaciones arriba del Punto de Kraft si se requiere una completa solubilidad. Por debajo del Punto de Kraft los tensoactivos existen como cristales hidratados. La concentración en la cual las micelas son formadas en el Punto de Kraft es la CMC.

De esta manera, conociendo el Punto de Kraft y la CMC de un agente tensoactivo se tiene información práctica acerca de las condiciones bajo las cuales opera, esto sirve de ayuda en la selección de un tensoactivo específico para una aplicación particular.

### 1.3.5. Viscosidad

El comportamiento de la viscosidad de los agentes tensoactivos ha sido difícil de interpretar y predecir. Con frecuencia se encuentran viscosidades altas y geles. En muchos casos las viscosidades altas y los geles pueden ser una molestia, particularmente en pruebas para diluir concentraciones altas de tensoactivos en soluciones acuosas. Por otro lado el comportamiento de los geles ha sido usado con provecho, por ejemplo, en la manufactura de geles limpiadores de manos y espesamiento de soluciones blanqueadoras.

La representación de la viscosidad respecto a la concentración es muy similar a la representación de un diagrama de fases (*Figura 1.20*).

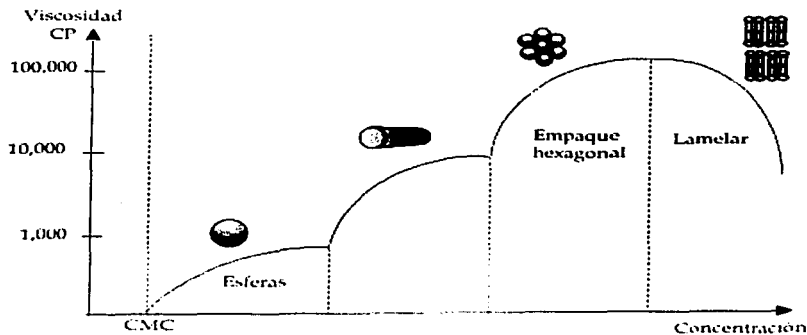


Figura 1.20  
Viscosidad contra Concentración

En la *Tabla 1.3* se muestran los efectos de la estructura micelar sobre la viscosidad. Las soluciones con micelas esféricas se comportan como líquidos newtonianos<sup>9</sup>. La transición de micelas esféricas a cilíndricas o a micelas lamelares tiene como resultado un gran incremento en la viscosidad y cambian su comportamiento a líquidos no newtonianos.

<sup>9</sup> En los líquidos newtonianos la viscosidad es independiente de la velocidad de corte y sus viscosidades no son muy diferentes a la del agua. En los líquidos no newtonianos la viscosidad es dependiente de la velocidad de corte.

Tabla 1.3

Tipo de estructura micelar	Viscosidad Característica	Efecto de corte
Esféricas	Viscosidad Baja	Independiente del corte
Cilíndricas	Viscosidad Moderada	Dependientes de la velocidad de corte
Empaque hexagonal de cilindros	Viscosidad Alta	Altamente dependiente del corte
Empaque lamelar en alta concentración	Viscosidad Alta	Frecuentes geles pero cortes fáciles
Fases Cúbicas	Viscosidades más altas, frecuentes en la formación de geles.	Dificultad de corte

En concentraciones bajas la viscosidad es menor debido a las micelas esféricas (región I). Cuando las micelas cambian de forma esférica a bastones, cilindros o discos existe un incremento en la viscosidad (región II), pero se da un incremento más marcado cuando las micelas en forma de cilindros toman un empaque hexagonal (región III). Sin embargo, cuando la concentración alcanza la etapa lamelar (región IV) la viscosidad cae, esto se debe a que la estructura puede cortarse mucho más fácil que el arreglo de empaque hexagonal.

El efecto de varias variables en la viscosidad de los agentes tensoactivos ahora puede ser mejor entendido por medio de:

- La **concentración**: el incremento en la concentración de algún producto, particularmente polímeros solubles en agua, incrementa la viscosidad de una solución. Un agente tensoactivo da incrementos muy altos en la viscosidad sobre un estrecho rango de concentración. Esto es ahora obvio ya que están ocurriendo cambios en la estructura lamelar (cualquiera de los dos cambios), desde esferas a cilindros, los cuales dan incrementos moderados en la viscosidad, o cambios en el comportamiento de agregación de las mismas micelas.
- El **efecto salino**: por muchos años los shampoos han sido espesados por adición de sal. La adición de un electrolito puede cambiar micelas esféricas a cilíndricas, sin embargo, un cambio drástico en la viscosidad se da cuando las estructuras cilíndricas cambian a estructuras hexagonales.

### 1.3.6. Espumación

Muchos de los agentes tensoactivos generan espumas elevadas, las cuales pueden ser deseables o indeseables dependiendo de la aplicación. Sin embargo, en el caso de necesitar abundante espuma, poca espuma o no desear espuma, se desearía controlar el nivel de ésta y conocer los factores externos que ocasionan el incremento o el colapso de la espuma.

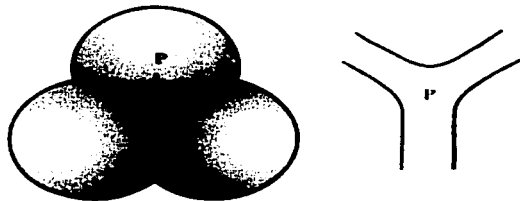


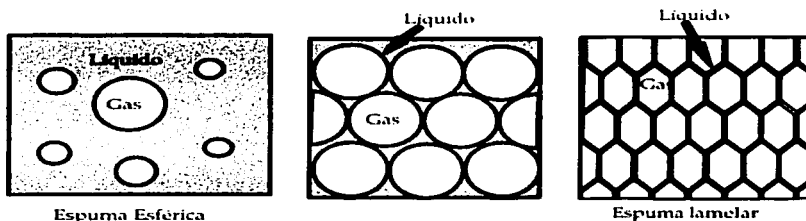
Figura 1.21  
Ilustración esquemática de las películas de espuma:  
el borde de Plateau se forma en el punto de contacto de  
las tres burbujas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las **espumas** son sistemas bifásicos termodinámicamente inestables, son dispersiones aire-líquido constituidas por un conjunto de burbujas gaseosas separadas por películas delgadas de líquido. Los puntos de

unión están formados por tres películas que forman ángulos aproximadamente de ciento veinte grados. El punto de unión se conoce como el **Borde de Plateau** o **Triángulo de Gibbs** (Figura 1.21).

La espuma es generada por la formación de esferas de aire en el líquido y a su vez éstas forman panales de espuma con lamelas (películas de líquido) relativamente gruesas entre las celdas (Figura 1.22).



**Figura 1.22**  
**Diferentes tipos de Espuma**

Las causas físicas de la formación de una espuma pueden ser varias: agitación enérgica de líquido con el aire, la caída de un líquido desde cierta altura, el burbujeo de aire u otro gas en el interior de un líquido, etc.

Las causas físico-químicas pueden ser: la naturaleza del agua. El agua dulce con una solución de jabón da por agitación una espuma persistente. El agua dura no hace espuma en las mismas condiciones más que precipitando las sales de calcio y magnesio bajo la forma de jabones insolubles.

La presencia de agentes tensoactivos aún de débil actividad superficial generalmente favorece la producción y la estabilidad de espumas. Gibbs en su teoría termodinámica, ha demostrado que cuando una sustancia tensoactiva está presente, se encuentra en una fuerte concentración en la interfase líquido-aire. Si la concentración del soluto es muy pequeña la capa superficial estaría formada casi de moléculas del solvente por lo que la formación de la espuma no sería posible.

Es importante mencionar que un líquido puro no produce espuma, ya que no presenta variación de tensión superficial. Por el contrario, si la concentración de soluto es relativamente grande, las capas superficiales están compuestas casi exclusivamente de moléculas de sustancia activa y no hay tampoco formación considerable de espuma. Debe haber una diferencia de tensión superficial entre la solución y la capa superficial; mientras más grande sea esta diferencia más consistencia y estabilidad tendrá la espuma.

En la práctica se encuentra que existen varios problemas básicos sobre las espumas. El problema más grande en todas las aplicaciones prácticas está en que la espuma simultáneamente empieza a generarse y a colapsarse. Otro problema en muchas de las aplicaciones prácticas es la presencia de sólidos finamente divididos donde sus superficies están en competencia por el tensoactivo.

- *Efecto Gibbs-Marangoni*

Al crecer una burbuja, se va produciendo la elasticidad en la película. La elasticidad puede relacionarse con la variación de la tensión superficial por el agente tensoactivo. La fuerza de gravedad influye en el adelgazamiento de la película y en cierto espesor crítico la película se colapsará y la burbuja tendrá su eventual ruptura, ya que el líquido fluye hacia las paredes verticales y el borde de Plateau sufre una succión del líquido hacia el interior de la pared.

Cuando una película se extiende se crean momentáneamente zonas de alta tensión superficial. Al migrar el agente tensoactivo hacia esas zonas, arrastra consigo una capa de solución. El resultado neto es que la película se adelgaza en las zonas adyacentes y se engrosan en las zonas que inicialmente tenían alta tensión superficial. Este efecto se le conoce como Gibbs-Marangoni.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La elasticidad de la película de Gibbs y el efecto Marangoni son frecuentemente usados para explicar la estabilidad de la espuma. Las dos teorías son matemáticas pero llegan a conclusiones similares. La diferencia básica entre estas dos teorías es que la teoría de Gibbs está en el equilibrio mientras que el efecto Marangoni toma en cuenta la velocidad de difusión del tensoactivo y por lo tanto es dependiente del tiempo.

La estabilidad de la película depende de un número de factores como el tipo de agente tensoactivo, su concentración, la temperatura, la presencia de un electrolito y la presencia de sólidos finamente divididos los cuales pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos.

A continuación se presentan algunos mecanismos para estabilizar las espumas:

1. **Efectos electrostáticos**  
Éstos son únicamente aplicables para agentes tensoactivos iónicos cuando el espesor de la película es menor a 1000 Angstrom.  
Las monocapas cargadas se repelen una a otra y estabilizan la espuma. Dichas películas son muy delgadas, se presentan con un color transparente y son de muy poco interés en aplicaciones donde la apariencia de la espuma es importante (por ejemplo los shampoos).
2. **Viscosidad en la superficie**  
Los agentes tensoactivos orientados como capas o multicapas (micelas y cristales líquidos) pueden dar diferentes viscosidades, generalmente más altas en la interfase entre el aire y el líquido.
3. **Viscosidad en el líquido**  
Los aditivos poliméricos aumentan la estabilidad de la espuma incrementando la viscosidad del líquido.
4. **Un segundo líquido o una fase sólida**  
Cuando una fase inmisible se presenta, la estabilidad de la espuma puede cambiar significativamente, ya sea aumentando o disminuyendo la estabilidad. Posiblemente el efecto más importante es el cambio en la distribución de la estabilización de las moléculas de tensoactivo, las cuales pueden ser adsorbidas en las nuevas interfases líquido / líquido o sólido / líquido y perder la interfase aire / agua. La suciedad es una posible interfase y, por lo tanto, durante la limpieza de la ropa la solución pierde tensoactivo para la suciedad y desestabiliza la espuma.

Algunas generalizaciones empíricas pueden ser hechas relacionando la estructura para la ejecución de la espuma. No obstante existen distintas diferencias entre las concentraciones cercanas a la CMC y superiores a ella, como se muestra a continuación:

1. No hay una relación directa entre la capacidad para producir espuma y la capacidad para estabilizar la espuma.
2. El volumen de espuma formada aumenta con un incremento en la concentración del tensoactivo hasta la CMC. Arriba de la CMC la cantidad de espuma es relativamente constante. La regla no es similar con respecto a la estabilidad en la espuma.
3. Los agentes tensoactivos iónicos producen más espuma y con mayor estabilidad que los agentes tensoactivos no iónicos.
4. Las cadenas lineales hidrofóbicas muestran mejor formación de espuma que las similares cadenas ramificadas.
5. La cantidad de espuma formada pasa a través de un máximo conforme se incrementa el número de unidades de la cadena lineal hidrofóbica. Una cadena hidrofóbica larga baja la tensión superficial e incrementa la cantidad de espuma, pero conforme la cadena lineal crece la solubilidad del tensoactivo rápidamente decrece.
6. Si el grupo hidrofílico es movido desde una posición terminal hasta una posición interna a lo largo de la cadena, la cantidad de espuma es mayor pero la estabilidad decrece (en concentraciones arriba de la CMC).
7. El efecto de la temperatura sobre la capacidad de espumación será similar al efecto de la temperatura sobre la solubilidad. Así los agentes tensoactivos iónicos espumarán mejor con el incremento en la temperatura, mientras que los agentes tensoactivos no iónicos muestran un decremento o pasan a través de un máximo en la producción de la espuma con el incremento en la temperatura.

8. Los aditivos polares orgánicos (otros tensoactivos) bajan la CMC de un agente tensoactivo pudiendo mejorar la estabilidad de la espuma.
9. Para los tensoactivos no iónicos etoxilados, la eficiencia de la espuma y la estabilidad pasan a través de un máximo con el incremento en el contenido de oxido de etileno. La sustitución de un átomo de hidrógeno en el grupo terminal OH con un grupo alquilo generan compuestos que producen muy poca espuma y estabilidad muy baja.

### 1.3.6.1. Antiespumantes, desespumantes y control de la espuma

La forma más fácil para controlar la espuma es seleccionar un agente tensoactivo adecuado. Sin embargo, en muchas de las aplicaciones prácticas existen limitaciones severas en la elección del agente tensoactivo con relación a la capacidad de formación de espuma. Por lo tanto, puede existir una necesidad de controlar la espuma por adición de un agente de control de espuma. Estos agentes son llamados **antiespumantes** o **desespumantes**.

Estos dos términos no son sinónimos, un *antiespumante* es un aditivo que evita que la espuma empiece a formarse mientras que un *desespumante* causa el colapso de la espuma una vez que esta formada. Como la espuma simultáneamente empieza a formarse y a colapsarse, en muchas aplicaciones la distinción entre antiespumantes y desespumantes no es fácil de detectar.

Los antiespumantes son comúnmente usados en el control de espuma en sistemas que contienen tensoactivos los cuales no han sido añadidos deliberadamente pero que son parte del sistema; un buen ejemplo es la pulpa de papel la cual tiene muchos tensoactivos naturales presentes como ácidos grasos. En estos sistemas su necesidad es no obtener espuma en total.

Se ha encontrado que los antiespumantes en el trabajo práctico son altamente específicos, por ejemplo un antiespumante que trabaja con un tipo de pulpa de papel puede ser relativamente ineficiente con otra pulpa diferente.

### 1.3.7. Humectación

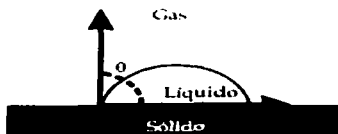
Existen una gran variedad de sistemas de dos fases en los cuales las propiedades interfaciales son las que tienen mayor influencia, sistemas sólido – líquido, sólido – gas, líquido – líquido, etc., sin embargo, es de gran importancia un sistema de tres fases, sólido – líquido – gas con el cual se puede observar la interacción de las propiedades superficiales de las sustancias y que da a lugar a un fenómeno superficial conocido como humectación.

Cuando una cantidad pequeña de un líquido se coloca sobre una superficie plana, la forma que toma depende de su naturaleza y de las fuerzas existentes entre las dos fases. Si existe repulsión el líquido tiene la tendencia a formar una esfera con un ángulo de contacto elevado entre su superficie y su curvatura, como resultado el sólido no se humecta. Si la adhesión es favorable, el ángulo de contacto resulta pequeño, la gota se extiende y mojado o **humectado** por el líquido.

El criterio empleado para determinar la humectación de una superficie es el ángulo de contacto. Se dice que un líquido humecta a una superficie sólida si el ángulo de contacto se encuentra entre un valor de 0 a 90°, de igual manera si el ángulo se encuentra en un rango de 90° a 180° el líquido no humecta esa superficie (Figura 1.23).



a) Superficie humectada ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ )



b) En el límite teórica ( $\theta = 90^\circ$ )

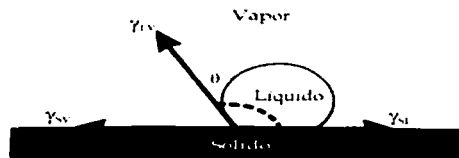


c) Superficie no humectada ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ )

Figura 1.23  
Ángulo de contacto

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El ángulo de contacto puede ser medido por observación directa de una gota sobre una superficie sólida. La determinación del ángulo de contacto es importante para la evaluación de la humectación de los sólidos y para la determinación indirecta de la tensión interfacial entre el sólido y el vapor ( $\gamma_{sv}$ ). También se puede determinar la naturaleza polar y no polar de la superficie de los sólidos en base a la comparación de los ángulos de contacto con líquidos polares y no polares. De una manera similar, también se puede tratar otro fenómeno entre tres fases (dos líquidos y una gas) como es la propagación de un líquido sobre otro. Una explicación científica sobre este fenómeno, depende de la interacción de las tensiones interfaciales existentes (líquido – gas, líquido – sólido, sólido – gas) cuyo equilibrio determina el ángulo de contacto entre la fase líquida y la fase sólida (*Figura 1.24*).



**Figura 1.24**  
**Ángulo de contacto (diagrama de tensiones)**

De este equilibrio entre las tensiones interfaciales se tiene que el ángulo de contacto entre una líquido y una superficie plana esta dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \right)$$

donde:

- $\gamma_{sv}$  = Tensión interfacial sólido-vapor
- $\gamma_{sl}$  = Tensión interfacial sólido-líquido
- $\gamma_{lv}$  = Tensión interfacial líquido-vapor

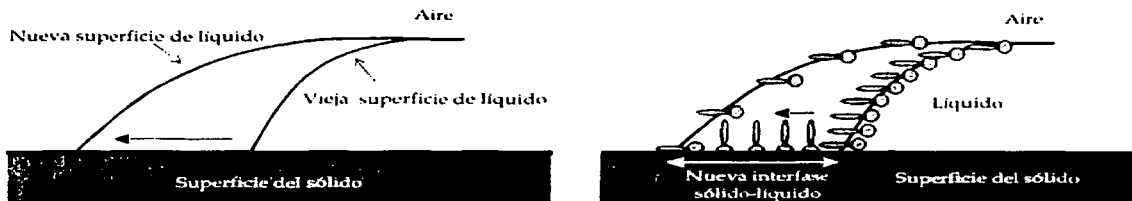
La reducción en la tensión superficial del agua por un agente tensoactivo puede hacer una solución no humectada dentro de una solución humectada en sustratos particulares. La capacidad de humectar depende de la tensión superficial de la solución y de la tensión crítica del sólido (CST) en el sólido. La CST es la tensión superficial de un líquido que formará un ángulo de contacto de cero medido a través de la película en un sólido, como en el caso de un líquido expandido sobre el sólido.

Un concepto importante es la velocidad a la cual la tensión superficial decrece. Imagínese una gota de líquido que contiene un agente tensoactivo en un lugar sobre la superficie con un ángulo de contacto de cero. La superficie del líquido debe expandirse, se forma una nueva superficie fresca y la tensión superficial aumenta a menos que el agente tensoactivo sea inmediatamente adsorbido en la nueva superficie en la misma concentración como en la superficie original. Las moléculas de tensoactivo se difunden desde el interior hasta la superficie para bajar la tensión superficial (*Figura 1.25*). De esta manera, si la difusión es lenta la velocidad de humectación es pobre. La difusión más rápida de una molécula de tensoactivo hacia la superficie fresca formada produce una mejor humectación. Una regla muy general originada fuera de la práctica es que los agentes tensoactivos más pequeños son generalmente mejores humectantes que las grandes moléculas debido a que las moléculas más pequeñas se difunden más rápido a través de la solución que las moléculas más grandes.

A continuación se muestran las relaciones entre la estructura química y la humectación:

- Grupo **hidrofóbico**: las características de óptima humectación son mostradas en cadenas lineales hidrofóbicas más cortas que para espumación o detergencia, y son encontradas en la región de  $C_9$ - $C_{12}$
- Grupo **hidrofilico**: La adición de grupos polares (éster, amida, óxido de etileno) a la molécula tiene como resultado la pérdida del poder de humectación.

- **Óxido de etileno** en tensoactivos no iónicos etoxilados: Los tensoactivos no iónicos etoxilados pasarán a través de una mínima humectación conforme se incrementen las unidades de óxido de etileno. Los alcoholes grasos etoxilados son mejores humectantes que los similares ácidos grasos etoxilados.



**Figura 1.25**  
**Difusión y velocidad de humectación**

A continuación se describen algunas condiciones que afectan la humectación:

- Efecto de la **temperatura**: El incremento en la temperatura reduce el poder de humectación debido a que la solubilidad es mejor y se reduce la adsorción, sin embargo esto no aplica para el caso de los tensoactivos no iónicos etoxilados.
- Adición de un **electrolito**: Si se adiciona un electrolito causa una reducción en la tensión superficial mejorando la humectación.
- **Adición** de agentes tensoactivos complementarios: La adición de cadenas largas de alcoholes y agentes tensoactivos complementarios no iónicos mejoran las propiedades de humectación de los tensoactivos aniónicos.
- El efecto del **pH**: El pH es importante cuando están presentes grupos débiles básicos y / o ácidos.

### 1.3.8. Emulsiones

Una emulsión es un sistema heterogéneo termodinámicamente inestable que consiste en un líquido inmiscible íntimamente disperso en forma de gotas en otro líquido.

La fase que se presenta en forma de gotas finamente divididas es llamada fase dispersa o fase interna; la fase donde se encuentran las gotas suspendidas es llamada fase continua o fase externa. La fase dispersa también puede ser referida como fase discontinua.

Las emulsiones algunas veces son clasificadas de acuerdo al tamaño de las gotas dispersas; considerándose como macroemulsión cuando el rango de las gotas es de 10 a 150 micras<sup>2</sup> y como microemulsión o micela cuando el tamaño de las gotas varía de 0.5 a 50 micras.

Generalmente, una de las fases de la emulsión está constituida por una fase acuosa, que puede contener un cierto número de sustancias hidrofílicas (alcoholes, glicoles, azúcares, sales minerales y orgánicas) y por una fase oleosa que puede contener sustancias lipofílicas (ácidos grasos, alcoholes grasos, ceras).

Los líquidos inmiscibles más comunes son el agua y el aceite, y debido a esto las emulsiones son generalmente encontradas en dos formas:

- Emulsiones Aceite en Agua (O/W)
- Emulsiones Agua en Aceite (W/O)<sup>s</sup>

<sup>2</sup> 1 micra = 1  $\mu$  = 1 x 10<sup>-6</sup> m

En las emulsiones aceite en agua (O/W) la fase dispersa es el aceite y la fase continua es el agua, son sistemas inestables y muestran una alta conductividad eléctrica. Ejemplo de este tipo de emulsiones son la leche y la mayonesa.

En las emulsiones agua en aceite (W/O) la fase dispersa es el agua y la fase continua es el aceite, son sistemas inestables y muestran una baja conductividad eléctrica. Ejemplo de este tipo de emulsiones son la mantequilla y la margarina.

La distinción entre los dos tipos de emulsiones consiste en notar cual componente es el continuo y cual es la fase dispersa.

Por lo general, el tipo de emulsión depende de cómo se produce. Cuando se hacen emulsiones por diferentes métodos, los tipos de emulsiones pueden ser diferentes mutuamente aún si tienen exactamente la misma composición y la misma temperatura. Los factores que gobiernan son la fase en la cual el agente tensoactivo es disuelto, ya sea en la fase acuosa o en la fase oleosa, si la fase acuosa es mezclada dentro de la fase oleosa o viceversa, el cambio de temperatura durante la emulsificación y otros.

### 1.3.8.1. Estabilidad de la emulsión

Una emulsión no es estable en un sentido termodinámico por su alta energía interfacial (área) entre las dos fases. Debido a esto las emulsiones son separadas tarde o temprano para minimizar el área interfacial. En la práctica, se encuentra que una emulsión no solamente cuenta dos fases líquidas, sino que también existe un tercer componente conocido como **agente emulsificante** y es normalmente soluble en una de las fases.

Los agentes emulsificantes forman un grupo de la clase general de agentes tensoactivos y se emplean en la formulación para facilitar la emulsificación. La emulsificación es el fenómeno que causa la adsorción del tensoactivo en las interfaces líquido / líquido, formando una película interfacial alrededor de las gotas que estabiliza la emulsión.

La película interfacial estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- Forma una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- Si el agente tensoactivo es polar alineado en la superficie de las gotas de agua, su carga eléctrica provoca que se repelen unas gotas con otras.

Cuando la emulsión se forma (emulsión aceite en agua) el emulsificante o agente tensoactivo se coloca en la interfase entre el agua y el aceite con su cadena hidrofóbica orientada hacia el aceite y el grupo hidrofílico orientado hacia el agua. Para en el caso de una emulsión agua en aceite, el grupo hidrofílico está dirigido hacia el interior de los glóbulos acuosos mientras que la parte hidrofóbica hacia la fase continua.

Una regla empírica predice que agentes tensoactivos solubles en aceite forman emulsiones (W/O) y agentes tensoactivos solubles en agua producen emulsiones (O/W).

Se han hecho muchas pruebas para correlacionar la estructura del tensoactivo con su eficacia como agente emulsificante. La correlación más exitosa y más usada es el Balance Hidrofílico / Lipofílico<sup>T</sup> (HLB).

Para calcular el número de HLB se propone la estructura química:

$$HLB = \frac{\% \text{Grupo Hidrofílico (molar)}}{5}$$

El número máximo HLB es de 20 y representa una completa solubilidad del tensoactivo en agua. Un HLB de cero representa una completa insolubilidad del producto en agua. Así los tensoactivos con bajos

<sup>S</sup> Este tipo de emulsiones son comúnmente abreviadas como (O/W) y como (W/O), las abreviaturas se refieren a los términos en inglés oil (aceite) y water (agua), sin embargo, esta terminología es inexacta para los casos inusuales de múltiples emulsiones.

<sup>T</sup> El Balance Hidrofílico / Lipofílico fue desarrollado por Griffin en 1949



números de HLB son usados para emulsiones aceite en agua (W/O) y números altos de HLB usados para emulsiones de agua en aceite (O/W) (*Tabla 1.4*).

**Tabla 1.4**  
**HLB y propiedades emulsificantes**

Número de HLB	Apariencia en adición del tensoactivo al agua.	Emulsión
1-4	Insoluble	W/O
4-7	Dispersión poco inestable	W/O
7-9	Dispersión opaca estable	---
10-13	Solución no clara	O/W
Mayor a 13	Solución clara	O/W

1.5.

El número de HLB para una mezcla de tensoactivos esta dada por el valor promedio del peso (*Tabla*

**Tabla 1.5**  
**Valores de HLB de algunos tensoactivos comunes**

Tensoactivo	HLB
Dodecil Sulfato de Sodio	40
Oleato de Sodio	18
Polioxietilen (p=6)* dodecil éter	11
Polioxietilen (p=20)* dodecil éter	16
Mono-oleato de Sorbitán	4.3
Mono-Estereato de Sorbitán	4.7
Tri-Estereato de Sorbitán	2.1
Polioxietilen (p=5) Mono-oleato de Sorbitán	10
Polioxietilen (p=10) Mono-oleato de Sorbitán	13
Polioxietilen (p=20) Mono-oleato de Sorbitán	15
Mono-Laureato de propilenglicol	4.5

\*Polioxietileno, p unidades de oxietileno añadidas

Existen muchos tipos de aceites, desde polares hasta no polares, muchos ellos hidrofóbicos como los silicones se utilizan frecuentemente en cosméticos y artículos de tocador. Para emulsionar dichos aceites con un variado carácter hidrofóbico, se tiene que seleccionar el tensoactivo con el más adecuado número de HLB para el aceite. El número de HLB del mejor tensoactivo para emulsionar un cierto tipo de aceite es llamado **HLB requerido** del aceite (*Tabla 1.6*).

**Tabla 1.6**  
**Valores de HLB requerido de algunos Aceites típicos**

Aceite	HLB <sub>requerido</sub>	Emulsión O/W	Emulsión W/O
Queroseno	12		6-9
Aceite de Silicón	11		
Acido Oleico	11		7-11
Aceite Parafinico	11		6-9

Es importante mencionar que la temperatura en un sistema de emulsión puede afectar las propiedades físicas de la película interfacial, la formación micelar y el proceso de desagregación.

La temperatura tiene un gran efecto en los sistemas de emulsiones hechas con tensoactivos no iónicos (etoxilados). El incremento en la temperatura ocasiona una inversión en la fase de O/W a W/O, esta inversión se debe a que los tensoactivos no iónicos empiezan a perder la solubilidad en el agua conforme la temperatura incrementa. La temperatura a la cual la inversión toma lugar es conocida como la *temperatura de la inversión de*

la fase (PIT). La PIT puede ser usada como un método para la preparación de la emulsión. Una emulsión es preparada cerca de su PIT, donde se obtienen gotas con un tamaño mínimo.

Aunque el HLB y el PIT son conceptos empíricos, son extremadamente útiles en la práctica. En la mayoría de las aplicaciones el sistema de HLB es una guía para seleccionar el tensoactivo.

### 1.3.8.2. Inestabilidad de la Emulsión

Como ya se mencionó las emulsiones son dispersiones inestables termodinámicamente. Sin embargo, las emulsiones pueden mostrar inestabilidad en tres direcciones:

- Por formación de crema<sup>U</sup>
- Por inversión
- Por rompimiento (desemulsificación)

Cada uno de estos procesos representa una situación diferente. En casos específicos pueden estar relacionados, por ejemplo de la formación de crema puede seguir el rompimiento de la emulsión, o la formación de crema puede estar acompañada por la inversión. No obstante, los mecanismos son suficientemente diferentes y estas tres formas de la inestabilidad pueden ser discutidas por separado (*Figura 1.26*).

- **Formación de crema:**  
El fenómeno de formación de crema recibe este nombre del caso más común: la separación de la crema de la leche deshomogeneizada. En la formación de crema la fase aceite es más ligera que la fase agua, por lo que se separa y se colecta sobre la parte superior. La situación más usual ocurre en el caso de la leche cuando la crema se eleva hacia la superficie. En el caso contrario la sedimentación ocurre si la fase aceite es más pesada que la fase agua y la separación se presenta en la parte inferior. Sin embargo, una suave agitación puede redispersar el aceite dando la emulsión original, ya que las gotitas de aceite tienden a conservar su tamaño.

En muchos sistemas de emulsiones la formación de crema suele ser indeseable y puede llegar a extenderse. No obstante, ciertos ajustes en la técnica de manufactura o formulación pueden reducir la velocidad de la formación de crema hasta un punto donde este efecto sea insignificante. Sin embargo esto puede ser entendido a partir del fenómeno de sedimentación.

De acuerdo a Stokes la velocidad de sedimentación de una partícula esférica en un líquido viscoso esta dada por:

$$V = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9n_2}$$

donde:

- V = velocidad de sedimentación
- g = aceleración de la gravedad
- r = radio de la gota
- d<sub>1</sub> = densidad de la gota esférica
- d<sub>2</sub> = densidad del líquido
- n<sub>2</sub> = viscosidad del líquido

Claramente, el signo de V, y por lo tanto la dirección en la cual la partícula se mueve depende de los valores relativos de las densidades. En una emulsión del tipo O/W la densidad del aceite (d<sub>1</sub>) es usualmente más pequeña, por lo tanto ocurre la sedimentación ascendente (formación de crema).

<sup>U</sup> El término usado en inglés es "creaming"

Existen métodos simples para evitar el fenómeno de la formación de crema, uno de ellos es hacer el medio disperso lo suficientemente viscoso para prevenir que las partículas floten o se instalen en la parte superior. Los compuestos altamente poliméricos son frecuentemente utilizados para obtener medios viscosos.

- **Inversión:**  
Otro tipo de inestabilidad de la emulsión consiste en la inestabilidad considerando el tipo, por ejemplo, la emulsión puede de repente cambiar de O/W a W/O y viceversa. En estos casos se dice que la emulsión ha sido invertida.
- **Desemulsificación:**  
La completa desemulsificación o el rompimiento de la emulsión es el ejemplo más importante de la estabilidad de una emulsión.

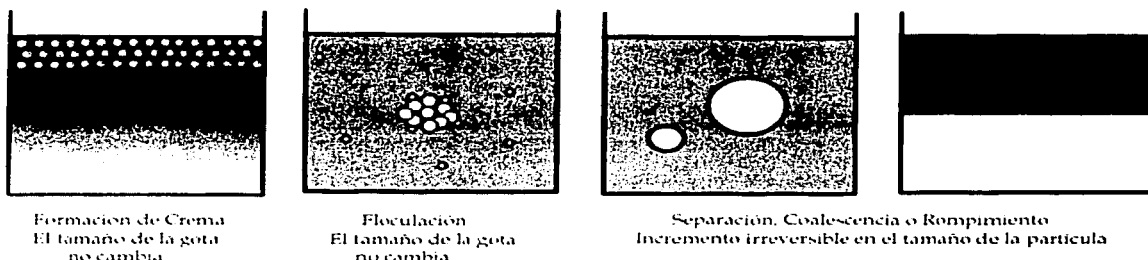
La coagulación de la fase dispersa ocurre como un proceso en dos etapas:

1. Floculación
2. Coalescencia

En la primera etapa conocida como floculación las gotas individuales de la fase dispersa forman agregados. Las gotas que forman parte del agregado conservan su identidad, esto significa que dicha agregación es reversible frecuentemente.

En la segunda etapa denominada coalescencia, cada agregado se combina para formar una sola gota, es un proceso irreversible, guía a un decrecimiento en el número de gotas y finalmente lleva a la completa desemulsificación.

La combinación de estas dos etapas es semejante a un proceso que consiste de reacciones consecutivas, la velocidad de reacción total es determinada por la más lenta de las dos.



**Figura 1.26**  
**Inestabilidad de las emulsiones**

### 1.3.8.3. Emulsiones Múltiples

Las emulsiones múltiples están compuestas de gotas de un líquido dispersas en gotas de otro líquido y a su vez éstas se encuentran dispersas en una fase continua.

Las emulsiones del tipo (O/W/O) se refieren a emulsiones consistentes en gotas de aceite dentro de gotas de agua que están dispersas en fase continua de aceite. Las emulsiones (W/O/W) tienen gotas de agua dispersas en gotas de aceite que a su vez están dispersas en fase continua de agua.

La emulsificación y la estabilidad son controladas exactamente por los mismos factores anteriormente descritos. Sin embargo, como se presentan simultáneamente interfases O/W y W/O, la selección del tensoactivo es más limitada y es más grande la posibilidad de inestabilidad.

## 1.4. Aplicaciones Industriales de los Agentes Tensoactivos

### 1.4.1. Detergencia

Los tensoactivos son frecuentemente llamados detergentes debido a que su aplicación más importante es la detergencia. La detergencia se define como el desplazamiento, con ayuda de una solución acuosa, de toda clase de contaminaciones grasosas situadas sobre superficies sólidas como textiles, metales, vidrio, piel, etc. Un detergente es un producto formulado y usado para remover la suciedad (contaminantes) de las superficies. En la *Tabla 1.7* se muestra la aplicación de algunos agentes tensoactivos comunes para varios tipos de detergentes. Es importante señalar que un agente tensoactivo posee algunas pero no todas las funciones requeridas para la detergencia. De esta manera, un detergente es formulado con muchos tipos de componentes denominados "builders"<sup>v</sup> junto con el tensoactivo para obtener la suficiente detergencia.

Tabla 1.7

Tensoactivo		Aplicación de tensoactivos para distintos tipos de detergentes							
		Naturales o de Petróleo	Estado		Aplicación en detergentes				
			Polvo	Líquido	Lavatrastes	Shampoo	Limpiadores de cuerpo (piel)	Limpiadores para cuarto	Acondicionador de cabello
Aniónicos	Sulfonato de Alquil Benceno (ABS, LAS)	P	⊙	⊙	⊙			⊙	
	Sulfonato de α-Olefinas (AOS)	P	⊙	⊙	⊙	□		□	
	Sulfato de Alquilo (AS)	N, P	⊙	⊙	⊙	⊙	□	⊙	
	Sulfato de Alquilpolioxitileno (AES)	N, P	⊙	⊙	⊙	⊙	□	⊙	
	Fosfato de Alquilo (MAP)	N				□	⊙		
	Jabón (sales de ácidos grasos)	N	⊙	□	□		⊙	□	
Catiónicos	Sales de alquil trimetil amonio	N		□					⊙
	Sales de dialquildimetil amonio	N		□					⊙
	Sales de Alquildimetilbencil amonio	N							
No iónicos	Acido graso de dietanolamida	N			⊙	⊙	□	□	
Anfotéricos	Oxido de alquildimetilamina	N			⊙	□		□	

⊙ Utilizado frecuentemente como un componente principal

⊙ Utilizado algunas veces como componente principal o utilizado frecuentemente como un agente tensoactivo complementario.

□ Raramente utilizado

Sin marca: No se usa

Existe una gran variedad de contaminantes, medios y sustratos, la mayoría de las operaciones de la vida cotidiana concernientes al lavado son una combinación de manchas minerales, manchas líquidas orgánicas y fibras sintéticas. Sin embargo, el mecanismo de limpieza puede diferir dependiendo de la mancha y de la fibra.

<sup>v</sup> El término "builders" seguirá siendo utilizado debido a que no existe una palabra que lo defina correctamente en el español.

En la práctica la detergencia envuelve esencialmente los tres procesos siguientes:

- a. Humectación
- b. Remoción del ensuciamiento
- c. Protección de la redepositación de suciedad

Así la detergencia involucra procesos de actividad superficial como:

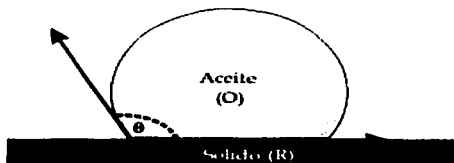
- Humectación
- Adsorción
- Emulsificación
- Solubilización
- Dispersión

#### 1. Proceso de humectación

El proceso de detergencia inicia con la humectación como origen del proceso del lavado, por lo general se lleva a cabo en una solución acuosa (agua) y el material contaminado debe estar en contacto con la solución de detergente.

La humectación del sustrato es un proceso similar a la "humectación", sin embargo, es un poco más complicado ya que ahora existe una fase adicional.

En la *Figura 1.27* se representa una mancha de aceite como una gota (O) rodeada por una solución acuosa de Tensoactivo (T). La gota de aceite humecta la superficie del sólido (R) y forma un ángulo de contacto ( $\theta$ ) con el sólido.



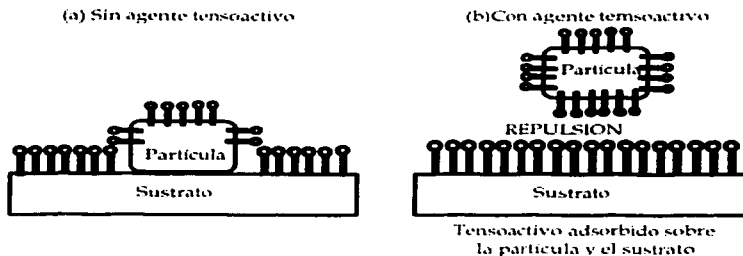
**Figura 1.27**  
Gota de aceite sobre un sólido rodeado por agua

#### 2. Proceso de remoción del ensuciamiento

La remoción de la suciedad de un sustrato es el proceso central de la limpieza, es lo contrario al proceso coagulación o adhesión y requiere de energía. La suciedad debe ser trasladada desde un nivel de baja energía (adherida al sustrato) hasta un nivel de más alta energía (desprendida del sustrato). El nivel de alta energía es suministrado por una fuente externa, por ejemplo, una máquina lavadora o una mano humana. El detergente sirve para reducir la cantidad de energía requerida y para remover la suciedad fácilmente.

Cuando una solución acuosa de detergente contiene tensoactivos aniónicos, los tensoactivos se adsorben y transmiten su carga negativa a las partículas de suciedad y el sustrato. La acumulación de carga negativa tiene como resultado una repulsión electrostática que pone en libertad a la suciedad y protege al sustrato para que ésta no se vuelva a depositar (*Figura 1.28*).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

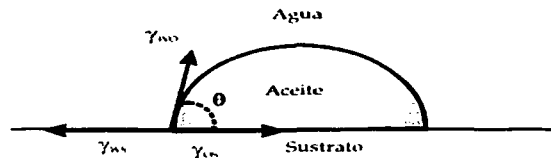


**Figura 1.28**  
Remoción de la mugre en solución

Las partículas de suciedad sólidas y los sustratos generalmente tienen carga negativa en solución acuosa, esto representa una ventaja para el uso de tensoactivos aniónicos ya que su adsorción incrementa la carga negativa y como consecuencia también aumenta la repulsión electrostática. Por tales motivos, los tensoactivos aniónicos son utilizados con mayor frecuencia a diferencia de los tensoactivos catiónicos.

En el caso de los tensoactivos no iónicos el efecto es pequeño o no existe sobre la carga de la superficie y por lo tanto no son eficientes para remover la partícula. Sin embargo, este mecanismo es difícil de observar directamente y detectar experimentalmente.

La *Figura 1.29* muestra una gota de aceite adherida a una superficie de sustrato. Se puede observar que tres tensiones interfaciales están balanceadas en un punto en el cual las tres fases: aceite, agua y sustrato están en contacto una con otra.



**Figura 1.29**  
Una mancha de aceite adherida a un sustrato en agua.  
El ángulo de contacto está determinado por el balance de los componentes horizontales de tres tensiones interfaciales

$$\text{Ecuación de Young: } \gamma_{ws} = \gamma_{os} + \gamma_{wo} \cos \theta$$

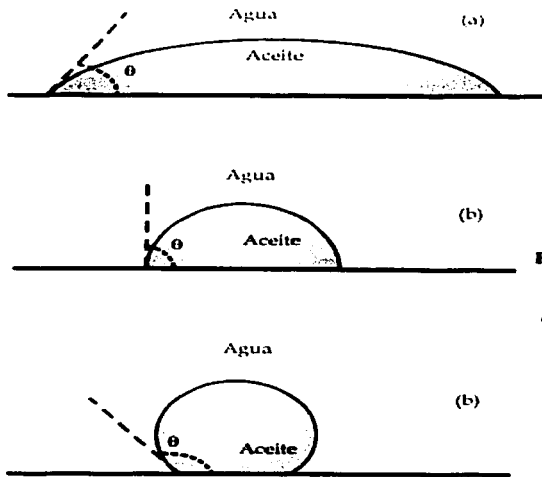
donde:

- $\gamma_{ws}$ : tensión interfacial de las fases agua / sustrato
- $\gamma_{os}$ : tensión interfacial de las fases aceite / sustrato
- $\gamma_{wo}$ : tensión interfacial de las fases agua / aceite

Cuando un agente tensoactivo se añade a una fase se adsorbe en las interfases agua / aceite y agua / sustrato haciendo su tensión interfacial más baja. Sin embargo, la tensión interfacial de las fases aceite / sustrato no cambia debido a que las moléculas de tensoactivo no pueden adsorberse (por lo general los tensoactivos aniónicos no son solubles en el aceite). De esta manera el punto de contacto de las fases aceite / agua / sustrato es eliminado por la gran tensión interfacial del aceite / sustrato ( $\gamma_{os}$ ) y como consecuencia la gota de aceite comienza a

ser más redonda. El mecanismo de deformación de la gota de aceite se le conoce como "enrollamiento de la suciedad".

El proceso de enrollamiento se muestra esquemáticamente en la *Figura 1.30*. Si este fenómeno es un caso extremo, la tensión interfacial del agua / aceite ( $\gamma_{wo}$ ) casi llegan a ser cero y la gota de aceite se convierte en una esfera. En este caso, el ángulo de contacto es casi de  $180^\circ$  y la mancha de aceite se desprende espontáneamente desde la superficie del sustrato. En un caso no extremo, la mancha de aceite puede ser fácilmente removida cuando el ángulo de contacto es mayor a  $90^\circ$  y en el caso donde el ángulo de contacto es menor a  $90^\circ$  deben hacerse algunos trabajos para separar el contaminante. De cualquier forma, la capa de aceite o gotas se ponen en libertad por medio del mecanismo de enrollamiento.



**Figura 1.30**  
El proceso de enrollamiento de la mugre para una mancha de aceite. El ángulo de contacto comienza a ser más grande cuando el agente tensoactivo es añadido a la fase acuosa y la mancha de aceite puede ser fácilmente removida.

La emulsificación del aceite por un tensoactivo también es útil en el proceso de limpieza. Cuando una mancha de aceite contiene ácidos grasos como por ejemplo suciedad del cuerpo humano que contiene arriba del 30% de ácidos grasos, un mecanismo especial de limpieza trabaja espontáneamente. Los ácidos grasos en la suciedad son neutralizados con una solución alcalina de detergente para formar jabones. Algunos jabones son solubles en agua y emulsionan la mancha de aceite en la fase acuosa.

### 3. Protección y redepositación de la suciedad

Una vez que el ensuciamiento ha sido removida de un sustrato tiene que conservarse en suspensión y debe evitarse que se vuelva a depositar, por tales motivos, es necesario contar con un método para prevenir la redepositación.

La redepositación de la suciedad es un proceso de coagulación y existen varios mecanismos para prevenir este efecto, entre los cuales se encuentran: la solubilización de materiales orgánicos en las micelas, la estabilización de partículas inorgánicas por fuerzas de dispersión, la formación de macroemulsiones de componentes líquidos y la posible influencia de agregados micelares.

La presencia de cationes polivalentes (principalmente calcio) en aguas duras es perjudicial para la detergencia, porque la adsorción de esos cationes sobre los sustratos cargados negativamente y sobre la mancha puede reducir la repulsión electrostática e incrementar la redepositación. Los iones calcio y magnesio en aguas duras forman una sal con un tensoactivo aniónico y su Punto de Kraft es mucho más alto que la temperatura ambiente, por tal motivo la sal del tensoactivo precipita fuera de la solución limpiadora y de esta manera pierde sus propiedades de actividad superficial.

Los "builders" eliminan o reducen el efecto de las aguas duras por secuestro o precipitación de los cationes polivalentes por medio de las zeolitas<sup>w</sup>. La zeolita secuestra los iones multivalentes y previene que los tensoactivos aniónicos precipiten fuera de las soluciones.

Probablemente el principal efecto de los "builders" inorgánicos es incrementar la carga negativa (conocido como potencial zeta) sobre el contaminante (suciedad) y el sustrato. El principal efecto de los "builders" sobre todos los tensoactivos es que son electrolitos y reducen la solubilidad de los agentes tensoactivos presentes en el detergente. Esto incrementará el grado de adsorción sobre el sustrato y el contaminante y de esta manera se incrementa su eficiencia como contaminante disperso.

Los polímeros solubles en agua son usados como agentes protectores contra la redepositación de la suciedad. La carboximetil celulosa es el agente antirredeposición más popular y algunas veces también es usado el poliácido de sodio. Estos polímeros aniónicos se adsorben sobre la suciedad y los sustratos, con lo cual transmiten su carga negativa.

Una condición alcalina en una solución limpiadora es útil para dar cargas negativas a las manchas y los sustratos. El carbonato de sodio y el silicato de sodio son ejemplos típicos de dichos agentes alcalinos. Las manchas de aceite contienen ácidos grasos y pueden ser removidos espontáneamente en soluciones alcalinas debido a la formación de jabones en la suciedad.

En la práctica los detergentes tienen otros componentes: como agentes controladores de espuma, silicatos para prevenir corrosión, colorante, perfume, y suavizantes, todos ellos pueden realizar las funciones del tensoactivo.

### 1.4.2. Otras Aplicaciones de los Agentes Tensoactivos

Existen infinidad de aplicaciones de los agentes tensoactivos y de igual manera se pueden clasificar de distintas maneras, sin embargo, es útil tratar de clasificar desde el punto de vista industrial a los agentes tensoactivos, según el uso de cada industria específica. Una clasificación posible de las aplicaciones de los agentes tensoactivos según su uso industrial es la siguiente:

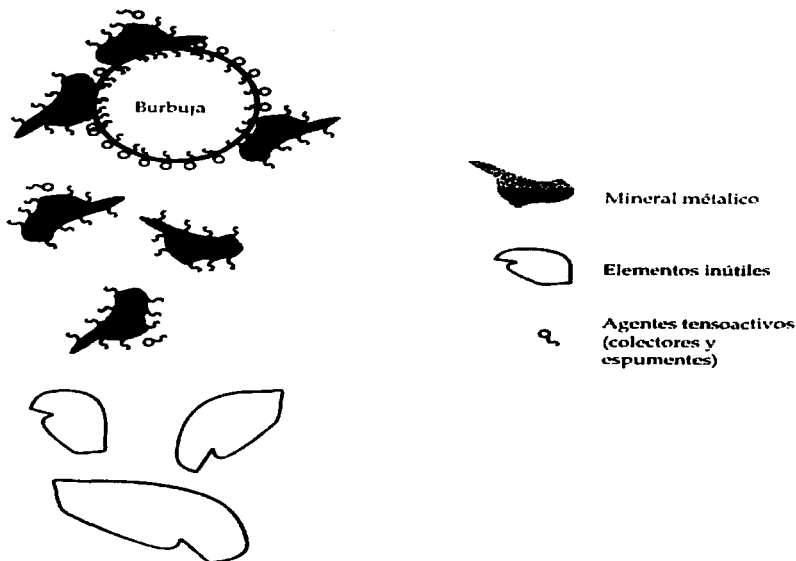
- a. Limpieza (ejemplo: limpieza en edificios)
  - Humectantes para polvos lavatrastes
  - Limpiadores de superficies duras
  - Limpiadores para sanitarios
  - Detergente para ropa
  - Limpiadores de botellas
  - Limpiadores en seco
  - Geles limpiadores de manos
  - Shampoos
  - Ceras y lustradores
  
- b. Fibras y textiles (ejemplo: entintado de textiles)

<sup>w</sup> Las zeolitas son agentes secuestrantes de iones metálicos multivalentes. Anteriormente se utilizaban los polifosfatos como agentes secuestrantes, como el tripolifosfato de sodio.



- Detergentes, desengrasantes y humectantes
  - Agentes antiestática
  - Auxiliares para tintas
  - Aditivos sulfurados para impresión
  - Niveladores y dispersantes de tintas
  - Dispersantes de pigmentos
  - Suavizantes
  - Lubricantes de fibras
  - Aceites auto-emulsificantes
  - Agentes antiencogimiento
- c. Agricultura (ejemplo: tratamiento contra plagas)
- Emulsificantes de pesticidas e insecticidas en solventes
  - Dispersantes para soluciones concentradas
  - Polvos humectables
  - Gránulos dispersables en agua
  - Humectantes y extendedores
  - Emulsiones en aceites
  - Rociadores
  - Remedios para el ganado
- d. Construcción (ejemplo: plastificado del concreto)
- Aditivos para dar adhesión a agregados húmedos
  - Plastificantes de concretos y morteros
  - Espumantes para concreto y yeso
  - Espuma de resinas de urea-formaldehído para aislamiento de grietas
- e. Ingeniería (ejemplo: acabados metálicos)
- Humectantes en baños para operaciones de dorado, niquelado y plateado
  - Aceites para corte y perforación
  - Emulsificantes para solventes desengrasadores
  - Fluidos hidráulicos
- f. Pulpa y papel (ejemplo: reciclamiento del papel)
- Humectantes de baja espuma para la pulpa de papel
  - Removedores de tinta
  - Desespumantes para la pulpa
  - Ceras emulsificantes para la fabricación de aglomerados
  - Dispersantes para capas de relleno
- g. Alimentos (ejemplo: procesado de frutas)
- Desespumantes para la producción de levadura y la extracción de la azúcar de la remolacha
  - Humectantes para el procesado de la fruta
  - Emulsificantes
  - Limpiadores y saneadores del equipo
- h. Extracción y procesamiento de minerales (ejemplo: separación de componentes) (Figura 1.31)
- Mezclas de carbón-agua

- Mezclas de carbón-aceite
- Deshumectantes de minerales
- Agentes de flotación
- Agentes antipolvo



**Figura 1.31**  
**Ilustración esquemática de un proceso de flotación**

Las menas crudas son mezclas metálicas de minerales con algunos elementos (generalmente no metálicos) inútiles. La flotación, es un método inteligente para colectar sólo los minerales metálicos valiosos empleando técnicas de actividad superficial. Las partículas de las menas son pulverizadas en partículas de décimas de micras y se dispersan en agua con el objetivo de que sólo los minerales metálicos sean hidrofobizados por la adsorción de agentes tensoactivos. Las partículas de polvo hidrofobizadas se ligan asimismo a burbujas de aire en el agua debido a sus superficies hidrofóbicas. Estas burbujas suben a la superficie junto con el metal el cual flota en la superficie y se colecta.

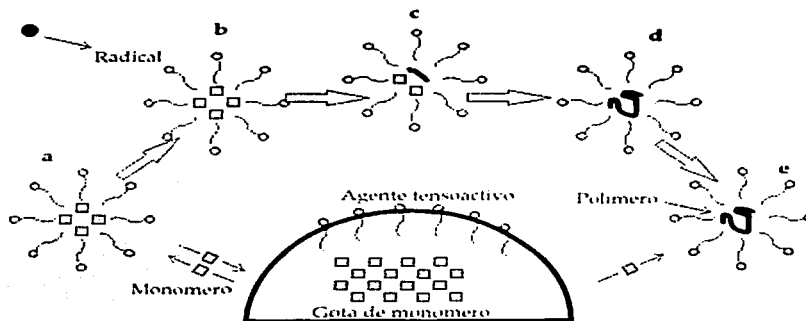
Los agentes tensoactivos que hidrofobizan materiales selectivamente para ligar a las burbujas son llamados colectores. Las moléculas de colectores se adsorben en la superficie de las partículas de mineral metálico y orientan su cadena hidrofóbica hacia el medio acuoso. Algunos de estos colectores también tienen la función de ser espumantes.

Además de los colectores se usan espumantes para generar las burbujas de aire. Generalmente, los espumantes son aceites vegetales y alcoholes de cadenas medias.

- i. Petróleo (ejemplo: extracción de petróleo crudo)
- Agentes químicos para los derrames de petróleo
  - Agentes reforzadores para la recuperación del petróleo
  - Agentes desemulsificantes y desaladores
  - Agentes químicos para la perforación
- j. Pinturas, barnices y tintas (ejemplo: producción de pinturas)
- Dispersiones de pigmentos y humectantes
  - Promotores de flujo
  - Modificadores de viscosidad
  - Resinas emulsificantes
- k. Piel y cuero (ejemplo: teñido de piel)
- Humectantes
  - Desengrasadores
  - Agentes para el remojuamiento
  - Colorantes en pasta
- l. Plásticos, hules y resinas (polimerización en emulsión)
- Emulsificantes para la producción de polímeros
  - Modificadores de viscosidad
  - Agentes antiestática
  - Agentes estabilizadores de espuma

La polimerización en emulsión es prácticamente la mayor aplicación de la teoría micelar en la industria. Las reacciones de polimerización en emulsión actúan en micelas y las gotas de monómeros dispersas son la reserva del abastecimiento de monómeros a la reacción. Este tipo de procesos puede ser aplicado típicamente a monómeros hidrofóbicos como el estireno.

Los pasos comunes de la polimerización en emulsión son los siguientes (*Figura 1.32*):



**Figura 1.32**  
**Polimerización en emulsión**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- a. Las moléculas de monómero son solubilizadas en micelas con agentes tensoactivos.
- b. Los radicales de un iniciador son generados en fase acuosa y entran a las micelas en las cuales está el monómero presente.
- c. La reacción de polimerización empieza en las micelas por la iniciación de un radical.
- d. La reacción de polimerización termina cuando entra otro radical.
- e. El proceso de polimerización es completado y la molécula de polímero ha sido sintetizada.

Las moléculas de monómero, abastecidas de las gotas de la emulsión de monómero son de nuevo solubilizadas en la micela que contiene a la molécula de polímero. La polimerización empieza de nuevo cuando otro radical entra a la micela desde la fase acuosa y se repite el mismo proceso.

El proceso de polimerización en emulsión fue formulado cuantitativamente bajo la suposiciones de que:

- Todos los radicales generados en la fase acuosa son atrapados en las micelas

Las reacciones de polimerización y terminación solo se llevan a cabo en las micelas y no en la fase acuosa o en las gotas de monómero.

## CAPITULO 2. DESHIDRATACIÓN DEL CRUDO

### 2.1. Emulsiones en el campo del petróleo

El proceso de la producción de petróleo crudo está acompañado por cantidades variables de agua, gases y contaminantes. El agua presente en el crudo se encuentra en forma libre o emulsionada, mientras que los contaminantes se originan durante el proceso de recuperación y son atribuidos a las técnicas y al equipo usado para tomar el crudo del suelo. Algunos de los contaminantes son inherentes a un tipo de crudo y otros son introducidos desde el campo de producción hasta la refinería.

La sal es el principal contaminante y es una impureza soluble en agua. Químicamente se presenta como cloruro de sodio, de magnesio o de calcio. La sal se encuentra disuelta en el agua como gotas de salmuera y está dispersa por todo el crudo como una emulsión. Por otro lado, la estabilidad de la emulsión se ve favorecida por el alto contenido de agentes tensoactivos naturales presentes en el crudo, debido a que éstos funcionan como agentes emulsificantes.

Los principales emulsificantes se clasifican de la siguiente manera:

- **Compuestos naturales de superficie activa:**  
Asfaltenos, resinas, ácidos carboxílicos, compuestos de azufre y otros agentes tensoactivos de alto peso molecular.
- **Sólidos finamente divididos:**  
Arena, arcilla, fluidos para estimulación, parafinas, asfaltenos precipitados, entre otros. Los fluidos para estimulación de pozos son efectivos para formar emulsiones estables.
- **Agentes químicos añadidos:**  
Humectantes, tensoactivos e inhibidores de corrosión.

En los campos del petróleo, las emulsiones que se presentan son del tipo agua en aceite (W/O) y son conocidas como emulsiones regulares, mientras que las emulsiones aceite en agua (O/W) son llamadas emulsiones inversas. Las emulsiones regulares se clasifican como duras y suaves. Una emulsión dura es muy estable y difícil de romper, debido a que las gotas dispersas son muy pequeñas, mientras que una emulsión suave es inestable y fácil de romper.

El contenido de agua dispersa en el aceite está en proporciones del 1 al 70%. El agua que sedimenta en un periodo de 5 minutos se le conoce como "agua libre" y el resto es clasificada como sedimentos básicos (BS)<sup>^</sup>.

En la industria del petróleo, las emulsiones representan un problema muy serio y su rompimiento llega a ser muy costoso. El principal problema se debe a que, cuando el crudo es enviado hacia la refinería, pasa a través de bombas, tuberías y válvulas que promueven la estabilidad de la emulsión, debido a que la turbulencia dispersa aún más, las gotas de salmuera dentro del aceite.

Los problemas en el tratamiento de las emulsiones se incrementan inversamente con la gravedad °API y directamente con la viscosidad del crudo. Es importante mencionar que el crudo es comprado y vendido en base a la gravedad °API y un crudo con alta gravedad °API es comprado a un mejor precio. El contenido de agua en el crudo baja la gravedad °API y reduce su precio de venta, además, conforme aumenta el contenido de agua crece la viscosidad del crudo.

Los objetivos de cada refinería son producir productos vendibles, para lograr estos objetivos los contaminantes o impurezas encontradas en el crudo deben de ser removidas antes de que el crudo sea enviado a refinería. Una prueba que se le realiza al crudo antes de que sea enviado por tubería, es la del contenido de sedimentos básicos y agua (BS & W), los límites para aceptar el crudo se encuentran en un rango de 0.2 a 3% de BS&W, sin embargo, estas especificaciones varían de campo en campo. En el caso de que el crudo rebasa los límites especificados, éste tiene que ser tratado antes de ser enviado a la refinería. En el mejor de los casos la temperatura ambiente y la sedimentación por gravedad en un periodo de pocas horas, logran que el crudo entre en las especificaciones, en caso contrario, otras medidas tienen que ser empleadas.

<sup>^</sup> Por sus siglas en inglés (BS= basic sediments)

## 2.2. Tratamientos en la deshidratación del crudo

El proceso de la deshidratación del crudo o el tratamiento del aceite conocido como **desemulsificación**, consiste en la remoción de agua, sales, arenas, sedimentos y otras impurezas presentes en el crudo.

Los tratamientos para deshidratar el crudo se clasifican en:

- Eléctricos
- Mecánicos
- Térmicos
- Químicos

La selección del método, depende principalmente del factor económico, pero todos los factores deben ser tomados en cuenta cuando se selecciona un tratamiento, como el costo de los materiales y la inversión de capital, entre otros. Por lo general, la combinación de un método mecánico y químico, o un método eléctrico y químico son la mejor selección.

### 2.2.1. Tratamiento Eléctrico

El principio de la deshidratación electrostática, se basa en el flujo de agua dentro de la emulsión a través de un fuerte campo eléctrico. En los campos del petróleo es posible aplicar un tratamiento eléctrico como método de rompimiento de la emulsión, debido a que las emulsiones son del tipo agua /aceite y los sistemas relativamente no conducen la electricidad.

El proceso consiste en que cuando una gota de agua se mueve dentro de un campo eléctrico, dos acciones de separación toman lugar. Por un lado, las gotas se deforman por las cargas inducidas sobre su superficie, es decir, las gotas originalmente son esféricas, con un radio  $r$ ; sin embargo, cuando se les aplica el campo eléctrico adoptan la forma de una elipse con ejes menores  $a$  y  $b$ . La distorsión en la gota causa un incremento en su área y modifica la película interfacial que estabiliza la emulsión. En ausencia de campo eléctrico  $a=b=r$ . La función que describe la forma de la gota en el campo eléctrico es:

$$F(a, b) = E \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}$$

donde:

- $E$  = campo eléctrico
- $r$  = radio inicial de la gota
- $\sigma$  = tensión interfacial

Por otro lado, el campo eléctrico induce cargas eléctricas sobre las gotas y genera una fuerza de atracción entre ellas, de esta manera, las gotas coalescen y las gotas más grandes fácilmente abandonan el aceite. Esta fuerza puede ser evaluada con la siguiente ecuación:

$$F = \frac{6 K E^2 r^6}{d^4}$$

donde:

- $K$  = constante dieléctrica
- $E$  = gradiente eléctrico
- $r$  = radio de la gota
- $d$  = distancia entre el centro de las gotas

Bajo un campo eléctrico intenso, las gotas de agua coalescen rápidamente. De acuerdo a la ecuación de Stokes conforme el tamaño de la gota crezca la separación del agua aumenta:

$$V = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (d_1 - d_2)}{n_2} \quad \text{Ecuación de Stokes}$$

donde:

- V = velocidad de asentamiento de la gota a través del aceite
- g = aceleración de la gravedad
- r = radio de la gota
- d<sub>1</sub> = Densidad del agua
- d<sub>2</sub> = Densidad del aceite
- n<sub>2</sub> = viscosidad del líquido

Los deshidratadores electrostáticos se encuentran presurizados para operar a altas temperaturas, sin vaporización de los componentes ligeros del crudo. Tienen ciertas limitaciones con respecto a su flexibilidad en campo. Una de las cuales es que requieren temperaturas y velocidades de flujo constantes para operar eficientemente. Otra de sus limitaciones es su incapacidad para manejar emulsiones que conducen la electricidad. La conductividad eléctrica en una emulsión es proporcional al contenido de agua, la concentración de sólidos suspendidos y en un menor grado a la gravedad del aceite.

La mayor desventaja de los tratadores electrostáticos es el gasto adicional del sistema eléctrico requerido, sistemas de control y mantenimiento. Es conveniente aplicar una deshidratación electrostática cuando se tienen tanques con una gran capacidad para liberar velocidades de flujo constante a través del proceso, sin embargo, esto involucra una inversión adicional comparado con otras técnicas de deshidratación.

## 2.2.2. Tratamiento Mecánico

### 2.2.2.1. Eliminadores de Agua Libre

Como se ha mencionado, el agua presente en el crudo puede estar en forma libre o emulsionada con el petróleo crudo. El agua libre es aquella que no se encuentra emulsionada y se separa fácilmente en un periodo menor a 20 minutos.

Los eliminadores de agua libre son utilizados para remover grandes cantidades de agua no emulsionada. El interior de estos recipientes consiste en mamparas que se encargan de direccionar el flujo y platos de coalescencia, mientras que el agua es removida por fuerza de gravedad. Es importante mencionar que estos equipos no son el mejor tratamiento, ya que solo remueven el agua libre. El crudo que sale de un eliminador de agua libre todavía contiene desde 1 hasta 30 % de agua emulsionada.

### 2.2.2.2. Tanques de Lavado

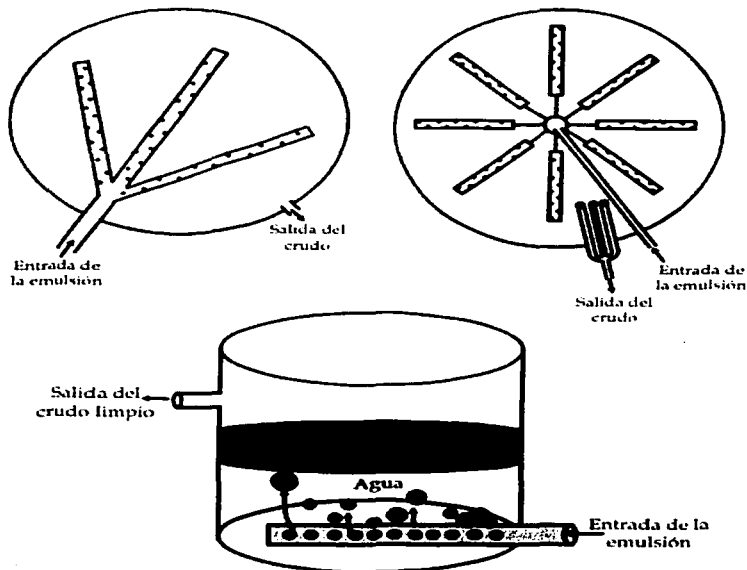
El lavado con agua es un tratamiento que se utiliza para remover el agua libre y promover la coalescencia de las gotas de agua emulsionadas. Para llevar a cabo este tratamiento se utilizan los tanques de lavado, los cuales son básicamente grandes recipientes sedimentadores que operan con flujo continuo. Los tanques de lavado contienen agua usualmente a un tercio de la altura del tanque.

En el proceso de deshidratación con tanques de lavado, la emulsión de petróleo entra por el fondo del tanque y es esparcida por medio de un sistema de distribución interno. Debido a la diferencia de densidades la emulsión fluye en forma ascendente a través de la capa de agua, las gotas grandes de agua en la emulsión entran en contacto con el agua libre y se da la separación del aceite; sin embargo, las gotas más pequeñas aún quedan retenidas en el aceite. Una vez que la emulsión deja la capa de agua, ésta continua su movimiento ascendente hasta la salida del tanque. Después de un tiempo de residencia finalmente se obtiene agua sedimentada en el tanque.

Los tanques de lavado operan a presión atmosférica o muy cercana a ésta, y la temperatura del fluido no puede ser tan alta, ya que los componentes volátiles del crudo pueden evaporarse. La experiencia en campo

muestra que la eficiencia de los tanques de lavado en la deshidratación del crudo depende del tiempo de residencia, del diseño del sistema de distribución interno y algunos otros parámetros externos como la temperatura.

El sistema de distribución más común para tanques de lavado son las tuberías perforadas (*Figura 2.1*).



**Figura 2.1**  
Tanques de lavado que cuentan con tuberías perforadas como sistemas de distribución interno.

No obstante, los tanques de lavado que cuentan con tuberías perforadas como sistema de distribución, llegan a ser ineficientes cuando deshidratan crudo pesado. La principal desventaja se debe a que los orificios se tapan con sedimentos y la emulsión no puede ser esparcida de manera homogénea alrededor del tanque.

Comparando los deshidratadores electrostáticos con los tanques de lavado, podemos mencionar que los deshidratadores electrostáticos tratan mayor cantidad de crudo por unidad de equipo y requieren de un menor tiempo de residencia que los tanques de lavado, no obstante, la operación en los tanques de lavado no se ve afectada por las fluctuaciones en la velocidad de entrada del fluido, la presencia de sólidos suspendidos o cambios en la gravedad específica, las cuales fueron condiciones perjudiciales para la operación en los deshidratadores electrostáticos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### 2.2.2.3. "Gun Barrel"

Además de los tanques de lavado existe un tanque conocido como "Gun Barrel" donde puede realizarse el lavado con agua para deshidratar el petróleo crudo.

El principio en que se basa el gun barrel es muy similar al de los tanques de lavado mencionados. Las gotas de la emulsión se elevan a través de la capa de agua promoviendo que las gotas de agua en la emulsión tengan el tiempo necesario para coalescer con el volumen de la capa de agua. Conforme el fluido asciende, el crudo forma una capa en la parte superior del gun barrel y el crudo limpio es extraído. Algunos gases pueden colectarse en el domo del gun barrel y el agua es extraída por el fondo del equipo.

Se le conoce como gun barrel porque consiste en un tanque vertical, cilíndrico, largo y delgado. Un tubo aproximadamente de un cuarto de diámetro del cilindro entra por la parte superior del tanque y llega a una altura cercana al fondo. La parte superior de este tubo central se encuentra cerrada y cuenta con un sistema que libera el gas. La parte inferior del tubo central está abierta y tiene añadido un separador. El separador comúnmente tiene forma de disco y posee perforaciones y cortes laterales.

El crudo es introducido por la parte lateral, el gas se separa y se colecta en la parte superior del tubo central, mientras que la emulsión viaja hacia abajo de la tubería y se distribuye dentro de una capa de agua en el fondo del gun barrel (*Figura 2.2*).

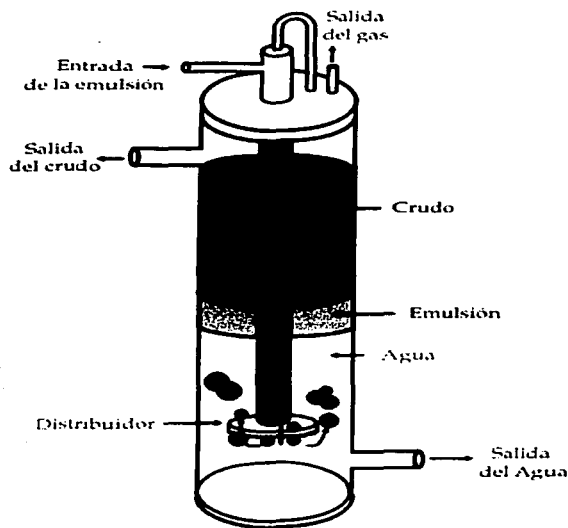


Figura 2.2  
Gun Barrel

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 2.2.3. Tratamiento Térmico

Un tratamiento térmico favorece la deshidratación del crudo debido a que un aumento en la temperatura produce los siguientes efectos:

- Reduce la viscosidad del crudo
- Incrementa el movimiento y la colisión de las gotas de agua promoviendo su coalescencia
- Aumenta la diferencia de densidades entre la salmuera y el crudo
- Cambia la relación de solubilidad de los emulsificantes naturales presentes en el crudo
- Debilita la película emulsificante que rodea las gotas de agua promoviendo el rompimiento de la emulsión

Aunque las altas temperaturas mejoran la deshidratación existe la posibilidad de que los componentes ligeros en el crudo se evaporen.

Los equipos de calentamiento más comunes son los tratadores calentadores e intercambiadores de calor. Por lo general, los tratadores calentadores son utilizados en instalaciones donde es posible recuperar calor y no son recomendables para remover grandes cantidades de agua libre, en estos casos resulta conveniente tratar la emulsión en un eliminador de agua libre previo al tratamiento térmico

En función de la forma en que se aplica el calor los tratadores calentadores pueden ser de tipo directo e indirecto. En los tratadores calentadores de tipo directo el calor es transferido por contacto de la corriente alimentada con la fuente de calor. Aunque este tipo presenta problemas de sedimentos y de corrosión pueden manejar mayores flujos con menor gasto de combustible que los calentadores indirectos. Los calentadores directos operan eficientemente en procesos que trabajan a baja presión y donde los fluidos manejados no son muy corrosivos.

En los tratadores calentadores de tipo indirecto primero se calienta un fluido y posteriormente a través de un intercambiador de calor el fluido de calentamiento transfiere calor a la corriente de alimentación. El fluido de calentamiento puede ser vapor, un aceite térmico o agua de calentamiento.

### 2.2.4. Tratamiento Químico

El método comúnmente usado para tratar las emulsiones de petróleo es la desemulsificación química, este proceso consiste en añadir a la emulsión de petróleo un producto conocido como agente desemulsificante.

Los desemulsificantes forman un grupo de la clase general de los agentes tensoactivos y su principal función es debilitar o destruir la estabilidad de las películas interfaciales sobre las superficies de las gotas dispersas en la emulsión. El agente desemulsificante debe estar distribuido a través del fluido y estar presente en todas las interfases de la emulsión, por lo cual, estos desemulsificantes son insolubles en agua y muy solubles en el aceite para que puedan difundirse a través de la fase continua y lleguen a las gotas dispersas.

Aunque la adición del desemulsificante es una práctica común en la industria del petróleo, las teorías de cómo actúan los desemulsificantes no son claras, ya que fallan al pretender explicar el funcionamiento de los diferentes tipos de compuestos químicos. Sin embargo, la experiencia en campo, indica que las sustancias que estabilizan emulsiones aceite en agua (O/W) tienden a romper emulsiones agua en aceite (W/O) y viceversa.

Los agentes desemulsificantes provocan el rompimiento de la emulsión, debido a que promueven los siguientes efectos:

- Fuerte atracción a la interfase agua-aceite, esto trae como consecuencia el rompimiento o el desplazamiento de la película interfacial que estabiliza las gotas dispersas.
- Neutralizan las cargas eléctricas repulsivas entre las gotas dispersas, permitiendo el contacto de las mismas y dando lugar a la floculación.

- Las gotas de agua pequeñas se unen a gotas más grandes y posteriormente sedimentan por gravedad promoviendo la coalescencia.

No obstante, un solo compuesto no ocasiona los tres efectos anteriormente citados. Los agentes desemulsificantes comerciales son una formulación de varios desemulsificantes, agentes desparafinantes, definidores de interfase y limpiadores de agua, más la adición de solventes. Los solventes son añadidos para que el producto fluya por todas las interfaces de la emulsión a la menor temperatura esperada, comúnmente se utilizan benceno, tolueno, xileno, alcohol isopropílico, entre otros.

Existen numerosas patentes que se refieren a la desemulsificación química y los agentes desemulsificantes, no obstante, son tan numerosos que seleccionar el desemulsificante más adecuado es todo un arte y una ciencia.

Las pruebas de botella son el método estándar para seleccionar el tipo y la concentración del desemulsificante. Es importante mencionar que en este tipo de pruebas, se deben tomar precauciones para obtener resultados confiables. El crudo a tratar debe representar las condiciones de campo reales y contener cantidades representativas de los químicos presentes en el sistema, tales como: parafinas, asfaltenos e inhibidores de corrosión. El crudo debe estar fresco, ya que el tiempo aumenta la estabilidad de la emulsión, debido a que permite la migración de los emulsificantes a la interfase de las gotas. Por otro lado, el tiempo promueve la separación de las fases, lo cual también resulta inconveniente, ya que los resultados obtenidos de las pruebas de botella no muestran una repetibilidad en el campo, debido a que la emulsión tratada se encontraba parcialmente separada.

Los rangos de dosificación del desemulsificante varían de campo en campo, dependiendo del crudo a tratar, generalmente los crudos pesados<sup>B</sup> requieren mayor dosificación que los crudos ligeros.

Uno de los errores más comunes en la dosificación del agente desemulsificante, es asumir que si una pequeña dosificación de desemulsificante es buena una cantidad más grande es mejor, sin embargo, en la práctica no siempre es cierto. En ocasiones el agregar una cantidad más grande puede cerrar aún más la emulsión. Existen casos donde la dosificación es muy pequeña y casos donde la cantidad de desemulsificante es mayor.

Una vez que se selecciona el desemulsificante y su concentración, debe determinarse dónde y cómo debe ser introducido. El punto de inyección debe ser seleccionado de tal manera que exista un buen mezclado entre el crudo y el agente desemulsificante, también es importante que el periodo de inducción para el proceso de desemulsificación pueda ser completado en un punto donde el agua pueda ser separada, ya que si las gotas de agua sedimentan rápidamente, éstas pueden remulsificarse por choques y turbulencias con las bombas y las válvulas.

### 2.3. Desalado del crudo

Como ya se mencionó, la sal es el principal contaminante en el crudo y comúnmente se encuentra como cristales solubilizados en el agua emulsionada. La salinidad varía con el tipo de crudo y normalmente el contenido de sal es medido en libras sal por cada 1000 barriles<sup>C</sup>.

En la refinación del crudo, la sal contribuye a diversos problemas como corrosión, incrustación y fallas de equipo. Las incrustaciones de sal en los equipos causan disminución en el flujo y reducen la transferencia de calor en los intercambiadores de calor, por otro lado, la salmuera corroe el equipo de producción, ductos y tanques de almacenamiento del crudo. Por tales motivos, el crudo tiene que ser desalado en campo antes de ser enviado a refinería. Existen especificaciones que indican que el contenido de salinidad en el crudo debe encontrarse en el rango de 20 a 30 LMB para ser enviado por medio de ductos o carros tanque.

<sup>B</sup> El petróleo crudo producido se le considera como pesado o ligero dependiendo de su gravedad API.

Crudo Pesado: Densidad API menor o igual a 27°

Crudo Ligero: Densidad API superior a 27° y hasta 38°

Crudo Superligero: Densidad API superior a 38°

<sup>C</sup> Por lo general es expresada como LMB= Libras por mil barriles o PTB=Pounds per Thousand Barrels

Es importante mencionar, que el proceso de desalado del crudo es un tratamiento posterior al proceso de deshidratación, el cual, permite disminuir el pequeño porcentaje de agua y el contenido de sal que permanece en el crudo para cumplir con las especificaciones que establecen las refinerías.

El proceso de desalado consiste básicamente en añadir agua de dilución o agua menos salina al petróleo crudo. El agua de dilución tiene que mezclarse perfectamente con el agua y las sales presentes en el crudo, con el objetivo de solubilizar aún más la salmuera. Posteriormente, se lleva a un tratador de tipo electrostático,<sup>D</sup> donde se va separar nuevamente el crudo y la salmuera para que finalmente se obtenga un crudo limpio con un bajo contenido de sal y agua. (Figura 2.3).

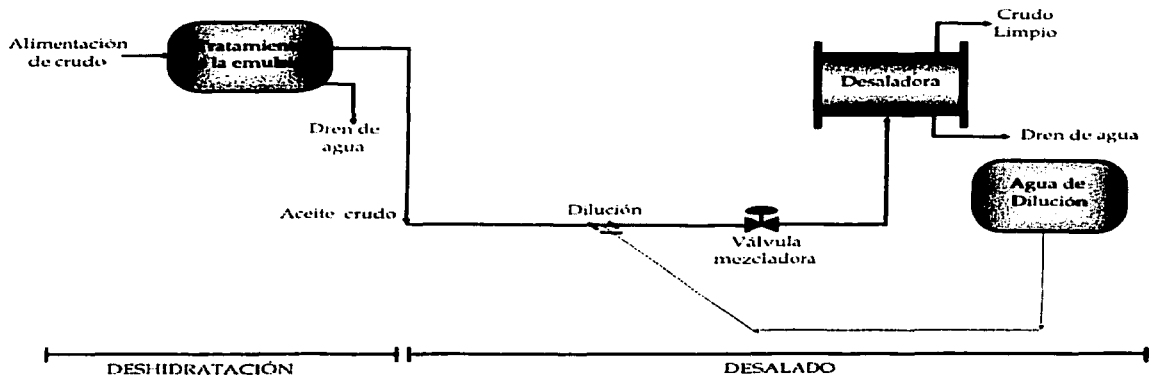


Figura 2.3  
Esquema de un Proceso de Deshidratación y un Proceso de Desalado

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

<sup>D</sup> En el proceso de desalado del crudo los deshidratadores electrostáticos son comúnmente llamados "desaladoras".

### CAPÍTULO 3. VISIÓN GENERAL DE LA ZONA SUR DE PEMEX EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN

Dentro de los cuatro organismos de PEMEX, PEMEX Exploración y Producción (PEP) es el de mayor importancia en cuanto a dimensión y rentabilidad. La estructura central de PEP está encabezada por la dirección general, cuatro subdirecciones y un conjunto de coordinaciones para dar paso a la división por regiones y así la zona sur que es la de nuestro interés (*Figura 3.1*).

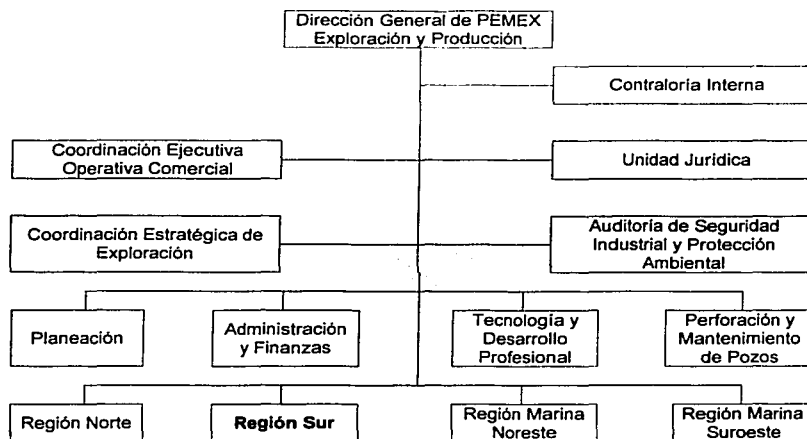


Figura 3.1

#### 3.1. Localización

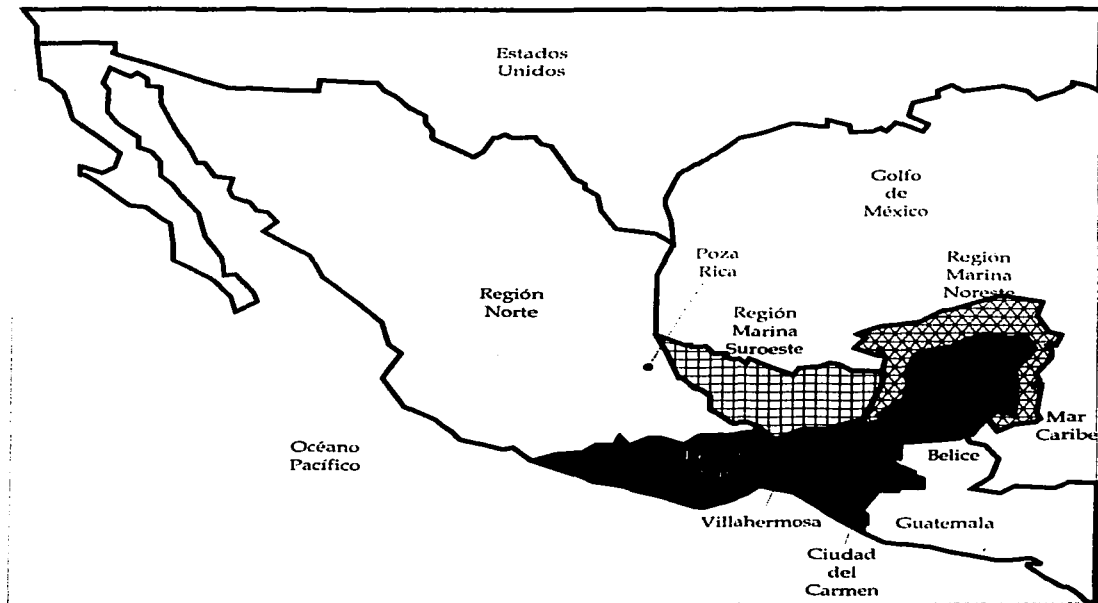
Las actividades productivas de PEP se realizan a través de sus Unidades Estratégicas de Negocios, organizadas con base en una división de territorio nacional que comprende cuatro regiones, cada una con una cabecera sede correspondiente (*Figura 3.2 y Tabla 3.1*).

Tabla 3.1

Región	Cabecera
Norte	Poza Rica, Veracruz
Sur	Villahermosa, Tabasco
Marina Suroeste	Ciudad del Carmen, Campeche
Marina Noreste	Ciudad del Carmen, Campeche

##### 3.1.1. Zona Sur

La región sur tiene una extensión territorial de 390,000 km<sup>2</sup>, comprende ocho estados desde el sur de Veracruz y Guerrero, hasta Quintana Roo. Al norte colinda con el Golfo de México y con la región norte de PEP, al noreste con el río Tesechoacán, al sureste con el mar Caribe, Belice y Guatemala, y al sur con el océano Pacífico (*Figura 3.3*). La mayor actividad en infraestructura se concentra en 13 municipios de Tabasco, cinco de Chiapas y cinco del sur de Veracruz. Estas entidades son el paso obligado de gran cantidad de crudo y gas natural que se produce en las regiones marinas.



**Figura 3.2**  
**División de PEP por zonas**



**Figura 3.3**  
**Región Sur de PEP**

Las actividades operativas se desarrollan en diez activos, tres de Exploración y siete de Producción. A cada activo se le ha asignado la responsabilidad de administrar todas las actividades que se realicen en su área de influencia.

Los activos de Exploración fueron delimitados de tal forma que incluyen cuencas geológicas completas y los nombres corresponden a la cuenca donde se ubican. Los activos de Producción fueron delimitados en base a los yacimientos clave, para concentrar la atención sólo en los campos importantes, tratando de equilibrar reservas y producción.

En el contexto nacional, la región sur de PEP destaca por las siguientes características:

- Su ubicación geográfica que la vincula con importantes puertos de exportación:
  1. Pajaritos, Veracruz
  2. Dos Bocas, Tabasco
  3. Salina Cruz, Oaxaca
- Su cercanía con las empresas de PEMEX establecidas en el corredor industrial Coatzacoalcos Minatitlán.
- En ella se ubican los principales complejos procesadores de gas, que a la vez son clientes de PEP:
  1. Nuevo Pemex, Tabasco
  2. La Venta, Tabasco
  3. Ciudad Pemex, Tabasco
  4. Cactus, Chiapas
- Es el paso obligado de la mayor parte de la producción de las regiones marinas.
- La calidad de sus hidrocarburos, que en aceites ligeros van de 23 hasta 57 °API, son los de mayor precio en el mercado internacional.
- Es la principal región productora y procesadora de gas.

### 3.1.2. Samaria — Sitio Grande

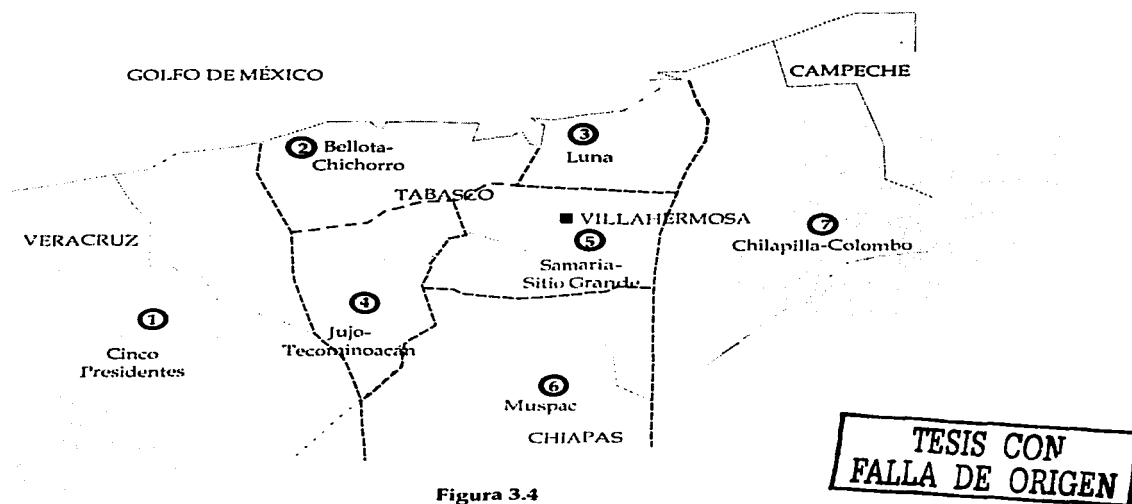


Figura 3.4  
División de la zona sur de PEP por activos de Producción

La planta deshidratadora **Samaria II** se encuentra localizada en la Ranchería Cumuapa del Municipio de Cunduacán, en el estado de Tabasco, a 17 kilómetros de la ciudad de Villahermosa. La planta se encuentra adscrita al activo de producción de Samaria — Sitio Grande en la región sur de PEP. El acceso a la planta es a través de la carretera federal Villahermosa — Cárdenas y posteriormente hacia la rancharía Cumuapa (*Figura 3.4*).

En esta zona se tienen las siguientes condiciones climatológicas:

- Clima cálido húmedo con abundantes lluvias en el verano.
- Temperatura ambiente promedio de 32 °C.

### 3.2. Producción

Las cuatro regiones que conforman el organismo de PEP se distinguen entre sí por su grado de participación en el logro de las metas de incorporación de reservas y producción, así como por sus características particulares en cuanto al desarrollo social, económico y político.

#### 3.2.1. Total

La producción acumulada de hidrocarburos de PEP al 1 de Enero de 2002 fue de 28,707.8 MMb para el crudo y 48,457.4 MMMpc para el gas natural<sup>^</sup>. Durante los últimos 3 años, la producción de petróleo crudo ha crecido, mientras que la producción de gas natural ha ido disminuyendo como se muestra en la *Tabla 3.2*.

**Tabla 3.2**

TOTAL DE PEP	1999	2000	2001
Petróleo Crudo (miles de barriles diarios)	2,906	3,012	3,127
• Crudo Pesado	1,563	1,774	1,997
• Crudo Ligero	806	733	659
• Crudo Superligero	536	505	471
Gas Natural (Millones de pies cúbicos diarios)	4,791	4,679	4,511

#### 3.2.2. Zona Sur

La producción de hidrocarburos acumulada al 1 de Enero de 2002 para la Zona Sur de PEP fue de 8,417.3 MMb en el caso del petróleo crudo, contribuyendo con el 29.32 % del total de PEP, y de 23,594.7 MMMpc en lo que respecta al gas natural (48.69 % del total de PEP). En los últimos 3 años, el comportamiento de la producción del petróleo crudo ha sido decreciente en la Zona Sur de PEP, y de igual manera ha sido para la producción de gas natural (*Tabla 3.3*).

**Tabla 3.3**

ZONA SUR DE PEP	1999	2000	2001
Petróleo Crudo(miles de barriles diarios)	587	550	509
• Crudo Ligero	51	45	37
• Crudo Superligero	536	505	471
Gas Natural (Millones de pies cúbicos diarios)	1,839	1,709	1,597

#### 3.2.3. Samaria — Sitio Grande

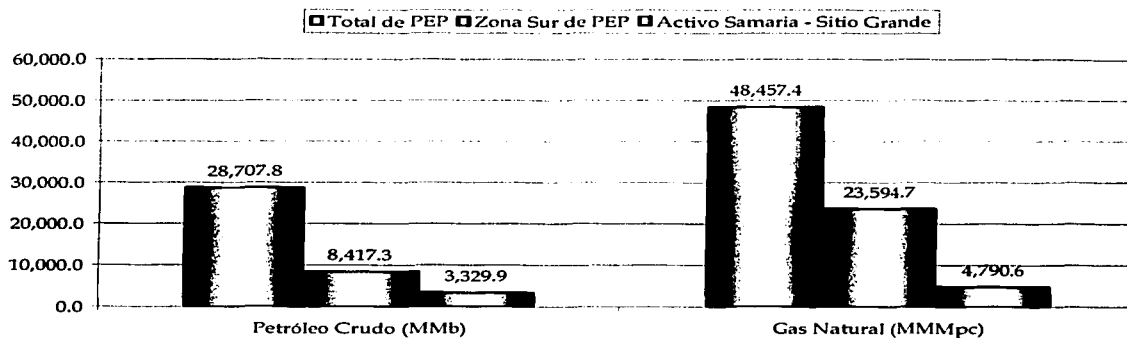
En el caso del activo Samaria — Sitio Grande, comprendido en la Zona Sur de PEP, la producción acumulada al 1 de Enero de 2002 fue de 3,329.9 MMb, contribuyendo con el 39.56 % de la producción de la Zona Sur de PEP y con el 11.62 % del total de PEP, esto en el caso del petróleo crudo. Por otro lado, la

<sup>^</sup> MMb = Millones de barriles; MMMpc = Miles de millones de pies cúbicos a condiciones atmosféricas (14.7 libras por pulgada cuadrada y 15.6 °C)



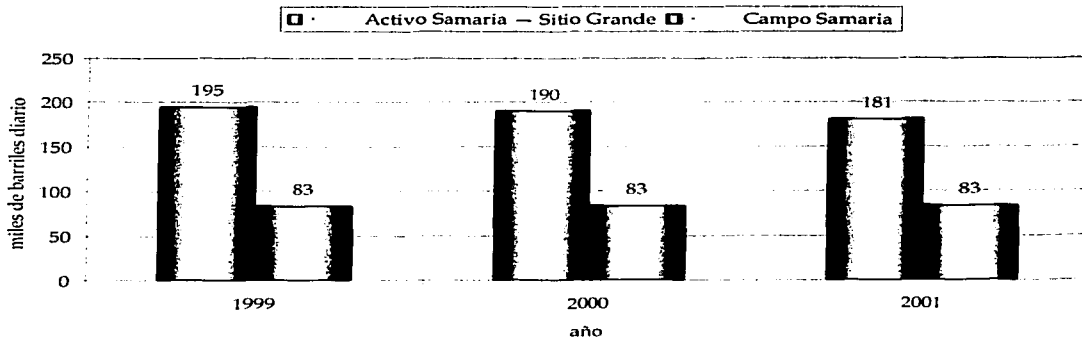
producción de gas natural fue de 4,709.6 MMMpc que representa al 20.30 % de la producción de la Zona Sur de PEP y representa el 9.89 % del total de PEP (Figura 3.5).

**Figura 3.5**  
**Proporción de la producción de hidrocarburos en PEP**



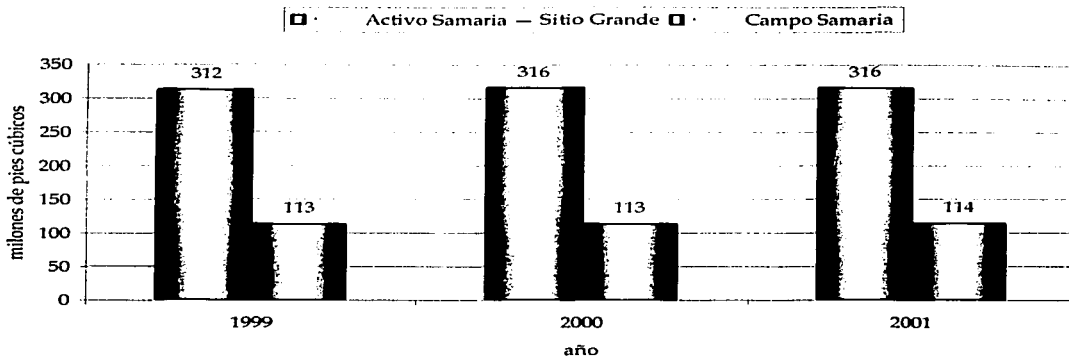
En los últimos 3 años, la producción diaria de petróleo crudo para el activo Samaria — Sitio Grande ha disminuido, mientras que la producción del campo Samaria se ha mantenido estable. En el caso del gas natural, la producción del activo Samaria — Sitio Grande ha crecido levemente al igual que la producción del campo Samaria (Tabla 3.4, Figura 3.6 y 3.7).

**Figura 3.6**  
**Producción promedio diaria de petróleo crudo**



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 3.7**  
**Producción promedio diaria de gas natural**



**Tabla 3.4**

	1999	2000	2001
<b>Petróleo Crudo</b> (miles de barriles diarios)			
• <b>Activo Samaria — Sitio Grande</b>	195	190	181
• <b>Campo Samaria</b>	83	83	83
<b>Gas Natural</b> (Millones de pies cúbicos diarios )			
• <b>Activo Samaria — Sitio Grande</b>	312	316	316
• <b>Campo Samaria</b>	113	113	114

### 3.3. Reservas

Otro indicador importante en las operaciones de Pemex Exploración y Producción es la cantidad de reservas de hidrocarburos, ya que a partir de conocer estos datos se realiza el programa de planeación para explotar dichas reservas.

Los volúmenes originales de reservas de hidrocarburos al 1 de Enero de 2002 para el total de PEP son de 279,557.8 MMb para el caso del petróleo crudo, mientras que para el gas natural son 225,805.8 MMMpc. Dichos totales se obtienen de integrar a las reservas probadas, probables y posibles.

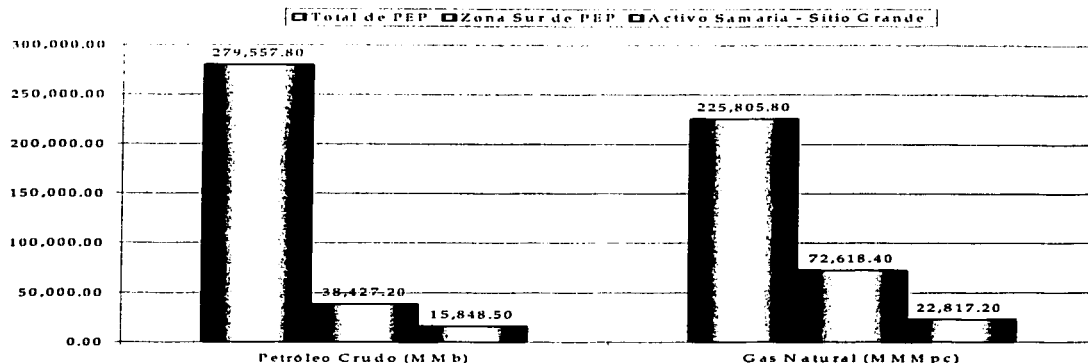
En el caso de la Zona Sur de PEP, los volúmenes corresponden a 38,427.2 MMb para el crudo y 72,618.4 MMMpc para el gas natural, contribuyendo con el 13.75 % y el 32.16 % de los totales de PEP, respectivamente.

El activo Samaria — Sitio Grande tiene 15,848.5 MMb de petróleo crudo y 22,817.2 MMMpc de gas natural dentro de sus reservas. Con estos volúmenes, las reservas del activo Samaria — Sitio Grande contribuyen con el 41.24 % de las reservas de la Zona Sur de PEP, lo cual equivale al 5.67 % del total de reservas a nivel nacional de petróleo crudo. En el caso del gas natural, el activo Samaria — Sitio Grande tiene reservas originales de 22,817.2 MMMpc que son el 31.42 % del total de la Zona Sur de PEP y contribuyen al total en proporción del 10.10 % (*Tabla 3.5 y Figura 3.8*).

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.5

Total de PEP	Petróleo Crudo (MMb)		Gas Natural (MMMpc)	
Total de PEP	279,557.80	100.00%	225,805.80	100.00%
Zona Sur de PEP	38,427.20	13.75%	72,618.40	32.16%
Activo Samaria - Sitio Grande	15,848.50	5.67%	22,817.20	10.10%

Figura 3.8  
Volúmenes originales de reservas de hidrocarburos de PEP

Las reservas del activo Samaria — Sitio Grande se componen al igual que otras de reservas probadas, probables y posibles. En la *Tabla 3.6*, se muestran las composiciones de las reserva, según este criterio.

Tabla 3.6

	Petróleo Crudo (MMb)			Gas Natural (MMMpc)		
	Probadas	Probables	Posibles	Probadas	Probables	Posibles
Total de PEP	204,614.40	32,879.50	42,064.00	188,614.00	15,420.00	21,771.80
Zona Sur de PEP	36,969.30	1,016.70	441.30	70,117.10	1,548.10	953.20
Activo Samaria - Sitio Grande	15,754.30	82.90	11.30	22,678.80	136.00	2.40

En el caso del activo Samaria — Sitio Grande, las reservas probables y posibles son mínimas para el petróleo crudo y más aún para el gas natural, con lo cual la incertidumbre acerca de los recursos de hidrocarburos en este activo disminuye.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPITULO 4. CARACTERÍSTICAS DEL CAMPO A TRATAR

La planta deshidratadora de crudo de Samaria ha operado por más de 25 años. A lo largo de este período la producción de crudo ha ido disminuyendo principalmente por el agotamiento de crudo del yacimiento. Debido a esto, se han implementado procesos de estimulación del yacimiento, uno de los cuales consiste principalmente en la inyección de agua y ácido, con lo que se ha incrementado la cantidad de agua congénita emulsionada y también, se ha elevado la salinidad del crudo.

### 4.1. Proceso de Deshidratación en el campo de Samaria

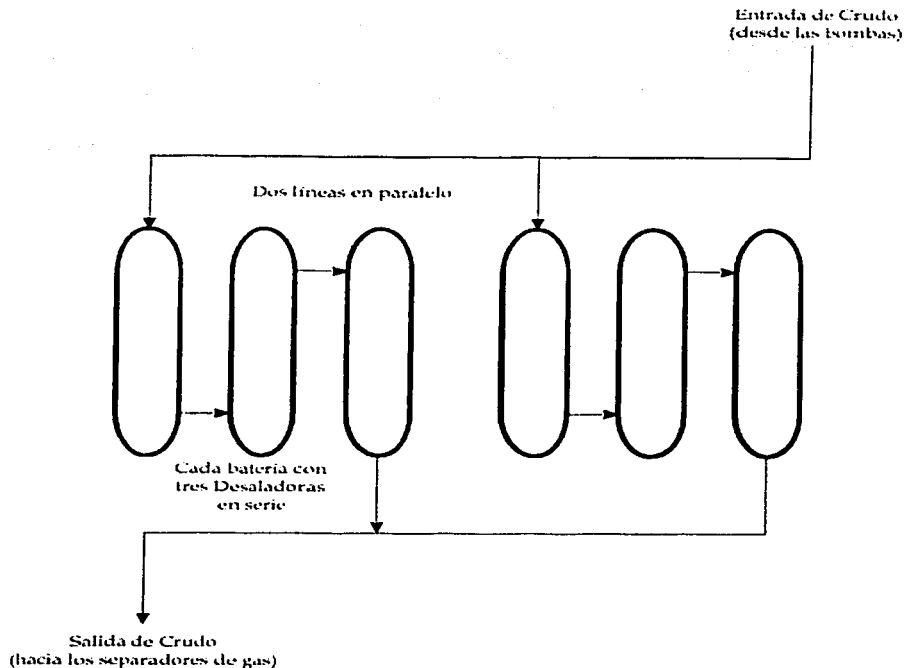
La función de la planta deshidratadora de Samaria es disminuir el nivel del agua contenida en el crudo, así como el contenido de sal para que se cumplan las especificaciones de calidad para su envío a las refinerías. El proceso de deshidratación de crudo en el campo de Samaria se puede describir en los siguientes puntos, ordenados según la dirección del crudo:

- a. **Alimentación.** La alimentación de crudo consiste en tres ramales provenientes de los mismos campos de Samaria. Una vez dentro de la planta deshidratadora, las tres corrientes se juntan en una sola línea y de esta manera el tratamiento se simplifica en cierto grado, ya que de otra forma se tendrían que tratar 3 corrientes por separado.
- b. **Dosificación Primaria.** En la planta de Samaria se dosifica el agente desemulsificante en dos ocasiones. La primera dosificación se lleva a cabo en la entrada del crudo a la planta, es decir, una vez que se unifican las tres corrientes, la dosificación es el primer paso en el tratamiento.
- c. **Tanque Elevado.** El crudo pasa a un tanque horizontal elevado a 20 metros. El tanque tiene una presión interna de 0.8 atm por lo que se encuentra con un poco de presión de vacío. El tanque sirve como separador de gases por su presión de vacío y además, como separador por gravedad de agua libre<sup>A</sup>. Por otro lado, debe estar elevado para que hidráulicamente exista la altura requerida para la alimentación a las bombas, es decir, la cabeza de succión requerida.
- d. **Agua de Lavado.** Se inyecta agua con lo cual se da un lavado al crudo, éste es uno de los pasos principales para desalar el crudo.
- e. **Sistema de Bombeo.** El sistema está compuesto por cinco bombas centrifugas, dos de ellas con capacidad de 100,000 BPD<sup>B</sup> y una potencia de 200 HP y las tres restantes con una capacidad de 70,000 BPD y 100 HP de potencia. Su función está bien definida y solamente tienen que cumplir con los requerimientos de presión de operación de las Desaladoras.
- f. **Dosificación Secundaria.** Esta es la dosificación más importante, debido a que es prácticamente en la entrada de la Desaladora (Tratadores Electrostáticos). En esta parte el crudo se encuentra con muy poca agua libre, el agua que contiene está casi totalmente emulsionada. Es aquí donde la importancia del producto desemulsificante es determinante, ya que del producto depende que las Desaladoras alcancen la eficiencia deseada.
- g. **Tratadores Electrostáticos.** Los Tratadores Electrostáticos, mejor conocidos como Desaladoras, son los equipos principales en este proceso. En la planta deshidratadora de Samaria se cuenta con 6 Desaladoras con una configuración de dos baterías en paralelo, cada batería compuesta a su vez de tres Desaladoras en serie. Cada Desaladora tiene un volumen de 20,000 litros con unas dimensiones de 12 pies de diámetro y 60 pies de longitud. La temperatura de operación normal en cada Desaladora es de 50°C.

En la Figura 4.1 se muestra la configuración de las Desaladoras.

<sup>A</sup> A los separadores de agua libre de este tipo, se les conoce comúnmente como "Free Water Knockouts".

<sup>B</sup> BPD: Barriles por Día



**Figura 4.1 Configuración de las Desaladoras**

- h. **Separadores de Gas.** Una vez que el crudo ha pasado por las Desaladoras, se alimenta a unos pequeños tanques verticales largos, conocidos como Separadores de Gas.
- i. **Tanques de Almacenamiento.** El crudo se almacena en tanques y de ahí se alimenta hacia el ducto. Es la parte final con respecto al tratamiento del crudo.
- j. **Filtros de Agua de Salida.** En cada Desaladora se drena agua, ya sea el agua que se produce al romper la emulsión, o la misma agua de lavado que se inyecta al proceso. Esta agua se lleva hacia unos filtros, con lo cual se le da tratamiento, ya que el agua arrastra varios contaminantes.
- k. **Tanque de Almacenamiento de Agua.** El agua que viene de los filtros se manda a un tanque de almacenamiento. El destino principal es inyectarla como agua congénita en los pozos. Sin embargo, hay ocasiones en que no se puede almacenar más agua y tampoco se puede inyectar a los pozos, en este caso el agua se manda a una fosa y el destino es las corrientes de agua residual.

En la Figura 4.2 se muestra el diagrama de flujo de la planta deshidratadora de Samaria.

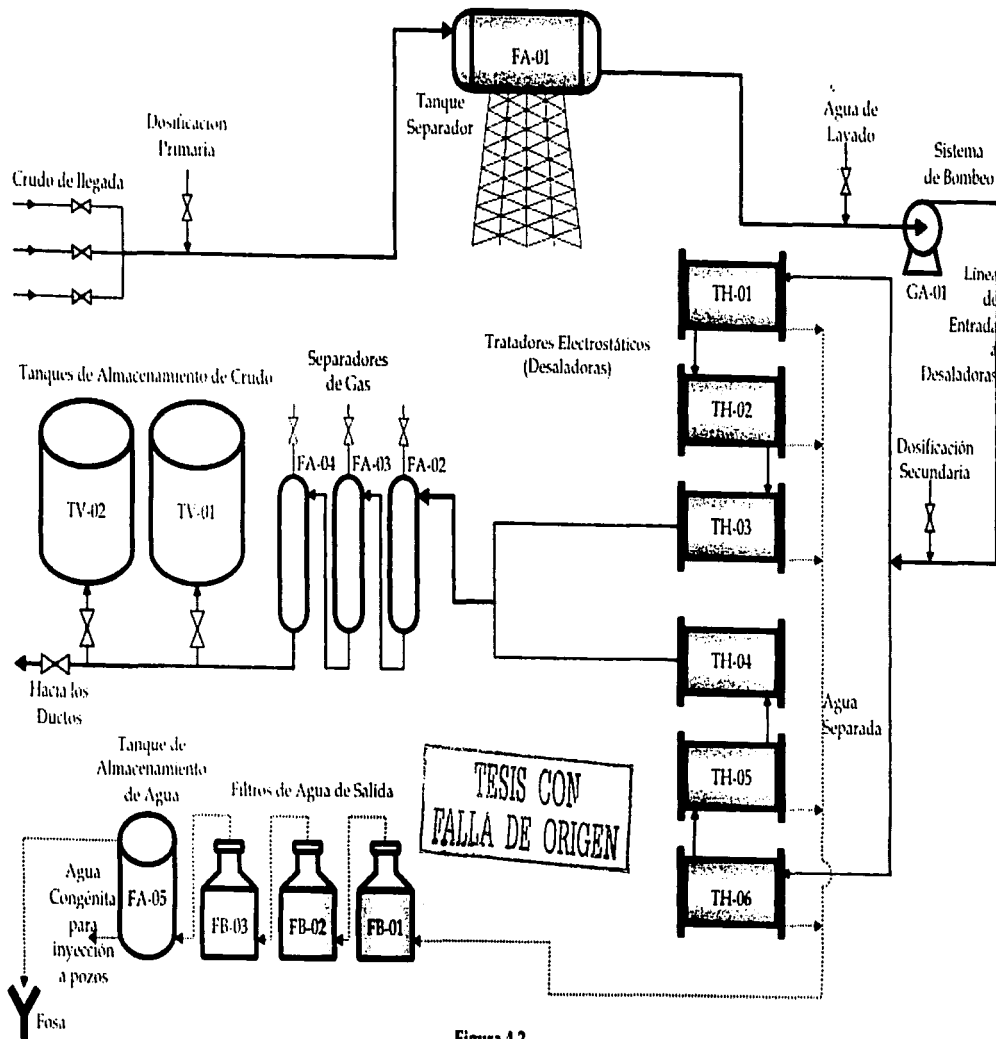


Figura 4.2  
Diagrama de Flujo de la Planta Deshidratadora de Crudo de Samaria

Nomenclatura de los equipos, según la dirección de la corriente de flujo de crudo:

- **FA-01:** Tanque de Retención Elevado.
- **GA-01:** Sistema de Bombas Centrifugas.
- **TH-01:** Tratador Electrostático #1
- **TH-02:** Tratador Electrostático #2
- **TH-03:** Tratador Electrostático #3
- **TH-04:** Tratador Electrostático #4
- **TH-05:** Tratador Electrostático #5
- **TH-06:** Tratador Electrostático #6
- **FA-02:** Separador de Gases tipo Flash #1
- **FA-03:** Separador de Gases tipo Flash #2
- **FA-04:** Separador de Gases tipo Flash #3
- **TV-01:** Tanque de Almacenamiento de Crudo #1
- **TV-02:** Tanque de Almacenamiento de Crudo #2
- **FB-01:** Filtro de Agua #1
- **FB-02:** Filtro de Agua #2
- **FB-03:** Filtro de Agua #3
- **FA-05:** Tanque de Depósito de Agua

## 4.2. Propiedades Físicas del crudo de Samaria

Finalmente se tiene que considerar de aquí en adelante para las pruebas a realizar, las propiedades físicas del crudo. En el petróleo crudo existe una gran cantidad de propiedades físicas y químicas medibles que lo caracterizan.

En nuestro caso, las propiedades que nos interesan debido a las necesidades de la evaluación son las siguientes:

- a. **Peso Específico.** Es importante conocer el peso específico del crudo a tratar, debido a que se debe de comparar en este caso con el peso específico del agua y en cierto grado es una característica de la dificultad de rompimiento de la emulsión.
- b. **Gravedad API.** En todo crudo es importante conocer este parámetro, ya que no todos los crudos presentan las mismas características.
- c. **Viscosidad.** La viscosidad es un parámetro importante en este caso, debido a que a partir de conocer su valor, se pueden estimar comportamientos del flujo de crudo y de la emulsión misma. En este caso se utiliza para estimar el grado de dispersión del producto desmulsificante e indirectamente se puede proponer una temperatura de operación, recordando que la viscosidad generalmente disminuye cuando se aumenta la temperatura.

- d. **Contenido de Agua.** Este es un parámetro específico para nuestro caso. Una vez que se conoce el contenido de agua del crudo se puede determinar el comportamiento que presenta al aplicar el aditivo desarrollado.
- e. **Contenido de Sal.** Es un parámetro que implica la eficiencia del lavado del aceite crudo, respecto a las sales contenidas a la salida de los pozos. Estas sales provocan posteriormente el deterioro de instalaciones y disminución de la calidad del producto que llega a refinería.
- f. **Contenido de Parafinas.** Este es un parámetro específico que sirve para evaluar el comportamiento del producto en este crudo y hacer el comparativo con crudos con cantidades de parafinas similares.

En la Tabla 4.1, se muestran los valores de las propiedades físicas antes mencionadas

**Tabla 4.1**

Tipo de crudo		Samaria II	
Propiedades Físicas		Valor	unidades
Peso específico (20 /4 °C)		0.91	---
Gravedad API		31.3	°API
Viscosidad Cinemática (T = 37.8 °C)		18.72	cSt
Contenido de Sal		141.0	lb sal / 1000 BBL
Contenido de Parafinas		3.66	% en Peso
<b>Contenido de Agua</b>			
Por Centrifugación		Por Destilación	
Valor	Unidades	Valor	Unidades
6.5	% en Volumen	7.2	% en Volumen

De la Tabla 4.1, se puede realizar la tendencia sobre el comportamiento:

- Por su peso específico cercano al del agua, la emulsión es difícil de romper.
- Por su gravedad API, se trata de un crudo ligero.
- Por su viscosidad, se comporta como un líquido newtoniano.
- Sobre el contenido de sal, no se tienen predicciones.
- Por la cantidad de parafinas, éstas tienden a sedimentarse.
- Por la cantidad de agua, se espera que el rompimiento de la emulsión sea visible.

Ahora, a partir del conocimiento del tipo de crudo y el proceso, se debe de plantear un esquema adecuado para el desarrollo del producto desemulsificante. Es decir, en principio este análisis establece un camino para la resolución del problema y el cumplimiento de los objetivos.



## CAPITULO 5. PRODUCTO DESEMULSIFICANTE

El tratamiento empleado para la deshidratación del crudo se basa en fundamentos químicos, este método consiste en tratar aceite crudo con un agente desemulsificante que provoque el rompimiento de la emulsión.

Los desemulsificantes son proporcionados por compañías que se encargan de producir estos agentes químicos y por lo general, los proveedores cuentan con catálogos que muestran los productos a probar y que posiblemente actúan como rompedores de emulsión.

La prueba de botella es el método utilizado para seleccionar el tipo y la concentración de desemulsificante. Esta prueba consiste en un gran número de ensayos a nivel laboratorio y los resultados obtenidos pueden ser evaluados en campo. No obstante, debido a que la estabilidad de la emulsión es gobernada por diferentes factores se tomaron ciertas precauciones al realizar la experimentación, de tal manera que las condiciones de trabajo fueran semejantes a las condiciones reales con el propósito de que los resultados experimentales muestren una repetibilidad en campo.

### 5.1. Determinación de agua por centrifugación

Es importante determinar el contenido de agua en el aceite crudo para saber si los resultados obtenidos de la prueba de botella son visibles, ya que puede darse el caso en que el porcentaje de agua en el crudo sea tan pequeño que no se observen cambios cuando el producto desemulsificante rompa la emulsión, es decir, que no sea visible la separación de las fases. Además, conocer el contenido de agua ayuda a cuantificar la eficiencia del desemulsificante.

La centrifugación fue el método empleado para determinar el contenido de agua, este método está basado en las pruebas ASTM D-4006 y ASTM D-473 que determinan agua y sedimentos en aceites crudos por medio de centrifugación.

El método consiste en adicionar en un tubo para centrifuga tipo pera 25 ml de la muestra de crudo, se adicionan 75 ml de tolueno y 1 gota de un agente rompedor. El tubo se agita para mezclar el crudo y el solvente uniformemente. El tubo se somete a centrifugación y posteriormente se lee el volumen combinado de agua y sedimento en el fondo del tubo (*Figura 5.1*).

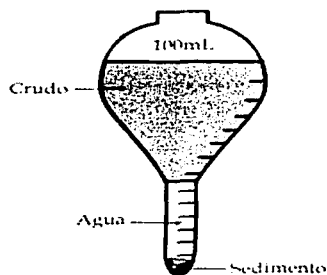


Figura 5.1  
Agua y sedimento por centrifugación

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El porcentaje agua y sedimento<sup>^</sup> presente en el crudo se obtiene a partir de:

$$\% \text{ Agua} = \text{Volumen de agua} \times 4$$

$$\% \text{ se dimentos} = \text{volumen de se dimentos} \times 4$$

## 5.2. Prueba de botella

La prueba de botella consiste en adicionar en botellas oblongas 100 ml del aceite crudo. Se seleccionan los productos a evaluar y se agregan en una determinada dosificación a la serie de botellas. El producto desemulsificante debe estar distribuido en todas las interfases de la emulsión, por lo cual las botellas se agitan en un periodo de tiempo. Para favorecer el rompimiento de la emulsión, las botellas se colocan en un baño a temperatura constante, dando un tiempo de residencia que permita la acción del desemulsificante, posteriormente se sacan del baño y se observa si existen cambios en la emulsión.

Cada vez que se realiza una prueba de botella se introduce un blanco<sup>B</sup> por fines comparativos.

Cuando el agente desemulsificante rompe la emulsión, la apariencia en el crudo cambia de opaca a brillante y esto comúnmente se conoce como la "limpieza del crudo". La limpieza del crudo puede observarse al inclinar las botellas, de tal manera que se forme una película de crudo en la pared. Si la película es brillante y desciende uniformemente se dice que la limpieza del crudo es buena, en el caso contrario, si la película que se forma es opaca y el crudo no se desliza uniformemente la limpieza del crudo es mala (*Figura 5.2*).

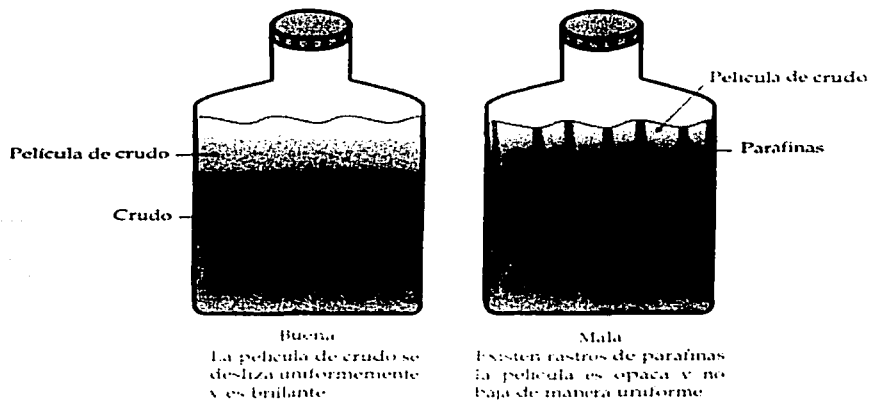


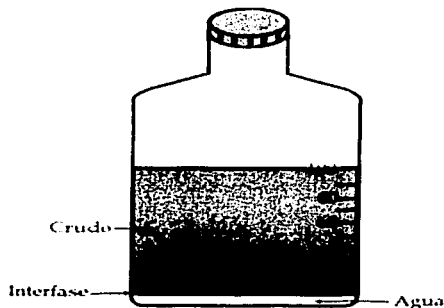
Figura 5.2  
Limpieza del crudo

Por otro lado, cuando el desemulsificante rompe la emulsión, las gotas de agua coalescen y sedimentan por gravedad en el fondo de la botella, provocando la separación de las fases (*Figura 5.3*). En este caso es muy importante observar la nueva interfase formada entre el agua y el aceite, ya que el crudo no debe pegarse a las

<sup>^</sup> En ocasiones el crudo no presenta sedimentos.

<sup>B</sup> El blanco tiene el mismo tratamiento que la serie de botellas lo único que varía es que no se agrega ningún aditivo.

paredes y las fases no deben volver a dispersarse con el movimiento de la botella. También debe observarse la calidad del agua, si se encuentra limpia (transparente), turbia o con trazas de petróleo.



**Figura 5.3**  
**Separación de las Fases**

Si alguno de los productos probados provoca el rompimiento de la emulsión, la segunda etapa en la experimentación es determinar la cantidad óptima de dosificación del agente desemulsificante. En esta etapa se vuelve a correr la prueba de botella a las mismas condiciones de trabajo, pero ahora la variable es la concentración del desemulsificante.

En el caso de que ninguno de los productos rompa la emulsión, se vuelve a correr la prueba de botella con otros productos desemulsificantes hasta encontrar el producto que estimule la separación de las fases y se obtenga una limpieza de crudo buena.

### 5.3. Desarrollo del Producto Desemulsificante

En este proyecto el desarrollo del producto desemulsificante consistió en un proceso en tres etapas:

- Pruebas de Botella
- Formulación del producto desemulsificante
- Dosificación del agente desemulsificante

#### 5.3.1 Pruebas de Botella

En esta etapa se realizaron pruebas de botella con el propósito de encontrar y seleccionar los mejores productos rompedores de emulsión. Durante la experimentación se tomaron ciertas consideraciones, debido a que el crudo de Samaria es considerado como un crudo ligero (gravidad de 31 °API), lo que trae como consecuencia que las fases se separen rápidamente, además de que es altamente parafínico, lo que provoca que las parafinas se sedimenten con el tiempo.

Antes de iniciar cada prueba de botella se agitó perfectamente el crudo con el objetivo de dispersar el agua y las parafinas, inmediatamente después, se determinó el contenido de agua por medio de centrifugación obteniendo que el crudo de Samaria contiene en promedio 6.5% de agua total. Posteriormente se inició la prueba de botella seleccionando los productos a evaluar y agregándolos en dosificaciones de una gota.

En este trabajo se experimentó con los productos de 7 compañías, sin embargo, no se revelan los nombres de las compañías y los productos por razones confidenciales.

Respecto a las condiciones de trabajo experimental, se probaron 2 tipos de agitación en las botellas: mecánica y manual, optando finalmente por una agitación manual, debido a que la agitación mecánica provocó una sobreemulsión en el crudo. La agitación manual de las botellas fue de 2 minutos, la temperatura del baño maría de 50°C y el tiempo de residencia de 30 minutos.

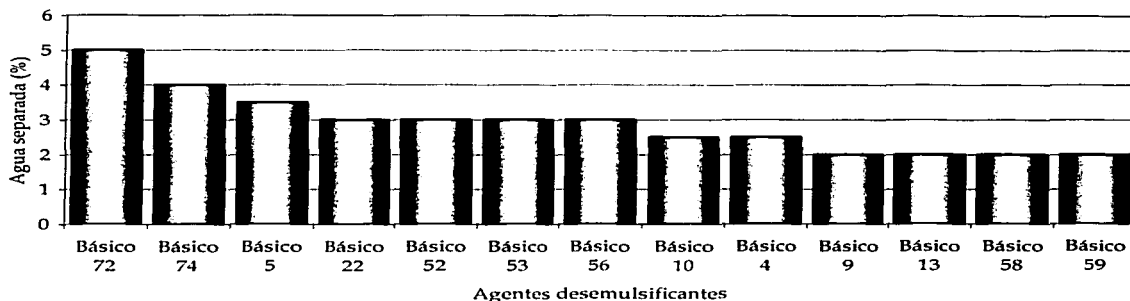
Los resultados de las pruebas de botella se muestran en Tablas 5.1, 5.2 y 5.3 al final del capítulo.

Los criterios que se emplearon para elegir los mejores productos desemulsificantes fueron la buena limpieza en el crudo y el mayor porcentaje de agua separada, considerando que el contenido promedio de agua en el crudo es de 6.5%, así también, se observó la calidad del agua y la interfase.

Los productos que funcionaron como principales rompedores de emulsión fueron los siguientes:

- |              |              |               |
|--------------|--------------|---------------|
| 1. BÁSICO 72 | 6. BÁSICO 53 | 11. BÁSICO 13 |
| 2. BÁSICO 74 | 7. BÁSICO 56 | 12. BÁSICO 58 |
| 3. BÁSICO 5  | 8. BÁSICO 10 | 13. BÁSICO 59 |
| 4. BÁSICO 22 | 9. BÁSICO 4  |               |
| 5. BÁSICO 52 | 10. BÁSICO 9 |               |

**Figura 5.4**  
**Principales agentes desemulsificantes**



No obstante, algunos productos tuvieron que descartarse por las siguientes razones:

Los productos BÁSICO 74 y BÁSICO 72 tuvieron un buen comportamiento como agentes desemulsificantes, ya que separaron el mayor porcentaje de agua, sin embargo, cuando fueron solicitados resultó que los productos de la compañía Lambda ya no se encuentran en línea. Por otro lado, la compañía Sigma produce los contratipos de Lambda, así que se probó el BÁSICO 63 (contratipo del BÁSICO 74), pero no presentó la misma eficiencia.

Los productos de la compañía Beta dejaron de emplearse, debido a que no muestran una repetibilidad en la experimentación.

### 5.3.2 Formulación del Producto Desemulsificante

Un agente desemulsificante debe promover el rompimiento de la emulsión debilitando la película interfacial que rodea las gotas de agua y que estabiliza la emulsión W/O, además, debe estimular los efectos de floculación y coalescencia. Sin embargo, un solo producto no puede ocasionar todos esos efectos. En la

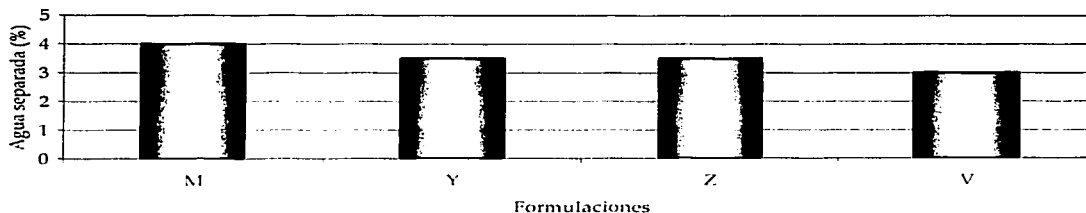
industria del petróleo, los agentes desemulsificantes son una combinación de diversos productos y los componentes que comúnmente están presentes en una formulación son los siguientes:

- Agentes Desemulsificantes: Estimulan el rompimiento de la emulsión.
- Coalescedores: Promueven que las gotas dispersas se unan y sedimenten por gravedad.
- Definidores de Interfase: Evitan que las fases se vuelvan a dispersar una vez que se separan.
- Agentes Desparafinantes: Algunos crudos contienen parafinas, las cuales se sedimentan junto con la emulsión W/O. La función de los desparafinantes es estabilizar las parafinas de forma que no formen cristales y sedimentos.

Además de los componentes mencionados, las formulaciones contienen solventes que tienen como función dispersar el producto por todas las interfaces de la emulsión. La formulación del agente desemulsificante consiste en mezclar en diferentes proporciones dichos componentes. Por heurística, la formulación del producto es 40% solvente y 60% activo<sup>C</sup>. Por lo general, los componentes de una formulación dependen del crudo a tratar, ya que un crudo que no contiene parafinas no necesita un producto que contenga un agente desparafinante, además, cuando se formulan los productos es importante que los componentes sean solubles entre ellos.

En esta etapa de la experimentación se elaboraron varias formulaciones a partir de los desemulsificantes seleccionados (BÁSICO 5, BÁSICO 22, BÁSICO 52, BÁSICO 53, BÁSICO 56, BÁSICO 4, BÁSICO 9, BÁSICO 58 y BÁSICO 59), el solvente empleado fue xileno y como el crudo de Samaria contiene parafinas se emplearon algunos agentes desparafinantes: DP-1, DP-2 y DP-3. Después de haber formulado los productos se realizó la prueba de botella dosificando 35 ppm de agente desemulsificante, 2 min de agitación manual en las botellas, 50°C de temperatura del baño y 30 minutos de tiempo de residencia. Las formulaciones y los resultados de la prueba de botella se muestran en tablas al final del capítulo.<sup>D</sup>

**Figura 5.5**  
Principales formulaciones de agentes desemulsificantes



Los criterios para seleccionar, las mejores formulaciones fueron el porcentaje de agua separada y una buena limpieza de crudo. Al final de este capítulo se encuentran las composiciones de todas las formulaciones probadas (Figuras 5.5, 5.7 y 5.9). Las formulaciones que presentaron el mejor comportamiento en el crudo fueron M, Y, Z y V (Figura 5.5).

<sup>C</sup> Activo: Se refiere a la mezcla de agentes desemulsificantes, coalescedores, desparafinantes y definidores de interfase.

<sup>D</sup> Se elaboraron varias formulaciones y pruebas de botella a lo largo de todo el trabajo experimental pero únicamente se muestran los datos más relevantes.

De acuerdo a los resultados obtenidos la formulación que separó el mayor porcentaje de agua fue M con un 4% de agua, sin embargo, la limpieza del crudo fue regular lo que no resulta muy favorable, Y es un caso similar, ya que se obtuvo el 3.5% de agua con una limpieza regular. Respecto a la formulación V sucedió el caso contrario, pues únicamente separó el 3%, de agua pero con una limpieza de crudo buena. Finalmente se pudo observar que la formulación Z mostró los mejores resultados obteniendo una limpieza de crudo buena y un 3.5% de agua separada. La formulación Z está compuesta de 25% de BÁSICO 5, 30% de BÁSICO 77, 5% de DP-2 y 40% de xileno.

### 5.3.3 Dosificación del Producto Desemulsificante

La dosificación del agente desemulsificante es un aspecto muy delicado en un tratamiento químico y frecuentemente guía a errores durante la experimentación. Por lo general, se cree que si una pequeña dosificación del desemulsificante es buena, una cantidad mayor será mejor, sin embargo, en algunas ocasiones esto no siempre resulta conveniente. Una sobredosificación en el crudo puede estabilizar aún más la emulsión y provocar que su rompimiento sea más difícil. Las dosificaciones pueden ser tanto pequeñas, como grandes y dependen del crudo a tratar, comúnmente los crudos pesados requieren mayor dosificación que los crudos ligeros.

Con el objetivo de encontrar la óptima dosificación se realizaron pruebas de botella, bajo las mismas condiciones experimentales, pero teniendo como variable la dosificación del agente desemulsificante. El desemulsificante empleado fue la formulación Z y las dosificaciones variaron entre 10 y 50 ppm.

Los criterios para seleccionar la óptima dosificación no se basaron únicamente en la buena limpieza del crudo y el porcentaje de agua separada, se realizó una prueba adicional para conocer el porcentaje de emulsión y agua total presente en el crudo, después de haber realizado el tratamiento químico. Esta determinación permite conocer si el crudo se encuentra dentro de las especificaciones para ser enviado a refinería. Se debe señalar que conforme disminuya el porcentaje de emulsión y agua total en el crudo mayor es la eficiencia del agente desemulsificante.

El porcentaje de emulsión y agua total pueden determinarse por medio de centrifugación. La prueba consiste en tomar 25 ml del crudo tratado, es importante mencionar que el muestreo debe hacerse en la parte media de la botella para obtener una muestra representativa del crudo, ya que si se toma del fondo se cometería el error de tomar el agua separada por el tratamiento químico, por otro lado, si la muestra se toma de la parte superior, se estaría tomando el crudo limpio. La distribución de las fases en una prueba de botella después de haber realizado un tratamiento químico, se debe a la diferencia de densidades entre el aceite, la emulsión y el agua (*figura 5.6*).

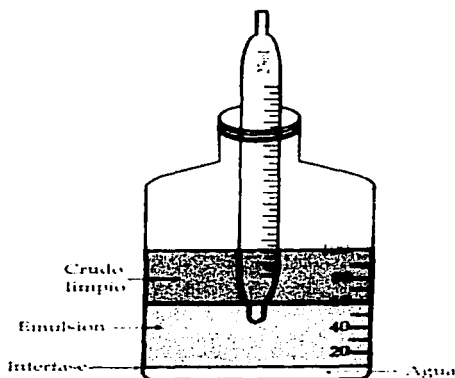
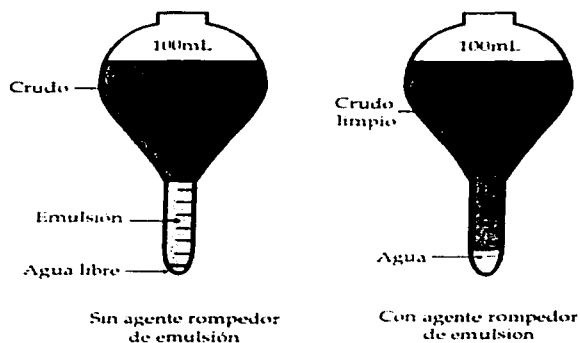


Figura 5.6  
Distribución de las fases

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La muestra se coloca en una pera para centrifugación y se le adicionan 75 ml de tolueno, se tapa y se agita unas 10 veces para obtener una muestra uniforme e inmediatamente después se somete a centrifugación por un periodo de tiempo. Posteriormente se saca de la centrifuga y se toma la lectura del volumen de la emulsión y en el caso de que exista agua libre, también se toma la lectura (figura 5.7).

Para conocer el porcentaje de agua total se añaden dos gotas de agente rompedor de emulsión a la pera para centrifugación, se tapa y se agita vigorosamente para volver a dispersar las fases y se somete a centrifugación por un periodo de tiempo. Más tarde se saca de la centrifuga y se lee el volumen de agua separada (Figura 5.7).



**Figura 5.7**  
**Emulsión y agua total por centrifugación**

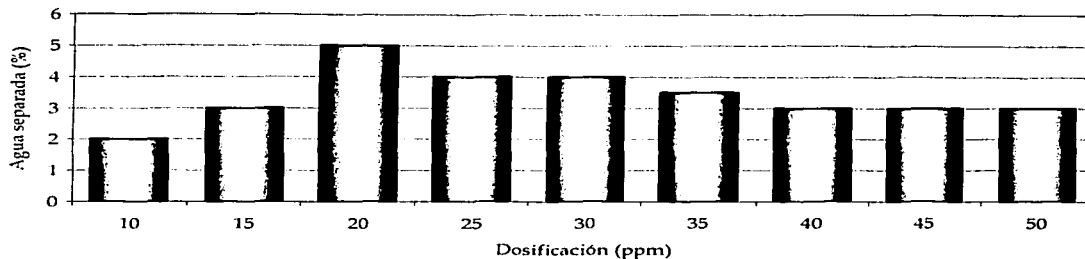
El porcentaje de emulsión y agua total en el crudo se obtiene a partir de:

$$\% \text{ emulsión} = \text{Volumen de emulsión} \times 4$$

$$\% \text{ agua total} = \text{Volumen de agua} \times 4$$

En la Figura 5.8 se puede observar como varía el porcentaje de agua separada en el crudo conforme aumenta la dosificación del producto desemulsificante. El mayor porcentaje de agua separada fue de 5% y se obtuvo a una dosificación de 20 ppm, de acuerdo a los resultados de la prueba de botella que se muestran en la Tabla 5.11 a esta misma dosificación se consiguió un crudo limpio, con una buena interfase y con una calidad de agua limpia, lo cual resulta satisfactorio. Sin embargo, como ya se mencionó, este no es el único criterio para decir que a esta dosificación se obtienen los mejores resultados, falta observar los resultados del porcentaje de emulsión y agua total que permanecen todavía en el crudo.

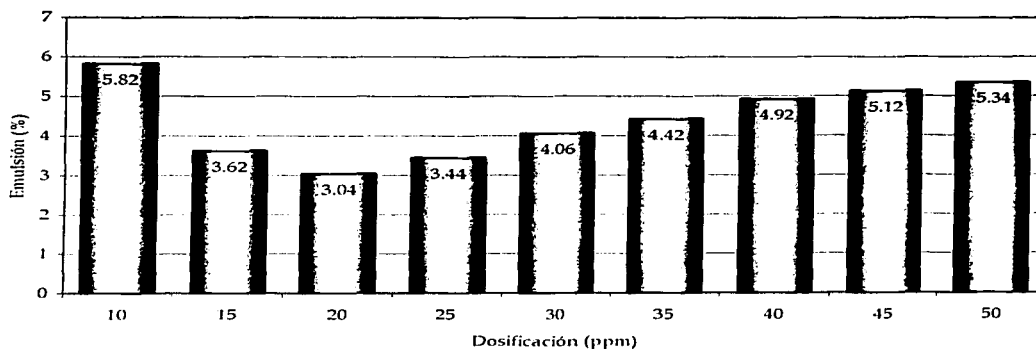
**Figura 5.8**  
**Comportamiento del porcentaje de agua separada conforme varía**  
**la dosificación del producto desemulsificante**  
**(Prueba de Botella)**



En la Tabla 5.12 se muestran los resultados del porcentaje de emulsión y agua total presente en el crudo después de haber realizado el tratamiento químico.

En la Figura 5.9 y 5.10 se observa el comportamiento del porcentaje de emulsión y agua presentes en el crudo conforme aumenta la dosificación del desemulsificante, en ambos casos se identifica que a la dosificación de 20 ppm se obtuvo el menor porcentaje de emulsión y agua total.

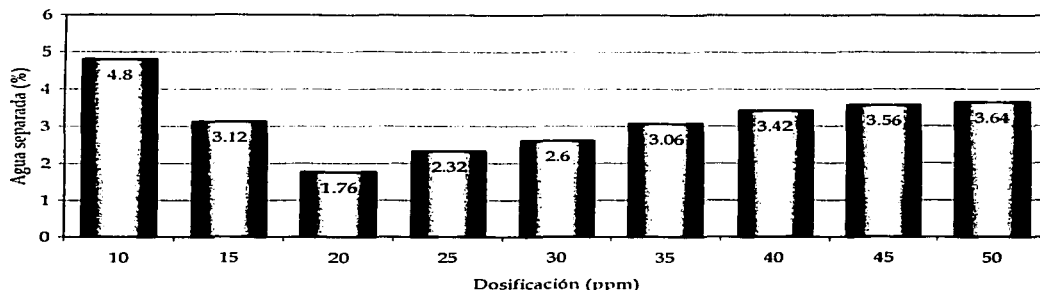
**Figura 5.9**  
**Comportamiento del porcentaje de emulsión en el crudo conforme varía**  
**la dosificación del producto desemulsificante**  
**(Determinación por centrifugación)**



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



**Figura 5.10**  
**Comportamiento del porcentaje de agua total en el crudo conforme varía**  
**la dosificación del producto desemulsificante**  
**(Determinación por centrifugación)**



Basándose en los resultados obtenidos a lo largo de toda la experimentación podemos concluir lo siguiente:

- La formulación Z es el producto desemulsificante para la deshidratar el crudo del campo Samaria.

FORMULACIÓN Z	
Componentes	Proporciones (%)
BÁSICO 5	25
BÁSICO 77	30
DP-2	5
Xileno	40

- La óptima dosificación del desemulsificante es a 20 ppm.
- El porcentaje de emulsión y de agua presente en el crudo después del tratamiento químico es de 3.04% y 1.76% respectivamente.

Aunque el tratamiento químico reduce el contenido de emulsión y agua total, el crudo de Samaria aún no se encuentra dentro de las especificaciones de Refinería de 1.5% de emulsión y 0.8% de agua. Esto comprueba porque un solo tratamiento no es suficiente para deshidratar el crudo. En campo, la deshidratación del crudo puede ser una combinación de un tratamiento químico y un tratamiento eléctrico, o, un tratamiento mecánico con un químico, entre otros.

**TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN**

## 5.4. Resultados Experimentales

Tabla 5.1

<b>PRUEBA DE BOTELLA</b>												
Tipo de Crudo: <b>Samaria II</b>			<u>Condiciones Experimentales:</u>			Dosisificación: <b>1 gota</b>						
Gravedad API: <b>31</b>						Tiempo de agitación: <b>2 min.</b>						
Contenido de Agua en promedio: <b>6.5%</b>						Temperatura del baño: <b>50 °C</b>						
						Tiempo de residencia: <b>30 min.</b>						
No. Botella	Compañía	Reactivo	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
				Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
1	Alfa	BÁSICO 1	0			✓						
2	Alfa	BÁSICO 2	0			✓						
3	Alfa	BÁSICO 3	1		✓				✓	✓		
4			2.5			✓			✓			
5			3.5			✓			✓			
6	Alfa	BÁSICO 6	0			✓						
7	Alfa	BÁSICO 7	0			✓						
8	Alfa	BÁSICO 8	1			✓			✓			✓
9			2			✓			✓			✓
10			2.5			✓			✓			✓
11	Beta	BÁSICO 11	0			✓						
12	Beta	BÁSICO 12	0			✓						
13			2			✓			✓			✓
14	Beta	BÁSICO 14	0			✓						
15	Gamma	BÁSICO 15	0			✓						
16	Gamma	BÁSICO 16	0		✓							
17	Gamma	BÁSICO 17	0			✓						
18	Gamma	BÁSICO 18	0			✓						
19	Gamma	BÁSICO 19	1.5			✓			✓		✓	
20	Gamma	BÁSICO 20	1			✓		✓			✓	
21	Gamma	BÁSICO 21	Trazas			✓						
22			3			✓			✓			✓
23	Gamma	BÁSICO 23	0.5			✓			✓			✓
24	Gamma	BÁSICO 24	Trazas		✓							
25	Gamma	BÁSICO 25	Trazas		✓							

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 5.2

**PRUEBA DE BOTELLA**

Tipo de Crudo: Samaria II Gravedad API: 31 Contenido de Agua en promedio: 6.5%				Condiciones Experimentales:			Dosificación: 1 gota Tiempo de agitación: 2 min. Temperatura del baño: 50 °C Tiempo de residencia: 30 min.			Calidad de la interfase		
No. Botella	Compañía	Reactivo	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
				Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
26	Gamma	BÁSICO 26	0			✓						
27	Gamma	BÁSICO 27	1			✓		✓			✓	
28	Delta	BÁSICO 28	0.5			✓			✓			✓
29	Delta	BÁSICO 29	0			✓						
30	Delta	BÁSICO 30	Trazas			✓						
31	Delta	BÁSICO 31	Trazas			✓			✓			✓
32	Delta	BÁSICO 32	0			✓						
33	Delta	BÁSICO 33	0		✓							
34	Delta	BÁSICO 34	0.5		✓				✓			✓
35	Delta	BÁSICO 35	2			✓			✓			✓
36	Delta	BÁSICO 36	Trazas			✓		✓				✓
37	Delta	BÁSICO 37	Trazas			✓	✓					✓
38	Delta	BÁSICO 38	0			✓						
39	Delta	BÁSICO 39	Trazas		✓							
40	Delta	BÁSICO 40	0			✓						
41	Delta	BÁSICO 41	0		✓							
42	Delta	BÁSICO 42	1			✓			✓			✓
43	Delta	BÁSICO 43	0		✓							
44	Delta	BÁSICO 44	Trazas			✓			✓			
45	Delta	BÁSICO 45	Trazas			✓			✓			✓
46	Delta	BÁSICO 46	1			✓	✓				✓	
47	Delta	BÁSICO 47	Trazas			✓	✓				✓	
48	Delta	BÁSICO 48	0			✓						
49	Omega	BÁSICO 49	1			✓		✓		✓		
50	Omega	BÁSICO 50	0			✓						

Tabla 5.3

### PRUEBA DE BOTELLA

Tipo de Crudo: <b>Samaria II</b>			Condiciones Experimentales:			Dosisificación: <b>1 gota</b>			Calidad de la interfase			
Gravedad API: <b>31</b>						Tiempo de agitación: <b>2 min.</b>						
Contenido de Agua en promedio: <b>6.5%</b>						Temperatura del baño: <b>50 °C</b>						
						Tiempo de residencia: <b>30 min.</b>						
No. Botella	Compañía	Reactivo	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
				Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
51	Omega	BÁSICO 51	1		✓			✓			✓	
52			3					✓		✓		
53			3					✓		✓		
54	Omega	BÁSICO 54	0			✓						
55	Omega	BÁSICO 55	0			✓						
56			3			✓						✓
57	Omega	BÁSICO 57	0			✓						
58			2					✓			✓	
59			2					✓			✓	
60	Sigma	BÁSICO 60	0			✓						
61	Sigma	BÁSICO 61	0		✓							
62	Sigma	BÁSICO 62	Trazas			✓						
63	Sigma	BÁSICO 63	0.5			✓			✓			✓
64	Sigma	BÁSICO 64	0			✓						
65	Sigma	BÁSICO 65	0			✓						
66	Sigma	BÁSICO 66	2			✓			✓			✓
67	Sigma	BÁSICO 67	1			✓	✓					✓
68	Sigma	BÁSICO 68	1		✓				✓		✓	
69	Sigma	BÁSICO 69	0			✓						
70	Sigma	BÁSICO 70	1		✓		✓					✓
71	Sigma	BÁSICO 71	0			✓						
72			5					✓				✓
73	Lambda	BÁSICO 73	0			✓						
74			4			✓				✓		
75	Lambda	BÁSICO 75	0			✓						

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 5.4

## Principales agentes desemulsificantes rompedores de emulsión

<b>PRUEBA DE BOTELLA</b>												
Tipo de Crudo: Samaria II			<u>Condiciones Experimentales:</u>				Dosisificación: 1 gota					
Gravedad API: 31							Tiempo de agitación: 2 min.					
Contenido de Agua en promedio: 6.5%							Temperatura del baño: 50 °C					
							Tiempo de residencia: 30 min.					
No. Botella	Compañía	Reactivo	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
				Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
1	Lambda	BÁSICO 72	5		✓				✓			✓
2	Lambda	BÁSICO 74	4			✓		✓		✓		
3	Alfa	BÁSICO 5	3.5		✓		✓				✓	
4	Gamma	BÁSICO 22	3			✓		✓			✓	
5	Omega	BÁSICO 52	3		✓				✓	✓		
6	Omega	BÁSICO 53	3		✓				✓	✓		
7	Omega	BÁSICO 56	3			✓		✓				✓
8	Beta	BÁSICO 10	2.5			✓		✓			✓	
9	Alfa	BÁSICO 4	2.5			✓		✓			✓	
10	Alfa	BÁSICO 9	2			✓		✓			✓	
11	Beta	BÁSICO 13	2		✓			✓			✓	
12	Omega	BÁSICO 58	2		✓			✓			✓	
13	Omega	BÁSICO 59	2		✓			✓			✓	

Tabla 5.5

FORMULACIONES										
PRODUCTO	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BÁSICO 4	---	---	---	---	---	20	20	30	15	30
BÁSICO 22	20	30	20	30	15	20	30	15	35	20
BÁSICO 52	20	15	10	10	15	---	---	---	---	---
BÁSICO 53	20	15	30	20	30	20	10	15	10	10
Xileno	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Tabla 5.6

PRUEBA DE BOTELLA											
Tipo de Crudo: Samaria II			Condiciones Experimentales:				Dosificación: 35 ppm				
Gravedad API: 31							Tiempo de agitación: 2 min.				
Contenido de Agua en promedio: 6.5%							Temperatura del baño: 50 °C				
							Tiempo de residencia: 30 min.				
No. Botella	Formulación	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
			Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
1	A	1		✓				✓			✓
2	B	1			✓			✓			✓
3	C	0.5			✓			✓			✓
4	D	1.5		✓				✓			✓
5	E	Trazas			✓			✓			✓
6	F	2		✓			✓			✓	
7	G	2		✓				✓		✓	
8	H	0.5		✓				✓			✓
9	I	0.5			✓			✓		✓	
10	J	1			✓		✓				✓

Tabla 5.7

FORMULACIONES										
	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
PRODUCTO	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BÁSICO 5	35	30	30	30	30	25	24	24	22	27
BÁSICO 58	---	15	---	---	10	---	---	15	12	---
BÁSICO 77	---	---	---	10	---	20	15	---	12	14
BÁSICO 9	---	---	10	---	---	---	---	---	---	---
DP-3	20	10	15	15	15	10	16	16	9	14
DP-2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Xileno	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Tabla 5.8

PRUEBA DE BOTELLA											
Tipo de Crudo: Samaria II			Condiciones Experimentales:				Dosificación: 35 ppm				
Gravedad API: 31							Tiempo de agitación: 2 min.				
Contenido de Agua en promedio: 6.5%							Temperatura del baño: 50 °C				
							Tiempo de residencia: 30 min.				
No. Botella	Formulación	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
			Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
1	K	2			✓	✓				✓	
2	L	2.5	✓			✓				✓	
3	M	4		✓		✓				✓	
4	N	2			✓		✓				✓
5	O	2.5			✓	✓					✓
6	P	2.5			✓	✓					✓
7	Q	2	✓			✓					✓
8	R	3			✓	✓					✓
9	S	3			✓	✓					✓
10	T	2	✓			✓					✓

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.9

FORMULACIONES									
	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC
PRODUCTO	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
BÁSICO 5	20	20	15	15	20	25	25	25	25
BÁSICO 77	20	25	15	25	30	30	---	---	---
BÁSICO 76	---	---	---	---	---	---	30	---	---
BÁSICO 58	---	---	---	---	---	---	---	---	30
BÁSICO 59	---	---	---	---	---	---	---	30	---
DP-3	15	10	25	15	5	---	---	---	---
DP-2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Xileno	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Tabla 5.10

PRUEBA DE BOTELLA											
Tipo de Crudo: <b>Samaria II</b>			Condiciones Experimentales:				Dosificación: <b>35 ppm</b>				
Gravedad API: <b>31</b>							Tiempo de agitación: <b>2 min.</b>				
Contenido de Agua en promedio: <b>6.5%</b>							Temperatura del baño: <b>50 °C</b>				
							Tiempo de residencia: <b>30 min.</b>				
No. Botella	Formulación	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
			Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
1	U	2		✓			✓			✓	
2	V	3				✓				✓	
3	W	1.5			✓			✓			✓
4	X	2		✓			✓			✓	
5	V	3.5								✓	
6	Z	3.5				✓				✓	
7	AA	1.5		✓		✓					✓
8	AB	2			✓	✓				✓	
9	AC	2		✓		✓					✓

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Tabla 5.11

PRUEBA DE BOTELLA												
Tipo de Crudo: Samaria II			Condiciones Experimentales:				Tiempo de agitación: 2 min.					
Gravedad API: 31							Temperatura del baño: 50 °C					
Contenido de Agua en promedio: 6.5%							Tiempo de residencia: 30 min.					
No. Botella	Producto Desemulsificante	Dosisificación (ppm)	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
				Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
1	Z	10	2			✓		✓		✓		
2	Z	15	3		✓			✓		✓		
3	Z	20	5	✓			✓			✓		
4	Z	25	4	✓			✓			✓		
5	Z	30	4	✓			✓			✓		
6	Z	35	3.5	✓			✓			✓		
7	Z	40	3		✓			✓			✓	
8	Z	45	3		✓				✓			✓
9	Z	50	3		✓				✓			✓

Tabla 5.12  
Porcentaje de emulsión y agua total por centrifugación

No. Botella	Producto Desemulsificante	Dosisificación (ppm)	Sin agente rompedor			Con agente rompedor
			Agua Libre (%)	Emulsión (%)	Sedimento (%)	Agua Total (%)
1	Z	10		5.82		4.80
2	Z	15		3.62		3.12
3	Z	20		3.04		1.76
4	Z	25		3.44		2.32
5	Z	30		4.06		2.60
6	Z	35		4.42		3.06
7	Z	40		4.92		3.42
8	Z	45		5.12		3.56
9	Z	50		5.34		3.64

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPÍTULO 6. EVALUACIÓN A NIVEL PLANTA PILOTO

Una vez que el producto desarrollado ha sido probado extensamente de manera favorable en las pruebas de botella, se deben de realizar pruebas a escala planta piloto.

Los objetivos de las pruebas en escala planta piloto son los siguientes:

- Deshidratar y Desalar el crudo de Samaria con el propósito de que se encuentre dentro de las especificaciones que señala la Refinería de **0.8% de agua total y 30 lb sal / 1000 BBL**.
- Simular a un tamaño compacto el proceso de deshidratación y desalado del crudo, trabajando a condiciones de operación similares a las empleadas en campo.

Es importante señalar, que dentro de los procesos para deshidratar y desalar el crudo de Pemex Exploración y Producción, los equipos más usados son las Desaladoras y los Tanques de Asentamiento (Gun Barrels). En el caso específico del campo de Samaria, el proceso de separación es realizado por medio de Desaladoras.

### 6.1. Gun Barrel

Aunque el proceso de deshidratación y desalado que se usa en el campo de Samaria es realizado por medio de Desaladoras, uno de los objetivos del proyecto es implementar la evaluación a nivel planta piloto del Gun Barrel. Para cumplir con este objetivo es necesario diseñar y construir el equipo, así como establecer las condiciones de operación para pruebas posteriores.

El procedimiento para el diseño del Gun Barrel está desarrollado en el [ANEXO 1](#).

Respecto a la construcción, el Gun Barrel fue fabricado completamente en vidrio, por el Taller de Soplado de Vidrio del IMP. Mientras que los tramos de tubería y accesorios están hechos de acero inoxidable.

#### 6.1.1. Descripción

La planta piloto Gun Barrel tiene como objetivo simular las condiciones de un Gun Barrel de tamaño industrial. El proceso de separación por Gun Barrel es relativamente sencillo, consiste principalmente en alimentar una corriente previamente tratada con algún producto desemulsificante a un tanque de asentamiento en el cual previamente existe una determinada cantidad de agua. El crudo entra por la parte superior del tanque de asentamiento hacia una tubería central que lo distribuye por medio de un dispersor en la parte inferior, con lo cual el crudo entra directamente en contacto con el agua. El crudo limpio sale por la parte superior lateral del tanque. La separación ocurre por el contacto del crudo tratado con el agua (proceso de lavado) y por el tiempo de retención que se tiene en el tanque.

Respecto al tratamiento químico, la dosificación se realiza por medio de microjeringa y de un solo paso. Debido a las cantidades de producto que se alimentan es imposible implementar un sistema de flujo continuo para el producto en una planta de estas dimensiones. El mezclado del desemulsificante con el crudo ocurre durante el trayecto de la succión a la descarga y el calentamiento de la corriente de crudo se realiza a lo largo del tramo de tubería.

La planta piloto que simula la operación del Gun Barrel está constituida por:

- Un vaso de vidrio con una salida lateral inferior.

El vaso solamente sirve como recipiente contenedor y no tiene otra función determinada por lo que no se especifica detalladamente.

- Una parrilla y agitador magnético.

En este caso, solamente se usa como medio de agitación y soporte, de igual manera no se especifica detalladamente.

- Una bomba de 1.2 galones por hora.

El tamaño de la bomba está determinado por las condiciones de operación del Gun Barrel. Su función está bien determinada.

- Una válvula de aguja.

A pesar de que el flujo se puede ajustar con la carrera de la bomba, se coloca una válvula de aguja con el objetivo de obtener un ajuste con mayor precisión.

- Dos resistencias flexibles con reóstatos.

La función es proveer de un medio de calentamiento a la corriente de crudo. Sin embargo, no es necesario especificar detalladamente, solamente se necesita ajustar según la operación.

- Un termómetro de vidrio.

Es necesario para determinar la temperatura de la corriente de entrada. Cualquier otro medio de medición de temperatura puede usarse, solamente debe operar en el rango de la temperatura deseada de la corriente.

- Cronómetro.

No se requieren mediciones de tiempo muy exactas por lo que cualquier cronómetro ordinario puede servir. El orden de las mediciones de tiempo es de minutos.

- Una malla de alambre.

Se requiere malla comercial de alambre delgada. La malla sirve como medio de separación auxiliar y constantemente se necesita cambiar. Se coloca en el tubo central del Gun Barrel, a una altura aproximada de una pulgada sobre la interfase.

- Tramos de tubería y manguera de hule.

La función es el armado del sistema y también como conexiones. El diámetro está determinado por las condiciones de flujo.

- Tanque Gun Barrel.

Tanque de retención de capacidad de 4 litros, con un tubo central interno y un dispersor. Tiene una salida lateral inferior (drenado de agua), una lateral superior (descarga de crudo limpio), superior (purga de gases); en el tubo central, salida superior (purga de gases) y lateral (alimentación de crudo). Figura 6.1

- Soportes y pinzas.

Soporte y armado del sistema.

En la Figura 6.2 se muestra como se encuentran conectados los instrumentos de la planta piloto que simula el tratamiento en un Gun Barrel.

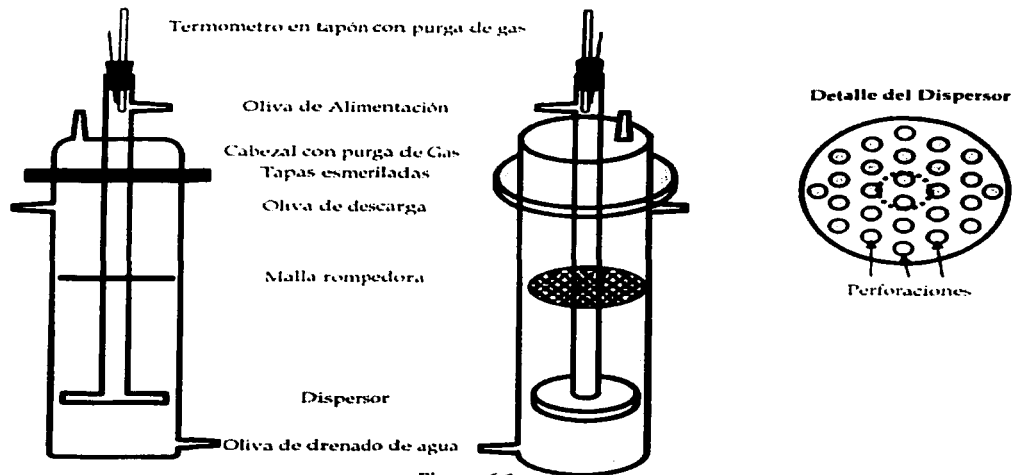


Figura 6.1  
Detalle del Gun Barrel

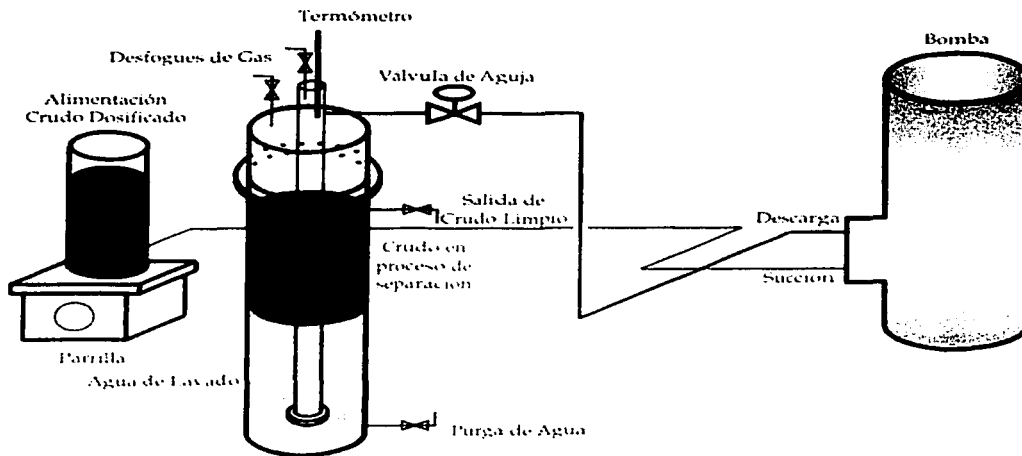


Figura 6.2  
Esquema de la Planta Piloto de Gun Barrel

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 6.1.2. Operación

Una vez que el equipo ya existe físicamente, se debe de operar de acuerdo a los parámetros para lo cual ha sido diseñado. Además, durante la operación se deben de realizar los ajustes necesarios, debido a que esta pequeña planta piloto no tiene ningún dispositivo de control automático.

La operación consiste principalmente en el ajuste del flujo de la corriente de crudo y la temperatura de entrada al Gun Barrel.

El ajuste del flujo se controla mediante la carrera de la bomba y después un ajuste final con la válvula de aguja. Previamente la línea debe de tener crudo, ya que de otra forma existiría aire en la línea y el sistema de flujo no funcionaría adecuadamente.

El ajuste de la temperatura del crudo se lleva a cabo mediante el voltaje de salida de los reóstatos hacia las resistencias. Se debe de estar monitoreando y ajustando continuamente estos instrumentos, ya que el sistema no está aislado y la cantidad de calor que proveen las resistencias es irregular.

En el caso de la planta piloto de Gun Barrel está diseñada para alimentar un flujo de 1.88 lt / hr de petróleo crudo a una temperatura de 50 °C.

En el campo de Samaria, el proceso para deshidratar y desalar el crudo, se lleva a cabo por medio de Desaladoras y no por Gun Barrels, por esta razón para realizar la prueba en la planta piloto se empleó un crudo que tuviera en campo un tratamiento en un tanque de lavado. En este caso, se usó crudo proveniente de Nanchitan. El éxito de esta prueba depende, tanto del funcionamiento del equipo, como del funcionamiento del producto desémulsificante.

Cada vez que se opera el equipo, se debe llenar la mitad del Gun Barrel con el agua de lavado. El agua debe de estar precalentada a la temperatura de operación del equipo. A pesar de que existen pérdidas por calor, la temperatura del agua no disminuye demasiado, además, de que se vuelve a calentar con la corriente de crudo.

Otro aspecto que se debe tomar en cuenta es la liberación de gases a la entrada del Gun Barrel y el drenado de agua que se separa del crudo.

Al calentar la corriente del crudo se liberan gases en la entrada del Gun Barrel, por lo que el nivel de líquido dentro del tubo central disminuye. Para corregir esta situación, se tienen que liberar los gases por la parte superior del tubo central cada vez que la disminución del nivel del líquido en el tubo central sea considerable.

Por otro lado, el objetivo del equipo es separar agua y cuando la corriente de crudo contiene una cantidad considerable es necesario revisar el nivel del agua en el Gun Barrel, ya que de otra forma el nivel del agua aumenta y esto ocasiona menores tiempos de retención del crudo, así como el caso extremo de llegar al nivel de la malla separadora y anular cualquier efecto que ésta tuviera en el proceso. Para corregir esta situación solo es necesario drenar el agua por la salida lateral inferior del Gun Barrel, intentando mantener el nivel del agua constante. En el caso del crudo de Nanchitan, el contenido de agua es del orden del 20% por lo que es necesario cuidar este aspecto.

### 6.1.3. Resultados Experimentales

Se llevaron a cabo 3 corridas en la planta piloto de Gun Barrel con el crudo de Nanchitan. Los resultados de la primera corrida fueron descartados, ya que esta solo sirvió para ajustar los parámetros de flujo y temperatura para este crudo y no es repetible. En la segunda corrida los ajustes fueron mínimos y los resultados satisfactorios. Debido a esto, se realizó una tercera corrida con el objetivo de buscar la repetibilidad de los resultados de la segunda corrida. En todos los casos la dosificación del producto desémulsificante fue de 20 ppm.

El comportamiento de como varía el porcentaje de agua y el contenido de sal en el crudo en ambas corridas se puede observar gráficamente en las Figuras 6.3 y 6.4.

Figura 6.3  
% de Agua vs Tiempo

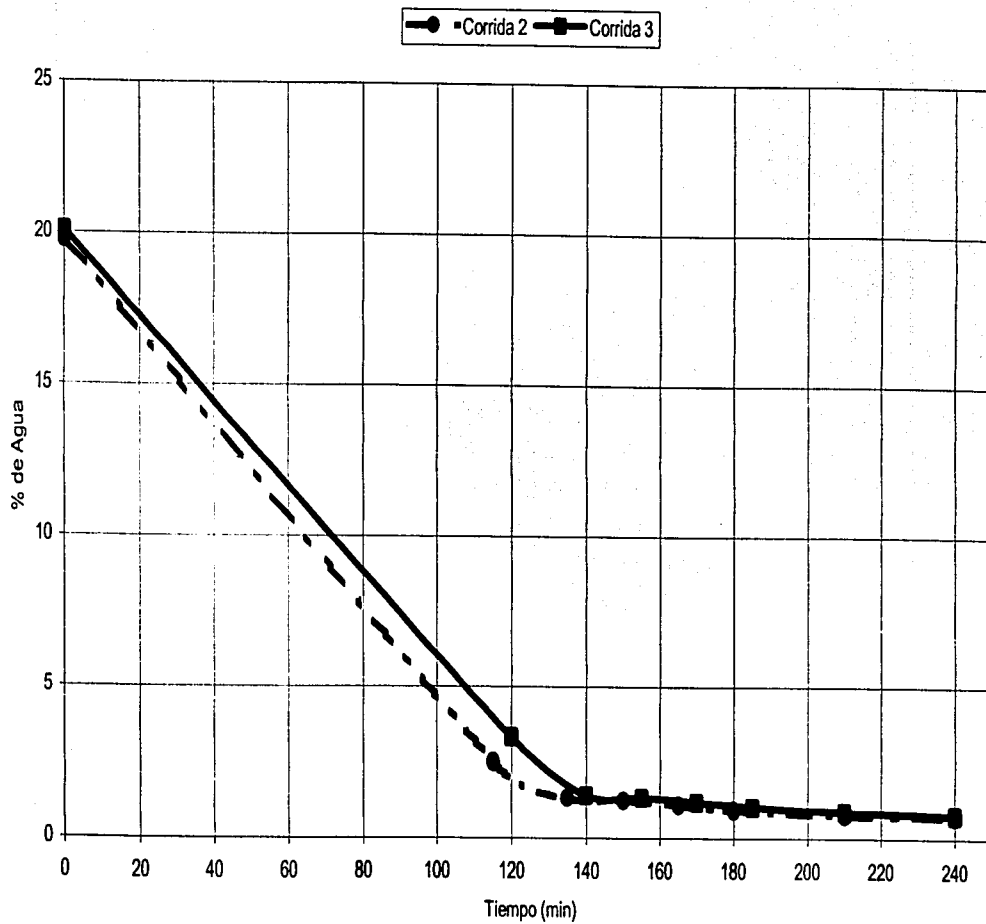
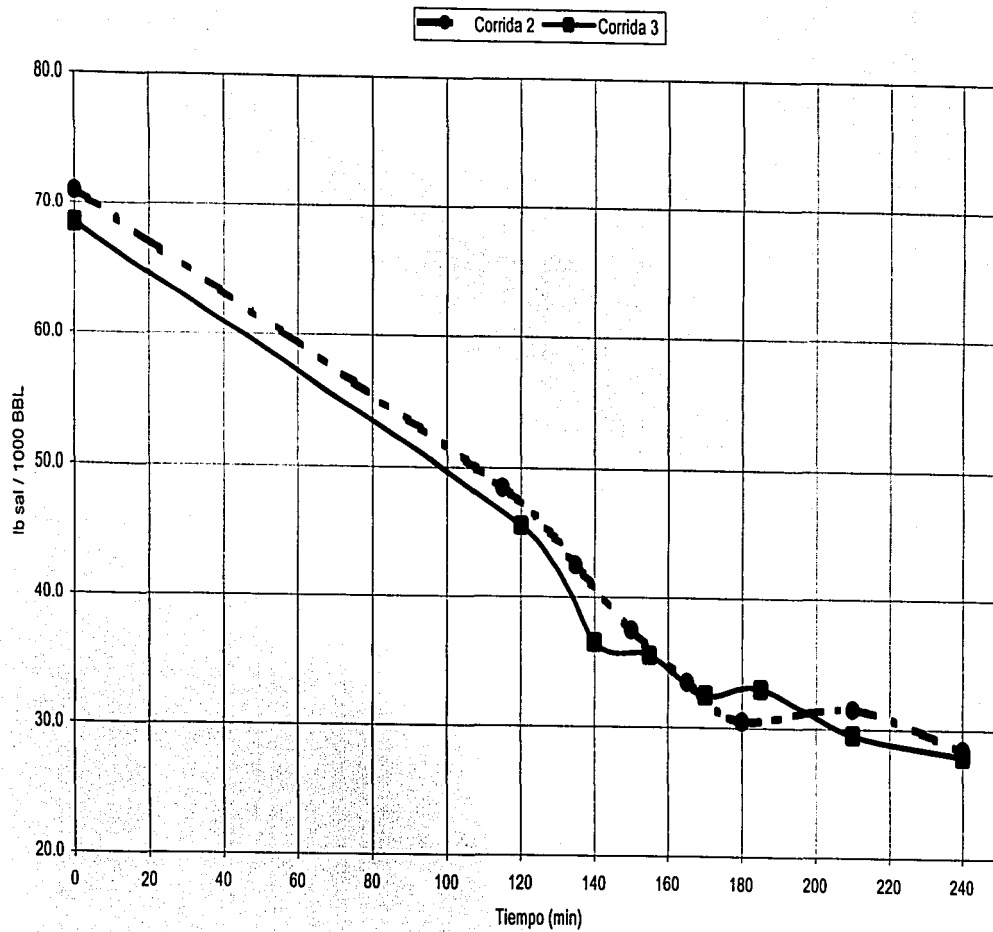


Figura 6.4  
Contenido de sal vs Tiempo



Los resultados de las corridas 2 y 3 se muestran en la Tabla 6.1

**Tabla 6.1**

Corrida 2			Corrida 3		
Flujo (lt / hr) : 1.89			Flujo (lt / hr) : 1.92		
Temperatura de Entrada (°C) : 52.0			Temperatura de Entrada (°C) : 50.5		
Tiempo (min)	% de agua	lb sal / 1000 BBL	Tiempo (min)	% de agua	lb sal / 1000 BBL
Blanco	19.8	71	Blanco	20.15	68.5
115	2.5	48.5	120	3.3	45.5
135	1.32	42.5	140	1.4	36.5
150	1.24	37.5	155	1.32	35.5
165	1.08	33.5	170	1.16	32.5
180	0.92	30.5	185	1.02	33
210	0.76	31.5	210	0.84	29.5
240	0.72	28.5	240	0.76	28

De acuerdo a los resultados obtenidos, el porcentaje de agua y el contenido de sal presentes en el crudo van disminuyendo conforme transcurre el tiempo hasta finalmente obtener los resultados esperados.

Se podrían realizar más corridas variando las condiciones de operación, pero la disponibilidad del crudo es limitante, ya que por cada corrida se usan aproximadamente 8 litros, los cuales son una cantidad considerable para pruebas en el laboratorio.

## 6.2. Desaladora

El proceso de separación de agua y sal por Desaladoras ya ha sido descrito en el Capítulo 2, ahora para probar el producto desarrollado específicamente para el campo de Samaria se va a usar una planta piloto que simula a una Desaladora.

A diferencia de la planta piloto de Gun Barrel, la planta piloto existente en el laboratorio es un equipo que físicamente ocupa un mayor espacio y sus aditamentos están totalmente fijos, es decir, no es un equipo desmontable ocasionalmente como la planta piloto de Gun Barrel.

Se debe hacer hincapié de que en este caso se usa la planta piloto Desaladora con el objetivo de probar el producto desarrollado con el crudo de Samaria, y, deshidratar y desalar el crudo para entrar en las especificaciones de refinería. En el caso anterior, el único objetivo era implementar la planta piloto Gun Barrel. Por lo tanto, se procede a describir como está constituido el equipo, más no se abordan los criterios de diseño.

### 6.2.1. Descripción

La planta piloto Desaladora tiene como objetivo el simular las condiciones de una Desaladora de tamaño industrial. El proceso de separación por Desaladora no es tan complejo, consiste principalmente en diluir con agua de lavado la corriente de crudo, la cual ha sido previamente tratada con algún producto desemulsificante. Posteriormente, la corriente de crudo es alimentada a la desaladora, en este caso de tipo horizontal, la cual contiene una determinada cantidad de agua y un electrodo, con el cual se proporciona carga eléctrica al crudo. El crudo entra por la parte inferior de la Desaladora hacia una tubería que lo distribuye a lo largo del equipo por medio de un dispersor en la parte inferior, con lo cual el crudo entra directamente en contacto con el agua. La separación ocurre por el contacto del crudo tratado con el agua (proceso de lavado) y sobre todo por la carga suministrada a la corriente alimentada. El crudo limpio sale por la parte superior de la Desaladora.



Respecto al tratamiento químico, la dosificación se realiza por medio de microjeringa y de un solo paso. Debido a las cantidades de producto que se alimentan es imposible implementar un sistema de flujo continuo para el producto en una planta de estas dimensiones.

Respecto al calentamiento, la planta piloto Desaladora contiene un pequeño tanque intercambiador de calor, en el cual en el interior el calentamiento es suministrado por una resistencia eléctrica inmersa en la corriente de crudo. El agua de dilución también es calentada mediante una parrilla.

Respecto a la dilución del crudo, la planta piloto Desaladora cuenta con una válvula de mezclado que diluye perfectamente la corriente de crudo con el agua de lavado.

A diferencia de la planta piloto Gun Barrel, el agua en la Desaladora se drena con mucho mayor frecuencia. Por otro lado, es importante señalar que así como en el caso del Gun Barrel la variable determinante fue el tiempo de retención, el principal factor para la separación en la Desaladora es la carga eléctrica suministrada.

Casi toda la totalidad de esta planta piloto está fabricada en acero inoxidable.

La planta piloto que simula la operación de una Desaladora está constituida por:

- Un recipiente metálico con una salida lateral inferior y tres salidas laterales.

El vaso sirve como recipiente contenedor del crudo y es aquí donde se lleva a cabo la dosificación del producto desmulsificante. En las salidas laterales se espera observar el perfil del crudo ya que ha sido dosificado.

- Un vaso de vidrio con una salida lateral inferior.

El vaso solamente sirve como recipiente contenedor del agua alimentada y no tiene otra función.

- Un agitador de propela.

Su función es agitar el crudo alimentado para dispersar el producto desmulsificante.

- Una parrilla y agitador magnético.

Se usa como medio de agitación y calentamiento del agua alimentada.

- Una bomba de 3.5 galones por hora.

La función de esta bomba es mantener constante el flujo de crudo alimentado.

- Una bomba de 0.5 galones por hora.

La función de esta bomba es mantener constante el flujo de agua alimentada.

- Un recipiente intercambiador de calor con resistencia interna.

La función es calentar la corriente de crudo alimentada. Esto se logra mediante una resistencia interna que está en contacto directo con la corriente de crudo. La cantidad de calor se ajusta mediante el reóstato, el cual está conectada a la resistencia.

- Una válvula mezcladora.

La función de este instrumento es generar la turbulencia necesaria para llevar a cabo el lavado del crudo con el agua fresca.

- Un deshidratador electrostático con electrodo interno (Desaladora).

Deshidratador electrostático con capacidad de 4 litros, con un electrodo interno colocado a la mitad de la altura del tanque. Tiene cuatro salidas inferiores, las cuales están colocadas interiormente a un determinado nivel. Además, tiene una entrada inferior central, por la cual entra la corriente de crudo mezclada con el agua y finalmente tiene una salida superior por donde se espera que salga el crudo limpio (*Figura 6.5*).

La función es romper la emulsión existente en el crudo tratado con el producto desemulsificante por medio de la aplicación de carga eléctrica.

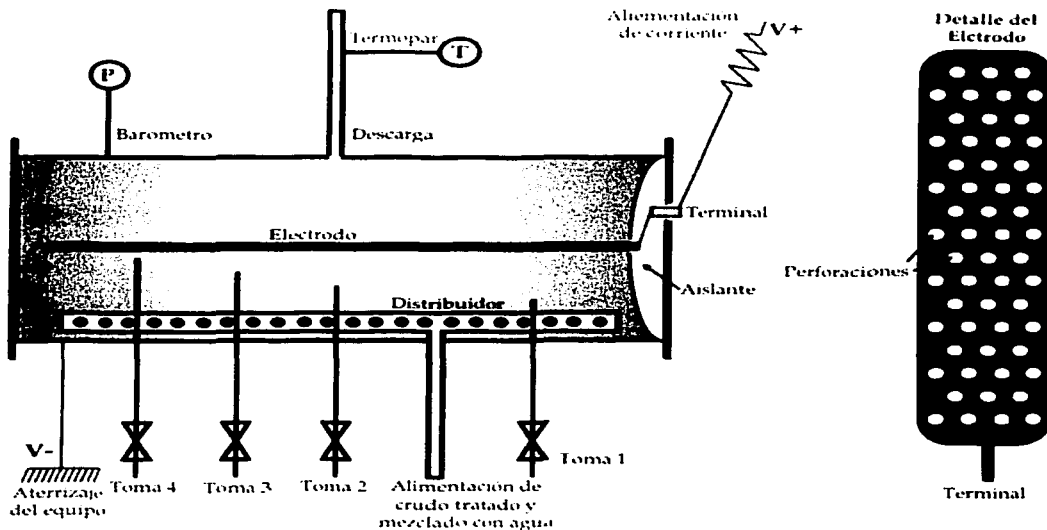


Figura 6.5  
Corte longitudinal de la Desaladora

- Una fuente de poder.

La función de la fuente de poder es suministrar energía eléctrica al equipo. El equipo se ajusta para suministrar el voltaje requerido y además mide la corriente. Un extremo es conectado al electrodo y el otro al equipo en general. La corriente suministrada es de tipo directa.

- Tres barómetros de carátula.

La operación de la planta piloto Desaladora es presurizada en mayor o menor grado dependiendo del tipo de crudo.

Los barómetros se encuentran conectados en las siguientes posiciones:

1. En la succión de la bomba de crudo. En este punto se revisa si la bomba de crudo está operando correctamente, es el inicio del sistema.
  2. En la entrada a la Desaladora, después de la válvula de mezclado. Es un punto intermedio para monitorear si el sistema está obstruido.
  3. En la Desaladora. Este es el ultimo punto donde se debe monitorear la presión y es finalmente la presión de operación del equipo.
- Cinco termopares.

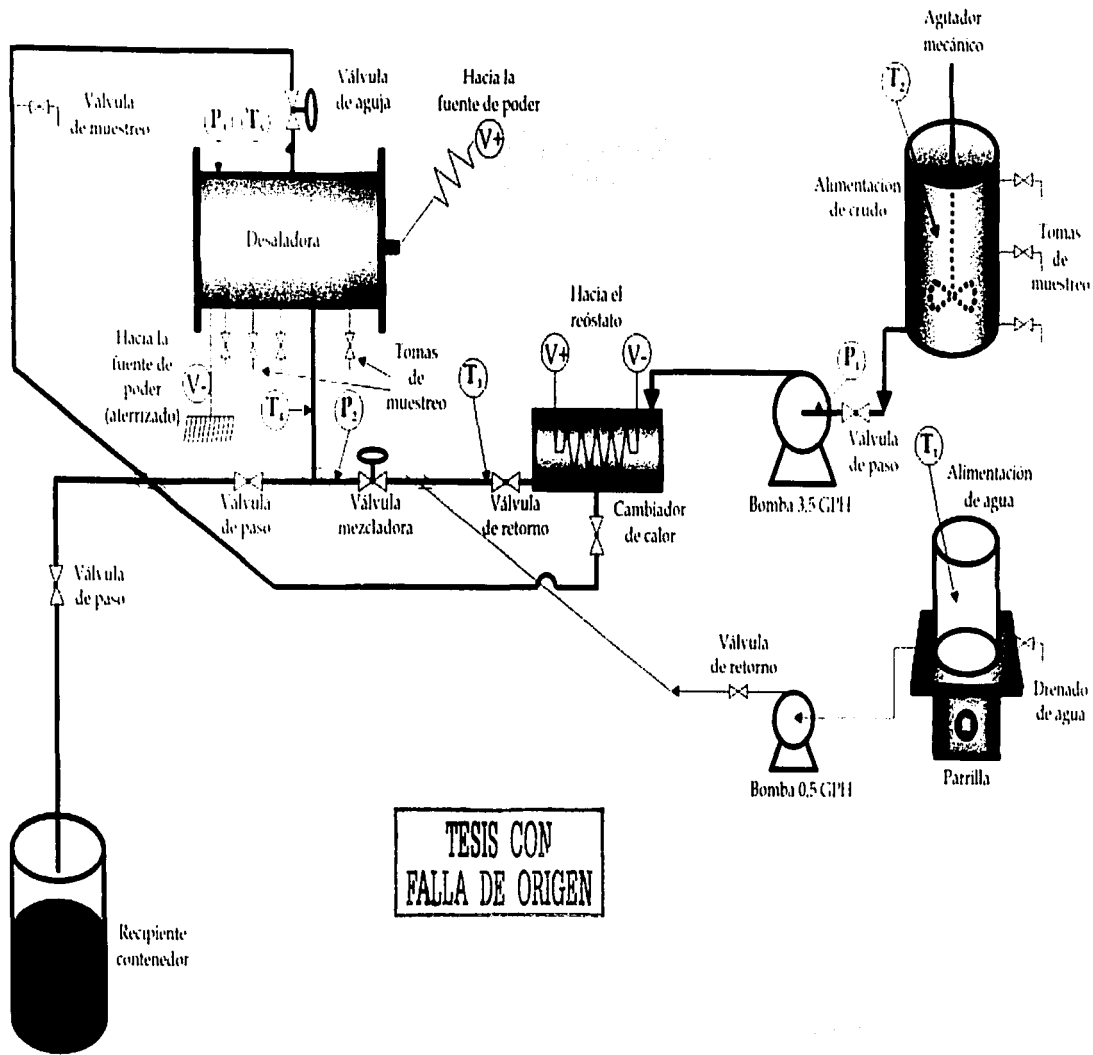
La planta piloto Desaladora cuenta con cinco puntos de monitoreo de temperatura. En la parte superior de la planta piloto se encuentra un panel donde se elige el punto de lectura deseado.

Los termopares se encuentran conectados en las siguientes posiciones:

1. En el vaso de alimentación de agua.  
Aquí se verifica que la temperatura del agua que se alimenta sea la deseada.
2. En el recipiente de alimentación de crudo  
Aquí se verifica que la temperatura del crudo que se alimenta sea la deseada. Generalmente el crudo se alimenta a temperatura ambiente.
3. A la salida del intercambiador  
Este es un punto muy importante respecto a la temperatura, ya que aquí se verifica que el intercambiador este funcionando correctamente, además de que es casi la temperatura de operación.
4. A la entrada de la Desaladora.  
En este punto se verifica que no existan muchas perdidas de calor por el tramo de tubería, además, de la mezcla con el agua de lavado.
5. A la salida de la Desaladora.  
Este punto es la descarga de crudo limpio y se toma como la temperatura de operación de la Desaladora.

- Cronómetro.  
No se requieren mediciones de tiempo muy exactas por lo que cualquier cronómetro ordinario puede servir. El orden de las mediciones de tiempo es de minutos.
- Tramos de tubería, válvulas de paso, válvulas de retorno y tramos de manguera de hule.  
La función es el armado del sistema y también como conexiones. El diámetro está determinado por las condiciones de flujo. La función de las válvulas es para poder drenar el sistema principalmente.

En la [Figura 6.6](#) se muestra como se encuentran conectados los instrumentos de la planta piloto Desaladora.



**Figura 6.6**  
**Esquema de la Planta Piloto Desaladora**

### 6.2.2. Operación

Este equipo se debe de operar de acuerdo a los parámetros para lo cual fue diseñado. Además, durante la operación se deben de realizar los ajustes necesarios, debido a que la planta piloto Desaladora no tiene ningún dispositivo de control automático.

La operación de la planta piloto Desaladora envuelve diferentes factores y por eso es que es un poco más compleja que la operación de la planta piloto de Gun Barrel. Los factores que se deben de operar son los siguientes:

a. Flujo del crudo alimentado.

El ajuste del flujo de crudo alimentado se controla mediante la carrera de la bomba. Se deben de abrir y cerrar las válvulas de paso necesarias para asegurar que la línea tenga crudo en la succión y no este bloqueada la descarga. El flujo se ajusta al principio de la operación y no se modifica posteriormente el ajuste.

b. Flujo de agua alimentada.

El ajuste del flujo del agua de lavado que se alimenta se controla mediante la carrera de la bomba. Se deben de abrir y cerrar las válvulas de paso necesarias para que no esté bloqueada la descarga. El flujo se ajusta al principio de la operación y no se modifica posteriormente; debido a que el flujo es muy pequeño, se debe verificar que la tubería no esté obstruida y que las válvulas estén completamente libres.

c. Temperatura del crudo alimentado.

El ajuste de esta temperatura se realiza por medio del reóstato que está conectado a la resistencia del intercambiador de calor. Este ajuste se realiza igual al inicio y se va cambiando un poco conforme pasa el tiempo de operación del equipo. Aunque la temperatura principal es la de operación, es una muy buena aproximación el ajustar la temperatura de salida del intercambiador igual que la de operación, ya que en general son muy parecidas.

d. Temperatura del agua alimentada.

El ajuste de la temperatura del agua alimentada se realiza ajustando la parrilla que sirve de agitación y medio de calentamiento. Normalmente el agua se lleva a una temperatura muy cercana a la de operación del equipo y no tiene demasiadas pérdidas de calor a lo largo de la tubería.

e. Nivel del agua en la Desaladora.

En realidad este es el primer paso que debe ser realizado. El flujo del agua hacia la Desaladora es muy pequeño, así que se debe iniciar alimentando el agua. La alimentación del agua se monitorea con las tomas de muestra de la Desaladora, que están a diferentes alturas dentro de la misma. El nivel del agua normalmente se mantiene entre la Toma 1 y la Toma 2 de la Desaladora. Es muy importante mantener este nivel y que nunca sobrepase, ya que en el caso de que el agua aumente el nivel puede hacer contacto con el electrodo y entonces el sistema se "aterriza", es decir, la corriente no fluye a través del crudo sino del agua.

Al inicio, es importante controlar bien el flujo de agua y el nivel, pero es aún más importante conservarlo durante la operación del equipo. Durante la operación hay que recordar que se libera agua y aumenta el nivel dentro.

A pesar de que la Toma 4 está por debajo del nivel del electrodo, no se puede operar con el agua a este nivel, ya que se estima que el nivel de la emulsión permanece cercano al nivel de

la Toma 4 y aumentar más el nivel es sumergir el electrodo sobre un crudo con mayor cantidad de emulsión y por consiguiente con mayor cantidad de agua. En este caso, la resistencia al flujo de la corriente es menor y la eficiencia de la Desaladora disminuye en gran cantidad.

f. Presión de Operación.

La planta piloto Desaladora puede trabajar a diferentes presiones de operación dependiendo del tipo de crudo a tratar, es decir, las condiciones de operación de las Desaladoras del campo del cual sea su procedencia.

En nuestro caso, se usa una presión de operación de  $1 \text{ kg / cm}^2$ .

El procedimiento para ajustar la presión de operación es continuo desde que se inicia el proceso. De hecho, el ajuste de presión es el punto que más hay que cuidar, prácticamente se ajusta todo el tiempo de operación sin hacer pausas. Al inicio, se cierra la válvula de descarga de la Desaladora y una vez que la presión se empieza a elevar, se controla con dicha válvula que es de aguja. El ajuste es muy tenue pero continuo. Una vez que se ha fijado la presión de operación, se abre la válvula lo necesario, para que la presión no sobrepase ese límite y tampoco disminuya demasiado, prácticamente el ajuste es un desplazamiento de la válvula por toques ligeros.

g. Carga eléctrica.

La carga eléctrica se fija de acuerdo a las condiciones que se desean simular. Si el equipo no presenta ninguna anomalía, sólo es necesario establecer el voltaje de alimentación mediante el control de la fuente de poder. El voltaje cambia en cada instante pero permanece constante en un rango. La intensidad de corriente también cambia un poco, pero en menor grado que el voltaje. De esta forma, sólo ajustando correctamente al inicio no hay necesidad de volver a ajustar. La intensidad de corriente no se ajusta, sólo es un indicador y sirve también como parámetro de que el electrodo funciona correctamente.

Finalmente, una vez que ya se han ajustado todos los parámetros citados y la operación es estable, se deben de tomar muestras cada intervalo de tiempo para obtener resultados.

En algunos casos, el crudo que se descarga de la Desaladora se vuelve a alimentar a la planta piloto, ya que en los campos hay Desaladoras en serie y también se intenta simular ese aspecto. En el caso del crudo de Samaria, se llevaron a cabo corridas con dos pasos por la planta piloto Desaladora.

### 6.2.3. Resultados Experimentales

Se llevaron a cabo 2 corridas en la planta piloto Desaladora con el crudo de Samaria. Como se ha mencionado, se re-alimentó el crudo a la planta piloto Desaladora, es decir, se llevo a cabo la simulación de un proceso por dos etapas.

Las 2 corridas fueron bien realizadas y con resultados repetibles. A diferencia de la planta piloto de Gun Barrel, en este caso se tomó una mayor cantidad de muestras y no se tuvo que esperar un intervalo grande para empezar a tomar las muestras.

La primera muestra se tomó a los 30 minutos y después se fue tomando cada 20 minutos. El tiempo de cada corrida es de 5 horas en promedio. Cada corrida consta de dos etapas y cada etapa consume un tiempo promedio de 2 horas con 30 minutos.

Es importante mencionar, que en este caso la cantidad de crudo necesario para cada corrida es considerable, por lo que el número corridas es limitado. En cada corrida se gasta un promedio de 10 litros de petróleo crudo. A pesar de que el flujo no es muy grande y se re-alimenta el crudo, el equipo retiene un promedio de 3 litros.

Los resultados de dos corridas se muestran en la Tabla 6.2

Como se puede notar, la tendencia de las dos corridas es similar y los resultados concuerdan con lo esperado (*Figuras 6.7 y 6.8*).

La disminución de agua y emulsión cambia continuamente conforme avanza el tiempo, en cambio la disminución de la cantidad de sal no cambia mucho respecto al tiempo, sino más bien respecto al cambio de etapa.

En todos los casos, la dosificación de producto desmenuficante fue de 20 ppm. El voltaje se maneja en un rango de 350 a 500 V con una intensidad de corriente en un rango de 2 a 3 A y una capacidad de 40% de la fuente de poder.

Tabla 6.2

Corrida 1			Corrida 2		
Dosificación : 20 ppm			Dosificación : 20 ppm		
Flujo : 3.05 lt / hr			Flujo : 3.13 lt / hr		
Rango de Voltaje : 350 - 500 V			Rango de Voltaje : 360 - 485 V		
Rango de Corriente : 2 - 4 A			Rango de Corriente : 1.8 - 3.9 A		
Capacidad de la fuente de poder : 40 %			Capacidad de la fuente de poder : 38 %		
Presión de Operación : 1 kg / cm <sup>2</sup>			Presión de Operación : 1 kg / cm <sup>2</sup>		
Temperaturas de Operación	1 :	52 °C	Temperaturas de Operación	1 :	50 °C
	2 :	24 °C		2 :	23 °C
	3 :	50 °C		3 :	51 °C
	4 :	50 °C		4 :	51 °C
	5 :	48 °C		5 :	49 °C
Condiciones Iniciales	Emulsión :	10 %	Condiciones Iniciales	Emulsión :	10.4 %
	Agua :	6.2 %		Agua :	6.5 %
	Sal :	142 lb / 1000 BBL		Sal :	140.5 lb / 1000 BBL
Condiciones Finales	Emulsión :	1.5 %	Condiciones Finales	Emulsión :	1.44 %
	Agua :	0.84 %		Agua :	0.88 %
	Sal :	28.5 lb / 1000 BBL		Sal :	29.0 lb / 1000 BBL
Tiempo (min)	% Agua	lb sal / 1000 BBL	Tiempo (min)	% Agua	lb sal / 1000 BBL
30	3.52	57.5	30	3.78	65.5
50	3.08	55.5	50	3.32	60.5
70	2.76	53.5	70	2.92	55.0
90	2.40	51.5	90	2.52	53.5
110	2.12	51.0	110	2.16	51.0
140	1.92	48.5	140	1.84	45.5
Cambio de etapa	-	-	Cambio de etapa	-	-
30	1.80	45.5	30	1.76	46.5
50	1.72	44.5	50	1.66	42.5
70	1.28	32.0	70	1.32	33.5
90	1.12	29.0	90	1.20	31.5
110	0.98	28.5	110	1.08	29.5
140	0.84	28.5	140	0.88	29.0

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos concluir que después del tratamiento en la Planta Piloto Desaladora, el crudo de Samaria contiene en promedio **0.86% de agua total y 28.75 lb sal / 1000 BBL**, lo que significa, que finalmente el crudo se encuentra dentro de las especificaciones establecidas por Refinería.

Es importante mencionar, como la combinación de varios tratamientos (en este caso un tratamiento químico y un tratamiento eléctrico) contribuyen a obtener un crudo con un bajo contenido de salinidad y agua, lo cual resulta satisfactorio, ya que en la refinación del crudo se reducen en gran medida los problemas relacionados con la presencia de la sal y el agua (corrosión, incrustación, fallas de equipo, entre otros).

Figura 6.7  
% de Agua vs Tiempo

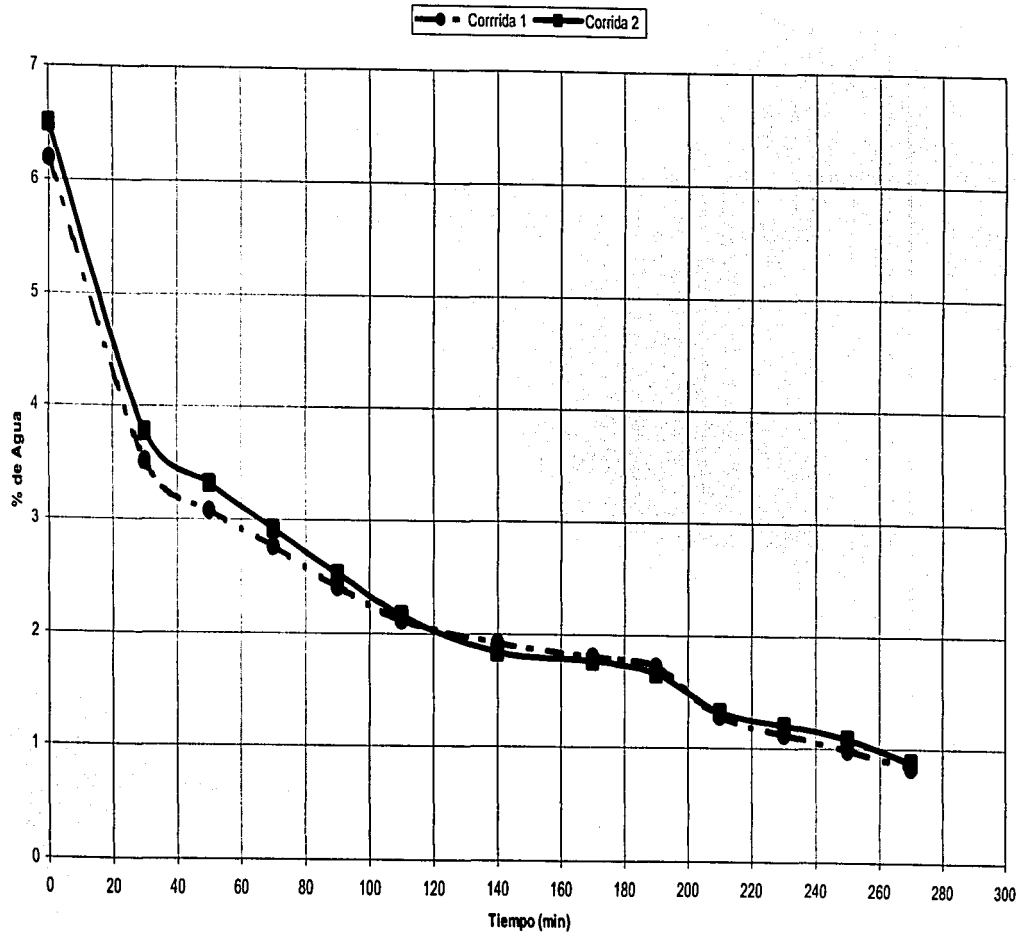
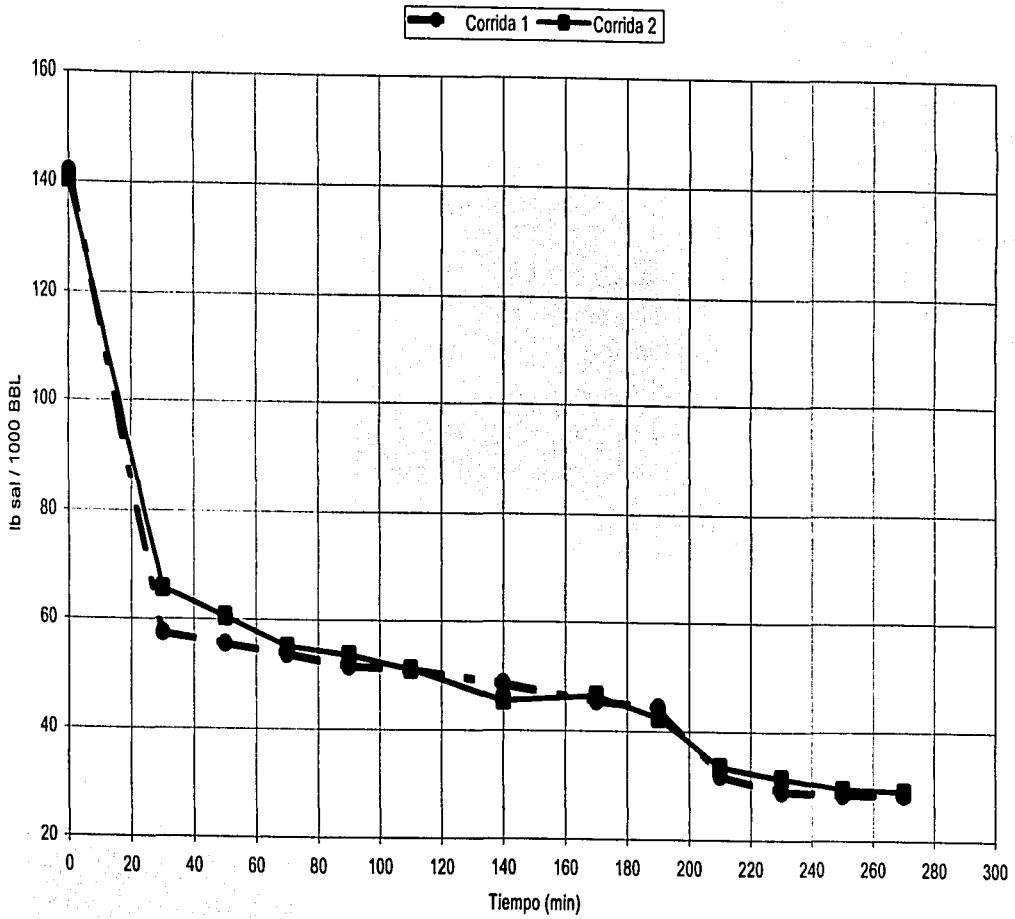




Figura 6.8  
Contenido de sal vs Tiempo



## CAPÍTULO 7. PRUEBA INDUSTRIAL DEL PRODUCTO

En la realización del proyecto este es el punto final y el más importante. Hasta ahora se ha desarrollado el producto y se ha evaluado a nivel de planta piloto. Sin embargo, todo lo anterior se realizó enfocado a que el producto funcione a Nivel Industrial, ya que es ahí donde está la importancia del proyecto.

En este caso, la prueba a Nivel Industrial fue realizada por personal del Laboratorio de Antiensuciantes del IMP. En el presente capítulo sólo se reportan los datos obtenidos por ellos.

### 7.1. Resultados de la Prueba Industrial

Una vez ya en campo, lo primero que se realizó fueron pruebas de botella, con crudo fresco. Este paso sirve para comprobar lo reportado en las pruebas de botella del laboratorio y necesariamente los resultados deben ser iguales o mejores que los reportados en el laboratorio. Es decir, si en las pruebas de botella en campo los resultados son inferiores a los reportados en laboratorio, no se lleva a cabo la prueba industrial. Este es el primer requisito que se debe de cumplir.

Recordando, el producto desemulsificante desarrollado está compuesto de los siguientes productos y en las proporciones siguientes (Tabla 7.1):

Tabla 7.1

FORMULACIÓN Z	
Componentes	Proporciones (%)
BÁSICO 5	25
BÁSICO 77	30
DP-2	5
Xileno	40

En campo, se realizó una corrida del producto desemulsificante con cuatro concentraciones diferentes a la temperatura de 50 °C. De igual manera, se realizaron las respectivas pruebas de pera para verificar los resultados.

En las Tablas 7.2 y 7.3, y en la Figura 7.1 se muestran los resultados de estas pruebas.

De los resultados obtenidos en las pruebas de botella, se puede notar que el producto se comporta mejor que en las pruebas realizadas en laboratorio. Respecto a la concentración ideal, se ve que tanto a 20 ppm como a 25 ppm los resultados son muy similares. Por lo tanto, una vez que se ha comprobado el funcionamiento del producto con pruebas de botella en campo, se procede a realizar la dosificación en la planta.

Figura 7.1  
Comportamiento del Producto en Pruebas de Botella en Campo

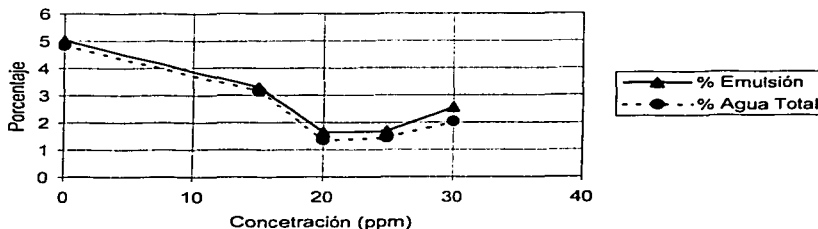


Tabla 7.2

PRUEBA DE BOTELLA												
Tipo de Crudo: <b>Samaria II</b>			Condiciones en el Campo:			Tiempo de agitación: <b>2 min.</b>			Temperatura del baño: <b>50 °C</b>			
Gravedad API: <b>31</b>						Tiempo de residencia: <b>30 min.</b>						
Contenido de Agua en promedio: <b>6.2 %</b>												
No. Botella	Producto Desemulsificante	Dosificación (ppm)	Agua separada (%)	Limpieza del crudo			Calidad del agua separada			Calidad de la interfase		
				Buena	Regular	Mala	Limpia	Regular	Sucia	Buena	Regular	Mala
1	Z	15	3		✓				✓		✓	
2	Z	20	5	✓			✓			✓		
3	Z	25	5	✓			✓			✓		
4	Z	30	4.5		✓		✓			✓		
5	Blanco	0	0			✓	-	-	-	-	-	-

Tabla 7.3  
Porcentaje de emulsión y agua total por centrifugación

No. Botella	Producto Desemulsificante	Dosificación (ppm)	Sin agente rompedor			Con agente rompedor
			Agua Libre (%)	Emulsión (%)	Sedimento (%)	Agua Total (%)
1	Z	15		3.28		3.16
2	Z	20		1.64		1.36
3	Z	25		1.68		1.44
4	Z	30		2.56		2.04
5	Blanco	0		5.02		4.84

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

En la Planta Deshidratadora Samaria II se utiliza el producto desemulsificante denominado RSS-2, desarrollado también por el IMP. El comportamiento que ha tenido el producto RSS-2, respecto a contenido de Agua y de Sal en el crudo de salida hacia los ductos desde Enero de 2003 hasta el mes de Mayo, se muestra en las Tabla 7.4, así como en las Figuras 7.2 y 7.3

Tabla 7.4

Año 2003	% Agua de Salida	Concentración de Sal de salida ( lb / 1000 BBL)
Enero	0.75	18.5
Febrero	0.80	19.0
Marzo	0.70	17.5
Abril	0.80	19.5
Mayo	0.75	18.0

Figura 7.2  
% Agua de Salida en el año 2003

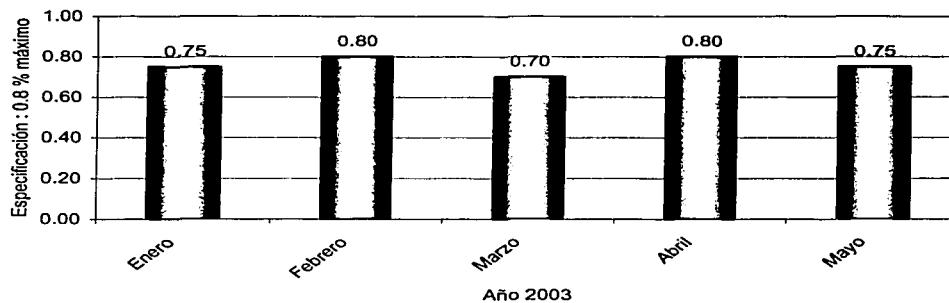
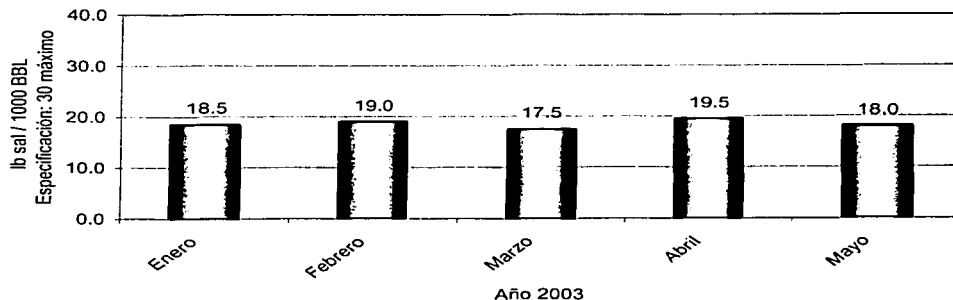


Figura 7.3  
Concentración de Sal de salida en el año 2003



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la prueba a nivel industrial del producto desarrollado, se tomaron las muestras a la salida de los tratadores electrostáticos, ya que si se tomaran en la salida hacia los ductos la prueba debería de durar mucho tiempo en lo que se toman la cantidad suficiente de muestras para poder detectar los cambios. El producto se probó durante 5 horas en la Planta Deshidratadora Samaria II. Los resultados se muestran en la Tabla 7.5, y en las Figuras 7.4 y 7.5:

Tabla 7.5

Tiempo ( hr )	% de Agua a la Salida	Cantidad de Sal ( lb / 1000 BBL )
1	0.80	19.0
2	0.75	19.5
3	0.80	16.5
4	0.65	16.0
5	0.80	17.5
Promedio	0.7600	17.7000

Figura 7.4

% de Agua de Salida para el producto desarrollado

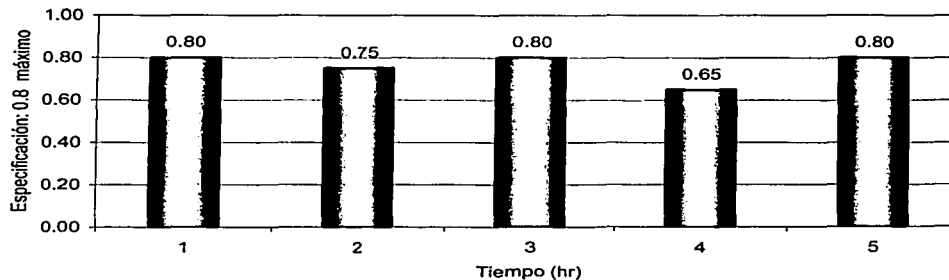
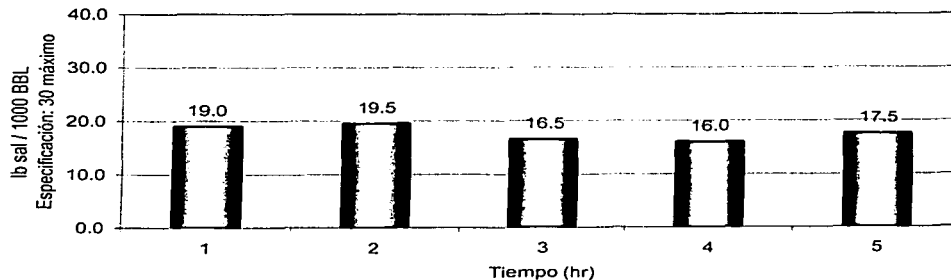


Figura 7.5

Contenido de Sal a la Salida para el producto desarrollado



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

De los resultados anteriores, se puede ver que el producto cumple dentro de las especificaciones y tiene resultados muy parecidos al producto actual RSS-2. Con esto, el objetivo ha sido cumplido, ya que no se trata de desarrollar un producto superior al RSS-2 (aunque es lo deseable), sino de tener un producto alterno. Es importante señalar, que con el paso del tiempo los productos desarrollados dejan de funcionar correctamente, por lo que se desarrollan nuevos productos anticipando ese fenómeno. Es decir, el nuevo producto desarrollado garantiza que cuando deje de funcionar el producto RSS-2, puede entrar en funcionamiento el producto Z, ya que éste ha sido desarrollado con condiciones de crudo más recientes que el RSS-2.

## 7.2. Análisis Económico

### 7.2.1. Costo del Producto

La Planta Deshidratadora Samaria II trata en promedio 120,000 BPD,<sup>^</sup> los cuales tienen que ser procesados por medio de un tratamiento químico. En este caso en particular para llevar a cabo el tratamiento químico, el desemulsificante tiene que dosificarse en 20 ppm, lo que significa que es necesario determinar el volumen de producto desemulsificante que tiene que ser alimentado y el costo del mismo.

El costo estimado total del producto es de \$ 28.00 / L y este valor se deriva de los siguientes costos:

- Materia Prima
- Maquila
- Envase
- Transporte
- Regalías IMP

El estimado es considerado a partir del costo del producto actual RSS-2, ya que los precios de los productos que componen al aditivo desemulsificante desarrollado son similares a los que integran al RSS-2.

Este análisis se basa solamente en el costo del producto desemulsificante. Un análisis completo del proceso de deshidratación debe de contemplar los aspectos de costos de operación, equipo, etc. Sin embargo, un análisis de este tipo queda fuera del alcance de esta tesis.

El primer paso consiste en calcular la cantidad de producto a dosificar.

$$\text{Volumen de desemulsificante} = 120,000 \text{ BPD} * 20 \text{ ppm}$$

$$\text{Volumen de desemulsificante} = 2.4 \text{ BPD}$$

$$\text{Volumen de desemulsificante} = 381.6 \text{ lt / día}$$

Como segundo paso se calcula el costo por día de producto desemulsificante.

$$\text{Costo desemulsificante} = 381.6 \text{ lt / día} * \$28.00 / \text{lt}$$

$$\text{Costo desemulsificante} = \$10,684.8 / \text{día}$$

---

<sup>^</sup> BPD: Barriles de crudo por día.

Considerando que la producción no para en todo el año, más que solo en casos de mantenimiento, se estiman los siguientes tiempos de operación<sup>6</sup>. Los porcentajes indican la operación real respecto al intervalo de tiempo:

- 1 Semana = 7 días de operación (100%)
- 1 Mes = 28 días de operación (92.0%)
- 1 Año = 330 días de operación (90.0%)

Tomando los datos anteriores se desprenden los costos de producto desmulsificante por intervalos de tiempo:

- \$ 74,793.60 / semana
- \$ 299,174.40 / mes
- \$ 3,525,984.00 / año

### 7.2.2. Penalizaciones

El Proceso de Deshidratación y Desalado que se lleva a cabo en la Planta Deshidratadora Samaria II, tiene como objetivo disminuir el contenido de agua y sal remanentes en el crudo, de tal manera que el crudo procesado cumpla con las especificaciones establecidas por la Refinería de **0.8% de agua total y 30 lb sal / 1000 BBL**.

En el caso de que el crudo sea enviado a refinería y éste rebase las especificaciones respecto al contenido de agua y sal, se establece una penalización hacia el campo de tratamiento por el incumplimiento de las especificaciones contractuales.

Es importante mencionar, que la salinidad en el crudo es la principal variable que vigilan, debido al impacto negativo que provoca durante el proceso y en los equipos. La penalización que establece la Refinería es de **\$ 0.60 / BBL por cada lb de sal excedente de 30 lb sal / 1000 BBL**.

### 7.2.3. Escenarios Comparativos

En estos escenarios comparativos se plantean situaciones en los casos en que surgen costos de penalización por el incumplimiento de las especificaciones y se comparan con los gastos de alimentación del producto desmulsificante desarrollado. El comparativo no toma en cuenta los costos globales del proceso de deshidratación (costos de operación, mantenimiento, etc) ya que no es el alcance de la tesis el demostrar la viabilidad económica de los procesos de tratamiento.

#### a) Operación con una **1 lb sal / 1000 BBL por un día**.

En este caso se hace la suposición de que el crudo procesado tiene una desviación respecto al contenido de sal, obteniéndose 31 lb sal / 1000 BBL a la salida del tratamiento durante todo un día.

El costo por penalización es el siguiente:

$$\text{Costo} = 120,000 \frac{\text{BBL}}{\text{día}} * \frac{\$0.60}{\text{BBL}}$$

$$\text{Costo} = \frac{\$72,000}{\text{día}}$$

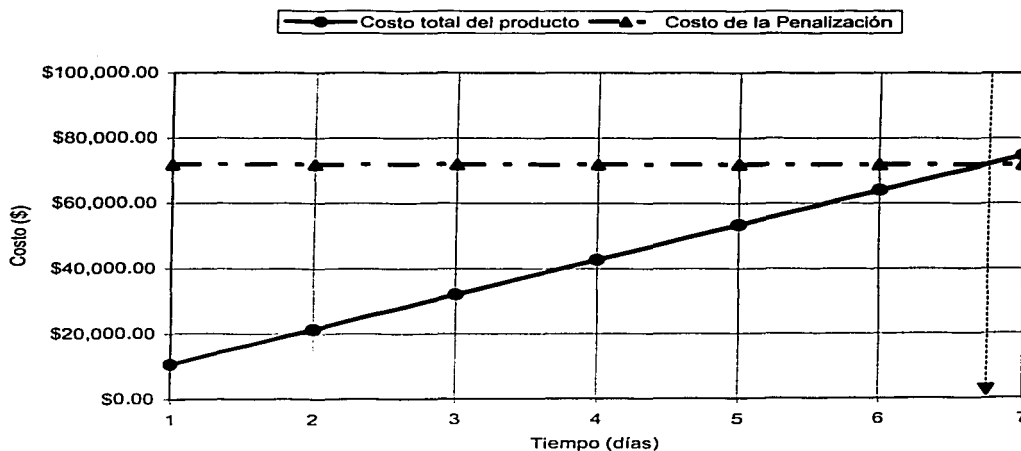
<sup>6</sup> El ideal en este caso sería tener los datos oficiales, sin embargo esa información es clasificada.

Ahora en una gráfica se comparan los costos de esta penalización y del producto desemulsificante por cada día ( *Tabla 7.6* y *Figura 7.6*).

Tabla 7.6

Tiempo (días)	Crudo Tratado (BBL)	Producto Dosificado (L)	Costo total del producto (\$)
1	120,000	381.6	10,684.80
2	240,000	763.2	21,369.60
3	360,000	1144.8	32,054.40
4	480,000	1526.4	42,739.20
5	600,000	1908.0	53,424.00
6	720,000	2289.6	64,108.80
7	840,000	2671.2	74,793.60

Figura 7.6  
Costo Escenario a)



De los datos anteriores, se puede apreciar que el costo de la penalización, debido al incumplimiento de la especificación, es equivalente al costo total del producto durante casi 7 días. Hay que notar que este escenario es el más benigno dentro de los casos en que se entrega crudo fuera de especificaciones.

- b) Esquema de operación con algunos días por encima del límite permitido (*Tabla 7.7* y *Figura 7.7*)

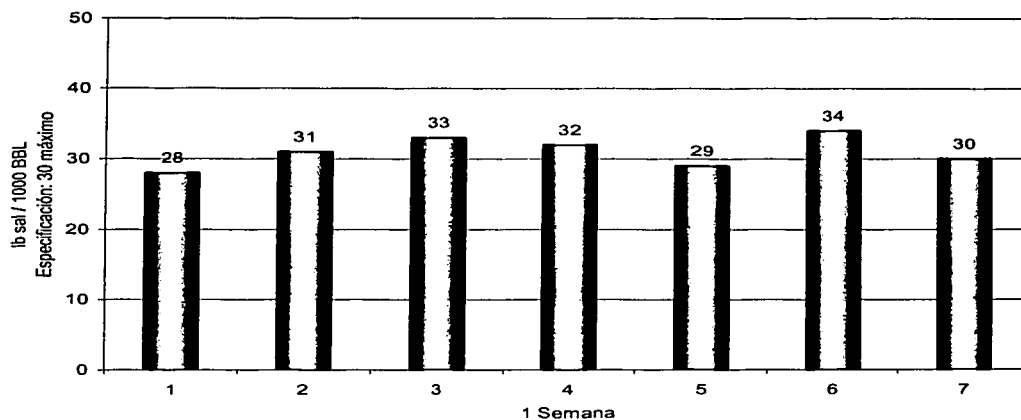
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Tabla 7.7

Tiempo (días)	Especificación Sal ( lb sal / 1000 BBL)	Contenido de sal (lb sal /1000 BBL)	Costo Diario	Costo Acumulado
1	30	28	\$0.00	\$0.00
2	30	31	\$72,000.00	\$72,000.00
3	30	33	\$216,000.00	\$288,000.00
4	30	32	\$144,000.00	\$432,000.00
5	30	29	\$0.00	\$432,000.00
6	30	34	\$288,000.00	\$720,000.00
7	30	30	\$0.00	\$720,000.00

Figura 7.7  
Esquema de Operación Escenario b)



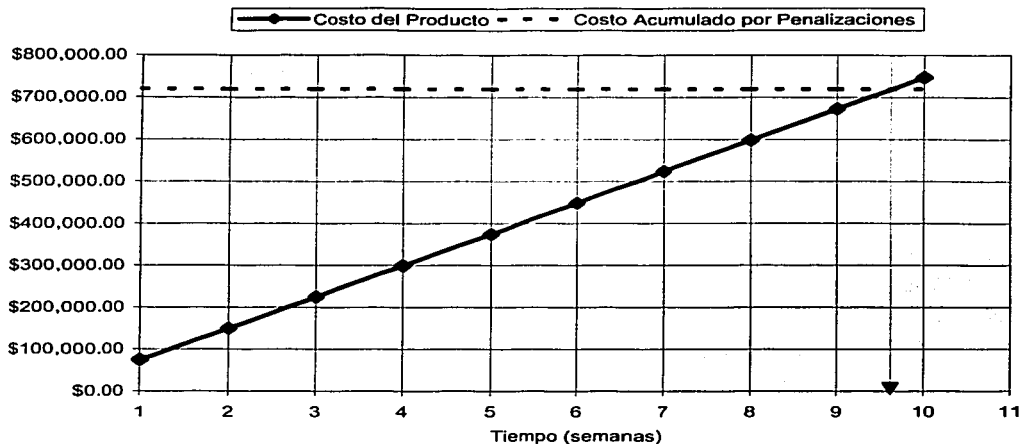
Ahora el comparativo a costos se muestra en la [Tabla 7.8](#) y la [Figura 7.8](#)

Tabla 7.8

Tiempo (semanas)	Crudo Tratado (BBL)	Producto Dosificado (l)	Costo del producto por litro	Costo total del producto
1	840,000	2,671.20	\$28.00	\$74,793.60
2	1,680,000	5,342.40	\$28.00	\$149,587.20
3	2,520,000	8,013.60	\$28.00	\$224,380.80
4	3,360,000	10,684.80	\$28.00	\$299,174.40
5	4,200,000	13,356.00	\$28.00	\$373,968.00
6	5,040,000	16,027.20	\$28.00	\$448,761.60
7	5,880,000	18,698.40	\$28.00	\$523,555.20
8	6,720,000	21,369.60	\$28.00	\$598,348.80
9	7,560,000	24,040.80	\$28.00	\$673,142.40
10	8,400,000	26,712.00	\$28.00	\$747,936.00

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 7.8  
Costos Escenario b)



De los datos anteriores, se puede ver que el costo por penalizaciones es casi equivalente al costo del producto desemulsificante por 10 semanas. El costo de las penalizaciones cubriría más de 2 meses el costo del producto.

Se podrían realizar más escenarios comparativos de estos costos, sin embargo, el objetivo aquí es demostrar que el uso del producto químico está ampliamente justificada. A pesar de que se omitieron los costos de operación y otros más, el costo principal en este caso es del producto. Además, también se tiene que analizar los beneficios operativos al entregar el crudo por debajo de las especificaciones en cuanto a nivel de sal cada vez más.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CONCLUSIONES

Una vez que se han cumplido los objetivos especificados, el análisis del proyecto realizado genera como resultado las siguientes conclusiones:

- La información descrita sobre los agentes tensoactivos permite conocer detalladamente el comportamiento y tipo de las emulsiones.
- Las bases teóricas acerca de la inestabilidad de un emulsión contribuyeron a explicar cómo actúa el producto desemulsificante desarrollado.
- La descripción de los procesos para la deshidratar el petróleo crudo ayudan a definir las variables más importantes en cada tratamiento. De esta manera, se generan condiciones más propicias para el rompimiento de las emulsiones en el petróleo.
- Una vez que se ha conocido el proceso de deshidratación en el campo de Samaria, se pudieron fijar las metas experimentales en el desarrollo del producto. Es decir, un límite máximo permisibles de agua total en las pruebas de botella, considerando que el tratamiento químico es una etapa y no todo el proceso.
- Mediante las pruebas de botella se logró desarrollar el producto desemulsificante y se determinó la cantidad óptima de dosificación para deshidratar el crudo proveniente del campo de Samaria. En este proceso se emplearon varios métodos de análisis para tener parámetros de comparación confiables y así obtener los resultados deseados.
- El Tratamiento Químico contribuyó al rompimiento de la emulsión agua-aceite presente en el crudo, sin embargo no fue suficiente para alcanzar las especificaciones respecto al contenido máximo de agua total. En este caso, el conocimiento del proceso de deshidratación en el campo de Samaria permitió acotar los objetivos experimentales para esta etapa y así continuar con el proyecto.
- La evaluación a nivel Planta Piloto Gun Barrel implementada en este proyecto se utilizará en un futuro para evaluar productos desemulsificantes con crudos que tengan características similares al utilizado en el diseño de este equipo.
- La evaluación del producto a nivel Planta Piloto demostró que la combinación de dos tratamientos: Proceso de Deshidratación y Proceso de Desalado, contribuyen a que el crudo del campo de Samaria cumpla con las especificaciones que establece la Refinería de 0.8% de agua total y 30 lb sal / 1000 BBL. Con esto han quedado cubiertos los objetivos experimentales. Sin embargo, se realizó la prueba industrial para comprobar la eficacia del desemulsificante desarrollado.

- Los resultados derivados de la prueba industrial indicaron que el comportamiento en promedio a la salida del crudo fue de 17.7 lb sal/ 1000 BBL y 0.76% de agua total, lo que significa que el crudo cumple con las especificaciones.
- La evaluación del producto a nivel industrial mostró que el comportamiento de los resultados obtenidos con el producto desemulsificante Z fueron muy similares a los del producto existente, lo que resultó muy favorable ya que el propósito de este proyecto no fue mejorar o superar el producto RSS-2 sino contar con un producto desemulsificante alternativo, el cual ha sido desarrollado a partir de un crudo más reciente.
- Conocer el monto de la penalización que se deriva del incumplimiento de las especificaciones de calidad resaltó la importancia de contar con Procesos de Deshidratación y Desalado eficientes y la necesidad de cumplir con las especificaciones contractuales.
- En los escenarios comparativos se observó que el costo del producto desarrollado es inferior respecto a los costos generados por eventuales penalizaciones. En este caso, la viabilidad económica del proyecto está enfocada más al concepto del costo de oportunidad. Es decir, el producto que actualmente se utiliza es eficaz, asimismo el costo de dicho producto y del producto desarrollado son similares. Sin embargo, las condiciones de la producción cambian continuamente, de tal manera que en cierto momento los productos actuales no responden a las nuevas necesidades y se necesita usar un nuevo producto. En el caso de este proyecto, se ha desarrollado el producto nuevo con condiciones actuales con el objetivo de cubrir ese tipo de situaciones.
- Debido a que el desarrollo de este tipo de productos consume varios meses, el concepto del costo de oportunidad queda perfectamente demostrado, ya que económicamente no contar con un nuevo producto puede generar costos muy elevados por penalizaciones, es decir, económicamente es mejor anticipar el desarrollo de un nuevo producto que no realizar dicho desarrollo.

## ANEXO A. DISEÑO DEL GUN BARREL

En este Anexo se pretende explicar cómo se llevó a cabo el procedimiento de cálculo del Gun Barrel para la planta piloto implementada. El cálculo está realizado de acuerdo a ecuaciones bien definidas, algunas suposiciones de diseño y reglas heurísticas.

### A.1. Principales fuentes de Información

No existe mucha información sobre el diseño de estos equipos, comparando con la gran cantidad de información existente para el diseño de cambiadores de calor, evaporadores, entre otros.

Es importante citar desde el inicio las principales fuentes de información, en la cual está basado el diseño del Gun Barrel, ya que en adelante se hará referencia explícita a dichas fuentes.

Las fuentes para el diseño del Gun Barrel son las siguientes:

- (1) API. "Specifications for Vertical and Horizontal Emulsion Treater". API Specification 12L. Fourth Edition, November 1, 1994.
- (2) Arnold y Koszela. "Droplet Settling vs Retention Time Theories for Sizing Oil / Water Separator". Offshore Technology Conference. OTC 5592, 1987.

El diseño del Gun Barrel está basado en su mayoría en el documento del API (1), aunque también se tomaron criterios de diseño del documento del OTC (2).

### A.2. Orden de Cálculo

En este caso se parte de cero, ya en la mayoría de los casos se diseña un equipo de acuerdo a variables bien conocidas y determinantes, como el flujo, la temperatura, entre otros.

El Gun Barrel funciona principalmente en base al tiempo de retención. Los tiempos de retención recomendados para el crudo están comprendidos en el rango de 30 a 100 minutos, mientras que para el agua van de 15 a 30 minutos. De aquí en base a criterio arbitrario, se establecen los siguientes tiempos de retención:

Tiempo de Retención para el Crudo:  $\theta_o = 60$  min

Tiempo de Retención para el Agua:  $\theta_w = 30$  min

Ahora en base a la referencia (1) se extraen las siguientes tablas con el fin de deducir algunas reglas de diseño de estos equipos (Tabla A.1 y A.2).<sup>A</sup>

Tabla A.1

Diámetro Externo (ft)	Dimensiones Típicas para Tratadores Verticales	
	Longitud de la Coraza (ft)	L / D
3	10, 12, 15	3.3 - 5.0
4	10, 12, 20, 27.5	2.5 - 6.8
6	12, 20, 27.5	2.0 - 4.5
8	20, 27	2.5 - 3.4
10	20, 27.5	2.0 - 2.7

De la Tabla A.1 se puede establecer que en promedio la L / D de diseño para estos equipos se encuentra comprendida en el rango de 2.5 a 4.5.

<sup>A</sup> Las tablas corresponden a "Table I" de la página 6 de la referencia y "Table E-1" de la página 19, ambas de la referencia señalada anteriormente como (1).

Se establece que tentativamente se va a usar una  $L / D = 3$  para el diseño del Gun Barrel.

**Tabla A.2**

Volúmenes de Retención para el Aceite y el Agua						
Tamaño del Tratador		Tratadores Verticales			Porcentajes Respecto al Total	
Diámetro (ft)	Largo (ft)	Aceite (BBL)	Agua (BBL)	Total (BBL)	Aceite (%)	Agua (%)
3.0	10.0	5.9	4.0	12.58	46.9	31.8
3.0	12.0	7.0	4.7	15.10	46.4	31.1
3.0	15.0	8.6	5.8	18.87	45.6	30.7
4.0	10.0	10.7	7.2	22.37	47.8	32.2
4.0	12.0	12.6	8.6	26.84	46.9	32.0
4.0	20.0	19.4	10.4	44.74	43.4	23.2
4.0	27.5	30.3	17.1	61.52	49.3	27.8
6.0	12.0	30.4	20.5	60.40	50.3	33.9
6.0	20.0	44.2	27.5	100.66	43.9	27.3
6.0	27.5	68.6	42.6	138.41	49.6	30.8
8.0	20.0	78.3	48.0	178.95	43.8	26.8
8.0	27.0	121.4	74.9	241.59	50.3	31.0
10.0	20.0	122.4	82.5	279.62	43.8	29.5
10.0	27.5	189.6	124.5	384.47	49.3	32.4
<b>Promedios</b>					<b>46.9</b>	<b>30.0</b>

De la Tabla A.2 se observa que en promedio el volumen que va a estar contenido en el Gun Barrel es el 46.9 % y el volumen de agua contenida es de 30 %.

El paso importante en este caso es establecer el porcentaje que va a ocupar el crudo en el Gun Barrel. Se establece un porcentaje tentativo del 45% para el crudo.

Una vez estimados estos parámetros, se procede a construir una tabla similar a la Tabla A.2, pero en esta caso con dimensiones apropiadas para el diseño en tamaño planta piloto. Un factor que influye en el desarrollo de esta tabla es la disponibilidad de diámetros de tubo de vidrio disponibles (Tabla A.3).

**Tabla A.3**

Diámetro Exterior ( cm )	Diámetro Interior ( cm )	Longitud ( cm )	Volumen Total ( cm <sup>3</sup> )	Vo ( cm <sup>3</sup> )
17.0	16.0	51.0	10249	4612
16.0	15.0	48.0	8478	3815
15.0	14.0	45.0	6924	3116
14.0	13.0	42.0	5572	2507
13.0	12.0	39.0	4419	1984
12.0	11.0	36.0	3419	1539
11.0	10.0	33.0	2591	1166
10.0	9.0	30.0	1908	858

De estos datos se selecciona arbitrariamente el valor  $V_o = 1984$  porque es aproximado a 2 lt. Con estos datos, se tiene por el momento un flujo de crudo:  $W_o = 1.984$  lt / hr.

De inicio el Gun Barrel se diseña para las condiciones del crudo de Samaria, por lo que la cantidad de agua total en este crudo es aproximadamente:  $X = 6\%$ .

Ahora en base a esta información, se dimensiona realmente el Gun Barrel.

Flujo de Crudo Alimentado:  $W = 2$  lt / hr

Contenido de Agua:  $X = 0.06$

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Flujo de Crudo en el Gun Barrel:  $W_o = W ( 1 - X ) = 1.88 \text{ lt / hr}$

Flujo de Agua en el Gun Barrel :  $W_w = W X = 0.12 \text{ lt / hr}$

Tiempo de Retención para el Crudo:  $\theta_o = 60 \text{ min}$

Volumen de Retención para el Crudo:  $V_o = \theta_o W_o = 1.88 \text{ lt}$

Tiempo de Retención para el Agua:  $\theta_w = 30 \text{ min}$

Volumen de Retención para el Agua:  $\theta_w W_w = 0.06 \text{ lt}$

Diámetro Exterior:  $D_e = 13 \text{ cm}$

Diámetro Interior:  $D_i = 12 \text{ cm}$

Longitud:  $L = 40 \text{ cm}$

$L / D_e = 3.07$

Volumen Total = 4.522 lt

Hasta ahora el tamaño del tanque está completo. Ahora se procede a dimensionar el tubo del distribuidor y el tamaño del disco.

De acuerdo a la disponibilidad de tubos de vidrio y de basándose en la regla heurística de que el diámetro del tubo central es de alrededor de 1/4 del diámetro del tanque, se elige que el diámetro para el tubo central va a ser de 3.0 cm.

Diámetro Tubo Central:  $D_{tc} = 3.0 \text{ cm}$

De acuerdo a otra regla de dedo, se estima al diámetro del disco aproximadamente como la mitad del diámetro de la coraza. Por lo tanto, se elige que el diámetro va a ser 6.0 cm

Diámetro Disco Distribuidor:  $D_{dd} = 6.0 \text{ cm}$

De igual manera, en los artículos citados se menciona que la profundidad del tubo central es aproximadamente 3/4 de la longitud. Sin embargo, la tubería central debe sobresalir sobre la parte superior. Basándose en la regla citada y redondeando medidas, se establece que la longitud de este tubo es de 40 cm, y se va a distribuir como 30 cm dentro del tanque y 10 cm sobresaliendo.

El ancho del disco distribuidor debe ser lo más pequeño posible, por lo que de acuerdo a la capacidad de fabricación en vidrio, va a ser de 2 cm. De igual manera, las perforaciones de este disco deben ser lo más pequeñas posibles, una vez ya fabricado el dispositivo, las perforaciones quedaron de 0.4 cm de diámetro.

Ahora solo resta especificar donde se van a encontrar la alimentación de crudo, la descarga de crudo, la purga de agua y la purga de gas. En el caso del vidrio, los dispositivos empleados para este fin son llamados olivas. Arbitrariamente se establece que las olivas quedaran situadas de la siguiente manera:

- Alimentación de Crudo: 4 cm por debajo de la altura máxima de la tubería central.
- Descarga de Crudo: 4 cm por debajo de la altura máxima de la coraza.
- Purga de Agua: 4 cm por arriba del nivel más bajo de la coraza.
- Purga de Gas: 3 cm contados desde la coraza hacia la tubería central, sobre la tapa superior.

De acuerdo a las condiciones de tiempo de retención y volumen de retención, es necesario establecer la altura de la interfase aceite – agua, por lo que se usa el siguiente cálculo:

$$V_o = W_o O_o$$

$$V_o = A_{ic} H$$

A<sub>ic</sub>: área interna de la coraza

H: altura de la fase de crudo

$$W_o O_o = A_{ic} H$$

$$H = ( W_o O_o ) / A_{ic}$$

$$A_{ic} = 0.785 D_i^2$$

$$H = 16.6 \text{ cm}$$

Por lo tanto, el nivel de la interfase debe ser 17 cm por debajo de la oliva de descarga de crudo, la altura restante debe estar cubierta por agua. Lo anterior establece también condiciones de operación.

Estrictamente el Gun Barrel debe de contener platos separadores y mamparas internas. Sin embargo, en el diseño de este Gun Barrel es demasiado complicado diseñar y construir esos dispositivos. La solución para intentar simular esta condición es implementar una malla de alambre. El claro de la malla debe ser delgado del orden de la mitad del tamaño de una gota normal de agua.

El tipo de malla que ajusta a estas condiciones es una malla de alambre de abertura cerrada. La malla debe de cubrir la totalidad del área de la coraza. Debido a la flexibilidad de esta malla, es necesario armar una microestructura de malla con 2 o tres capas de malla sencilla. Con esto se gana un poco de rigidez, pero se conserva la flexibilidad necesaria para poder encajarla en el área total. Además de esta forma el efecto rompedor de la malla es más eficiente.

De acuerdo al nivel de la interfase y de manera arbitraria se establece que la altura a la cual se debe de posicionar la malla separadora debe de ser 15 cm por debajo de la oliva de descarga de crudo.

En este caso la purga de gases del tubo central se llevará a cabo mediante un pequeño tubo insertado en el tapón de hule que va a sostener al termómetro. Estrictamente se debería de especificar una oliva extra en el tubo central, así como sellar el tubo central y dejar una abertura esmerilada para el termómetro. Sin embargo, esto solo aumenta la complicación en la fabricación y no influye de manera alguna en la operación y función del Gun Barrel.

Teóricamente ya se concluye el diseño y el dimensionamiento del Gun Barrel. Sin embargo, existen limitaciones en la fabricación en vidrio que modifican las dimensiones establecidas. Estas modificaciones no afectan a la operación y funcionamiento del Gun Barrel.

El principal factor que afectó a las dimensiones establecidas inicialmente es que se necesita fabricar el equipo en 2 piezas para poderlo limpiar adecuadamente y esto, aparentemente, trae como consecuencia aumentar la longitud de la coraza del Gun Barrel para poder fabricar una tapa tipo cabezal.

El cabezal es una parte extra del Gun Barrel, no está definida como una condición de diseño, sino como una condición de fabricación. La longitud del cabezal es extra a la coraza. Es decir, el tamaño de la coraza es invariable. El tubo central si cambia su longitud, se le añade la longitud del cabezal, sin embargo, no afecta de ninguna manera. El cabezal lo único que tiene que se había considerado en las condiciones de diseño es la oliva que sirve de purga a los gases. El cabezal va a tener biseles esmerilados, por lo cual se puede cerrar mediante una brida y una junta o grasa de silicón que asegura que el sellado no permitirá fuga de gases.

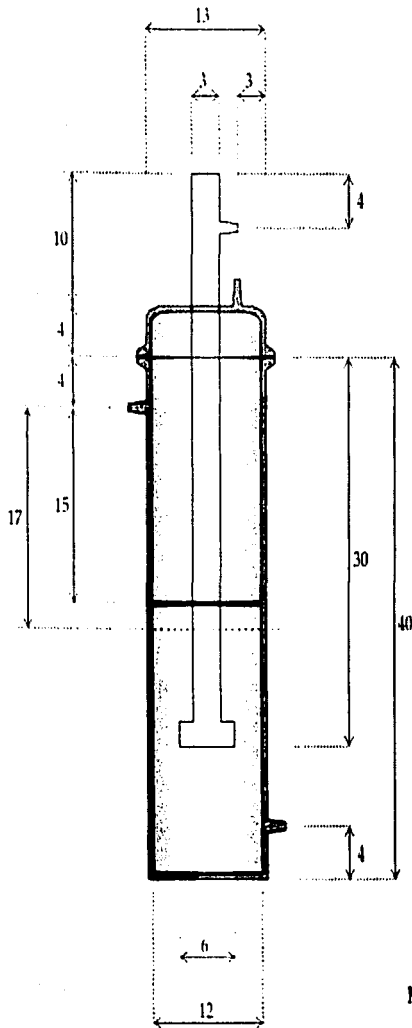


### A.3. Resumen

A continuación se muestra como quedó diseñado finalmente el Gun Barrel (*Tabla A.4 y Figura A.1*).

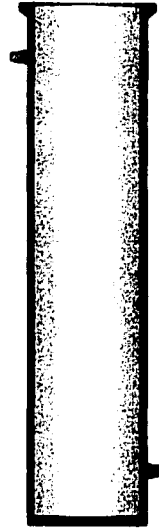
**Tabla A.4**

Condiciones Finales de Diseño del Gun Barrel			
Variable	Símbolo	Valor	Unidades
Flujo de Crudo a Tratar	W	2.0	lt / hr
Contenido de Agua	X	6	%
Flujo de Crudo sin Agua	Wo	1.88	lt / hr
Flujo de Agua en el Crudo	Ww	0.12	lt / hr
Tiempo de Retención para el Crudo	$\theta_o$	60	min
Tiempo de Retención para el Agua	$\theta_w$	30	min
Volumen de Retención para el Crudo	Vo	1.88	lt
Volumen de Retención para el Agua	Vw	0.06	lt
Diámetro Exterior de la Coraza	De	13.0	cm
Diámetro Interior de la Coraza	Di	12.0	cm
Longitud de la Coraza	L	40.0	cm
Relación L / De	L / De	3.07	-
Volumen de la Coraza	V	4.522	lt
Diámetro Tubo Central	Dtc	3.0	cm
Longitud Tubo Central	Ltc	44.0	cm
Diámetro Disco Distribuidor	Ddd	6.0	cm
Ancho Disco Distribuidor	Ldd	2.0	cm
Diámetro Perforaciones del Disco Distribuidor	Dpdd	0.4	cm
Longitud del Cabezal	Lc	4.0	cm
Diámetro Exterior Bisel Esmerilado	Deb	15.0	cm
Pieza	Ubicación		
Tubo Central	10 cm por encima del Cabezal		
Oliva de Alimentación de Crudo	4 cm por debajo de altura máxima del Tubo Central		
Oliva de Descarga de Crudo	4 cm por debajo de altura máxima de la Coraza		
Oliva de Purga de Agua	4 cm por encima de nivel más bajo de la Coraza		
Oliva de Purga de Gas de la Coraza	3 cm desde el exterior hacia el centro, sobre la tapa del cabezal		
Purga de Gas del Tubo Central	En el tapón de hule del Tubo Central		
Termómetro	En el tapón de hule del Tubo Central		
Interfase (Nivel del Agua)	17 por debajo de la Oliva de Descarga de Crudo		
Malla de Alambre	15 cm por debajo de la Oliva de Descarga de Crudo		

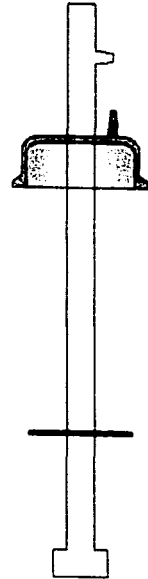


**Figura A.1**  
**Medidas finales del Gun Barrel**

Dos partes desmontables



Coraza



Cabezal con Tubería Central

Escala 1:5

Acotaciones en cm

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## BIBLIOGRAFÍA

- **Libros:**

Becher, Paul " Emulsions : Theory and practice" Malabar, Florida : R. E. Krieger, 1996.

Kenneth J. Lissant "Demulsification: Industrial Applications" Marcel Dekker, Inc. New York 1983.

Kirk\_Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition. Ed. John Wiley And Sons. USA, 1993.

Levine, Ira N. Fisicoquímica. 4ª Edición. McGraw-Hill Interamericana. México 1999.

Porter, M. R. "Handbook of Surfactants" London : Blackie Academic & Professional, 1994.

Sybil P. Porke "Encyclopedia of Chemistry" Mc Graw Hill. New York, 1982.

Tsujii, Kaoru " Surface activity : principles, phenomena, and applications" San Diego Academic, 1998.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A25 and A9. Fifth Edition. Ed. VCH. Germany 1985.

- **Artículos:**

API "Specifications for Vertical and Horizontal Emulsion Treaters" API Specification 12L. Fourth Edition, November 1, 1994.

Arnold y Koszela "Droplet Settling vs Retention Time Theories for Sizing Oil / Water Separator" Offshore Technology Conference. OTC 5592, 1987.

Kimmel Terry B. "Heavy Emulsion Treating in Canada" Pengalta Research & Development Ltd.

Muñoz R.C. "Techniques for Treating and Dehydrating Eastern Venezuelan Heavy Oils" Petróleos de Venezuela.

R.L. Márquez Silva, S. Key, C. Guzmán "Chemical Dehydration: Correlations between Crude Oil, Associated Water and Demulsifier Characteristics, in Real Systems" Society of Petroleum Engineers. SPE 37271, 1997.

Stewart Sandra M. "Benefits of Tankage Dehydration in the Refinery Process" Nalco Chemical Company. March, 1989.

Young H. Kim and Darsh T. Wasan. "Effect of demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water in Oil Emulsions" Ind. Eng. Chem. Vol 35, No. 4, 1996.

- **Otras Fuentes:**

Pemex. Anuario Estadístico 2002

Pemex. Memoria de Labores 2002

Pemex. Informe Estadístico de Labores 2002