



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LA INFLUENCIA DEL INICIADOR
EN LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS DE ÓXIDO DE PROPILENO Y
SU APLICACIÓN EN EL MEJORAMIENTO DE CRUDO.**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

EDUARDO DANIEL MIRANDA MUÑOZ

MÉXICO, D.F. A SEPTIEMBRE DE 2012





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: Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

VOCAL: Profesor: EDUARDO GUILLERMO RAMÓN MARAMBIO
DENNETT

SECRETARIO: Profesor: JOSÉ GONZALO HERNÁNDEZ CORTEZ

1er. SUPLENTE: Profesor: FRANCISCO LÓPEZ SERRANO RAMOS

2° SUPLENTE: Profesor: KATIA SOLÓRZANO MALDONADO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO.

ASESOR DEL TEMA:

D.C. JOSÉ GONZALO HERNÁNDEZ CORTEZ

FIRMA _____

SUSTENTANTE:

EDUARDO DANIEL MIRANDA MUÑOZ

FIRMA _____

*Muchas personas se preguntan
porqué algunos individuos
triunfan en la vida y por que
otros se quedan estancados o fracasan.*

*La diferencia es, las personas
sin metas son como un barco sin timón,
que es arrastrado por los vientos
hacia mares ignotos,
que finalmente encallara en fracaso y olvido.*

*En cambio,
quien posee metas claras y precisas
tiene el control de su destino y navega,
timonel seguro y triunfador,
por aguas borrascosas o serenas
sin perder jamás el rumbo*

*Y es así que algunas personas triunfan
porqué gustosamente pagan el precio del éxito.*

DEDICATORIAS

A Eduardo Miranda mi honorable padre:

Por tu AMOR, apoyo y comprensión me motivaste siempre a triunfar para alcanzar mis metas, tu ejemplo lleno de rectitud, valor y esfuerzo hacen de mí una persona digna y respetable y de ti un ejemplo a seguir.

A María Elena Muñoz mi honorable madre:

Por ser siempre mi apoyo incondicional que con tu ternura y AMOR me cobijaste y fortaleciste para no desvanecer demostrándome que todo es posible cuando te lo propones.

A Oscar Miranda mi amado hermano (q.e.p.d.):

Por confiar en mí siempre y verme como un ejemplo a seguir, respetarme y enseñarme a tratar a las personas con tu chispa.

A Alejandra Miranda mi amada hermana:

Por ser un ángel lleno de paz y AMOR que me da serenidad para seguir por un camino recto y no ser corrompido.

A Karen Martínez mi encantadora novia:

Por compartir mis metas, objetivos, risas, tristezas, enojos y felicidades, así como darme tu AMOR incondicionalmente.

A Francisco Gonzales, Jorge Corbello, Alberto Quintanar, Carlos Salinas, Carlos Rosales, Omar Ubaldo:

Por ser mis mejores amigos y hermanos además de compartir mis locuras y relajos claro siempre sanamente.

A Yamelí Cardeña, Jazmín Toledo, Alejandra Velasco, Cristina Rosales, Valerí Olvera, Carmela Frutis, Ana Luisa Alonso, Nayelí Daza, Leslie Badillo, Lina Sirnes, María del Carmen:

Por ser mis mejores amigas, estar conmigo en las buenas y en las malas compartiendo sus consejos cuando mas los necesitaba.

A mis abuelos, tíos, primos, sobrinos:

Por tener siempre un segundo para motivarme en acabar mi carrera.

A mis sinodales:

Por estar siempre al pie del cañón y darme su apoyo en cada momento de mi proyecto de titulación.

CONTENIDO

NOMENCLATURA	9
RESUMEN	10
OBJETIVOS	11
OBJETIVO GENERAL	11
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	12
1.1 PETRÓLEO.....	12
1.2 CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO	13
1.3 CRUDOS MEXICANOS	13
CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
2.1 CONCEPTO DE POLÍMERO	15
2.2 CLASIFICACIÓN.....	15
2.3 SÍNTESIS DE POLÍMEROS	19
2.3.1 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN.....	19
2.3.2POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN.....	19
2.3.3POLÍMEROS DE ADICIÓN.....	20
2.3.4POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES	21
2.3.5POLIMERIZACIÓN IÓNICA.....	21
2.3.6 POLIMERIZACIÓN CATIÓNICA.....	21
2.3.7 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA	22
2.3.8 POLIMERIZACIÓN POR COORDINACIÓN	23
2.3.9 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO	25
2.3.10 POLIMERIZACIÓN EN MASA	26
2.3.11 POLIMERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN.....	27
2.4 COPOLÍMEROS	28
CAPÍTULO III DESHIDRATADO DE PETRÓLEO	31
3.1 LAS EMULSIONES Y SU ESTABILIDAD.	31
3.2 ESTABILIDAD Y ROMPIMIENTO DE LA EMULSIÓN.....	34
3.2.1 ROMPIMIENTO DE LA EMULSIÓN.....	34

3.3 DESHIDRATADO DE PETRÓLEO	37
3.3.1 TRATAMIENTO QUÍMICO.....	38
3.3.2 TRATAMIENTO GRAVITACIONAL (MECÁNICO).	39
3.3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO.....	40
3.3.4 TRATAMIENTO ELECTROESTÁTICO (ELÉCTRICO).....	40
CAPÍTULO IV DESARROLLO Y EXPERIMENTACIÓN.....	42
4.1 MÉTODO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
4.2 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS.....	46
4.2.1 PREPARACIÓN DE UN INICIADOR.....	46
4.2.2 SÍNTESIS DE LOS HOMOPOLÍMEROS DE ÓXIDO DE PROPILENO	48
4.3 SEGUNDA ETAPA DE POLIMERIZACIÓN	50
4.3.1 PREPARACIÓN DE UN INICIADOR DE POP.	50
4.3.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE OXIDO DE ETILENO.....	52
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.....	53
4.4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	53
4.4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE <i>FOURIER</i> (IRTF).	55
4.4.3 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).....	56
4.5 EVALUACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS COMO AGENTES DESEMULSIFICANTES Y DESHIDRATANTES DE CRUDO (PRUEBAS DE BOTELLA).....	58
4.5.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES.	58
4.5.2 PROCEDIMIENTO DE LA PRUEBA DE BOTELLA.	61
CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO T-BUTANOL.....	63
5.1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹³ C (RMN).....	63
5.1.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).....	66
5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).	67
5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO ETILENGLICOL.....	68
5.2.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹³ C (RMN).....	68
5.2.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).....	71

5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).	72
5.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO PROPILENGLICOL.	73
5.3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹³ C (RMN).....	73
5.3.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).....	76
5.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).	77
5.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO GLICEROL.	78
5.4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹³ C (RMN).....	78
5.4.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL(CPG).....	81
5.4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).	82
5.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO CICLOHEXANODIOL.....	83
5.5.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹³ C (RMN).....	83
5.5.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).....	86
5.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).	87
5.6 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO PENTANODIOL.....	88
5.6.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ¹³ C (RMN).....	89
5.6.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).....	92
5.6.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).	93
5.7 EVALUACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE COMO DESEMULSIFICANTES MEDIANTE PRUEBA DE BOTELLA.	95
5.8 GRÁFICAS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS DESEMULSIFICANTES A DIFERENTES CONCENTRACIONES.	100
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES.....	103
CAPÍTULO VII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	104

NOMENCLATURA

OPP	Óxido de polipropileno.
OP	Óxido de propileno.
OE	Óxido de etileno.
POP	Polímeros de óxido de propileno.
POE	Polímeros de óxido de etileno.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
CPG	Cromatografía de Permeación en Gel.
IRTF	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

RESUMEN

El petróleo crudo es una mezcla de aceite, agua y gas; además, es una de las principales fuentes de energía que, en la actualidad, demanda la investigación para aplicación de nuevas tecnologías y mejorar su explotación, producción y tratamiento, con la finalidad de obtener un máximo aprovechamiento del mismo.

Hoy en día, las reservas naturales que están siendo agotadas, obligan al tratamiento en las refinerías de petróleo crudo con características diferentes; por ejemplo: mayor peso específico, mayor viscosidad, mayor contenido de resinas y asfaltenos, mayor contenido de sólidos inorgánicos y agua. La separación de estos componentes se hace más difícil al producirse una fuerte emulsión de petróleo y agua. También los aceites crudos se encuentran siempre asociados a gas natural disuelto. En el yacimiento, esta mezcla se comporta como una sola fase líquida en equilibrio. Conforme el crudo es extraído, la presión decrece y provoca la liberación de gas natural, desde su fase líquida. Todas estas circunstancias, obligan al desarrollo de nuevas y mejores técnicas para el mejoramiento del crudo.

El presente trabajo se enfocará al análisis de las propiedades fisicoquímicas de una serie de polímeros de óxidos de polipropileno (OPP) con diferente peso molecular y grupos terminales hidroxilo, que se obtendrán mediante polimerización aniónica. Estos polímeros sintetizados serán caracterizados por Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (IRFT), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Permeación en Gel (CPG). Posteriormente, los polímeros ya caracterizados, serán utilizados para el mejoramiento de petróleo crudo.

Esta tesis estará compuesta por tres partes principales: fundamentos teóricos, métodos y desarrollo experimental, resultados y conclusiones. En el apartado de fundamentos, se tratarán los conceptos generales de polímeros y las reacciones de polimerización que nos ayudarán a entender el proceso de síntesis. Se tomará un especial énfasis en el concepto de peso molecular, ya que afecta las propiedades fisicoquímicas del polímero. Posteriormente, se describirán a detalle los métodos utilizados en la síntesis y caracterización de los diferentes POPs obtenidos y su aplicación en el mejoramiento de petróleo crudo. Finalmente, se presentarán los resultados con su respectiva discusión, los cuales permitirán obtener conclusiones respecto a los objetivos planteados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar una serie de copolímeros en bloque con óxidos de propileno (OP) y óxidos de etileno (OE) por polimerización aniónica con un peso final entre 1000-3000 g/mol para su utilización en la industria petroquímica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Estudiar el mecanismo de polimerización aniónica por apertura de anillo.
- ❖ Obtener una serie de copolímeros en bloque con óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE) utilizando diferentes tipos de iniciadores.
- ❖ Determinar las propiedades fisicoquímicas de los copolímeros sintetizados mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Permeación en Gel (CPG).
- ❖ Determinar la eficiencia de los copolímeros sintetizados mediante pruebas de deshidratación de crudo.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 PETRÓLEO

La palabra petróleo proviene del latín *petroleous*: *petra* (piedra) y *oleous* (aceite).

El petróleo se forma de la degradación de la materia orgánica a determinada presión y temperatura en el subsuelo durante millones de años. Los gases formados son los responsables de impulsar el petróleo hacia la superficie cuando se perfora un pozo; también se consideran fuentes de energía.

Al destilar el petróleo se obtienen diferentes productos, los principales son los siguientes: kerosenos, asfaltenos, parafinas, lubricantes, diesel y gasolina.

Los productos antes mencionados son utilizados como materia prima para la fabricación de disolventes, plásticos, detergentes, colorantes, pinturas, fibras sintéticas, medicamentos, pegamentos y nylon, por mencionar algunos.

El petróleo, o piedra aceitosa de base asfáltica, era conocido en nuestro país por los pobladores del México prehispánico y en diversas culturas lo usaban como pegamento, medicina y como sacrificio religioso; era quemado delante de sus dioses. El chapopote, palabra que deriva del náhuatl de los vocablos *popochtli* (aroma) y *tzacutli* (engrudo), era una mercancía común en los mercados aztecas.

Aunque ya teníamos estos antecedentes en México, fue hasta 1882 cuando dieron inicio los trabajos de exploración sistemática. En 1900 se llevaron a cabo las primeras perforaciones en San Luis Potosí, dando lugar en 1908 a la primera refinería en Minatitlán, Veracruz a cargo de la casa *Pearson*.

En 1910, la Revolución Mexicana tuvo poco efecto para el desarrollo de la industria petrolera. Fue en 1916 cuando brotó el que, en su tiempo, fue considerado el pozo petrolero de mayor producción del mundo: "Cerro Azul 4", situado al sur de Tampico.

Fue hasta 1938 cuando la industria petrolera en México tuvo un cambio realmente importante al ser nacionalizada por el presidente Lázaro Cárdenas. A partir de entonces, la industria petrolera en nuestro país quedó al mando de Petróleos Mexicanos (PEMEX), la cual es una empresa paraestatal y la sexta petrolera más grande del mundo por su tamaño[1][2][3].

1.2 CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO

Para clasificar los diferentes tipos de petróleo, nos encontramos con varias desventajas, dado que las proporciones de los diferentes elementos del petróleo varían ligeramente en el intervalo de cada localidad, debido a sus miles de compuestos químicos que los constituyen. Por tanto, los hacen variar de crudos ligeros a pesados.

La clasificación, como se mencionó anteriormente, se debe a sus características individuales. Uno de los sistemas más utilizados para clasificarlos es el de grados API (*American Petroleum Institute*) o gravedad específica. De acuerdo a esta norma internacional, se clasifican de la siguiente manera:

Tabla 1 parámetro internacional

ACEITE CRUDO	GRADOS API
Extrapesado	10.0
Pesado	10.0 - 22.3
Mediano	22.3 – 31.1
Ligero	31.1 – 39
Superligero	< 39

1.3 CRUDOS MEXICANOS

México es reconocido a nivel mundial como productor de petróleo crudo, ya que es una materia prima de calidad que se encuentra presente en la industria del: transporte, textil, pinturas, fertilizantes, fármacos y alimentos, por mencionar los más destacados [4][5].

En México, existen tres variedades de petróleo crudo:

MAYA: Petróleo crudo pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

ISTMO: Petróleo crudo Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

OLMECA: Petróleo crudo súperligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

Las propiedades individuales son mostradas en la siguiente tabla:

Tabla 1.2 propiedades de crudos mexicanos

PROPIEDADES	PETRÓLEO CRUDO			
	12° API CR	MAYA	ISTMO	OLMECA
Peso específico 20/4 °C	0.9815	0.9212	0.8560	0.8286
Gravedad API	12.23	21.60	33.40	38.60
Azufre total % peso	5.01	3.60	1.68	1.20
Nitrógeno total, ppm	4895	3400	1461	780
Viscosidad cinemática a 21.1 °C, cSt	20751 (25 °C)	285	12.93	6
Cenizas, % peso	0.090	0.051	0.024	1.017
Contenido de sal, lb/1000 bbl	9.25	15	48	5.60
Temperatura de escurrimiento, °C	9	-21	-33	< - 42
Carbón Ramsbottom, % peso	15.60	11.68	1.23	2.45
Metales Ni/V, ppm	88.4/412	50/290	20/63	1.5/8
Contenido de asfáltenos, % peso	21.21	11.32	3.06	1.31
Rendimiento a 538 °C, % vol.	52.00	62.50	82.50	89.10
Contenido de agua % vol.	30	35	40	30

Sin embargo, en México también se producen otros tipos de crudo; por ejemplo, el “Papaloapan”, “Ceroso”, “Tamaulipas”, entre otros, pero los crudos para exportación son los antes mencionados.

Para el consumo nacional principalmente se utilizan crudos ligeros, generalmente son mezclas del crudo istmo/maya.

México se encuentra dentro de los países importantes en la industria petrolera; ocupa el lugar número 14 de reservas probadas a nivel mundial, así como el lugar número 5 en producción de petróleo crudo. Sin embargo, las reservas mayores de petróleo están constituidas por crudos pesados (63.64%). Es importante el impulso de investigaciones que conlleven al aprovechamiento de este tipo de crudos y al mejoramiento de los mismos.

Por lo tanto, en este trabajo nos enfocaremos al mejoramiento del crudo; tratar de resolver el problema que hay con el crudo mexicano y el agua que contiene.

Entenderemos por deshidratado, el extraer artificialmente la mayor parte de agua hasta reducir su contenido al porcentaje previamente especificado: no mayor a 1% en volumen [6][7].

CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 CONCEPTO DE POLÍMERO

El polímero viene del vocablo griego (*πολυ*, muchos) y del latín (*merus*, parte o segmento). Es tan solo una molécula grande, a veces muy grande, formada por el enlazamiento repetitivo de muchas moléculas menores, denominadas monómeros; éstos, hacen referencia a un grupo de moléculas (generalmente orgánicas), unidas por enlaces covalentes, las cuales pueden describirse mejor con el nombre de polímeros (figura 1).

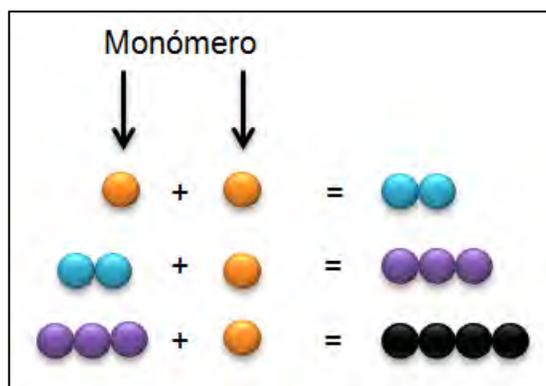
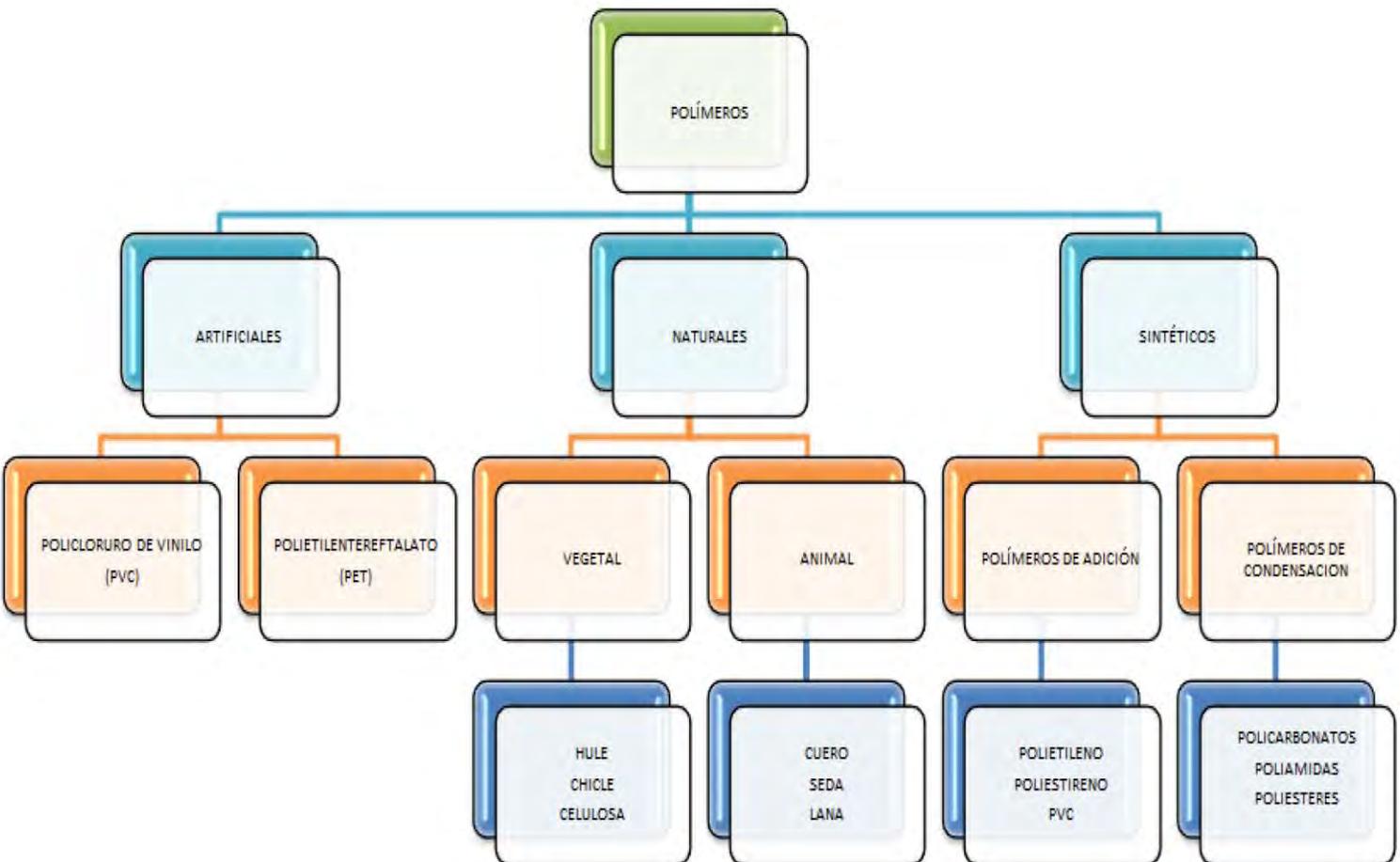


Fig.1 Esquema de polimerización

Se denomina polimerización al proceso mediante el cual se forman polímeros a partir de monómeros. Este proceso consta de tres partes: iniciación, propagación y terminación. El número de unidades que se repiten en una cadena se llama grado de polimerización y es indicada por un número griego [8].

2.2 CLASIFICACIÓN

La clasificación de los polímeros se debe a diferentes características físicas y químicas como son: origen, dureza, morfología, comportamiento térmico, composición, isomería, mecanismo de reacción, etcétera. Sin embargo, dentro de todos estos tipos los de mayor interés son los siguientes:



a) Por su origen (figura 2) :

Fig. 2 Clasificación de polímeros.

b) Por su estructura (figura 3):

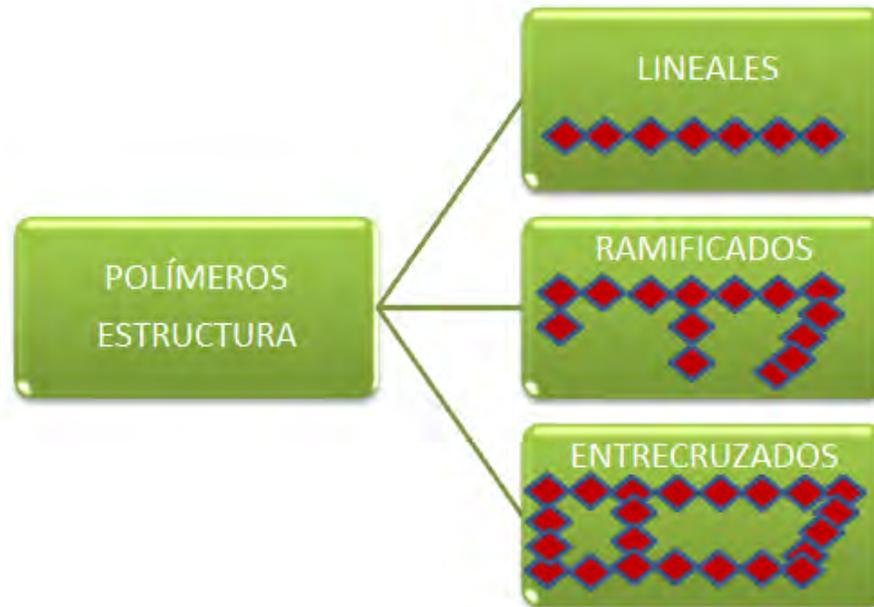


Fig. 3 Clasificación por estructura

c) Por su composición monomérica (figura 4):

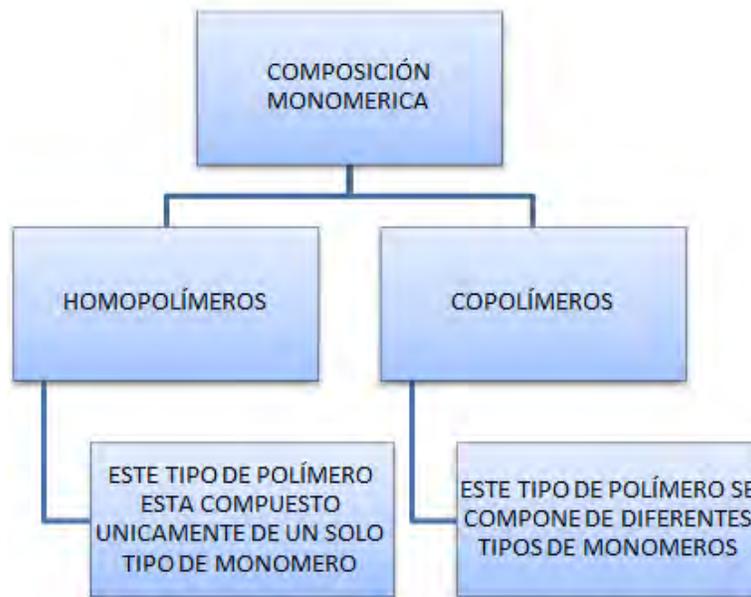


Fig. 4 Clasificación por composición

d) Por el mecanismo de polimerización (Figura 5):

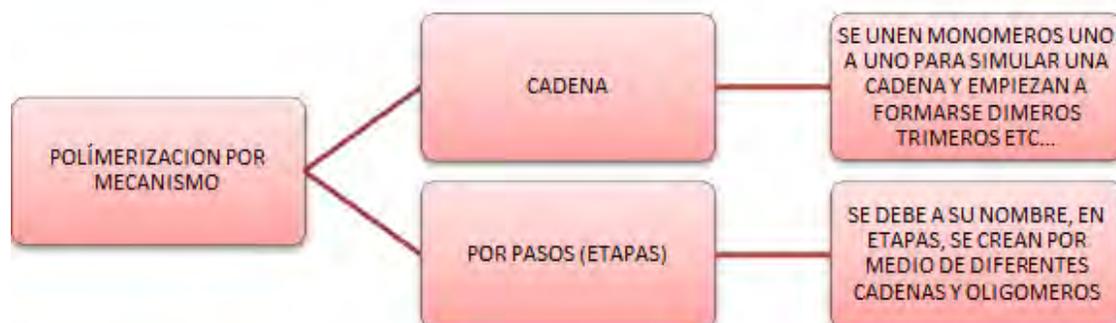


Fig. 5 Clasificación por mecanismo

e) Por estereoisomería o tacticidad (figura 6):

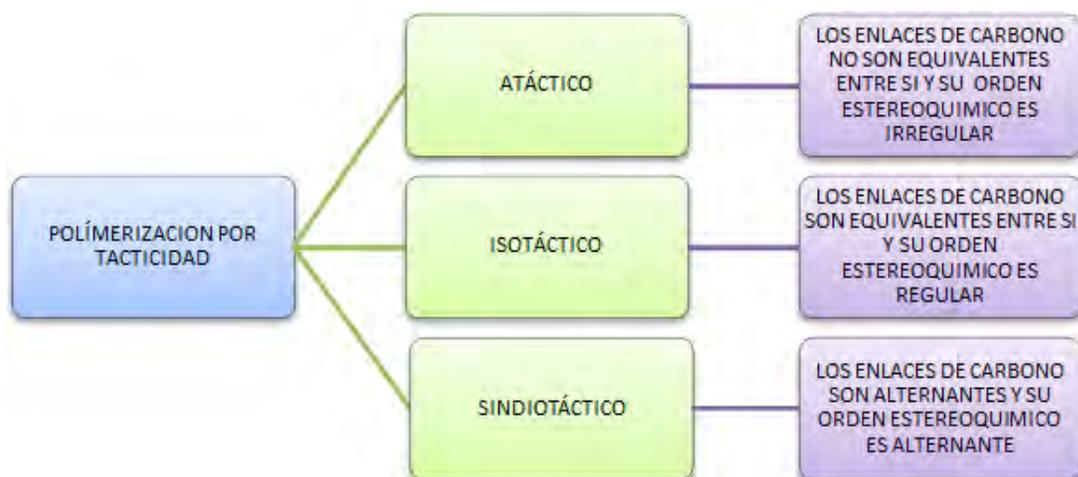


Fig. 6 Clasificación estereoisomería.

2.3 SÍNTESIS DE POLÍMEROS

2.3.1 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Los polímeros y su síntesis química consisten en generar compuestos químicos a través de sustancias simples, por lo que es importante estudiar las reacciones de síntesis de polímeros según el mecanismo de su reacción. Las reacciones de polimerización las podemos clasificar en dos tipos: reacciones de condensación y reacciones de adición. Al igual las podemos clasificar como reacciones de crecimiento por etapas o reacciones de crecimiento por cadena como se mencionó anteriormente [9][10].

2.3.2 POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN

Las reacciones de condensación se sintetizan por dos o más monómeros polifuncionales a través de múltiples enlaces con otras moléculas en condiciones adecuadas, dando una forma molecular diferente a la de los monómeros de partida, tras la eliminación o condensación de algún grupo de partida. Se asume que los grupos activos de los extremos de un monómero o cadena polimérica tienen la misma reactividad sin importar la longitud del polímero.

La polimerización es por condensación, si la molécula de monómero pierde átomos cuando pasa a formar parte del polímero. Por lo general, se pierde una molécula pequeña en cada paso de la reacción (ejemplo agua o HCl gaseoso). El tamaño de las moléculas se incrementa a velocidad relativamente lenta. Por ejemplo, para la obtención de acetato de etilo: (figura 7).

Ejemplos:

❖ Ácido acético + Etanol → Acetato de etilo + Agua.

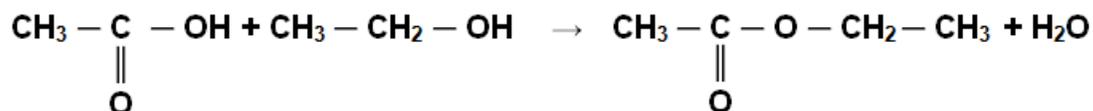


Fig. 7 Polimerización de condensación.

Algunas características adicionales de esta polimerización son:

- La polimerización se da en grado bajo y moderado.
- El peso molecular aumenta en forma lenta mientras el monómero se consume.
- El crecimiento tiene lugar por reacciones entre monómeros, oligómeros y polímeros.
- No se necesita iniciador y los mecanismos de reacción son siempre iguales.
- No hay procesos de terminación, los grupos finales permanecen siempre reactivos.

2.3.3 POLÍMEROS DE ADICIÓN

Las reacciones de adición o reacciones de crecimiento en cadena son polímeros repetitivos que tienen la misma forma estructural que su monómero. Aunque la distribución de los enlaces cambia, requieren de un iniciador que produzca un centro activo, el cual puede ser un radical libre, catión o anión. Esto ocurre por la propagación del centro activo y por las adiciones sucesivas de cada monómero. El grupo más importante de polímeros de adición corresponde a los formados a partir de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono.

Una polimerización es por adición si la molécula de monómero pasa a formar parte del polímero sin pérdida de átomos (figura 8).

Ejemplos:

- ❖ Polimerización del PVC.

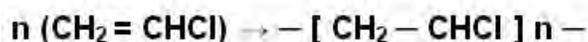


Fig. 8 Reacción de adición.

Otras características de esta polimerización son:

- El grado de polimerización es muy elevado
- El peso molecular crece rápidamente y el monómero se consume.
- La velocidad de polimerización crece rápidamente cuando se genera el iniciador activo y se mantiene constante hasta que se agota el monómero.

La polimerización por adición se puede dar de las siguientes formas:

2.3.4 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

La polimerización por radicales libres es una de las más comunes y útiles para la obtención de polímeros desde el punto de vista comercial. La reacción presenta tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

Los radicales libres son átomos o grupos de átomos que tienen un electrón desapareado con capacidad de aparearse por lo que son muy reactivos. Su estabilidad dentro del medio reaccionante debe de ser lo suficientemente grande para que las moléculas de monómero puedan reaccionar. Su desaparición está relacionada con la probabilidad de encuentro con otro radical.

2.3.5 POLIMERIZACIÓN IÓNICA

Las reacciones de polimerización también pueden llevarse a cabo con iones atacando sus centros activos dándoles una carga iónica en lugar de radicales libres como partículas propagadoras de la cadena polimérica. Existen dos tipos: aquellos que su centro activo está cargado negativamente le damos el nombre de polimerización aniónica; y los que su centro activo es cargado positivamente le damos el nombre de polimerización catiónica, y dependen del iniciador utilizado. Este tipo de polimerización es muy sensible a la presencia de agua y sustancias extrañas en el medio de reacción por lo que se necesitan reactivos muy puros.

2.3.6 POLIMERIZACIÓN CATIONICA

La polimerización catiónica es una forma de obtener polímeros a partir de moléculas pequeñas o monómeros que contengan dobles enlaces $C = C$. Por lo tanto, las especies que se propagan son carbocationes, la cual es iniciada por ácidos fuertes (H_2SO_4 , H_3PO_4) o complejos de ácidos de Lewis y utilizando agua como catalizador.

La polimerización catiónica procede muy rápidamente a bajas temperaturas y, en ocasiones, no se puede controlar; se requiere un disolvente y ausencia de impurezas.

La polimerización catiónica se caracteriza porque produce polímeros irregulares cuyas propiedades físicas, sobre todo térmicas y mecánicas, son inferiores a las de los correspondientes polímeros regulares.

2.3.7 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

La polimerización aniónica es una forma de polimerización en la que las especies activas son negativas y para que se lleve a cabo se necesita un átomo con carga negativa y un par de electrones no compartidos, puede ser iniciada con bases como NaOH, BuLi, KOH y forma un carbanión. El mecanismo general puede ser de la siguiente manera (figura 9):



Fig. 9 butillitio

El extremo aniónico de la cadena la propaga, agregando otra molécula de monómero (figura 10):

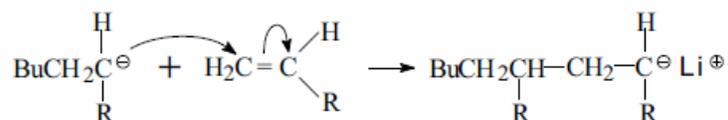


Fig. 10 Cadena de monómero

En ausencia de impurezas las cadenas siguen creciendo hasta que se termina el monómero. El extremo aniónico es perfectamente estable y el tamaño de las cadenas aumentará por agregado de más monómero. Por esta razón, estos materiales fueron llamados polímeros vivientes. Las impurezas dadoras de protón (agua o ácidos) terminan la cadena (figura 11):

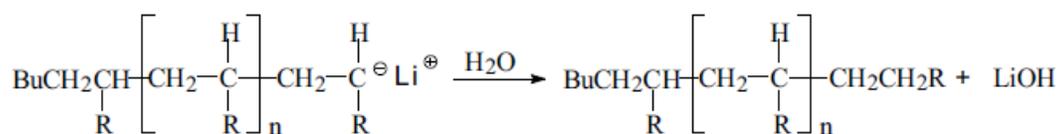


Fig. 11 Finalización de cadena

La polimerización aniónica tiene consecuencias prácticas importantes como la copolimerización en bloque: si se introduce un segundo monómero después de que se haya terminado la carga inicial del primero, las cadenas aniónicas continúan la polimerización con el segundo, dando un copolímero en bloque.

Flexibilidad sintética: permite la introducción de una amplia variedad de grupos terminales. Por ejemplo, burbujeando CO₂ a través de un *Batch* de cadenas aniónicas y una posterior exposición al H₂O se obtiene un polímero terminado en grupos carboxilo (figura 12):

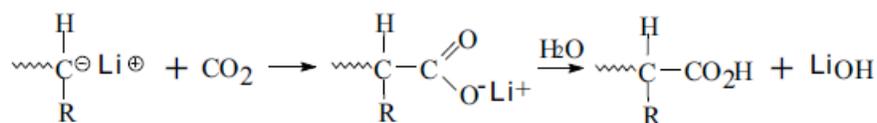


Fig. 12 Terminación en grupos carboxilo.

En forma similar, si se agrega óxido de etileno, se obtienen cadenas terminadas en grupos hidroxilo (figura 13):

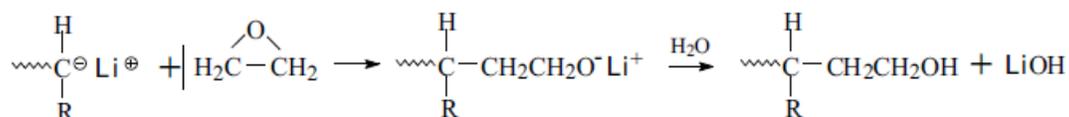


Fig. 13 Grupo hidroxilo.

2.3.8 POLIMERIZACIÓN POR COORDINACIÓN

Este tipo de polimerización puede llevar a un polímero con numerosos centros activos en la cadena. Por ejemplo, del propileno se obtienen tres resultados: uno, el producto presenta todos los grupos metilos de un lado de su estructura y se llama isotáctico; dos, presenta de manera alternada en lados opuestos los grupos metilos en su estructura se llama sindiotáctico; y tres, se presentan con orientación aleatoria los grupos metilos en su estructura, se llama atáctico. Los tres se muestran a continuación (figura 14).

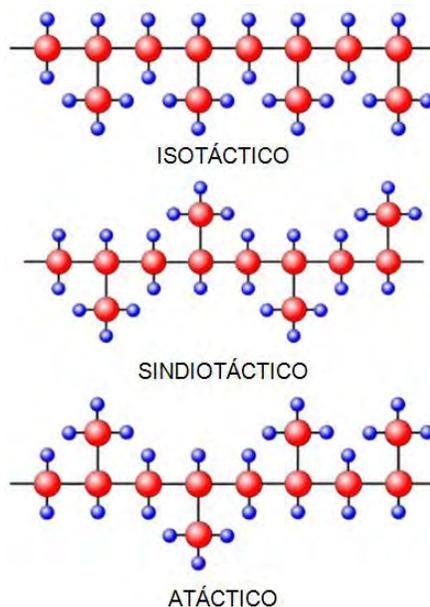


Fig. 14 Formas poliméricas.

Las tres formas estereoquímicas del polipropileno tienen algunas propiedades distintas y las tres se pueden preparar seleccionando el catalizador de la polimerización. La polimerización del polipropileno mediante radicales como iniciadores no se desarrolla bien, pero con catalizadores Ziegler-Natta nos permite preparar polipropileno isotáctico, sindiotáctico y atáctico.

Los catalizadores de Ziegler-Natta son complejos organometálicos de metales con metales de transición que se obtienen por el tratamiento de un trialquilaluminio y el tetracloruro de titanio formando una preparación típica (figura 15).

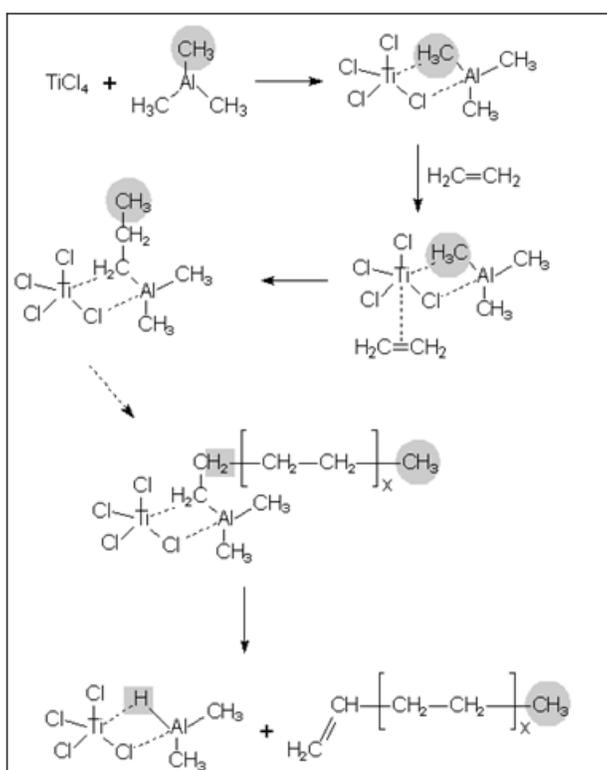
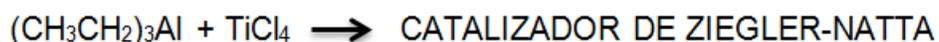


Fig. 15 Mecanismo Ziegler-Natta

Estos catalizadores fueron introducidos en 1953 revolucionando de inmediato el campo de la química de los polímeros debido a las siguientes ventajas:

- Los polímeros *Ziegler-Natta* normalmente son lineales y es muy difícil que presenten ramificaciones de la cadena.
- Son controlados mediante procedimientos estereoquímicos.
- Permiten la obtención de polímeros altamente estereoregulares.
- Permiten polimerizar alfa-olefinas que no reaccionan con otros sistemas.

La forma activa de este catalizador es un intermediario con un sitio de coordinación vacante en el metal, por lo que se puede situar un monómero que se inserta en un enlace con carbono y, como esto abre otro sitio de coordinación, el proceso se puede repetir de manera indefinida.

Este tipo de polimerización por coordinación nos permite obtener polímeros altamente cristalinos, con alta densidad, mayor fuerza y resistencia. [14].

2.3.9 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO

La polimerización por crecimiento de cadena es una técnica de polimerización en la que un monómero no saturado permite agregar más monómeros uno a uno para convertirlos en un polímero que podemos representar con la siguiente ecuación (figura 16).



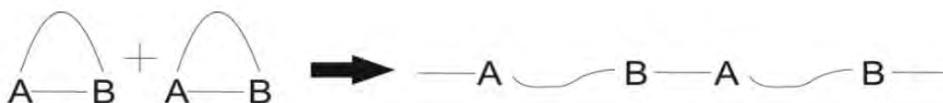
Fig. 16 Ecuación de polimerización

Donde n es el grado de polimerización.

En la química polimérica, la polimerización por apertura de anillo es una forma de crecimiento en cadena, en la que el extremo terminal de un molécula actúa como centro de reacción, donde las moléculas de monómeros cíclicos se unen para formar una cadena más grande a través de propagación iónica. Normalmente algunos compuestos cíclicos con catalizadores iónicos provocan ruptura de anillo y así se van adicionando para convertirse en polímeros.

Cuando el centro reactivo de una cadena de propagación se forma por medio de un carbocatión, la polimerización se denomina catiónica por apertura de anillo.

Cuando el centro reactivo de una cadena de propagación se forma por medio de un carbanión, la polimerización se denomina aniónica por apertura de anillo. Ejemplo (figura 17).



Representación esquemática de la polimerización por apertura de anillos.

Modificado de Jenkins AD, Kratochvíl P, Stepto RFT, Suter UW. Glossary of basic terms in polymer science. Pure Appl. Chem. 1996;68:25.

Fig. 17 Reacción por apertura de anillo.

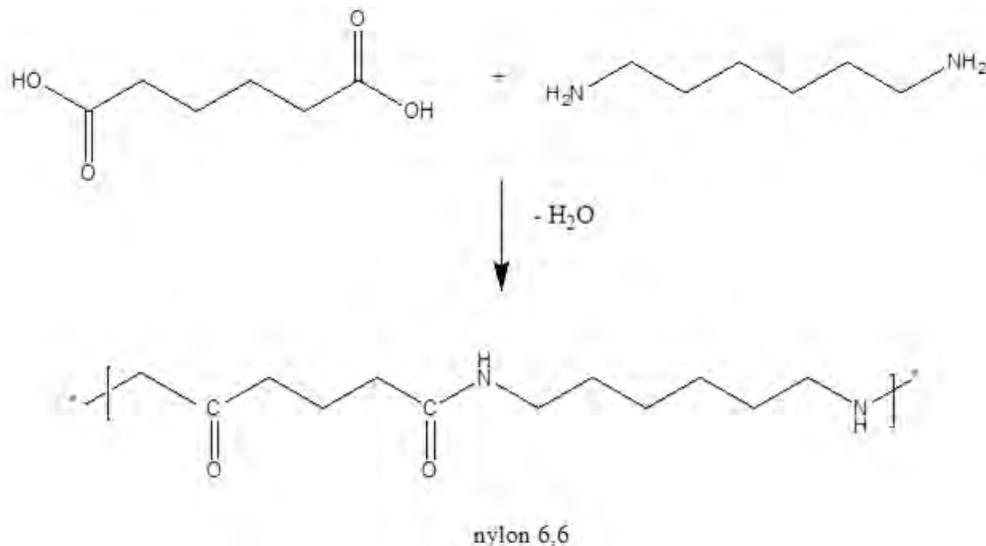


Fig. 19 Esquema de la síntesis del nylon 6,6

2.3.11 POLIMERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN

La polimerización en disolución se lleva a cabo a temperaturas bajas para no tener el riesgo de descomposición térmica por lo que a esas temperaturas la reactividad de los grupos suele ser muy baja, pero podemos acelerar la reacción con grupos modificados que sean mas reactivos a los originales.

Una importante variedad de reacción en solución la constituye la polimerización interfacial, en la cual los dos monómeros se separan en diferentes faces formadas por dos disolventes inmiscibles entre ellos, donde la polimerización tiene lugar en la interfase o zona de contacto entre ambas faces.

Esta polimerización tiene la ventaja de que permite obtener grados de polimerización elevados, sin tomar en cuenta el grado de conversión del sistema. La interfase es el lugar de unión de los dos monómeros y actúa como un mini reactor local.

Por lo tanto, este tipo de polimerización juega un papel muy importante, porque con este tipo de polimerización podemos caracterizar la estructura de un polímero por múltiples técnicas como viscosimetría, cromatografía de permeación en gel (CPG) y resonancia magnética nuclear [12][13].

2.4 COPOLÍMEROS

Los copolímeros son polímeros cuyas moléculas están constituidas por unidades repetitivas de dos tipos diferentes de monómeros (homopolímeros).

Uno de los ejemplos más utilizados es el sintetizado a partir del etileno y propileno para producir un copolímero con propiedades características. Se podría representar de la siguiente manera (figura 20):

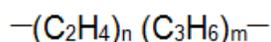


Fig. 20 Reacción de etileno y propileno

Donde n y m fluctúan entre 10 y 20, por lo tanto, las proporciones son al 50% de cada especie.

Los polímeros pueden poseer diferentes arreglos de sus monómeros que los constituyen. Las posibilidades se muestran de la forma siguiente (figura 21):

- a) Copolímero alternante, en el cual sus monómeros se repiten uno a uno cada vez.
- b) Copolímero aleatorio, los monómeros están acomodados al azar y la frecuencia depende de la proporción relativa de los monómeros iniciales.
- c) Copolímeros de bloque, los monómeros del mismo tipo tienden a agruparse en largos segmentos a lo largo de la cadena.
- d) Copolímeros de injerto, los monómeros de un tipo se adhieren como ramas a un tronco de meros de otro tipo.

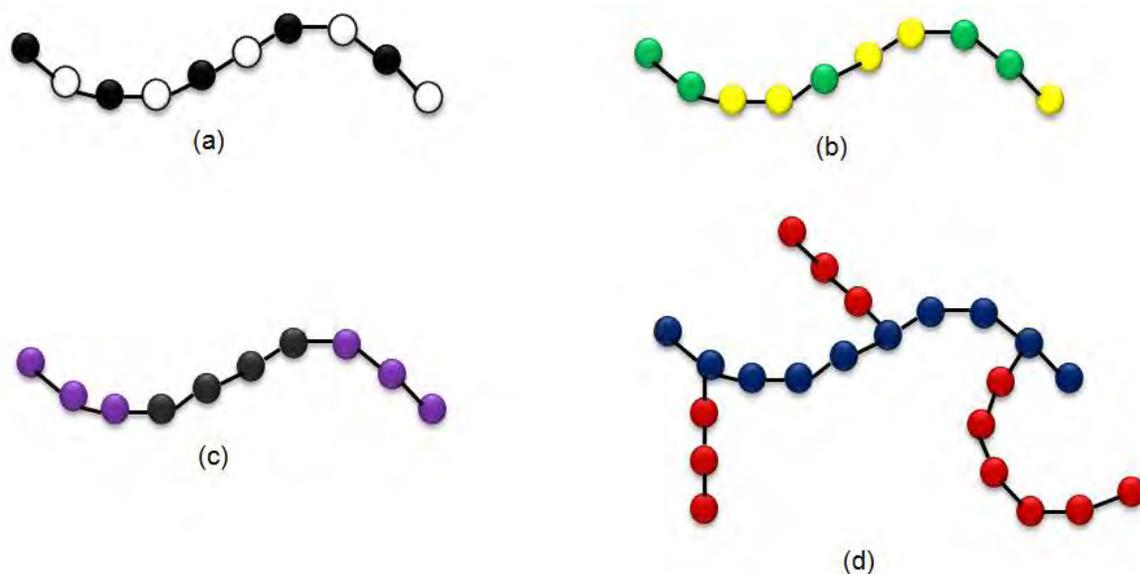


Fig. 21 Estructuras de los copolímeros (a) alternante, (b) aleatorio, (c) bloque, (d) injerto.

Los polímeros, así como la síntesis de copolímeros, tienen un importante valor en estos años. Esto se debe a la estructura química y propiedades físicas de los mismos. Con el descubrimiento de que los polímeros en bloque tienen la habilidad de participar en diferentes fases, despertó el interés de sintetizar nuevos materiales poliméricos con propiedades específicas y con bajo costo.

Las propiedades físicas y químicas de un copolímero están determinadas principalmente por la naturaleza de sus monómeros, mientras que la distribución de los pesos moleculares, la composición y arreglo de las unidades monoméricas a lo largo de la cadena, dependen del proceso de polimerización utilizado.

De acuerdo a la IUPAC, se define que un copolímero de bloque no es otra cosa que un arreglo lineal de bloques variando únicamente la composición del monómero; por lo tanto, la nomenclatura para di-bloques está definida como A-B. Para el caso de tri-bloques como A-B-A.

Es importante mencionar que la presente tesis está basada en estos conocimientos y se enfoca en la síntesis de copolímeros en bloque, debido a que estos materiales poseen un apropiado balance hidrofílico/hidrofóbico. Ejemplo: el tribloque de (POE-POP-POE, poli óxido de etileno – poli óxido de propileno – poli óxido de etileno (figura 22). Estas características son muy importantes como

surfactantes en un sinfín de aplicaciones: desemulsificantes, emulsificantes, agentes de mojado, dispersantes, lubricantes, etcétera. [11].

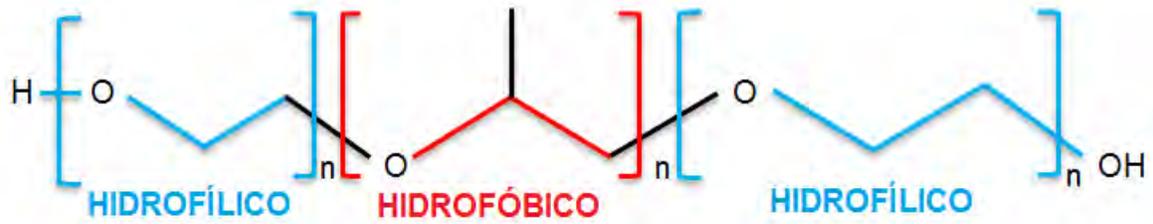


Fig. 22 Estructura del copolímero (POE-POP-POE).

CAPÍTULO III DESHIDRATADO DE PETRÓLEO

3.1 LAS EMULSIONES Y SU ESTABILIDAD.

La emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. Los diámetros de las gotas líquidas que se encuentran dispersas se encuentran en el rango de 0.1 y 100 μm (figura 23). Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden convertirse en estables gracias a la presencia de agentes tensoactivos que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas, por tanto, existen diferentes tipos de emulsiones.

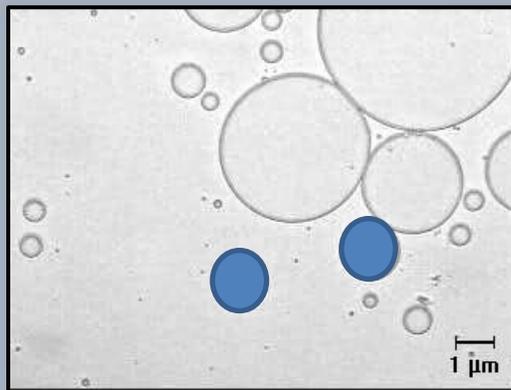


Fig. 23 Tamaño de gota.

- ❖ Las emulsiones directas o simples (W/O) son aquellas en las que la fase continua es una sustancia lipofílica (aceite = O) y la fase dispersa es hidrofílica (agua = W)(figura 24).

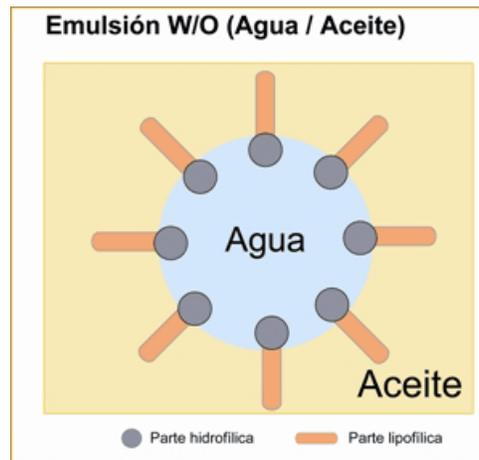


Fig. 24 Emulsión simple.

- ❖ Las emulsiones inversas (O/W), por el contrario, son las que en la fase dispersa es una sustancia lipofílica y la fase continua es hidrofílica. (Figura 25).

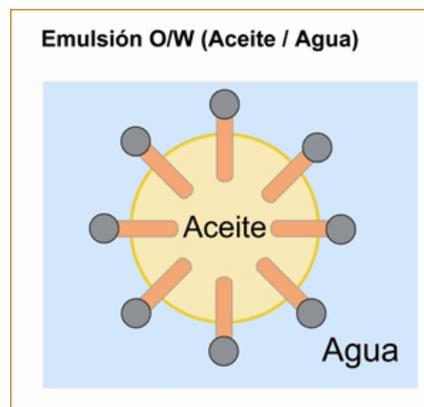


Fig.25 Emulsión inversa

Las emulsiones múltiples son sistemas líquido-líquido dispersados, en los cuales la fase interna es una emulsión.

- ❖ Se usa el símbolo (W/O/W) para una emulsión múltiple de tipo agua-aceite-agua (figura 26).



Fig. 26 Emulsión múltiple (W/O/W)

- ❖ Se usa el símbolo (O/W/O) para una emulsión múltiple de tipo aceite-agua-aceite (figura 27).

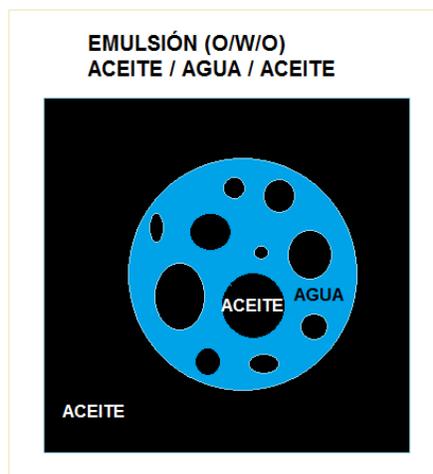


Fig. 27 Emulsión múltiple (O/W/O)

Termodinámicamente las emulsiones son sistemas inestables debido a que su energía libre de formación (ΔG_f) es mayor que cero, hace que su tendencia espontánea sea la separación de las fases. Esta inestabilidad es el resultado de la área interfasial y su energía en el interior de la emulsión, dada por γA , donde A es la superficie total de las gotas y γ es la tensión interfasial entre fase acuosa y fase aceite.

La energía libre de *Gibbs* contiene otro término llamado entropía de formación (ΔS_f), que está asociada con la formación de las gotas a partir de los constituyentes de cada fase. La ecuación de formación en términos simples está dada por (figura 28) [15][16]:

$$\Delta G_f = \gamma A - T \Delta S_f$$

Fig. 28 Ecuación libre de formación

3.2 ESTABILIDAD Y ROMPIMIENTO DE LA EMULSIÓN.

La estabilidad de las emulsiones en casos extremos es totalmente notoria debido a que la emulsión coalesce completamente en un tiempo mínimo y, en el caso contrario, permanece inalterada o sin ninguna separación visible por varios meses.

Para obtener el valor de la estabilidad de una emulsión necesitaríamos una variación del número de gotas presentes en una muestra específica en función del tiempo. Esto es prácticamente nulo, porque no podemos obtenerlo experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota en el tiempo pero implicaría la perturbación y destrucción de la muestra.

Un buen criterio para saber la estabilidad de la muestra sería tomar el tiempo requerido para que se separe la muestra o una fracción de la fase que coalesce

3.2.1 ROMPIMIENTO DE LA EMULSIÓN

Para estabilizar una emulsión o romperla se debe llevar a cabo un proceso multietapa y puede ocurrir por medio de cuatro mecanismos diferentes.

➤ 1.- Sedimentación / creaming

Este mecanismo se basa en un proceso causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente vertical de concentración de las gotas, sin variar la distribución del tamaño de las mismas. La velocidad está definida por la siguiente ecuación (figura 29):

$$v = 2a^2 \frac{(\rho_0 - \rho)g}{9\eta}$$

Fig. 29 Ecuación de Stokes

a = radio de la gota

ρ_0 y ρ = densidades de las fases continuas y dispersas respectivamente

g = gravedad

η = viscosidad absoluta

Representación gráfica de este mecanismo (figura 30):

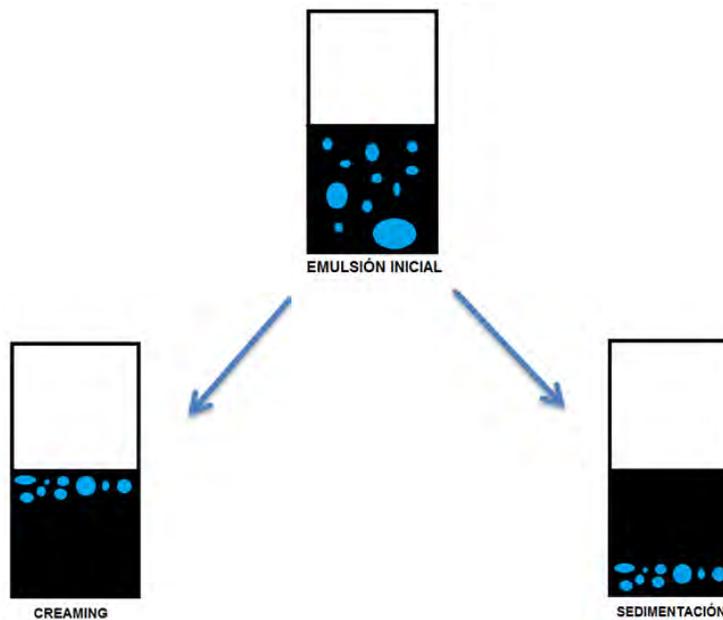


Fig. 30 Mecanismo creaming o sedimentación

➤ 2.- Floculación

Este mecanismo se basa en la adhesión de las gotas sin fusionarse. Una vez más, no existe una variación en la distribución de tamaño de gotas. El proceso de la floculación está controlado por un equilibrio global entre fuerzas de atracción electrostáticas; por lo tanto, este mecanismo lo podemos controlar mediante la adición de tensoactivos iónicos y electrolito.

Representación gráfica de este mecanismo (figura 31):

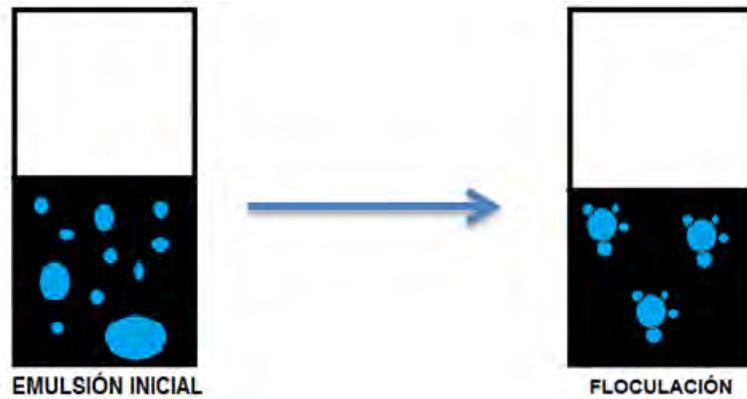


Fig. 31 Mecanismo de floculación.

➤ 3.- Coalescencia

Este mecanismo se basa en la fusión de gotas para crear unas gotas más grandes mediante la eliminación de la interfase liquido/liquido. Este cambio requiere un aporte de energía extra para restablecer la distribución del tamaño de la partícula original.

Representación gráfica de este mecanismo (figura 32):

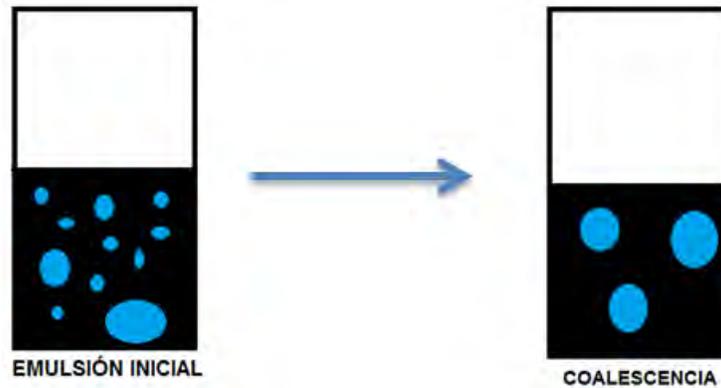


Fig. 32 Mecanismo de coalescencia.

➤ 4.- Engrosamiento de gotas

Este mecanismo lo debemos al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas, hasta que estas últimas prácticamente desaparecen. Sabemos que este proceso ocurre a una velocidad que es función de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua. Se debe a que la presión interna de las gotas es mayor en las gotas más pequeñas [17].

Representación grafica de este mecanismo (figura 33):

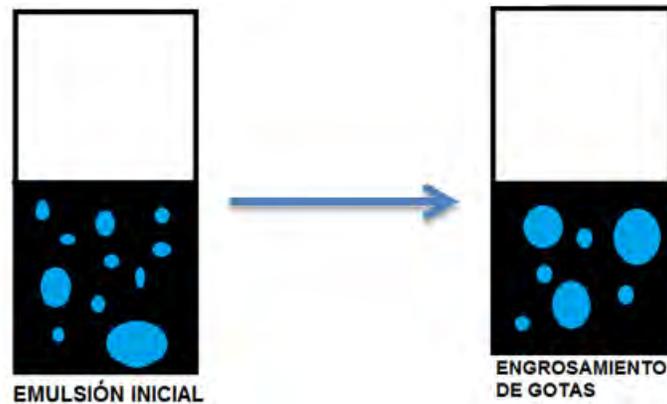


Fig. 33 Mecanismo de engrosamiento de gotas.

3.3 DESHIDRATADO DE PETRÓLEO

Entendemos por deshidratado de crudos el extraer artificialmente la mayor cantidad de agua, tratando de conservar las características fisicoquímicas del crudo a deshidratar, hasta reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado.

Los valores requeridos en una planta de destilación especifican que ningún crudo debe exceder el 1% de sedimentos básicos y agua. Si cumple con estas características podrá continuar el proceso.

La mayor parte de agua producida por el pozo petrolero se llama agua libre y se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad, tan pronto como la velocidad de los fluidos es suficientemente baja. La parte restante está íntimamente mezclada con el crudo en forma de una emulsión agua/aceite.

El agua y el aceite son esencialmente inmiscibles, por lo tanto, coexisten entre ellos conservando sus características. Las solubilidades de los hidrocarburos son muy bajas, varían desde 0.0022 ppm para el tetradecano, hasta 1.760 ppm para el benceno en agua. La presencia de dobles enlaces carbono-carbono incrementa la solubilidad en agua. El agua está lejos de ser soluble en hidrocarburos saturados y su solubilidad disminuye con el incremento del peso molecular de los hidrocarburos.

Durante la extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo crudo y agua se desplazan a una velocidad que es insuficiente para formar una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el proceso de extracción se produce la agitación necesaria para que el agua se disperse en el petróleo formando una emulsión. Para evitar que se forme la emulsión, es necesario eliminar o minimizar la turbulencia y así remover el agua del aceite lo más pronto posible.

La mejor forma de deshidratar es evitando la producción de emulsiones reduciendo al máximo las condiciones que favorezcan la emulsión.

La producción de crudo proveniente de pozos contiene una mezcla gas – crudo – agua, la cual tiene que pasar por separadores gas – líquido, donde separaremos el gas disuelto. Después de este separador, la mezcla, ya desgasificada, pasa a un separador gravitacional para separar el agua y crudo no emulsionado. La emulsión W/O se envía a un tratamiento seleccionado y, finalmente, el crudo pasa al tanque de almacenamiento para su venta o refinación (figura 34).

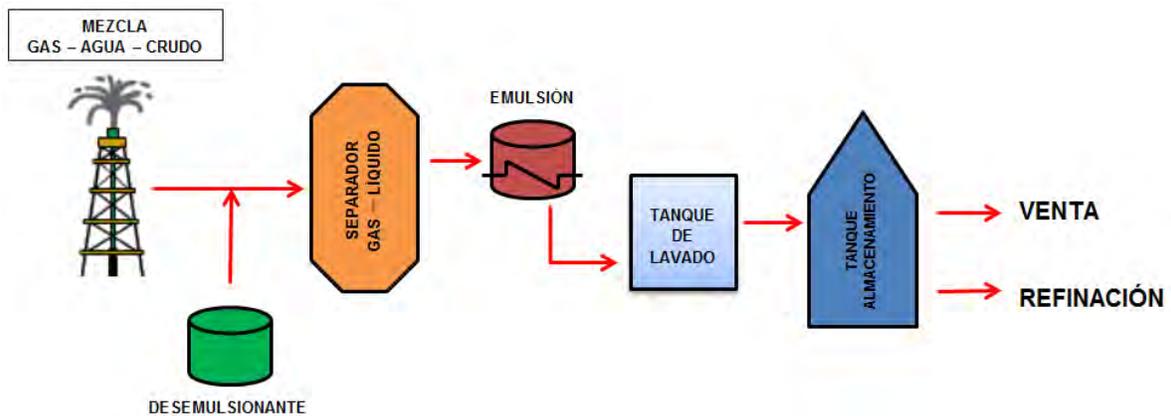


Fig. 34 Proceso de deshidratado.

En la industria petrolera, generalmente, se lleva a cabo el proceso de la deshidratación de crudo, por medio de una combinación de métodos térmicos y químicos con mecánicos o eléctricos para lograr una deshidratación efectiva. Las combinaciones de los métodos a utilizar dependen de las características del crudo [18][19].

3.3.1 TRATAMIENTO QUÍMICO

Este tratamiento consiste en inyectar un deshidratante a nivel de torre o en algunos casos en el fondo del pozo, con la finalidad de que su interacción sea inmediata y así lograr mayor tiempo de contacto con la emulsión.

En la actualidad, existen muchos deshidratantes comerciales que son mezclas de diferentes componentes con estructuras químicas distintas. Por lo general, estas mezclas están en la siguiente proporción 50% de materia activa y el otro 50% por disolventes de tipo aromático y alcoholes.

Lo que hacen estas mezclas, fundamentalmente, es ser absorbidos en la interfase agua – aceite y así inhibir la formación de películas rígidas en la superficie de las gotas; debilitar las películas formadas haciéndolas comprimibles y cambiar la estructura de la mezcla.

Los deshidratantes más comerciales son a base de resinas alquilo – fenol, formaldehídos y los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, que son los que le van a dar vida a este proyecto de tesis.

3.3.2 TRATAMIENTO GRAVITACIONAL (MECÁNICO).

El tratamiento mecánico, como su nombre lo dice, se basa en la dinámica o movimiento, por lo que utiliza equipos de separación dinámica que permite el asentamiento gravitacional de las fases de la emulsión. Los tanques más utilizados para este tratamiento son los llamados FWK (por sus siglas en inglés *Free Water Knockout*).

El tanque FWK es utilizado para remover grandes cantidades de agua no emulsionada y que asiente fácilmente en un periodo de tiempo de 5 a 20 minutos. De aquí, pasa a un tanque de lavado en el cual la emulsión entra a la área de desgasificación y después hace contacto con el agua de lavado a través de un distribuidor, el cual tiene la finalidad de aumentar el área de contacto y favorecer la coalescencia. Entonces, la emulsión fluye en agua por medio de baffles internos que permiten incrementar el tiempo de residencia y hacer que el crudo se vuelva más liviano y ascienda para la zona de crudo deshidratado. Ejemplo de tanque de lavado (figura 35):

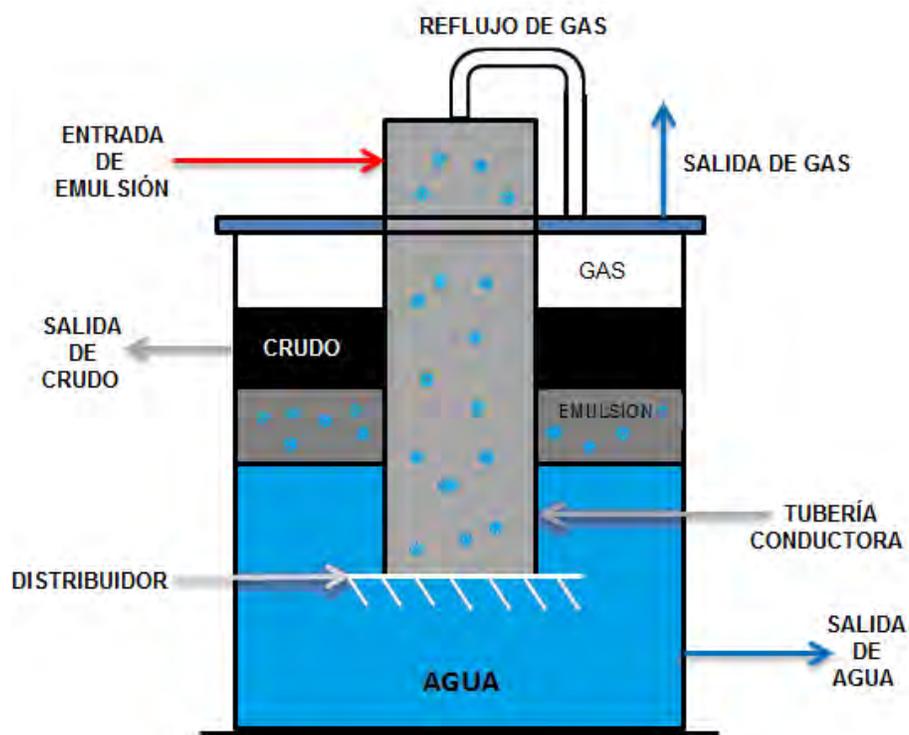


Fig. 35 Tanque de lavado.

3.3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO.

Este tratamiento, como su nombre lo dice, está basado en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor como son calentadores y hornos. Ventajas: reduce la viscosidad, aumenta la colisión de gotas de agua, diferencia las densidades de la salmuera y el crudo, disuelve las parafinas que protegen a las emulsiones y debilita la película interfacial. Desventajas: aumenta los costos de combustible, causa depósitos de coke, precipitación de sales e incrementa los riesgos en las instalaciones.

Para este tratamiento tenemos dos tipos de calentadores: directos e indirectos. En función de la forma en que se aplica el calor, los calentadores de tipo directo tienen el intercambio de calor por contacto directo de la corriente alimentada. Este calentador presenta problemas de corrosión y sedimentos, pero nos benefician debido a que podemos manejar mayores volúmenes de alimentación con un gasto menor de combustible. A diferencia, los calentadores indirectos operan eficientemente en procesos de baja presión y con fluidos que no sean muy corrosivos.

3.3.4 TRATAMIENTO ELECTROESTÁTICO (ELÉCTRICO).

Este tratamiento consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas de fase dispersa. Esto es generado por dos electrodos a los que se les suministra un voltaje, por lo que para el contacto directo de un electrodo con una gota, la fuerza resultante se podría calcular por medio de la siguiente ecuación (figura 36):

$$F = \left[\frac{\pi^2}{6} \right] 4\pi r^2 \epsilon_{oil} \epsilon_o E^2$$

Fig. 36 Ecuación de fuerza resultante.

Donde:

ϵ_{oil} es la constante dieléctrica relativa del crudo.

ϵ_o es la constante dieléctrica del aire.

E es el campo eléctrico.

Esta fuerza hace que la gota que está cargada se identifique con el electrodo de carga opuesta y así inicia el contacto con otras gotas, por lo que en un campo de corriente directa, las gotas migrarán continuamente con una velocidad determinada por la viscosidad de la fase continua y gradualmente perderán su

carga. En el caso de la corriente continua, las gotas cargadas oscilarán en una posición media entre los electrodos.

En la industria, el equipo más utilizado para este tratamiento generalmente tiene características similares a la de los equipos de separación mecánica, solo que estos tienen un sistema de electrodos que generan un alto voltaje.

Este equipo consiste generalmente en tres secciones:

Sección primera. Es aproximadamente el 50% de la longitud total del equipo y en ella se lleva a cabo el calentamiento de la emulsión y se calienta con el fin de separar el gas disuelto y así disminuir la viscosidad.

Sección segunda. Es la parte central o control del nivel. Esta sección es aproximadamente el 10% de su longitud.

Sección tercera. Es el 40% del equipo. Se le da el nombre de sección de asentamiento debido a que se pone en contacto las parrillas de electrodos energizados con la emulsión. Podríamos decir que es la más importante, debido a que ahí se lleva la separación de fases: el crudo sale por el tope y el agua por el fondo [23].

Ejemplo estructural de un separador electrostático (figura 37).

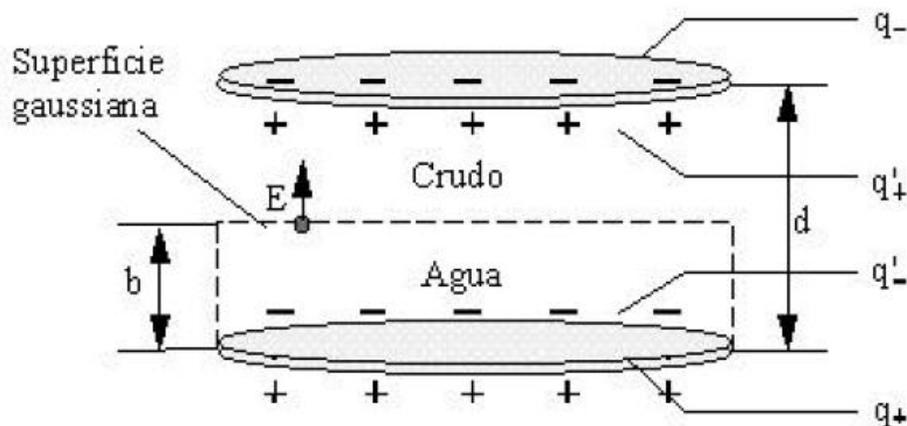


Fig. 37 Separador electrostático.

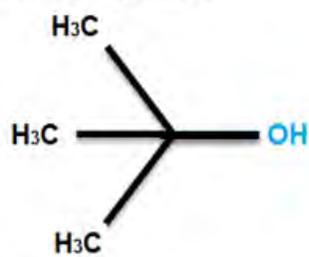
CAPÍTULO IV DESARROLLO Y EXPERIMENTACIÓN

4.1 MÉTODO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se verá el método y desarrollo experimental de esta tesis. Empezaremos con las características de los seis iniciadores utilizados que son descritos a continuación:

❖ TERC-BUTANOL

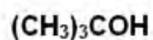
Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH®

Formula lineal



Peso molecular

74.12 g/mol

Sinónimos

2-Metil-2-propanol, *tert* - Butyl alcohol, Trimethyl carbinol

❖ ETILENGLICOL

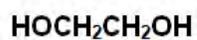
Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH

Formula lineal



Peso molecular

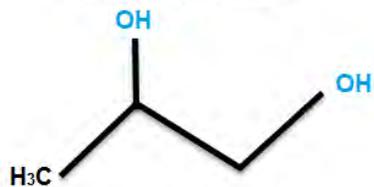
62.07 g/mol

Sinónimos

1,2-Ethandiol

❖ PROPILENGLICOL

Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH

Formula lineal



Peso molecular

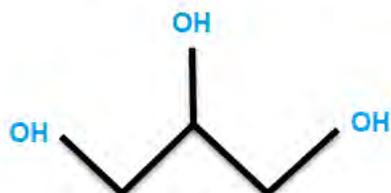
76.09 g/mol

Sinónimos

PROPILENGLICOL

❖ GLICERINA

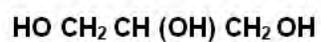
Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH

Formula lineal



Peso molecular

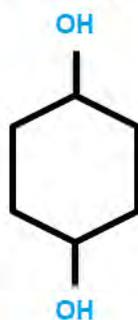
92.09 g/mol

Sinónimos

Glicerol, Glicerina, 1,2,3-Propanotriol, 1,2,3-Trihidroxipropano

❖ 1,4 CICLOHEXANODIOL

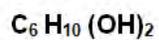
Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH

Formula lineal



Peso molecular

116.16 g/mol

Sinónimos

Hexahydroquinone

❖ 1,5 PENTANODIOL

Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH

Formula lineal

$\text{HO (CH}_2\text{)}_5 \text{OH}$

Peso molecular

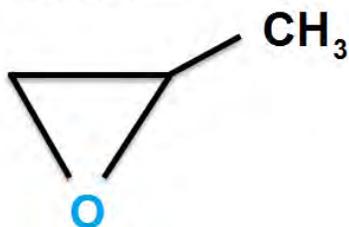
104.15 g/mol

Sinónimos

Pentamethylene glycol

❖ ÓXIDO DE PROPILENO

Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH

Formula lineal

$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}$

Peso molecular

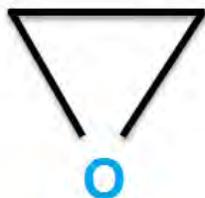
58.08 g/mol

Sinónimos

Methyloxirane, 1,2-Epoxypropane

❖ ÓXIDO DE ETILENO

Estructura química



Proveedor

SIGMA-ALDRICH

Formula lineal



Peso molecular

44.05 g/mol

Sinónimos

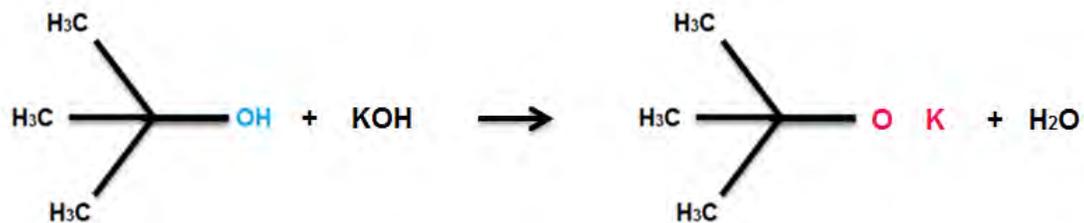
Oxirane, Epoxietano

4.2 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS.

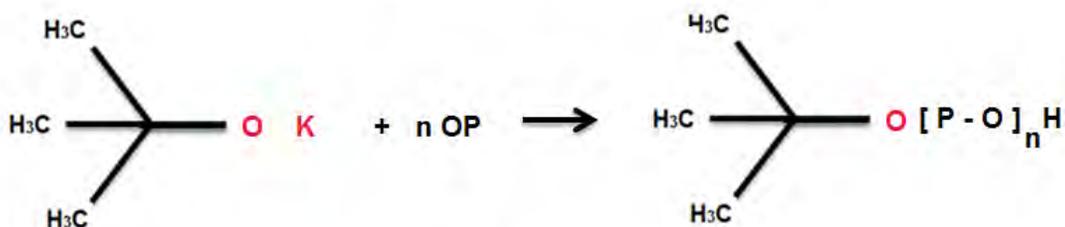
4.2.1 PREPARACIÓN DE UN INICIADOR

De acuerdo a nuestro objetivo general, necesitamos un polímero con un peso molecular de 4000 g/mol con una composición del 70% de óxido de propileno y un 30% de óxido de etileno. Para la síntesis del homopolímero se necesita preparar un iniciador; éste se obtiene al hacer reaccionar un alcohol con KOH debido a que la sal de hidróxido de potasio puede donarnos un radical libre el cual podrá hacer que crezca la cadena monomérica.

Basándonos en la estequiometría química de cada reacción, se calcularon las cantidades necesarias (tabla 1) del iniciador (alcohol) y KOH para preparar las muestras (figura 38).



REACCIÓN INICIAL



REACCIÓN DE HOMOPOLIMERIZACIÓN

Fig. 38 Reacción inicial y Reacción de homopolimerización

Tabla 1 datos teóricos.

#	INSUMOS	PESO (gramos)	KOH (gramos)
1	Terc-butanol	1.258	0.865
2	Etilenglicol	1.813	3.211
3	Propilenglicol	2.347	3.877
4	Glicerina	4.608	7.776
5	1,4 Ciclohexanodiol	3.662	3.440
6	1,5 Pentanodiol	3.489	3.411

El proceso se inicia obteniendo una sal a partir de cada uno de los iniciadores antes mencionados de la siguiente manera:

1. Pesar el iniciador en un matraz de bola fondo plano de 250 ml.
2. Pesar la sal KOH y adicinarla al matraz.
3. Agregar 80 ml de metanol.

4. Agregar 1 ml de benceno.
5. Poner el matraz a calentar a 80°C. Agitar constantemente por un periodo mínimo de 24 horas (figura 39).
6. Transcurrido el tiempo, se extrae el disolvente por medio de una trampa de vapor.



Fig. 39 Equipo de agitación, calentamiento y reflujo.

4.2.2 SÍNTESIS DE LOS HOMOPOLÍMEROS DE ÓXIDO DE PROPILENO

Para la síntesis de los homopolímeros de óxido de propileno se necesita de un protón, el cual ayuda con un ion positivo y así comienza la formación de la cadena polimérica.

Procedimiento

1. Precalear un reactor de acero.
2. Transvasar el producto de la reacción al vaso del reactor.
3. Seguir calentado el reactor con la muestra hasta quitar la mayor cantidad de solvente posible.
4. Agregar al vaso del reactor la muestra del volumen calculado teóricamente de óxido de propileno para cada alcohol o iniciador.
5. Cerrar el reactor y purgar con nitrógeno en dos o tres ocasiones con la finalidad de evitar contaminación y dejarlo a una presión de 5 o 10 psi (figura 40).



Fig. 40 Reactor *Parr*.

6. Agitar constantemente a 150 rpm en un reactor *Parr*.
7. Ajustar el reactor a una temperatura de 70°C.
8. Esperar que la presión máxima alcanzada regrese a cero para saber que la reacción ya terminó.
9. Lavar el producto de reacción agregando 100 mililitros de hexano, 100 de agua y 1 mililitro de ácido fosfórico.
10. Trasvasar a un embudo de separación y esperar la separación de fases.
11. Extraer la fase orgánica (figura 41).



Fig. 41 Equipo de separación.

12. A la fase retirada extraer el disolvente por medio de un rotavapor (figura 42).



Fig.42 Rotavapor

13. Pesar el producto final sin disolvente (tabla 2).

Tabla 2 Peso de homopolímeros

#	PRODUCTO FINAL	PESO (GRAMOS)
1	PoP Ter-butanol	71.530
2	PoP etilenglicol	91.764
3	PoP propilenglicol	69.930
4	PoP glicerina	75.058
5	PoP 1,4 ciclohexanodiol	62.092
6	PoP 1,5 pentanodiol	52.853

4.3 SEGUNDA ETAPA DE POLIMERIZACIÓN

4.3.1 PREPARACIÓN DE UN INICIADOR DE POP.

Para continuar con la preparación del copolímero, se tiene una segunda etapa que es muy similar a la primera, solo que los precursores de los iniciadores serán los homopolímeros realizados en la primera parte de esta tesis.

Nuevamente nos basamos en la estequiometría química de cada reacción. Se calcularon las cantidades necesarias (tabla 3) del iniciador (alcohol) y KOH para preparar las muestras (figura 43).

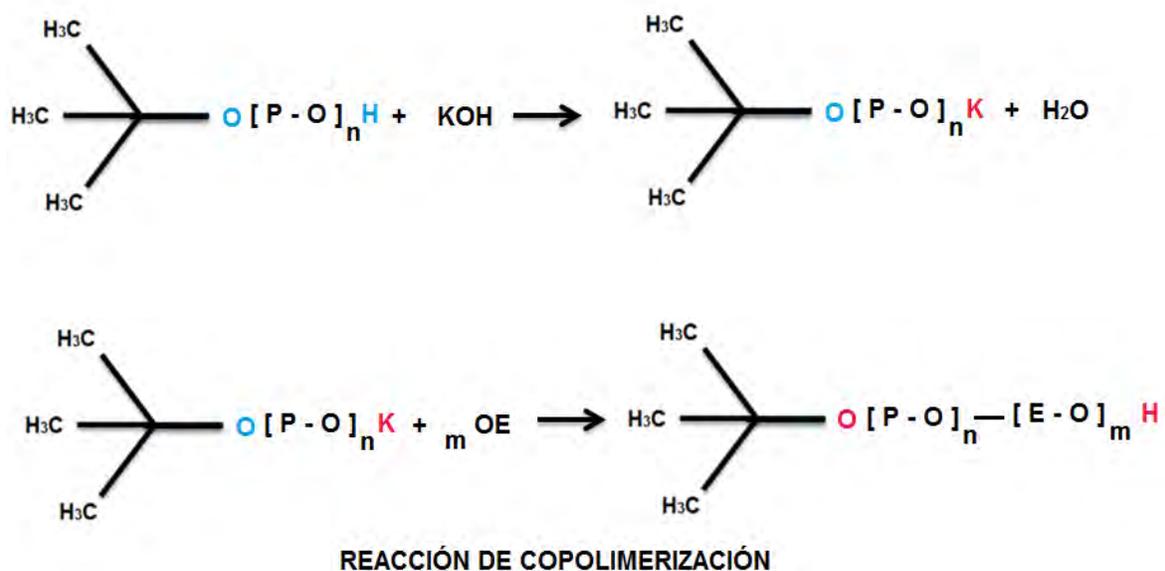


Fig. 43 Reacción de copolimerización

Y se sigue el mismo procedimiento de la primera etapa del proceso (tabla 3)

Tabla 3 datos teóricos

#	INSUMOS	PESO (Gramos)	KOH (Gramos)
1	PoP Terbutanol	40.136	1.543
2	PoP etilenglicol	40.027	5.894
3	PoP propilenglicol	40.021	6.007
4	PoP glicerina	40.272	9.407
5	PoP 1,4 ciclohexanodiol	40.019	10.623
6	PoP 1,5 pentanodiol	40.036	5.001

Se inicia la segunda etapa del proceso, obteniendo una sal a partir de cada homopolímero realizado en la primera etapa y de la siguiente manera:

1. Pesar el homopolímero, realizado en la primera etapa, en un matraz de bola fondo plano de 250 ml.
2. Pesar sal de KOH y adicionarla al matraz.
3. Agregar 100 ml de metanol.
4. Agregar 1 ml de benceno.
5. Poner el matraz a calentar a 80°C. Agitar constantemente por un periodo mínimo de 24 horas.
6. Extraer el solvente por medio de una trampa de vapor.

4.3.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ÓXIDO DE ETILENO

Con la primera etapa del proceso finalizada y considerando que ya obtuvimos el homopolímero de óxido de propileno, tomamos esos resultados para así hacer nuevamente los cálculos necesarios para hacer la segunda etapa de la síntesis, la cual consiste en hacer que la cadena polimérica siga creciendo, pero ahora con óxido de etileno, para así lograr nuestro objetivo general.

Procedimiento:

1. Precalentar un reactor de acero.
2. Transvasar la muestra del matraz al reactor
3. Seguir calentado el reactor con la muestra hasta quitar la mayor cantidad de solvente posible.
4. Agregar al vaso el volumen necesario de óxido de etileno para cada muestra a realizar.
5. Cerrar el reactor y purgar con nitrógeno en dos o tres repeticiones y dejarlo a una presión de 5 o 10 psi.
6. Poner a agitación constante de 150 rpm en un reactor *Parr*
7. Ajustar el reactor a una temperatura de 50°C
8. Esperar que la presión máxima alcanzada regrese a cero para saber que la reacción ha terminado.
9. Lavar producto de reacción agregando 100 mililitros de diclorometano, 100 de agua y 1 mililitro de ácido fosfórico.
10. Trasvasamos a un embudo de separación y esperar la separación de fases.
11. Extraemos la fase orgánica.
12. A la fase retirada extraer el solvente por medio de un rotavapor.
13. Pesamos el producto final sin solvente y tomarlo como producto final (tabla 4).

Tabla 4 Peso de los copolímeros

#	PRODUCTO FINAL	PESO (Gramos)
1	CoETercbutanol	56.545
2	CoEetilenglicol	61.572
3	CoEpropilenglicol	102.720
4	CoEglicerina	96.558
5	CoE 1,4 ciclohexanodiol	107.926
6	CoE1,5 pentanodiol	65.086

La tabla 4 muestra el peso que obtuvimos de los copolímeros al final de nuestra síntesis, los cuales los vamos a caracterizar por medio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF) y Cromatografía de Permeación en Gel (CPG).

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

Para caracterizar de una manera más formal los polímeros necesitamos realizar ciertas pruebas con diferentes técnicas, las cuales nos dan información acerca de cada homopolímero y copolímero realizado en esta síntesis.

Con esta información lograremos entender algunas características químicas y físicas de los productos formados en esta tesis.

4.4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La constitución química y la constitución de las cadenas poliméricas, se pueden determinar mediante Espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN). Esta técnica de Espectroscopía es sensitiva a núcleos con un spin diferente de cero.

Los núcleos idénticos son incorporados en diferentes lugares de la molécula o unidos a diferentes moléculas, las cuales tienen diferentes tipos de constantes, por lo tanto, su campo externo es constante H_0 y su frecuencia de resonancia es diferente en cada una ν_1 .

Estos efectos son llamados desplazamientos químicos δ ; son usualmente relativos a componentes estándar como tetrametilsilano porque la pequeñez del valor de la constante del cambio químico de un núcleo ν , es dado en partes por millón (ppm). Para protones, el cambio químico δ está entre 0 y 12 ppm. Para ^{13}C , está entre 0 y 220 ppm. Simplemente analizando las señales encontradas en el espectro de RMN, es un análisis básico de la constitución del cambio químico posible de un polímero.

Por otra parte, la intensidad determinada experimentalmente de la absorción es independiente del entorno químico observado en el núcleo, pero relativamente proporcional a su concentración. Esta característica, junto con los cambios químicos, es de especial importancia para características cualitativas y cuantitativas. En una elucidación estructural de una espectroscopía de RMN con una clara absorción, da la posición e intensidad así como información directa sobre su constitución química, también otras características del material analizado. Para una información más dominante se profundiza por las investigaciones del RMN.

Este es un acoplamiento indirecto spin-spin de "n" núcleos vecinos equivalentes de una molécula vía unión de electrones. Esto lleva a una estructura fina de señales de absorción que son causadas por pequeños campos magnéticos observados en el núcleo de una misma molécula. En general, el número múltiplo de absorción es dado por la siguiente ecuación (figura 44):

$$M = 2nI + 1$$

Fig. 44 Ecuación del número de absorción

Donde n es el número de equivalencia del átomo vecino y I el número cuántico nuclear de spin. Núcleos magnéticamente equivalentes no llevan ninguna división indirecta del acoplamiento spin-spin, pero dan una común resonancia magnética. La fuerza de acoplamiento es dada por el constante acoplamiento spin-spin.

El espectro RMN de un polímero puede ser interpretado por el mismo camino que el de componentes de bajo peso molecular; por lo tanto, es una poderosa herramienta para el análisis de componentes. La constitución química de las unidades repetidas, los grupos terminales y el contenido de monómeros o la configuración estérica de macromoléculas, pueden ser determinadas con una disolución usando una espectroscopia RMN de alta resolución. Además, los espectros de RMN de polímeros lineales de baja masa molecular, a veces, muestran absorciones singulares debido a sus grupos terminales. Al hacer una referencia a estas absorciones que se repiten es posible tener una relación en los grupos terminales. De esta manera se puede evaluar un polímero; por lo tanto, y debido a esto, puede ser identificado y revelar su estructura química.

Los espectros de RMN de ^{13}C fueron obtenidos con muestras de 150 mg de copolímero disueltos en 0.5 mL de cloroformo deuterado. Las muestras para ^{13}C RMN fueron realizadas en un espectrómetro JEOL Eclipse 300 MHz (figura 45). Los desplazamientos químicos están indicados en comparación al tetrametilsilano como referencia [21].



Fig. 45 Espectrómetro JEOL Eclipse 300 MHz.

4.4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE *FOURIER* (IRTF).

Esta técnica se basa en que las sustancias químicas tienen frecuencias vibracionales específicas en cada uno de sus enlaces químicos que corresponde a los niveles de energía de una molécula. Estas frecuencias dependen de: la geometría molecular, las masas atómicas, la energía potencial de la molécula y, posiblemente, del acoplamiento vibracional.

La espectroscopia infrarroja por transformada de *Fourier* es una técnica analítica ampliamente utilizada, debido a su facilidad y rapidez para obtener espectros de infrarrojo e identificar polímeros desconocidos.

El método consta de tres elementos básicos (figura 46):

- Una fuente luminosa.
- Un interferómetro.
- Un detector.

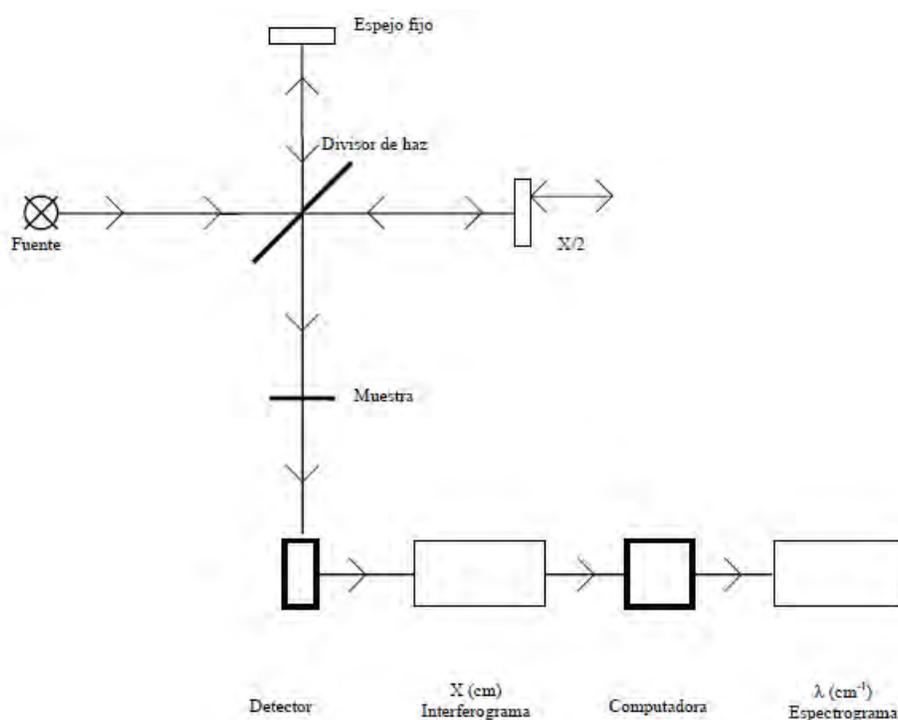


Fig.46 Diagrama de un espectro por transformada de Fourier

Su funcionamiento comienza con un haz proveniente de la fuente que emite toda una región infrarroja; incide sobre un divisor de haz para dividirlo en dos haces de igual energía, uno de los cuales incide sobre un espejo móvil y el otro sobre un

espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan dando lugar a una interferencia; aquí, una absorción selectiva del haz, da como resultado diferentes longitudes de onda para finalmente llegar al detector.

Esta técnica permite el análisis de polímeros solubles y polímeros insolubles. Esto es sensible hacia la característica estructural como a los grupos funcionales (carbonilos, aromáticos, etc.), cadenas de constitución, grupos terminales y la composición de los copolímeros.

Por otra parte, esta técnica es muy utilizada en la determinación de los componentes y composición de las mezclas o componentes de un polímero modificado y compuestos; en algunos casos especiales, muestra la cristalinidad de un polímero sólido.

La espectroscopia IR no sólo es usada para determinar la constitución química de polímeros. Sino que también proporciona información de las cadenas de orientación de los sustituyentes laterales [22][23].

Los homopolímeros y copolímeros sintetizados fueron caracterizados por IRTF con un espectrómetro Bruker Tensor 27, que trabaja en el rango de infrarrojo medio de 7800 a 370 cm^{-1} , con una resolución estándar de 1 cm^{-1} . Se realizaron 20 barridos. Se uso el software Nicolet para convertir y analizar los datos.

4.4.3 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG)

La cromatografía de permeación en gel (CPG) se conoce también como cromatografía de exclusión por tamaño, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros de acuerdo al volumen de elución, con estos datos, y con la ayuda del programa del equipo de (CPG), se determina la distribución de pesos moleculares. Por lo que hablamos de un peso molecular promedio y de la distribución de pesos moleculares alrededor de dicho promedio. Eso significa contar cuántas moléculas de polímero tienen realmente el peso promedio y en qué cantidad, arrojándonos como resultados una curva de distribución de pesos moleculares.

Para realizar un muestreo de (CPG), primero, el polímero a analizar se disuelve en tetrahidrofurano (THF), después es separado en una columna cromatográfica cuyo interior contiene una resina hinchada llena de gel poroso de manera uniforme (principalmente poliestireno y vidrio) llamada fase estacionaria; mientras que el disolvente con la muestra pasa a través de la columna, dando lugar a un fraccionamiento en función de su tamaño molecular y de la distribución del tamaño del poro del gel polimérico, a esto se le denomina fase móvil.

Las moléculas de mayor tamaño son arrastradas con mayor facilidad por el disolvente, tardando menos tiempo en atravesar la columna. Las de menor tamaño son retenidas en el interior de la columna durante un tiempo prolongado, por lo tanto, a la salida de la columna se registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y la fracción recogida [22][23].

Las masa moleculares promedio (M_n y M_w) de los polímeros sintetizados fueron determinadas por cromatografía de exclusión de tamaños (CEG), mediante un cromatógrafo Agilent series 1100 (figura 47) que utiliza una columna de Plgel a 5 μm , utilizando tetrahidrofurano como fase móvil, con un flujo de 1mL/min a 30°C y empleando un detector de arreglo de diodos e índice de refracción. Los polímeros fueron disueltos en THF con una concentración de 1.5 mg/mL. Las masas moleculares promedio M_n , M_w y el índice de polidispersidad fueron calculados con los datos arrojados por el equipo de (CEG) [24][25].



Fig. 47 Cromatógrafo Agilent series 1100

4.5 EVALUACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS COMO AGENTES DESEMULSIFICANTES Y DESHIDRATANTES DE CRUDO (PRUEBAS DE BOTELLA).

Por medio de las técnicas de caracterización antes descritas, obtenemos las características individuales de cada cadena polimérica sintetizada en este trabajo.

Con el peso molecular de los copolímeros obtenidos podemos hacer el cálculo necesario para realizar diferentes disoluciones con cada uno de ellos a concentraciones específicas y poder realizar una evaluación de la eficiencia por un muestreo llamado “Pruebas de Botella” para un crudo problema, luego entonces, lograr determinar cual de los copolímeros sintetizados es el más efectivo en el proceso de la deshidratación.

Las dosificaciones pueden variar de 10 ppm a 1000 ppm, aunque un buen deshidratante oscila desde 10 ppm a 400 ppm. Esto varía dependiendo de las características del crudo.

Las pruebas de botella ayudan a ver el comportamiento y funcionamiento de los copolímeros como deshidratantes. Para el éxito de esta prueba se requiere una o varias muestras de un crudo problema, las cuales deberán cumplir las siguientes características:

- ❖ La muestra de petróleo crudo no debe tener más de 15 días en el laboratorio.
- ❖ Simular las condiciones de agitación y calentamiento lo más apegado a la realidad en el proceso, las cuales podemos simular en esta prueba.
- ❖ Saber las características del crudo

4.5.1 PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES.

1.- Para preparar las soluciones de los copolímeros se pesó lo siguiente (tabla 5):

Tabla 5 Peso de muestra.

#	COPOLÍMEROS	PESO (Gramos)
1	CoE Terbutanol	2.2506
2	CoEetilenglicol	2.2499
3	CoE propilenglicol	2.2500
4	CoE glicerina	2.2505
5	CoE 1,4 ciclohexanodiol	2.2507
6	CoE 1,5 pentanodiol	2.2503

2.- Cada muestra se coloca en un matraz aforado de 50 ml y aforar.

3.- Calcular la concentración de cada solución (tabla 6) con la siguiente fórmula (figura 48):

$$C = \frac{mg}{\ell}$$

$$C = \frac{mg}{\ell} = \frac{2.2503g / 1000}{50ml / 1000} = 45006 \text{ ppm}$$

Fig. 48 Ecuación de la concentración. Ejemplo para 1,5 pentanodiol

Donde:

C = concentración

mg = masa en miligramos

ℓ = litros de solución

Tabla 6 Concentraciones de muestra.

#	COPOLÍMEROS	CONCENTRACIÓN (ppm)
1	CoE Terbutanol	45012
2	CoEetilenglicol	44998
3	CoE propilenglicol	45000
4	CoE glicerina	45010
5	CoE 1,4 ciclohexanodiol	45014
6	CoE 1,5 pentanodiol	45006

4.- Calcular el volumen necesario para una concentración final bien definida por medio de la siguiente fórmula (figura 49):

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{800 \text{ ppm} * 0.1 \text{ l}}{45006 \text{ ppm}} = 0.00177 \text{ l}$$

Fig. 49 Ecuación general. Ejemplo para 1,5 pentanodiol

Donde:

C_1 = Concentración inicial

C_2 = Concentración final

V_1 = Volumen inicial

V_2 = Volumen final

El cálculo del volumen inicial es la alícuota que vamos a medir y adicionar a las pruebas de crudo por el método de botella.

Las soluciones son similares a las concentraciones utilizadas en la industria y comparadas con los deshidratantes actualmente utilizados. Estas concentraciones serán de 400 ppm, 800ppm, 1600 ppm.

4.5.2 PROCEDIMIENTO DE LA PRUEBA DE BOTELLA.

El procedimiento para la aplicación de la prueba de botella consiste básicamente en preparar una serie de botellas graduadas tipo oblonga y añadir 100 ml de la emulsión agua en crudo, ya sea proporcionadamente de línea o preparada en el laboratorio, dosificando a cada una de ellas los diferentes deshidratantes y dejando una mezcla de testigo en un baño térmico a temperatura constante (figura 50).



Fig. 50 Equipo térmico.

Para estas pruebas ocupamos petróleo crudo de una línea primaria, el cual presentó las siguientes características (Tabla 7).

Tabla 7. Caracterización del crudo Tula-24

Prueba	Método	unidades	Resultado
Gravedad API 60°F	ASTM D-287	°API	30.16
Contenido de sal	ASTM D-3230	lb/1000 bls	31.00
Parafina total	UOP-46	% peso	2.80
Agua por destilación	ASTM D-4006	% vol	0.50
Agua y sedimentos	ASTM D-4007	% vol	0.05
Insolubles en heptano	IP-143	% peso	5.33
Saturados	SARA	% peso	22.19
Aromáticos	SARA	% peso	38.95
Resinas	SARA	% peso	34.00
Asfaltenos	SARA	% peso	4.84
Inorgánicos	SARA	% peso	0.01

1. Preparación de la muestra de crudo.
 - 1.1 Poner el crudo a temperatura ambiente.
 - 1.2 Agitar el contenedor del crudo por tres minutos.
 - 1.3 Se aditiva el agua al crudo con una concentración del 10% para formar una emulsión estable.
 - 1.4 Mezclar manualmente por tres minutos
 - 1.5 Mezclar en un equipo *mixer* por 3 minutos.

Para formar una emulsión estable en el crudo y saber las características del mismo:

2. Preparar las botellas tipo oblonga.
 - 2.1 Lavar y secar las botellas.
 - 2.2 Identificar cada botella.
 - 2.3 Identificar las tapas coordinándolas con la botella (figura 51).
3. Adicionar el crudo previamente preparado a cada botella.
4. Colocarlas en un baño térmico por 20 minutos para estabilizarlas.
5. Adicionar los copolímeros a muestrear a cada botella, además de una referencia y un testigo.
6. Agitar manualmente cada una de las botellas por 3 minutos.
7. Regresarlas nuevamente en el baño térmico para verificar su desempeño.
8. Tomar lecturas cada 10 minutos.



Fig. 51 Identificación de botellas.

CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO T-BUTANOL.

Una parte importante de realizar una reacción, es tomar en cuenta el grado de disociación de los iniciadores. Se decidió estudiar la eficiencia de alcóxidos como iniciadores para la polimerización aniónica. Para llegar a esta reacción, primero se necesitó obtener un iniciador a partir de **t-butanol** e hidróxido de potasio, ya que esta sal nos va a proporcionar un ion cargado y así poder crear un crecimiento en la cadena y obtener nuestro copolímero (figura 52).

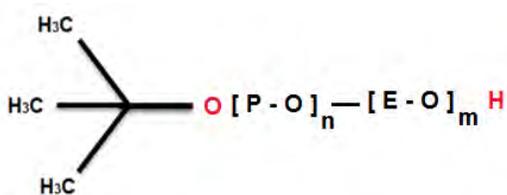


Fig.52 Copolímero obtenido con t-butanol como iniciador.

Con la finalidad de confirmar estructuralmente la formación del polímero y copolímero deseado, las macromoléculas obtenidas se caracterizaron mediante algunas técnicas, cuya discusión se presenta a continuación.

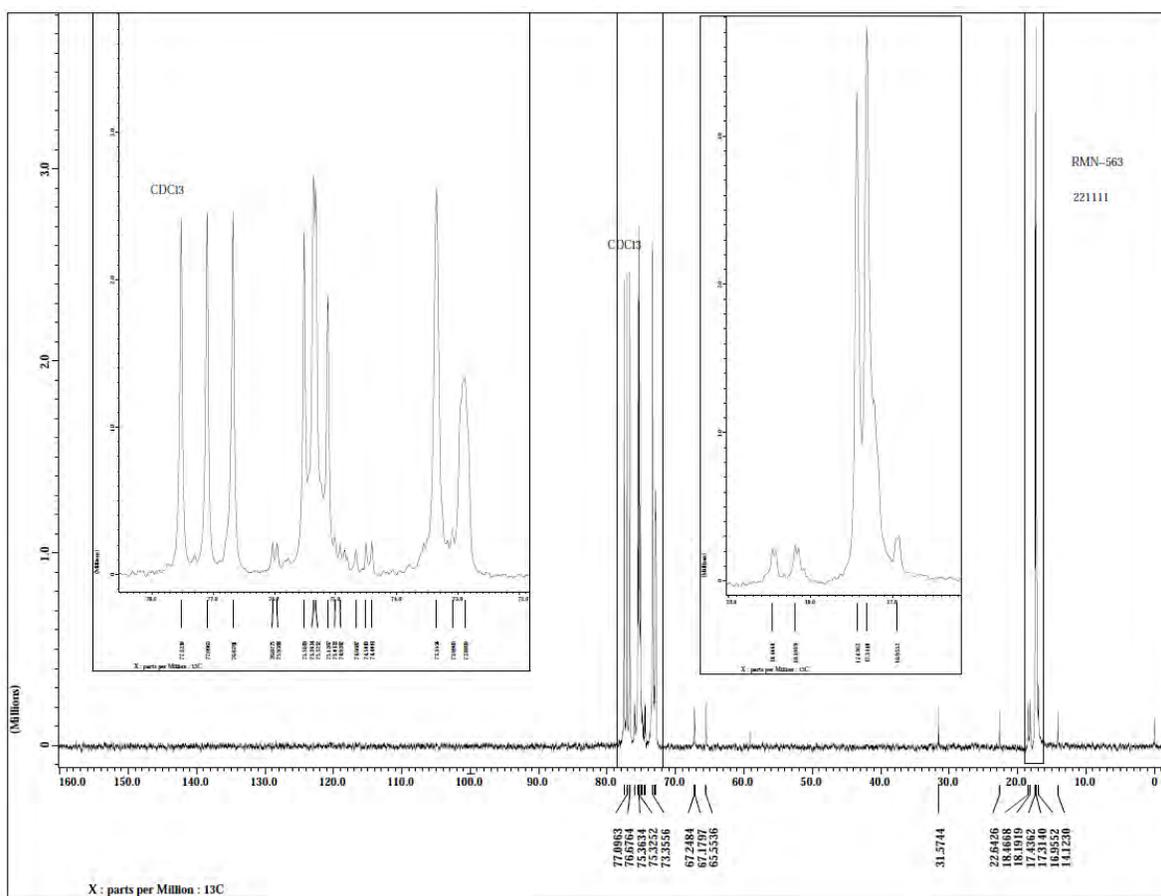
5.1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN).

Los POPs y copolímeros, sintetizados por polimerización aniónica de apertura de anillo usando t-butanol como iniciador, fueron caracterizados por ^{13}C RMN (Figura 53). Este sistema de señales espectroscópicas permitió detectar diferentes tipos de átomos de carbono. Se observaron señales entre 17.5 – 17.9 ppm asignada a carbonos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en la cadena del polímero, alrededor de 65 – 67 ppm átomos de carbono enlazados con los grupos hidroxilo terminales, y alrededor de 73 – 77 ppm carbonos de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) ligados a un átomo de oxígeno.

Las señales más importantes en el espectro corresponden a los átomos de carbono unido a grupos hidroxilo terminales. Dichas señales aparecen en el rango de 65-67 ppm, sin embargo, para demostrar que la reacción de polimerización se lleva a cabo, dichas señales desaparecen por completo, dando origen a una nueva señal que se encuentra alrededor de 61.4 ppm; ésta corresponde a los átomos de carbono unidos al oxígeno, que pertenece a los grupos hidroxilo terminales, pero ahora del copolímero en bloque.

Ahora bien, a pesar de que los espectros del homopolímero y del copolímero en bloques son muy similares, existe una señal que indica la inserción de las unidades de óxido de etileno. Se trata de los átomos de carbono unidos a los del oxígeno presente en la cadena del copolímero. Esta señal aparece alrededor de 70 ppm.

(A)



(B)

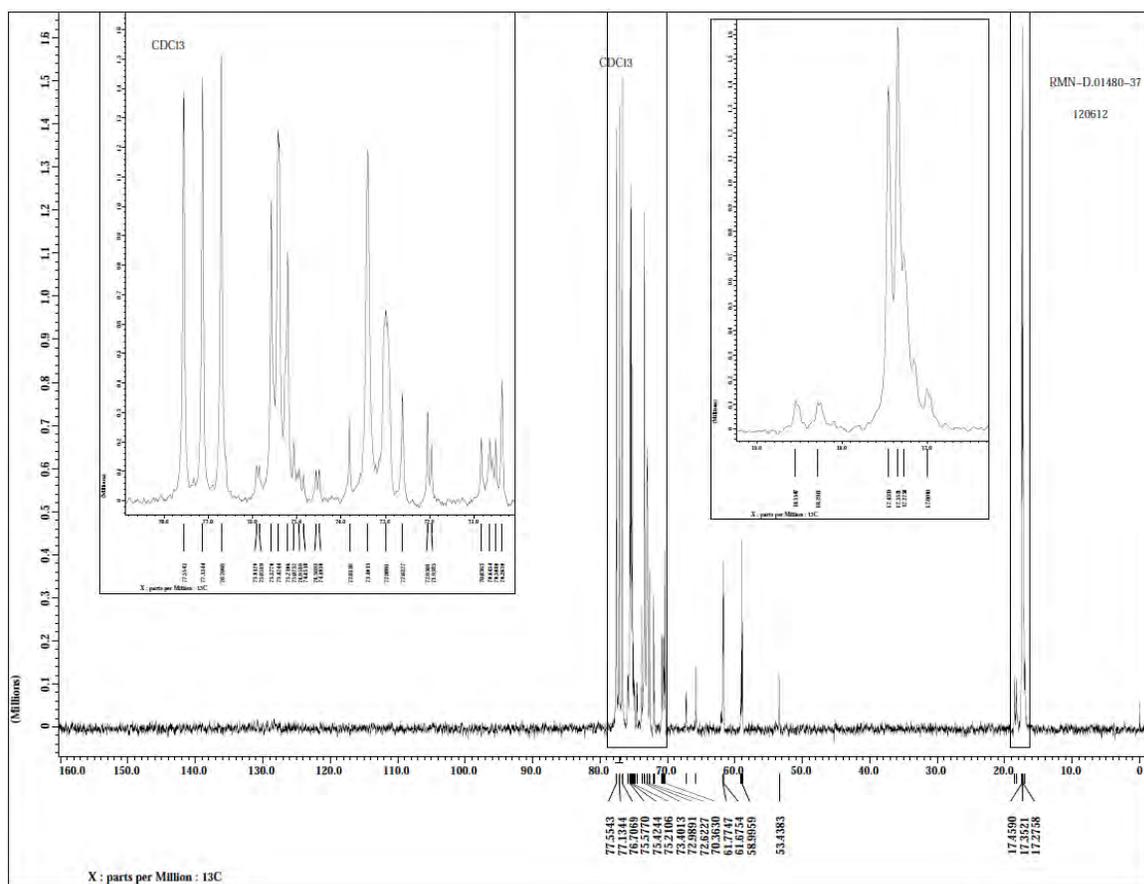


Fig.53 Espectro de RMN de ^{13}C de: a) Polióxido de propileno (POP) y b) copolímero en bloque poli ($\text{OP}_n\text{-OE}_m$), obtenidos con t-butanol como iniciador

5.1.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).

Los resultados de cromatografía de permeación en gel del polióxido de propileno iniciado con la sal de t-butanol, mostró un peso molecular promedio de 2340 g/mol con una distribución amplia de masas moleculares (Figura 54). Estos resultados indican que se obtuvieron cadenas largas de POP, porque una gran cantidad de centros de iniciación activaron las moléculas del monómero durante las primeras etapas de la polimerización. Cuando se obtuvo el copolímero de poli (OP_n-OE_m), se obtuvo un peso molecular promedio de 2680 g/mol, lo que nos indica un incremento en la longitud de las cadenas del POP debido al OE. Lo que nos confirma la obtención del copolímero.

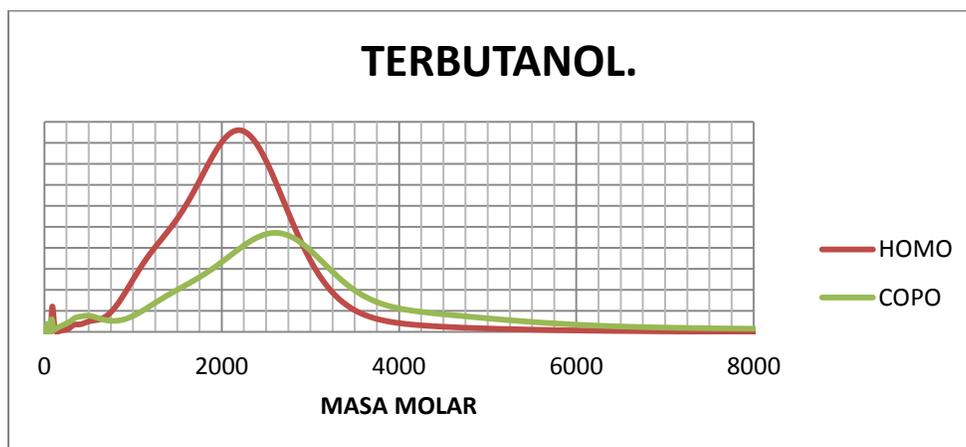


Fig. 54 Distribución de pesos moleculares del Polióxido de Propileno (POP) y del copolímero en bloque poli (OP_n-OE_m), obtenidos con t-butanol como iniciador.

Con esta información se puede determinar un valor aproximado del número de unidades de OP y OE que tendría el copolímero (figura 55).

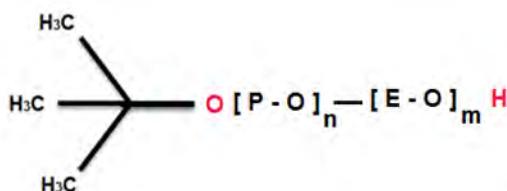


Fig. 55 Copolímero obtenido con t-butanol como iniciador, con un aproximado de 39 unidades de OP (n) y con un aproximado de 11 unidades de OE (m)

5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por (IRTF) Esta técnica espectroscópica confirmó que el procedimiento de polimerización aniónica por apertura de anillo ocurrió a través de la ruta prevista de polimerización a la temperatura de reacción seleccionada. Se muestran las señales características del POP y POP-POE en la (figura 56). En ambas muestras, las señales son muy semejantes.

La banda de absorción entre 3517 y 3450 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H en los poliéteres, esta es una señal característica. Las bandas cercanas a 2930 y 2970 cm^{-1} también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del CH_3 . Las bandas cercanas a 2850 y 2880 cm^{-1} fueron atribuidas al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del CH_2 . La presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1456 y 1371 cm^{-1} . Una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de $1100 - 1050\text{ cm}^{-1}$, y es atribuida al modo de estiramiento C-O, que es una señal característica de los poliéteres estudiados.

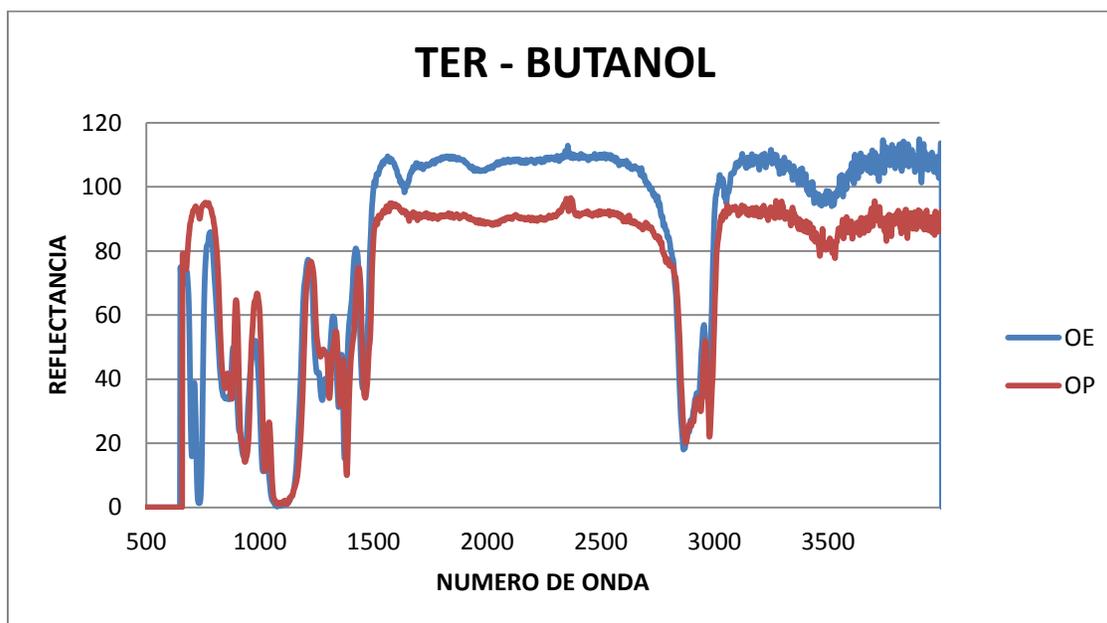


Fig.56 Espectro IRTF del POP y POP-POE sintetizados por polimerización aniónica usando t-butanol como iniciador.

5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO ETILENGLICOL.

Una parte importante de realizar una reacción, es tomar en cuenta el grado de disociación de los iniciadores. Se decidió estudiar la eficiencia de alcóxidos como iniciadores para la polimerización aniónica. Para llegar a esta reacción, primero se necesitó obtener un iniciador a partir de **etilenglicol** e hidróxido de potasio, ya que esta sal nos va a proporcionar un ion cargado y así poder crear un crecimiento en la cadena y obtener nuestro copolímero (figura 57).



Fig. 57 Copolímero obtenido con etilenglicol como iniciador.

Con la finalidad de confirmar estructuralmente la formación del polímero y copolímero deseado, las macromoléculas obtenidas se caracterizaron mediante algunas técnicas, cuya discusión se presenta a continuación.

5.2.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN).

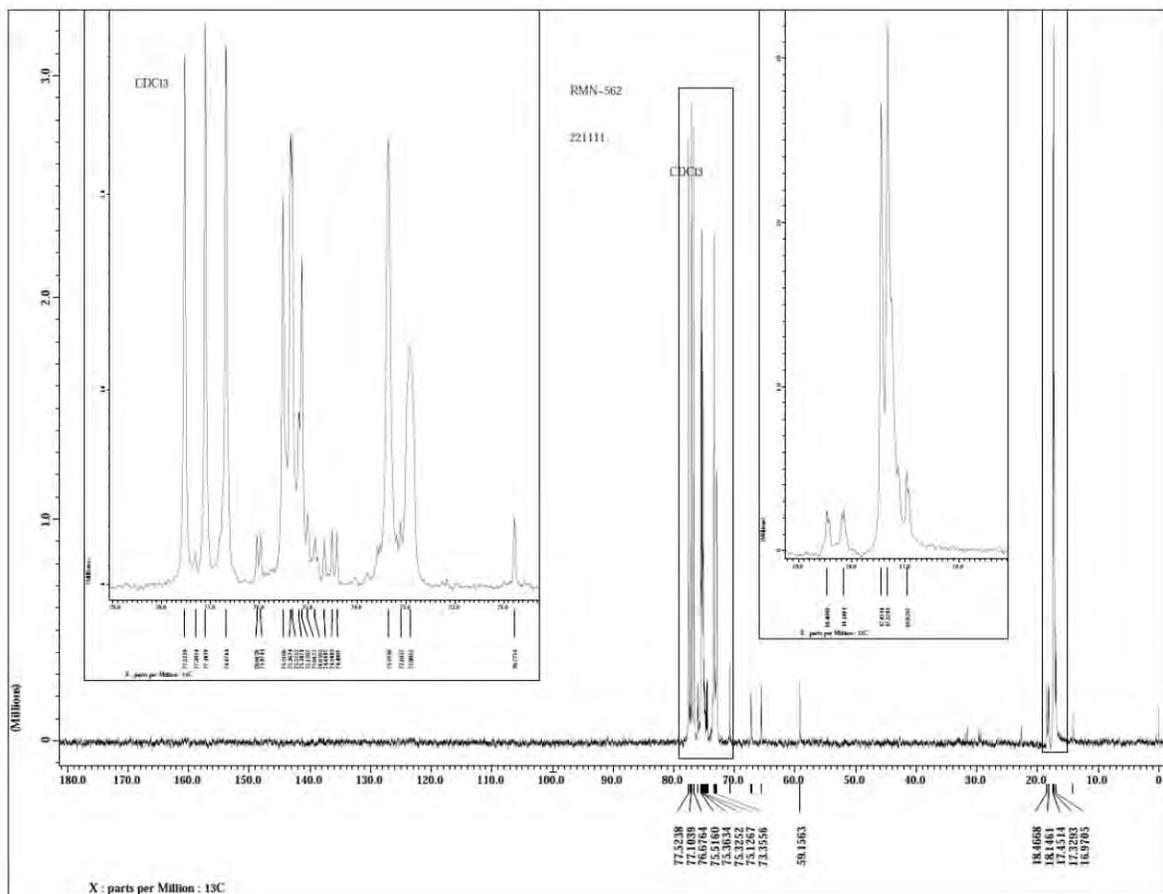
Los POPs y copolímeros sintetizados por polimerización aniónica de apertura de anillo usando etilenglicol como iniciador fueron caracterizados por ^{13}C RMN (ver Figura 58). Este sistema de señales espectroscópicas permitió detectar diferentes tipos de átomos de carbono. Se observa señales entre 16.9 – 17.5 ppm asignada a carbonos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en la cadena del polímero, alrededor de 55 – 65 ppm átomos de carbono enlazados con los grupos hidroxilo terminales y alrededor de 70 – 77 ppm carbonos de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) ligados a un átomo de oxígeno.

Las señales más importantes en el espectro corresponden a los átomos de carbono unido a grupos hidroxilo terminales. Dichas señales aparecen en el rango de 65-67 ppm, sin embargo, para demostrar que la reacción de polimerización se lleva a cabo, dichas señales desaparecen por completo, dando origen a una nueva señal que se encuentra alrededor de 61.7 ppm, esta corresponde a los átomos de carbono unidos al oxígeno que pertenece a los grupos hidroxilo terminales pero ahora del copolímero en bloque.

Ahora bien, a pesar de que los espectros del homopolímero y del copolímero en bloques son muy similares, existe una señal que indica la inserción de las unidades de óxido de etileno. Se trata de los átomos de carbono unidos a los de

los del oxígeno presentes en la cadena del copolímero, esta señal aparece alrededor de 70.5 ppm.

(A)



(B)

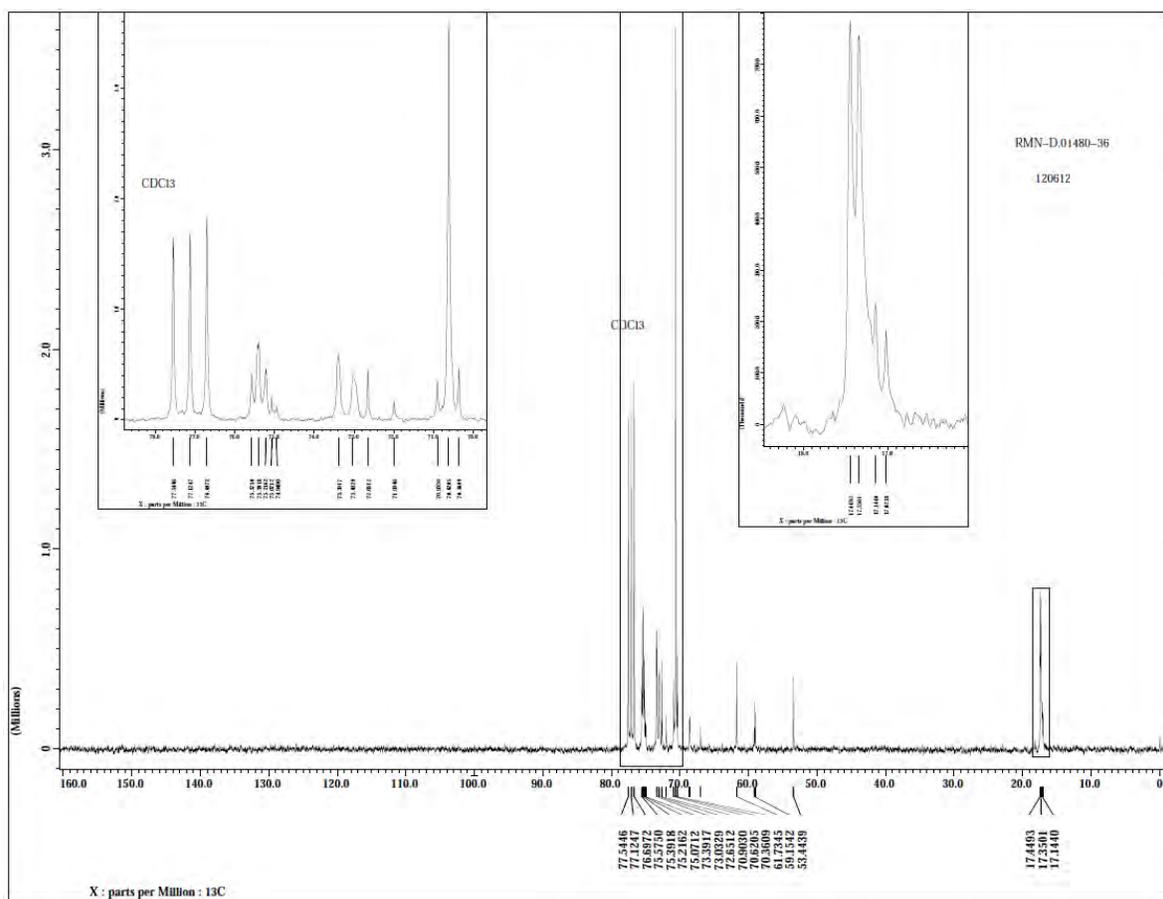


Fig. 58 Espectro de RMN de ^{13}C de: a) polióxido de propileno (POP) y b) copolímero en bloque poli ($\text{POE}_m\text{-POP}_n\text{-POE}_m$), obtenidos con etilenglicol como iniciador

5.2.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).

Los resultados de cromatografía de permeación en gel del polióxido de propileno iniciado con la sal de etilenglicol mostró un peso molecular promedio de 1750 g/mol con una distribución amplia de masas moleculares (Figura 59). Estos resultados indican que se obtuvieron cadenas largas de POP, porque una gran cantidad de centros de iniciación activaron las moléculas del monómero durante las primeras etapas de la polimerización. Cuando se obtuvo el copolímero de poli (OP_n-OE_m), se obtuvo un peso molecular promedio de 1910 g/mol, lo que nos indica un incremento en la longitud de las cadenas del POP debido al OE. Lo que nos confirma la obtención del copolímero.

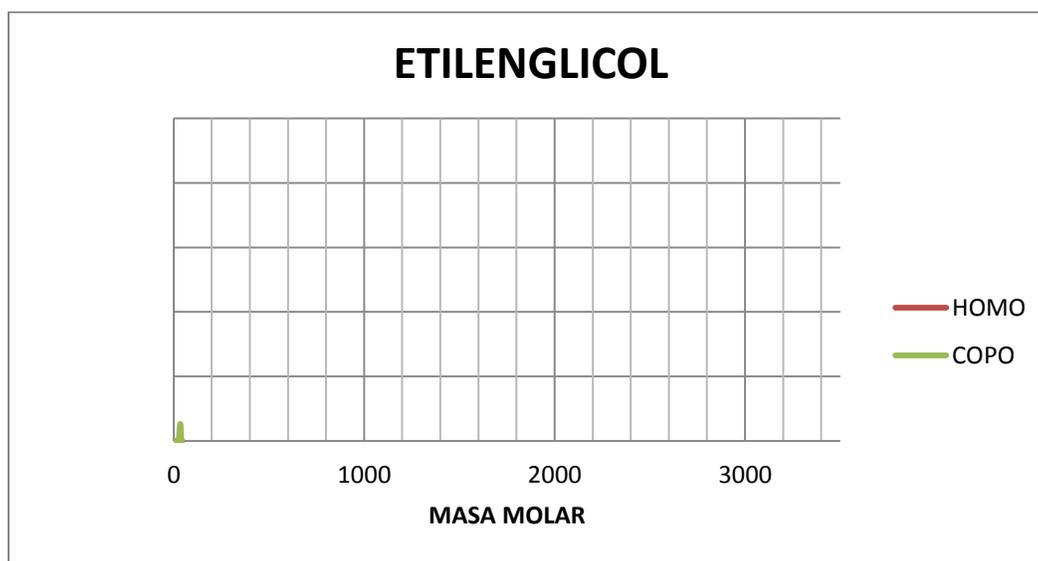


Fig. 59 Distribución de pesos moleculares del polióxido de propileno (POP) y del copolímero en bloque poli (POE_m-POP_n-POE_m), obtenidos con etilenglicol como iniciador.

Con esta información se puede determinar un valor aproximado del número de unidades de OP y OE que tendría el copolímero (figura 60).



Fig. 60 Copolímero obtenido con etilenglicol como iniciador, con un aproximado de 15 unidades por brazo de OP (n) y con un aproximado de 3 unidades por brazo de OE (m)

5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por (IRTF). Esta técnica espectroscópica confirmó que el procedimiento de polimerización aniónica por apertura de anillo ocurrió a través de la ruta prevista de polimerización a la temperatura de reacción seleccionada. Se muestran las señales características del POP y POP-POE en la figura 61. En ambas muestras, las señales son muy semejantes.

La banda de absorción entre 3517 y 3486 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H en los poliéteres, esta es una señal característica. Las bandas cercanas a 2931 y 2962 cm^{-1} también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del CH_3 . Las bandas cercanas a 2865 y 2870 cm^{-1} fueron atribuidas al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del CH_2 . La presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1456 y 1371 cm^{-1} . Una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de $1090 - 1010\text{ cm}^{-1}$ y es atribuida al modo de estiramiento C-O, que es una señal característica de los poliéteres estudiados.

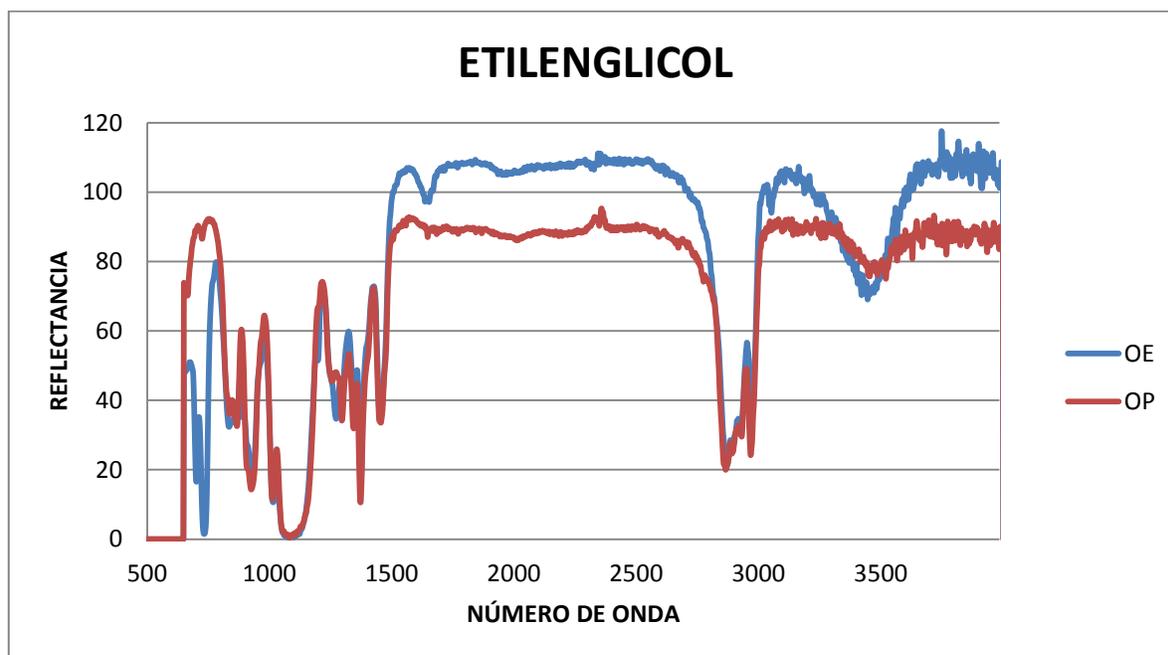


Fig. 61 Espectro IRTF del POP y POE-POP-POE sintetizados por polimerización aniónica usando etilenglicol como iniciador.

5.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO PROPILENGLICOL.

Una parte importante de realizar una reacción, es tomar en cuenta el grado de disociación de los iniciadores. Se decidió estudiar la eficiencia de alcóxidos como iniciadores para la polimerización aniónica. Para llegar a esta reacción, primero se necesitó obtener un iniciador a partir de **1,2 propilenglicol** e hidróxido de potasio, ya que esta sal nos va a proporcionar un ion cargado y así poder crear un crecimiento en la cadena y obtener nuestro copolímero (figura 62).

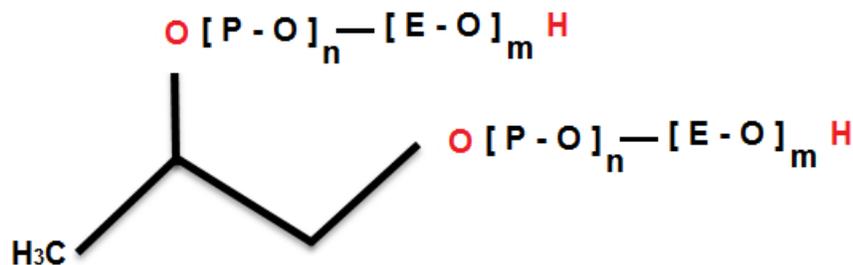


Fig. 62 Copolímero obtenido con 1,2 propilenglicol como iniciador.

Con la finalidad de confirmar estructuralmente la formación del polímero y copolímero deseado, las macromoléculas obtenidas se caracterizaron mediante algunas técnicas, cuya discusión se presenta a continuación.

5.3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN).

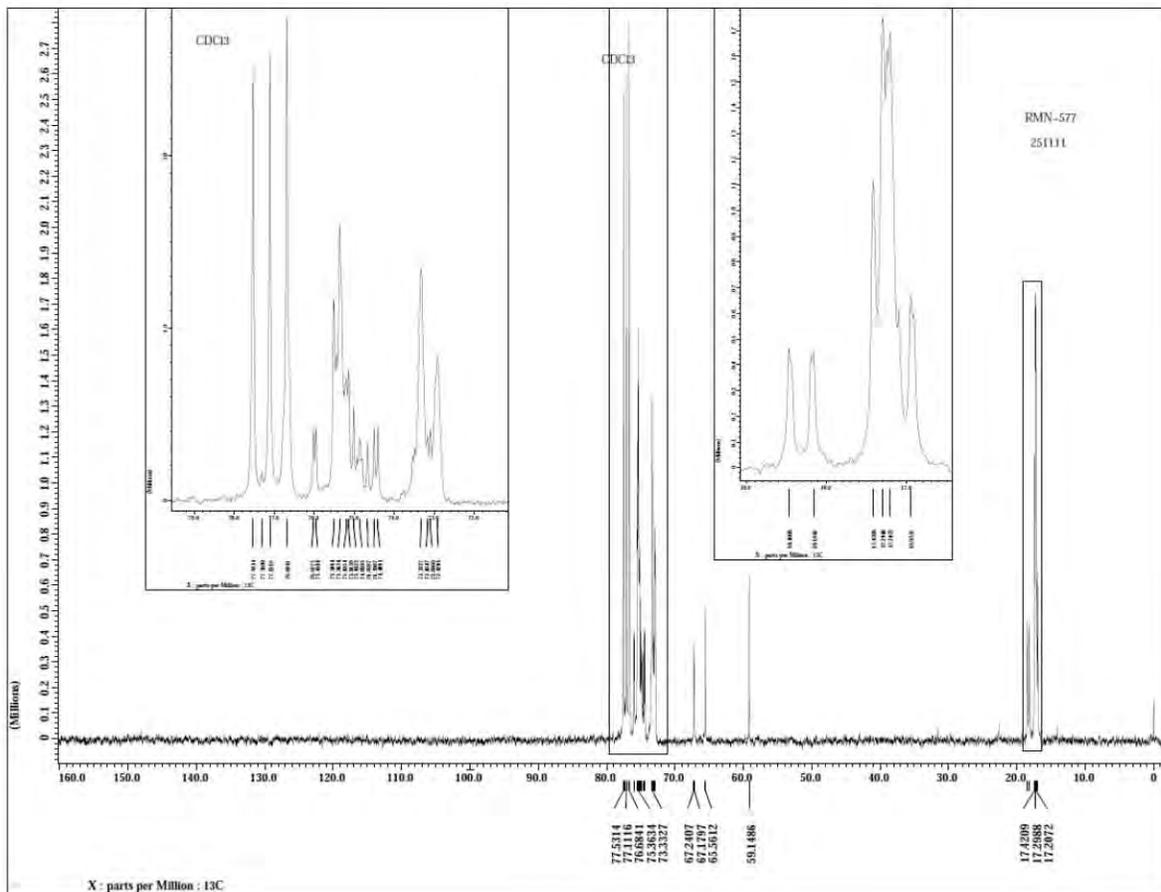
Los POPs y copolímeros sintetizados por polimerización aniónica de apertura de anillo usando 1,2 propilenglicol como iniciador fueron caracterizados por ^{13}C RMN (Figura 63). Este sistema de señales espectroscópicas permitió detectar diferentes tipos de átomos de carbono. Se observa señales entre 17.2 – 17.4 ppm asignada a carbonos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en la cadena del polímero, alrededor de 65 – 67 ppm átomos de carbono enlazados con los grupos hidroxilo terminales y alrededor de 73 – 77 ppm carbonos de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) ligados a un átomo de oxígeno.

Las señales más importantes en el espectro corresponden a los átomos de carbono unido a grupos hidroxilo terminales. Dichas señales aparecen en el rango de 65-67 ppm, sin embargo, para demostrar que la reacción de polimerización se lleva a cabo, dichas señales desaparecen por completo, dando origen a una nueva señal que se encuentra alrededor de 59.1 ppm, esta corresponde a los átomos de carbono unidos al oxígeno que pertenece a los grupos hidroxilo terminales pero ahora del copolímero en bloque.

Ahora bien, a pesar de que los espectros del homopolímero y del copolímero en bloques son muy similares, existe una señal que indica la inserción de las

unidades de óxido de etileno. Se trata de los átomos de carbono unidos a los del oxígeno, presentes en la cadena del copolímero. Esta señal aparece alrededor de 73 ppm.

(A)



(B)

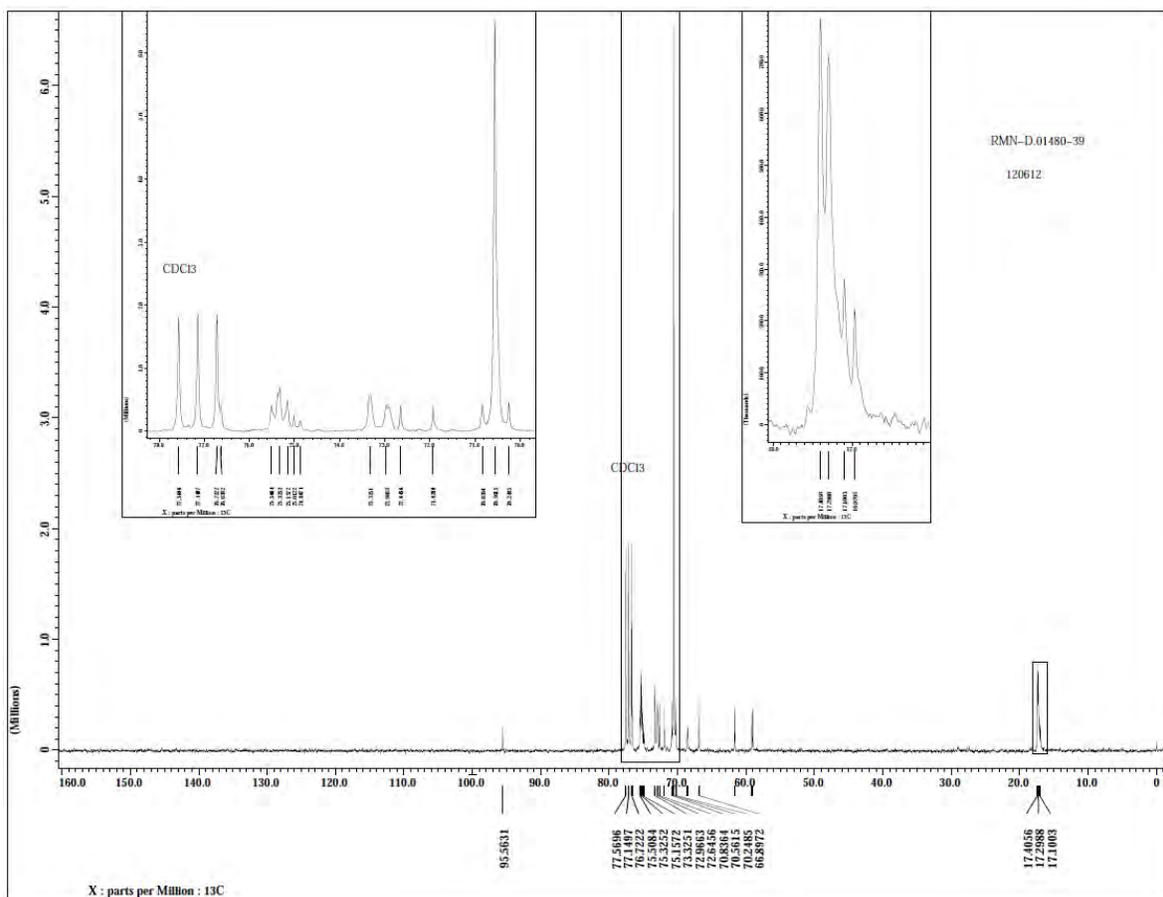


Fig. 63 Espectro de RMN de ^{13}C de: a) polióxido de propileno (POP) y b) copolímero en bloque poli (POE_m-POP_n-POE_m), obtenidos con 1,2 propilenglicol como iniciador.

5.3.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).

Los resultados de cromatografía de permeación en gel del polióxido de propileno iniciado con la sal de 1,2 propilenglicol mostró un peso molecular promedio de 570 g/mol con una distribución amplia de masas moleculares (Figura 64). Estos resultados indican que se obtuvieron cadenas largas de POP, porque una gran cantidad de centros de iniciación activaron las moléculas del monómero durante las primeras etapas de la polimerización. Cuando se obtuvo el copolímero de poli (OP_n-OE_m), se obtuvo un peso molecular promedio de 1332 g/mol, lo que nos indica un incremento en la longitud de las cadenas del POP debido al OE. Lo que nos confirma la obtención del copolímero.

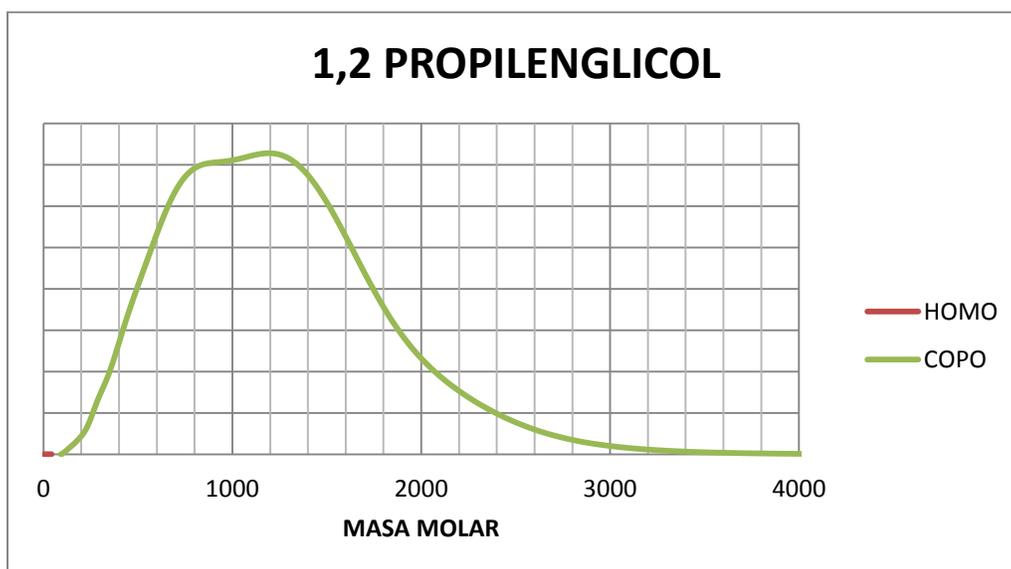


Fig. 64 Distribución de pesos moleculares del Polióxido de propileno (POP) y del copolímero en bloque poli (OP_n-OE_m), obtenidos con t-butanol como iniciador.

Con esta información se puede determinar un valor aproximado del número de unidades de OP y OE que tendría el copolímero (figura 65).

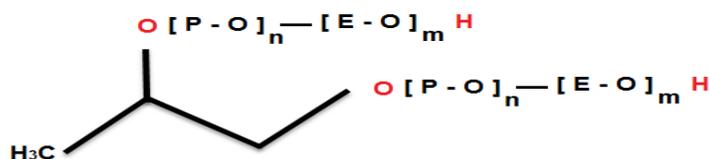


Fig. 65 Copolímero obtenido con 1,2 propilenglicol como iniciador, con un aproximado de 4 unidades por brazo de OP (n) y con un aproximado de 10 unidades por brazo de OE (m).

5.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por IRTF. Esta técnica espectroscópica confirmó que el procedimiento de polimerización aniónica por apertura de anillo ocurrió a través de la ruta prevista de polimerización a la temperatura de reacción seleccionada. Se muestran las señales características del POP y POP-POE en la figura 66. En ambas muestras, las señales son muy semejantes.

La banda de absorción entre 3450 y 3500 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H en los poliéteres, esta es una señal característica. Las bandas cercanas a 2960 y 2970 cm^{-1} también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del CH_3 . Las bandas cercanas a 2850 y 2870 cm^{-1} fueron atribuidas al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del CH_2 . La presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1450 y 1370 cm^{-1} . Una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de $1070 - 1050\text{ cm}^{-1}$ y es atribuida al modo de estiramiento C-O, que es una señal característica de los poliéteres estudiados.

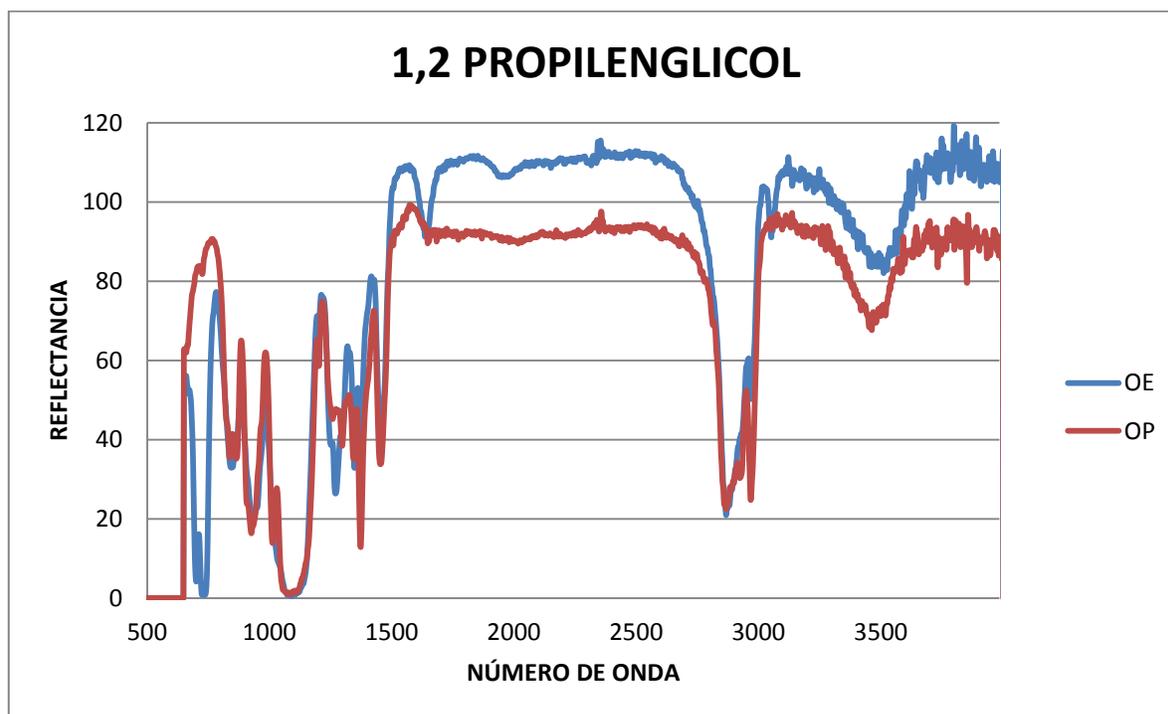


Fig. 66 Espectro IRTF del POP y POP-POE sintetizados por polimerización aniónica usando 1,2 propilenglicol como iniciador.

5.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO GLICEROL.

Una parte importante de realizar una reacción, es tomar en cuenta el grado de disociación de los iniciadores. Se decidió estudiar la eficiencia de alcóxidos como iniciadores para la polimerización aniónica. Para llegar a esta reacción, primero se necesitó obtener un iniciador a partir de **glicerol** e hidróxido de potasio, ya que esta sal nos va a proporcionar un ion cargado y así poder crear un crecimiento en la cadena y obtener nuestro copolímero (figura 67).

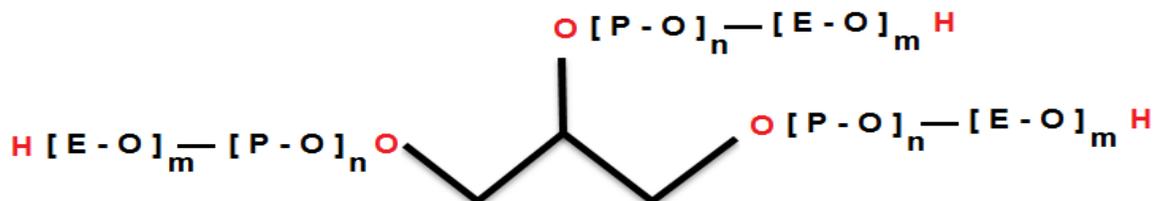


Fig. 67 Copolímero obtenido con glicerol como iniciador.

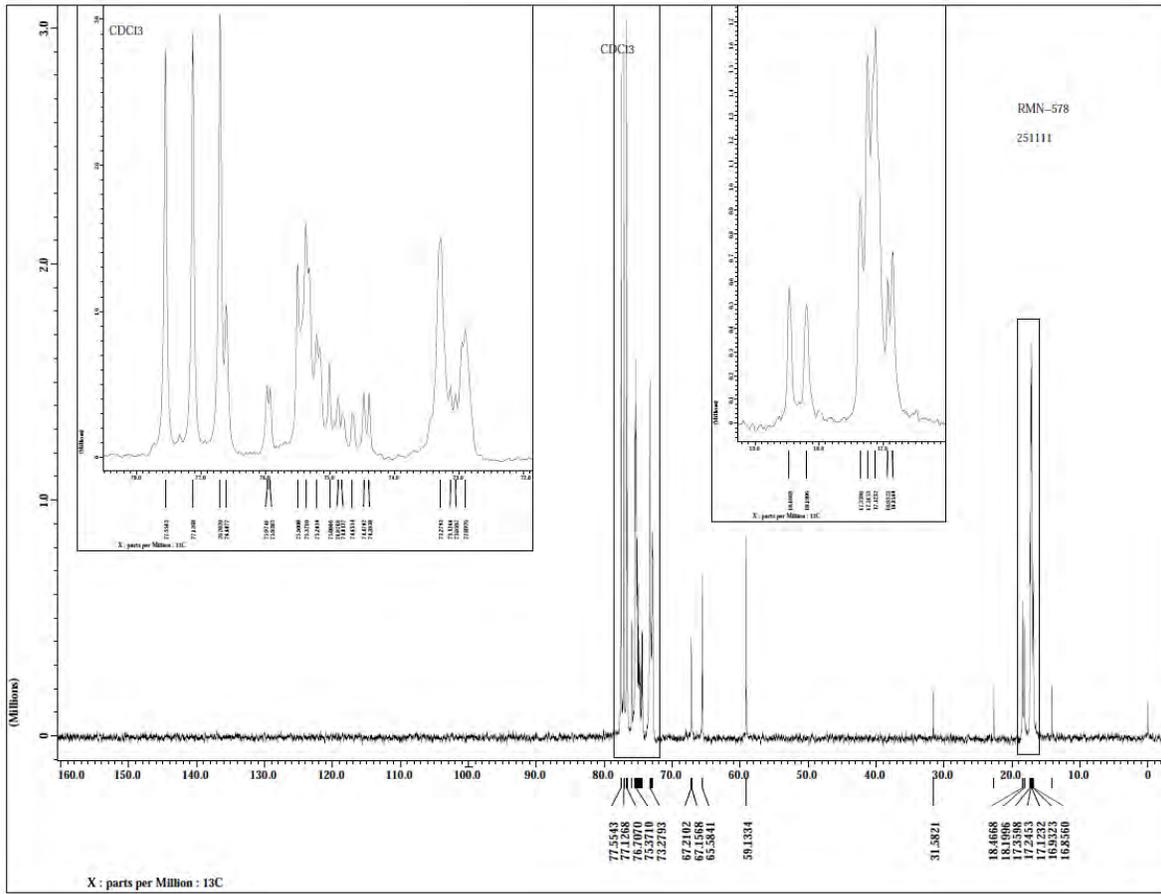
Con la finalidad de confirmar estructuralmente la formación del polímero y copolímero deseado, las macromoléculas obtenidas se caracterizaron mediante algunas técnicas, cuya discusión se presenta a continuación.

5.4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN).

Los POPs y copolímeros sintetizados por polimerización aniónica de apertura de anillo usando glicerol como iniciador, fueron caracterizados por ^{13}C RMN (Figura 68). Este sistema de señales espectroscópicas permitió detectar diferentes tipos de átomos de carbono. Se observa señales entre 17.2 – 17.4 ppm asignada a carbonos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en la cadena del polímero, alrededor de 59 – 61 ppm átomos de carbono enlazados con los grupos hidroxilo terminales y alrededor de 70 – 77 ppm carbonos de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) ligados a un átomo de oxígeno.

Las señales más importantes en el espectro corresponden a los átomos de carbono unido a grupos hidroxilo terminales. Dichas señales aparecen en el rango de 65-67 ppm, sin embargo, para demostrar que la reacción de polimerización se lleva a cabo, dichas señales desaparecen por completo, dando origen a una nueva señal que se encuentra alrededor de 59.1 ppm, esta corresponde a los átomos de carbono unidos al oxígeno que pertenece a los grupos hidroxilo terminales pero ahora del copolímero en bloque.

(A)



(B)

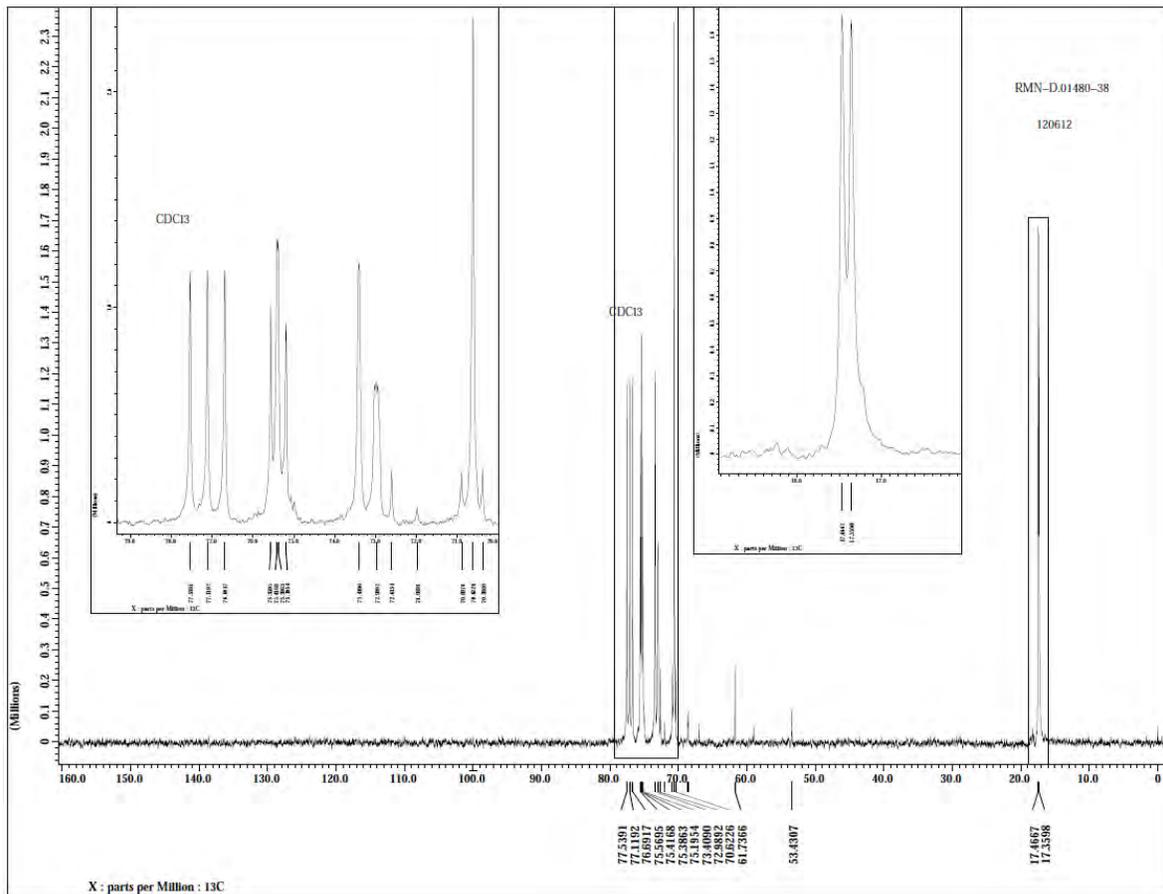


Fig. 68 Espectro de RMN de ^{13}C de: a) polióxido de propileno (POP) y b) copolímero en bloque poli ($\text{POE}_m\text{-POP}_n\text{-POE}_m$), obtenidos con glicerol como iniciador

5.4.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL(CPG).

Los resultados de cromatografía de permeación en gel del polióxido de propileno iniciado con la sal de glicerol mostró un peso molecular promedio de 550 g/mol con una distribución amplia de masas moleculares (Figura 69). Estos resultados indican que se obtuvieron cadenas largas de POP, porque una gran cantidad de centros de iniciación activaron las moléculas del monómero durante las primeras etapas de la polimerización. Cuando se obtuvo el copolímero de poli (OP_n-OE_m), se obtuvo un peso molecular promedio de 740 g/mol, lo que nos indica un incremento en la longitud de las cadenas del POP debido al OE. Lo que nos confirma la obtención del copolímero.

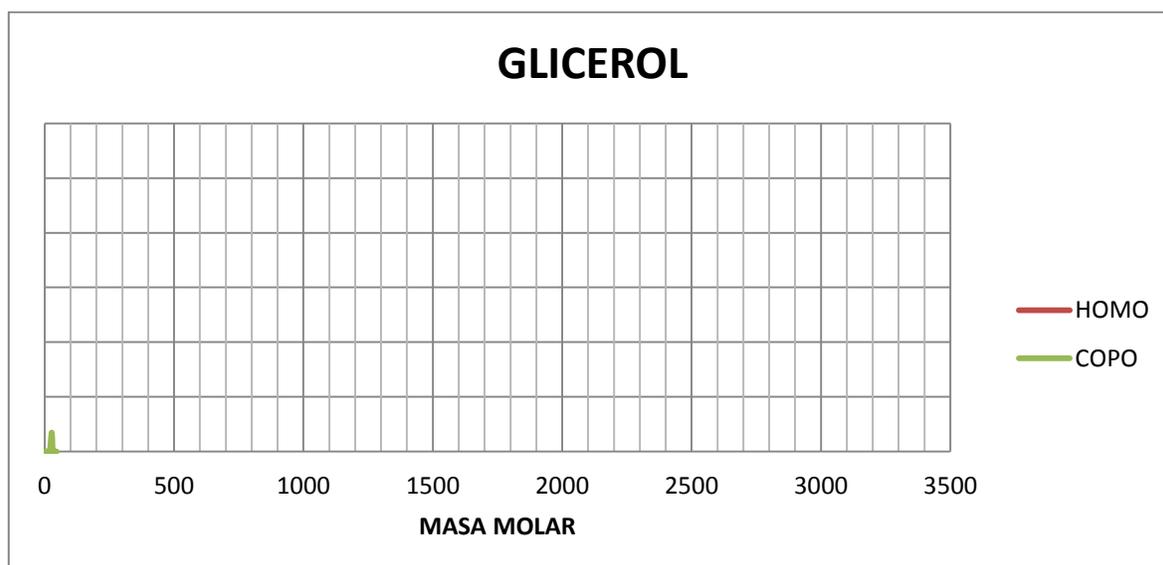


Fig. 69 Distribución de pesos moleculares del Polióxido de propileno (POP) y del copolímero en bloque poli (OP_n-OE_m), obtenidos con glicerol como iniciador.

Con esta información se puede determinar un valor aproximado del número de unidades de OP y OE que tendría el copolímero (figura 70).

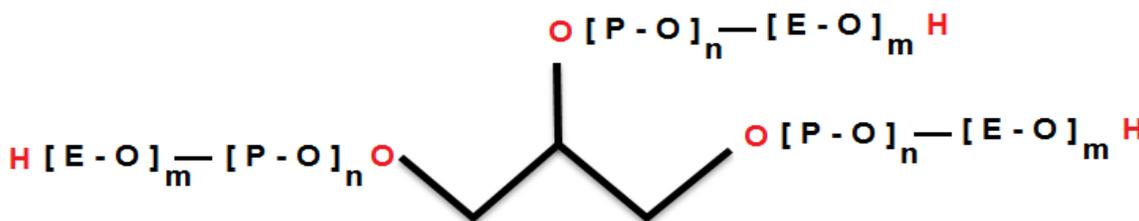


Fig. 70 Copolímero obtenido con glicerol como iniciador, con un aproximado de 3 unidades por brazo de OP (n) y con un aproximado de 2 unidades por brazo de OE (m)

5.4.3 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (IRTF).

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por IRTF. Esta técnica espectroscópica confirmó que el procedimiento de polimerización aniónica por apertura de anillo ocurrió a través de la ruta prevista de polimerización a la temperatura de reacción seleccionada. Se muestran las señales características del POP y POP-POE en la figura 71. En ambas muestras, las señales son muy semejantes.

La banda de absorción entre 3455 y 3481 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H en los poliéteres, esta es una señal característica. Las bandas cercanas a 2931 y 2973 cm^{-1} también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del CH_3 . Las bandas cercanas a 2870 y 2930 cm^{-1} fueron atribuidas al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del CH_2 . La presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1370 y 1450 cm^{-1} . Una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de $1080 - 1050\text{ cm}^{-1}$ y es atribuida al modo de estiramiento C-O, que es una señal característica de los poliéteres estudiados.

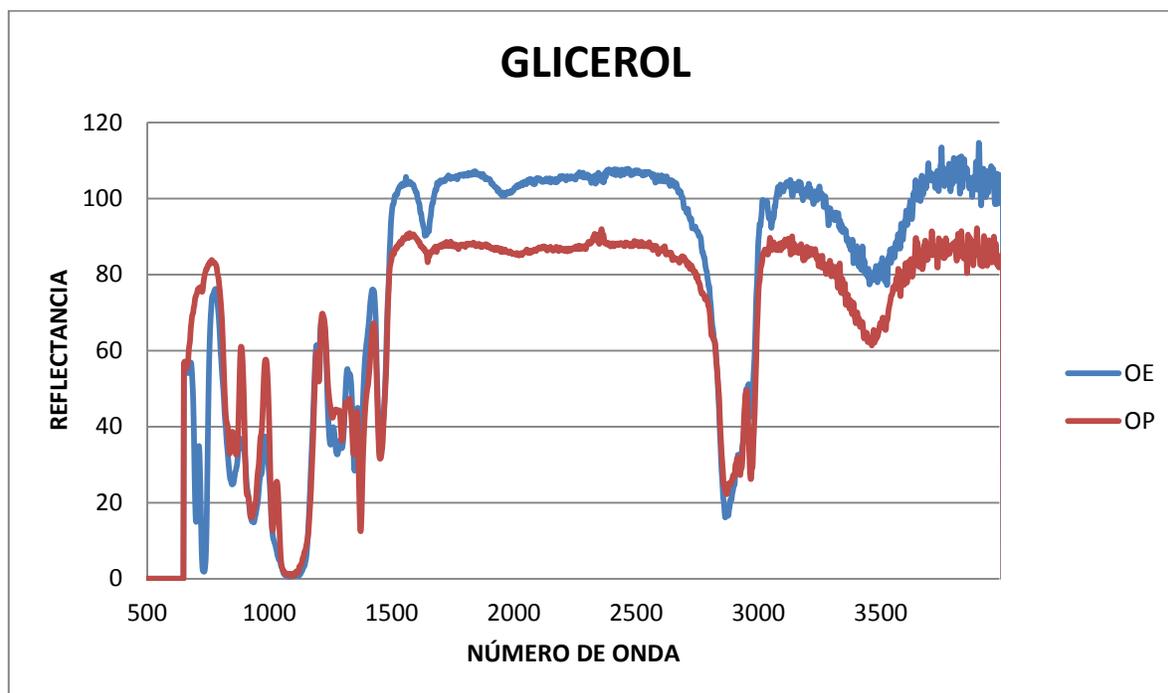


Fig. 71 Espectro IRTF del POP y POP-POE sintetizados por polimerización aniónica usando glicerol como iniciador.

5.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO CICLOHEXANODIOL.

Una parte importante de realizar una reacción, es tomar en cuenta el grado de disociación de los iniciadores. Se decidió estudiar la eficiencia de alcóxidos como iniciadores para la polimerización aniónica. Para llegar a esta reacción, primero se necesitó obtener un iniciador a partir de **ciclohexanodiol** e hidróxido de potasio, ya que esta sal nos va a proporcionar un ion cargado y así poder crear un crecimiento en la cadena y obtener nuestro copolímero (figura 72).



Fig. 72 Copolímero obtenido con ciclohexanodiol como iniciador.

Con la finalidad de confirmar estructuralmente la formación del polímero y copolímero deseado, las macromoléculas obtenidas se caracterizaron mediante algunas técnicas, cuya discusión se presenta a continuación.

5.5.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN).

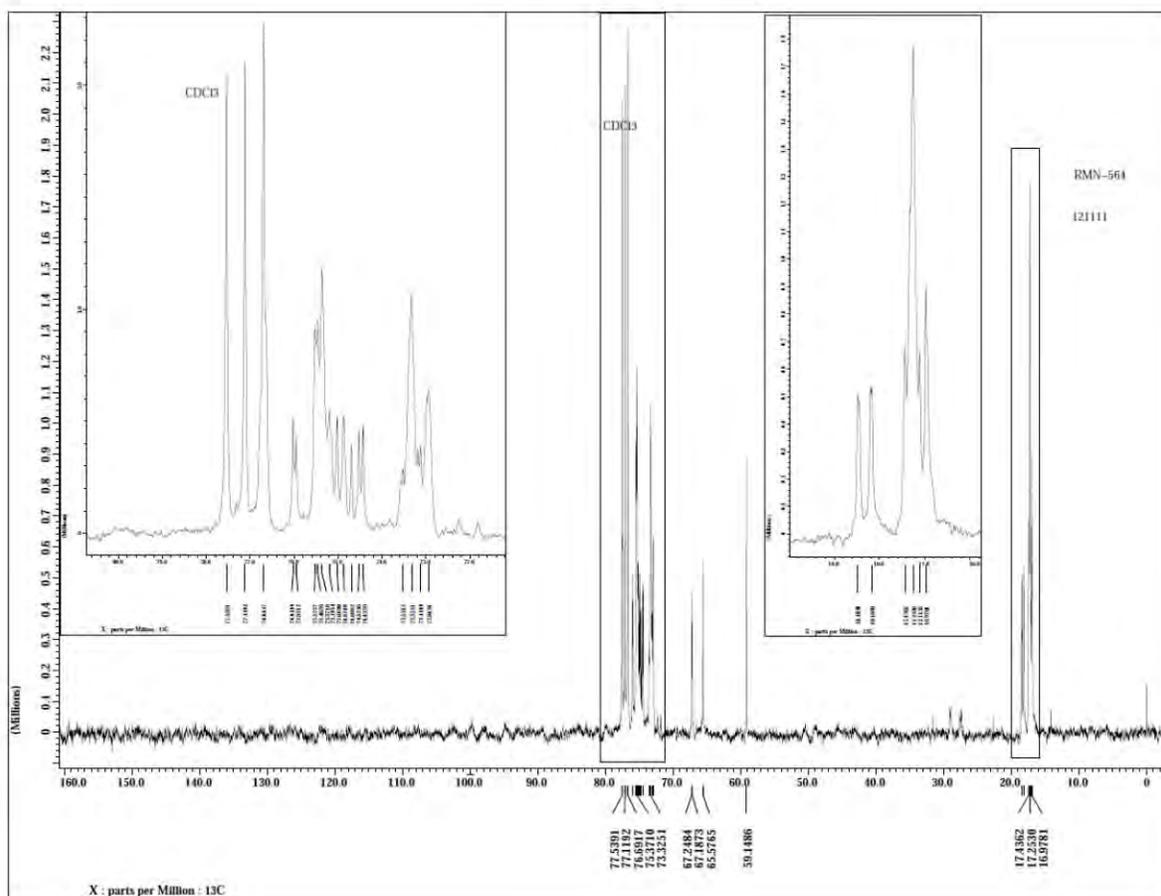
Los POPs y copolímeros sintetizados por polimerización aniónica de apertura de anillo usando ciclohexanodiol como iniciador, fueron caracterizados por ^{13}C RMN (Figura 73). Este sistema de señales espectroscópicas permitió detectar diferentes tipos de átomos de carbono. Se observa señales entre 16.9 – 17.5 ppm asignada a carbonos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en la cadena del polímero, alrededor de 65 – 67 ppm átomos de carbono enlazados con los grupos hidroxilo terminales y alrededor de 73 – 77 ppm carbonos de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) ligados a un átomo de oxígeno.

Las señales más importantes en el espectro corresponden a los átomos de carbono unido a grupos hidroxilo terminales. Dichas señales aparecen en el rango de 61 ppm, sin embargo, para demostrar que la reacción de polimerización se lleva a cabo, dichas señales desaparecen por completo, dando origen a una nueva señal que se encuentra alrededor de 53.4 ppm, esta corresponde a los átomos de carbono unidos al oxígeno que pertenece a los grupos hidroxilo terminales pero ahora del copolímero en bloque.

Ahora bien, a pesar de que los espectros del homopolímero y del copolímero en bloques son muy similares, existe una señal que indica la inserción de las

unidades de óxido de etileno, se trata de los átomos de carbono unidos a los de los del oxígeno presentes en la cadena del copolímero, esta señal aparece alrededor de 70 ppm.

(A)



(B)

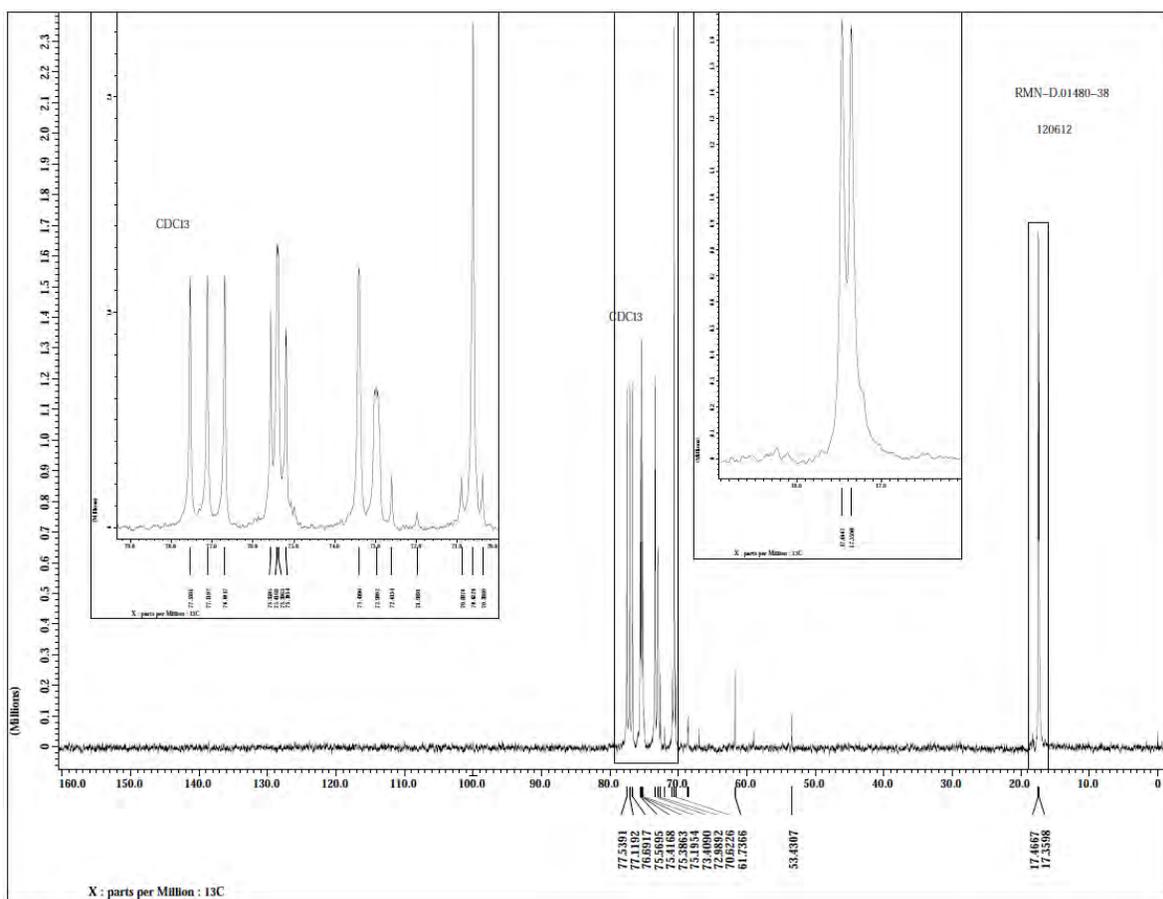


Fig. 73 Espectro de RMN de ^{13}C de: a) polióxido de propileno (POP) y b) copolímero en bloque poli ($\text{POE}_m\text{-POP}_n\text{-POE}_m$), obtenidos con ciclohexanodiol como iniciador.

5.5.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).

Los resultados de cromatografía de permeación en gel del polióxido de propileno iniciado con la sal de ciclohexanodiol mostró un peso molecular promedio de 535 g/mol con una distribución amplia de masas moleculares (Figura 74). Estos resultados indican que se obtuvieron cadenas largas de POP, porque una gran cantidad de centros de iniciación activaron las moléculas del monómero durante las primeras etapas de la polimerización. Cuando se obtuvo el copolímero de poli (OP_n-OE_m), se obtuvo un peso molecular promedio de 875 g/mol, lo que nos indica un incremento en la longitud de las cadenas del POP debido al OE. Lo que nos confirma la obtención del copolímero.

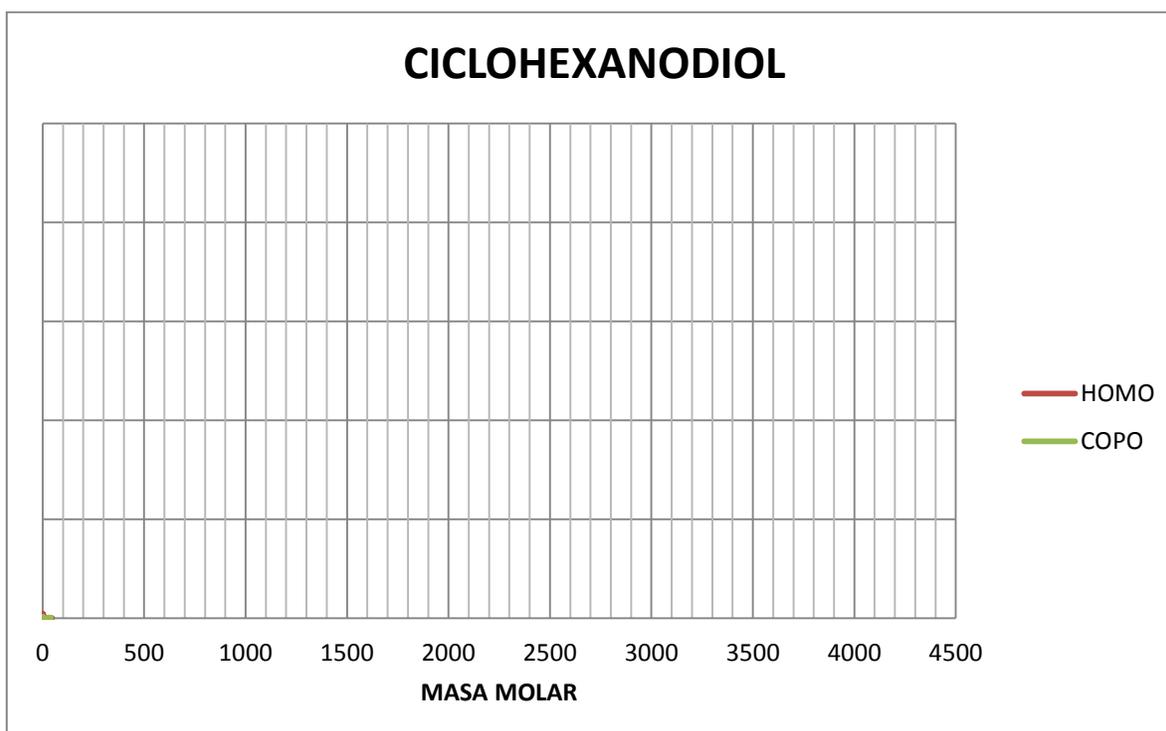


Fig. 74 Distribución de pesos moleculares del Polióxido de propileno (POP) y del copolímero en bloque poli (OP_n-OE_m), obtenidos con ciclohexanodiol como iniciador.

Con esta información se puede determinar un valor aproximado del número de unidades de OP y OE que tendría el copolímero (figura 75).



Fig. 75 Copolímero obtenido con ciclohexanodiol como iniciador, con un aproximado de 4 unidades por brazo de OP (n) y con un aproximado de 5 unidades por brazo de OE (m)

5.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por IRTF. Esta técnica espectroscópica confirmó que el procedimiento de polimerización aniónica por apertura de anillo ocurrió a través de la ruta prevista de polimerización a la temperatura de reacción seleccionada. Se muestran las señales características del POP y POP-POE en la figura 76. En ambas muestras, las señales son muy semejantes.

La banda de absorción entre 3517 y 3420 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H en los poliéteres, esta es una señal característica. Las bandas cercanas a 2930 y 2970 cm^{-1} también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del CH_3 . Las bandas cercanas a 2860 y 2880 cm^{-1} fueron atribuidas al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del CH_2 . La presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1450 y 1370 cm^{-1} . Una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de $1080 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ y es atribuida al modo de estiramiento C-O, que es una señal característica de los poliéteres estudiados.

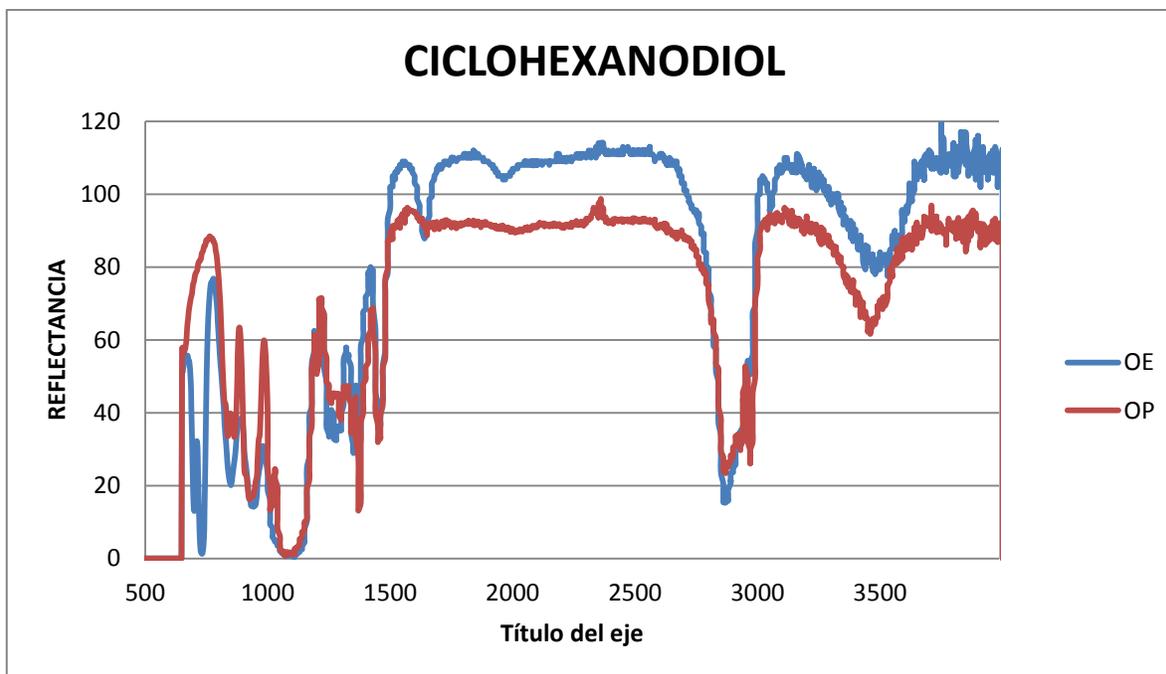


Fig. 76 Espectro IRTF del POP y POP-POE sintetizados por polimerización aniónica usando ciclohexanodiol como iniciador.

5.6 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS UTILIZANDO PENTANODIOL.

Una parte importante de realizar una reacción, es tomar en cuenta el grado de disociación de los iniciadores. Se decidió estudiar la eficiencia de alcóxidos como iniciadores para la polimerización aniónica. Para llegar a esta reacción, primero se necesitó obtener un iniciador a partir de **1,5 pentanodiol** e hidróxido de potasio, ya que esta sal nos va a proporcionar un ion cargado y así poder crear un crecimiento en la cadena y obtener nuestro copolímero (figura 77).



Fig. 77 Copolímero obtenido con 1,5 pentanodiol como iniciador.

Con la finalidad de confirmar estructuralmente la formación del polímero y copolímero deseado, las macromoléculas obtenidas se caracterizaron mediante algunas técnicas, cuya discusión se presenta a continuación.

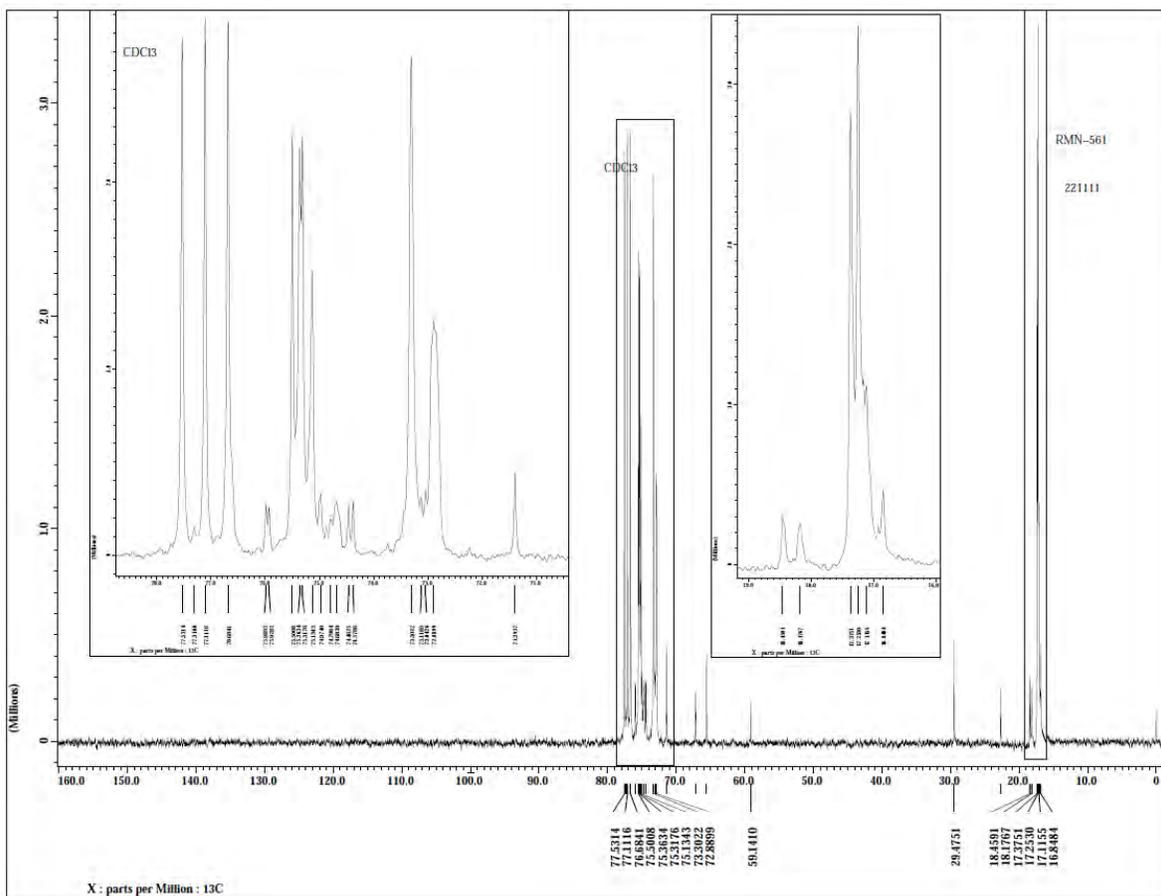
5.6.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{13}C (RMN).

Los POPs y copolímeros sintetizados por polimerización aniónica de apertura de anillo usando 1,5 pentanodiol como iniciador, fueron caracterizados por ^{13}C RMN (Figura 78). Este sistema de señales espectroscópicas permitió detectar diferentes tipos de átomos de carbono. Se observa señales entre 16 – 18 ppm asignada a carbonos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en la cadena del polímero, alrededor de 65 – 67 ppm átomos de carbono enlazados con los grupos hidroxilo terminales y alrededor de 72 – 77 ppm carbonos de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) ligados a un átomo de oxígeno.

Las señales más importantes en el espectro corresponden a los átomos de carbono unido a grupos hidroxilo terminales. Dichas señales aparecen en el rango de 65-67 ppm, sin embargo, para demostrar que la reacción de polimerización se lleva a cabo, dichas señales desaparecen por completo, dando origen a una nueva señal que se encuentra alrededor de 53.4 y 61.4 ppm, esta corresponde a los átomos de carbono unidos al oxígeno que pertenece a los grupos hidroxilo terminales pero ahora del copolímero en bloque.

Ahora bien, a pesar de que los espectros del homopolímero y del copolímero en bloques son muy similares, existe una señal que indica la inserción de las unidades de óxido de etileno, se trata de los átomos de carbono unidos a los de los oxígenos presentes en la cadena del copolímero. Esta señal aparece alrededor de 70.5 ppm.

(A)



(B)

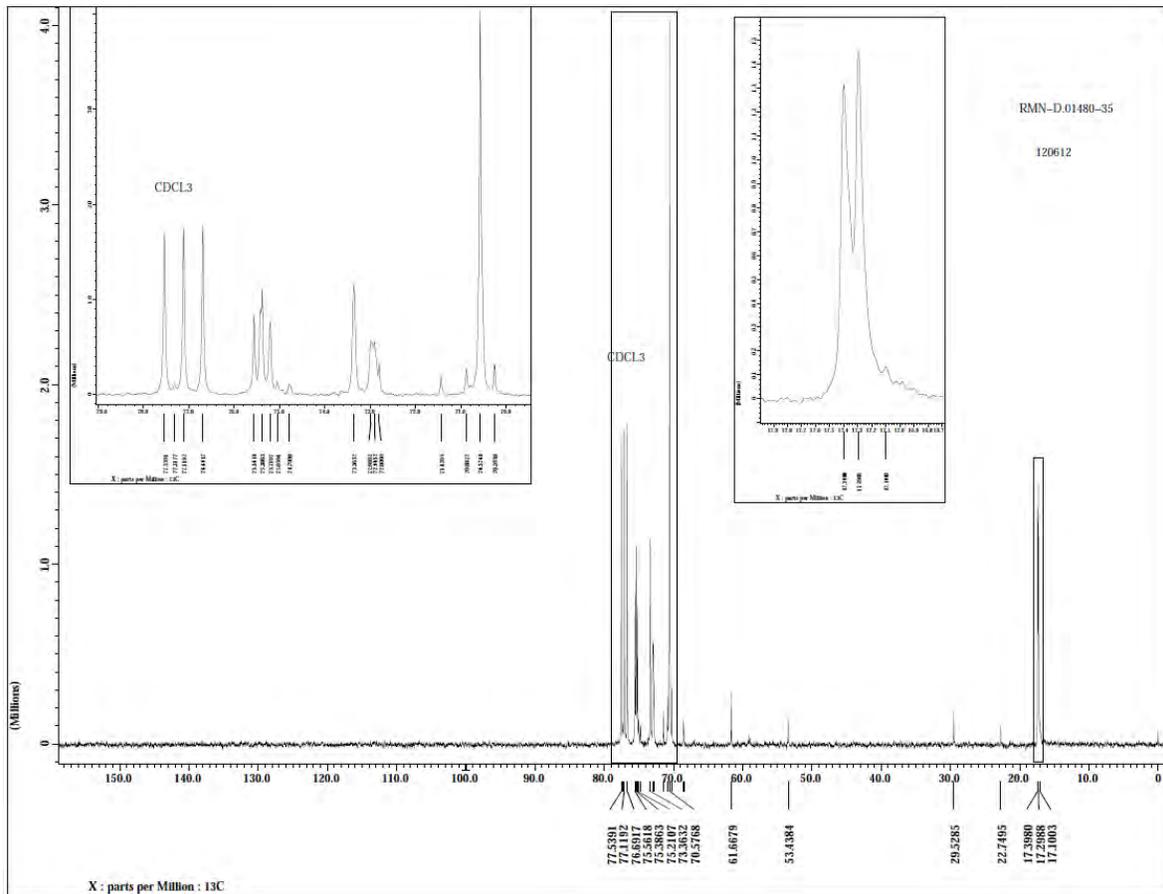


Fig. 78 Espectro de RMN de ¹³C de: a) polióxido de propileno (POP) y b) copolímero en bloque poli (POE_m-POP_n-POE_m), obtenidos con 1,5 pentanodiol como iniciador.

5.6.2 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (CPG).

Los resultados de cromatografía de permeación en gel del polióxido de propileno iniciado con la sal de t-butanol mostró un peso molecular promedio de 1810 g/mol con una distribución amplia de masas moleculares (Figura 79). Estos resultados indican que se obtuvieron cadenas largas de POP porque una gran cantidad de centros de iniciación activaron las moléculas del monómero durante las primeras etapas de la polimerización. Cuando se obtuvo el copolímero de poli (OP_n-OE_m), se obtuvo un peso molecular promedio de 2800 g/mol, lo que nos indica un incremento en la longitud de las cadenas del POP debido al OE. Lo que nos confirma la obtención del copolímero.

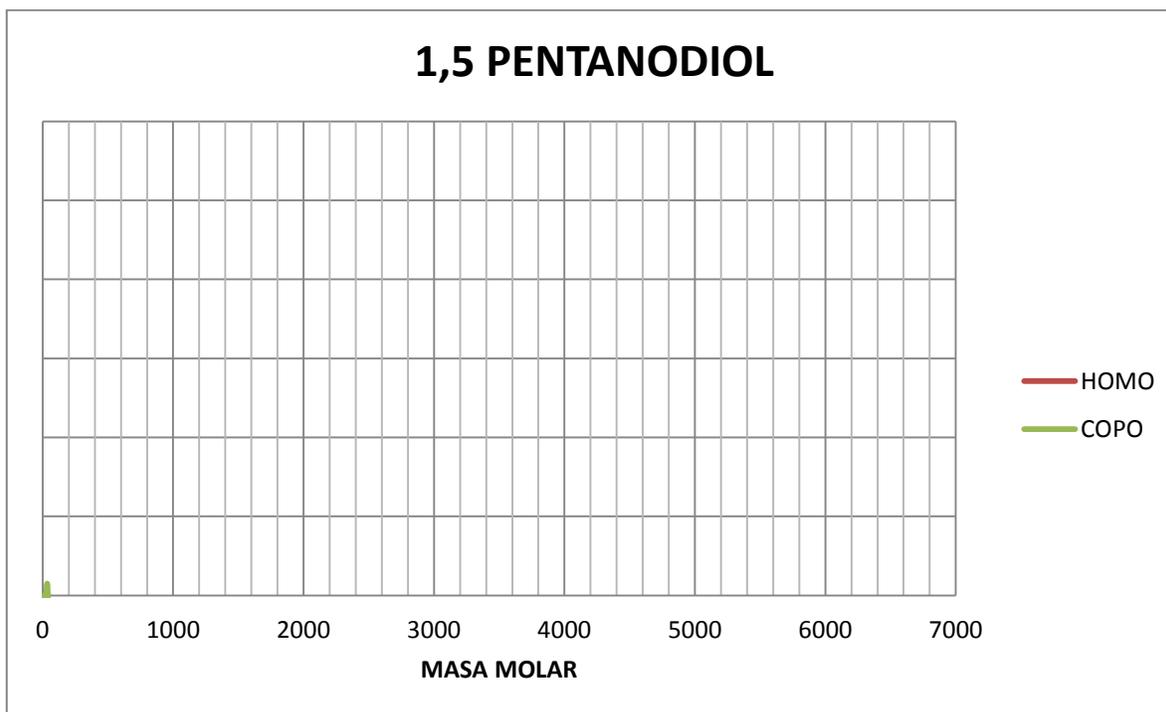


Fig. 79 Distribución de pesos moleculares del Polióxido de propileno (POP) y del copolímero en bloque poli (OP_n-OE_m), obtenidos con 1,5 pentanodiol como iniciador.

Con esta información se puede determinar un valor aproximado del número de unidades de OP y OE que tendría el copolímero (figura 80).



Fig. 80 Copolímero obtenido con 1,5 pentanodiol como iniciador, con un aproximado de 15 unidades por brazo de OP (n) y con un aproximado de 12 por brazo unidades de OE (m)

5.6.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IRTF).

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por (IRTF). Esta técnica espectroscópica confirmó que el procedimiento de polimerización aniónica por apertura de anillo ocurrió a través de la ruta prevista de polimerización a la temperatura de reacción seleccionada. Se muestran las señales características del POP y POP-POE en la figura 81. En ambas muestras, las señales son muy semejantes.

La banda de absorción entre 3480 y 3430 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H en los poliéteres, esta es una señal característica. Las bandas cercanas a 2930 y 2970 cm^{-1} también fueron observadas y corresponden a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del CH_3 . Las bandas cercanas a 2860 y 2880 cm^{-1} fueron atribuidas al enlace C-H de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del CH_2 . La presencia de ambas vibraciones fue confirmada por las señales localizadas en 1470 y 1350 cm^{-1} . Una señal muy fuerte fue detectada en todos los casos, en el intervalo de $1070 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ y es atribuida al modo de estiramiento C-O, que es una señal característica de los poliéteres estudiados.

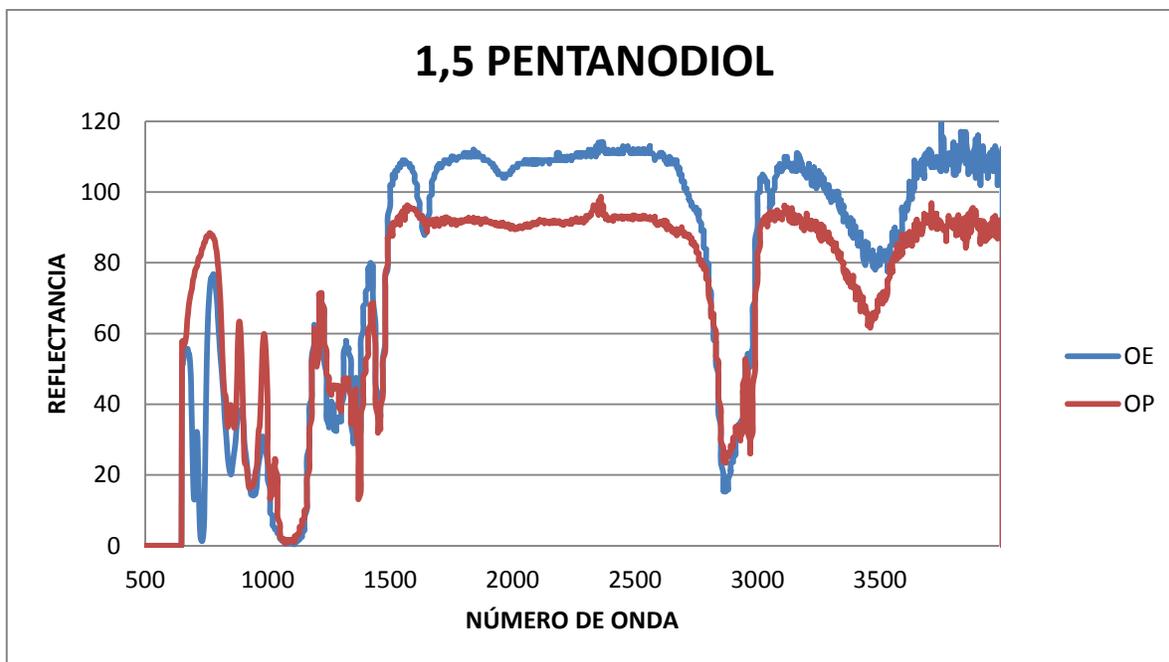


Fig. 81 Espectro IRTF del POP y POP-POE sintetizados por polimerización aniónica usando 1,5 pentanodiol como iniciador.

5.7 EVALUACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE COMO DESEMULSIFICANTES MEDIANTE PRUEBA DE BOTELLA.

Las moléculas químicas que conforman a los crudos mexicanos varían en su complejidad. Están formados por cientos o miles de compuestos con rangos de masa molecular muy bajos (n-alcenos) o de muy alta masa molecular, como los asfáltenos. La selección de un desemulsificante estará determinada por las características químicas de cada crudo. La estructura, los grupos y la fracción de esto indicarán el principio para la formulación del copolímero.

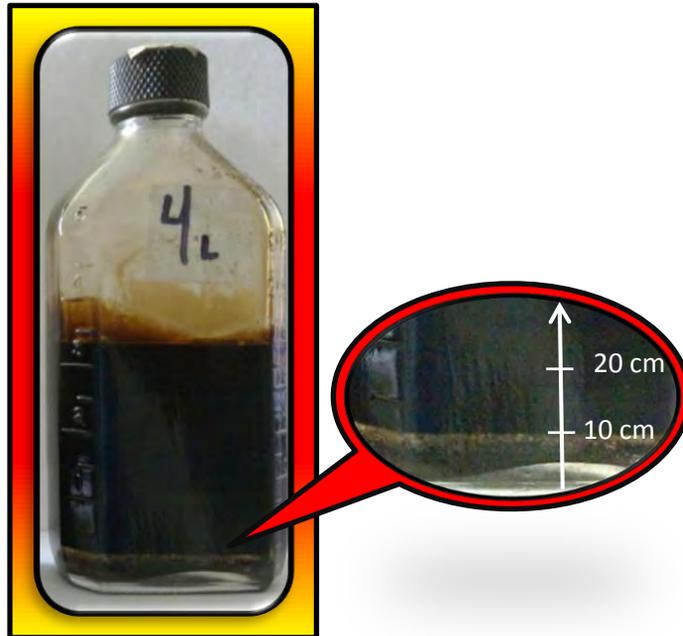
El propósito de evaluar la eficiencia de los productos comerciales es obtener un parámetro de comparación con los copolímeros sintetizados y conocer su aplicación como productos alternos.

La evaluación consistió en tres etapas:

En la primera etapa, se añadieron 1600 ppm de los diversos copolímeros en bloques sintetizados, a una serie de botellas conteniendo el crudo. En la segunda etapa, se añadieron 800 ppm y, por último, a una tercera etapa, se añadieron 400 ppm. Tras una hora de evaluación se observó la separación de agua-aceite en botellas conteniendo copolímeros en bloque de diferentes masas moleculares. Las más representativas y principales pruebas de botella son presentadas en las imágenes siguientes. El muestreo duró un periodo de 4 a 5 horas.

De las anteriores pruebas se desprende que existe una masa molecular promedio del copolímero, que puede separar en forma óptima el agua emulsificada dentro del petróleo crudo. La eficiencia de separación dependerá simultáneamente de la masa molecular promedio en peso del mismo crudo.

- ❖ La muestra 4L es del desemulsificante obtenido con t-butanol.
Dosificación 400 ppm.



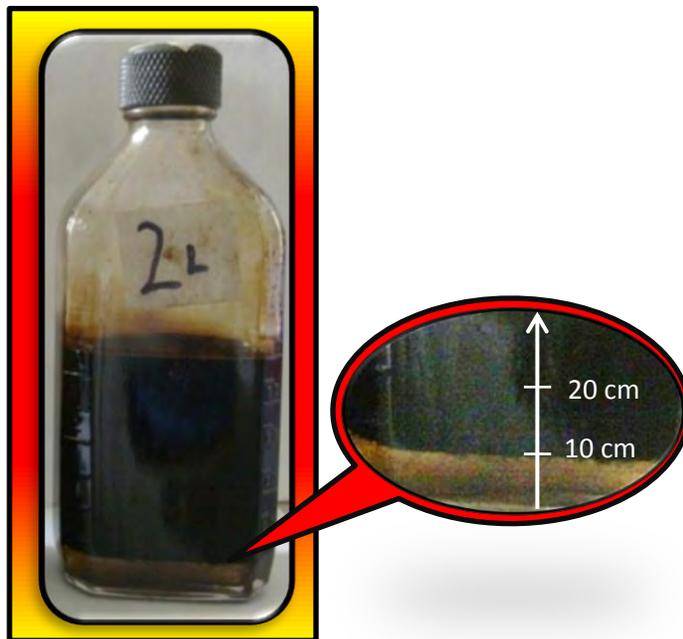
- ❖ La muestra 3L es del desemulsificante obtenido con etilenglicol.
Dosificación 400 ppm.



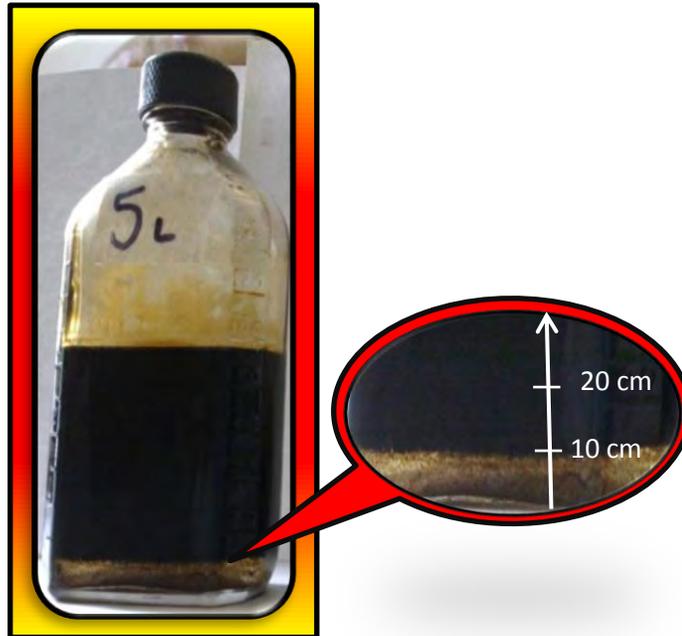
- ❖ La muestra 6L es del desemulsificante obtenido con 1,2-propilenglicol. Dosificación 400 ppm.



- ❖ La muestra 2L es del desemulsificante obtenido con glicerol. Dosificación 400 ppm.



- ❖ La muestra 5L es del desemulsificante obtenido con ciclohexanodiol.
Dosificación 400 ppm.



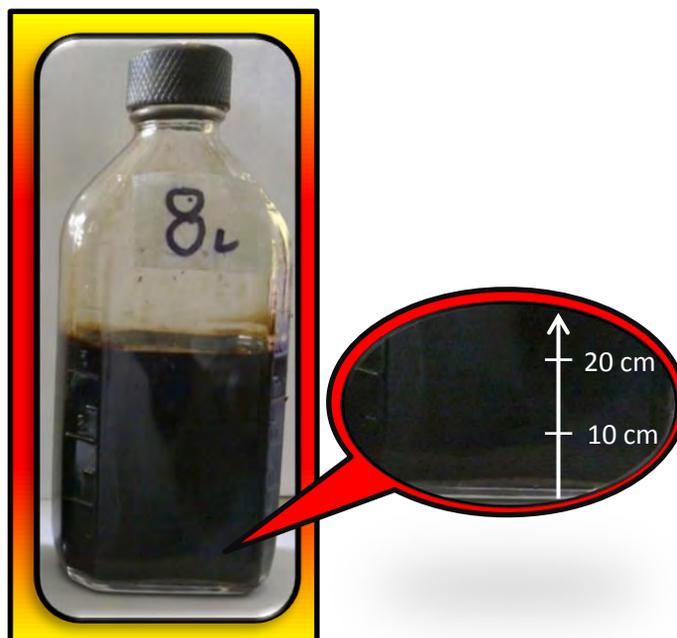
- ❖ La muestra 1L es del desemulsificante obtenido con 1,5-pentanodiol.
Dosificación 400 ppm.



- ❖ La muestra 7L es del desemulsificante industrial conocido comúnmente como líquido iónico. Dosificación 400 ppm.

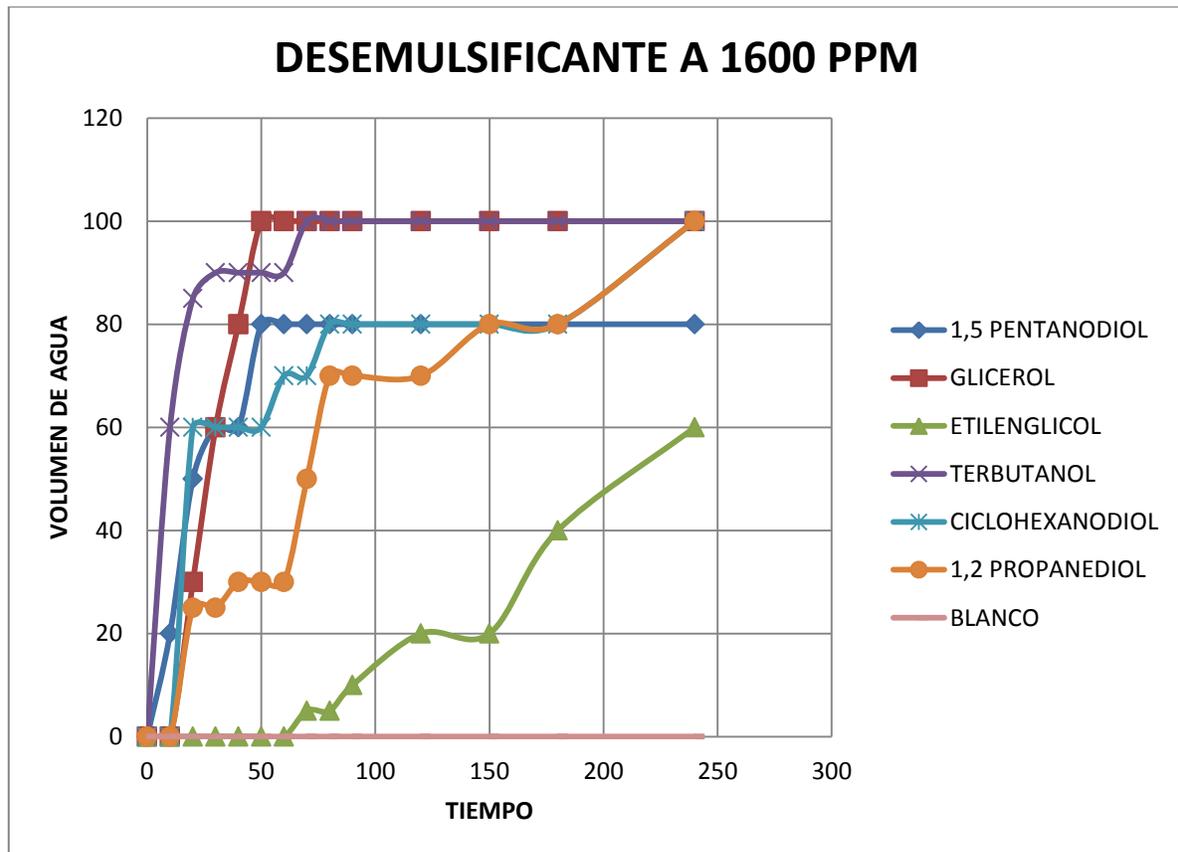


- ❖ La muestra 8L es el testigo (blanco).

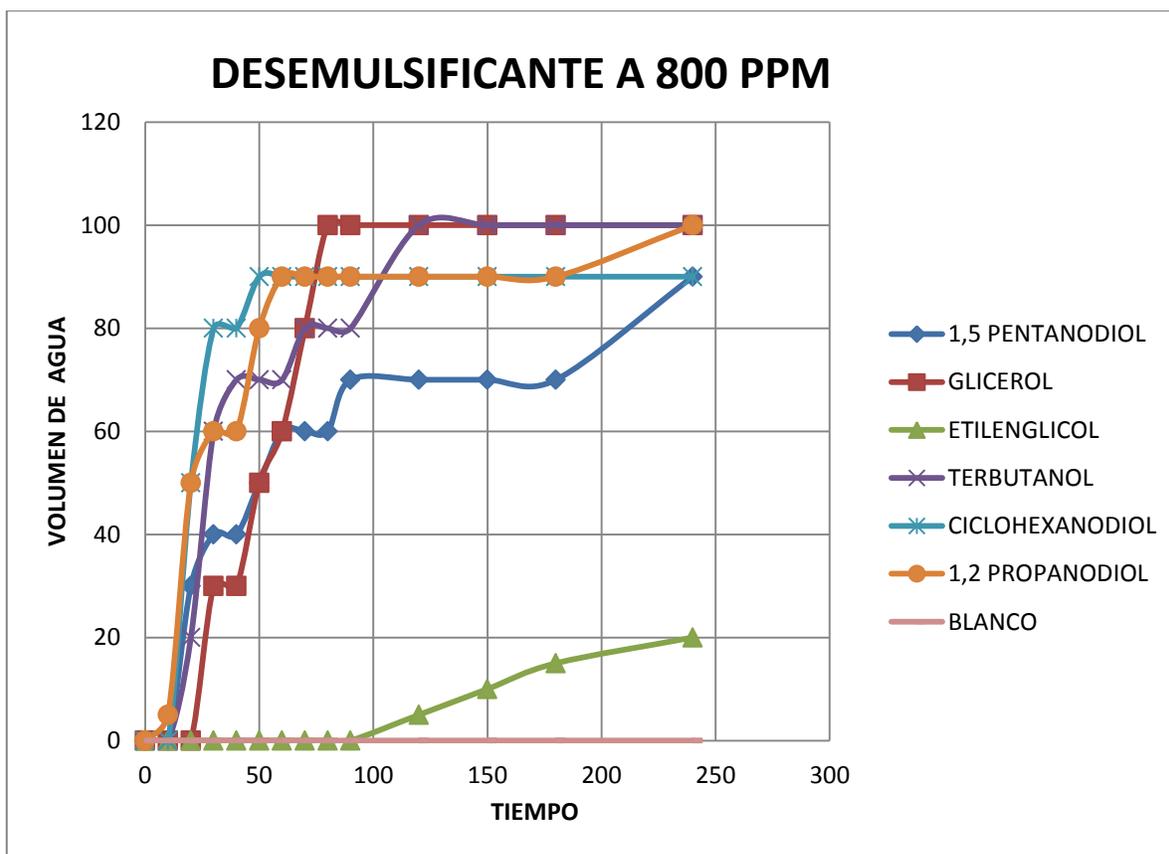


5.8 GRÁFICAS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS DESEMULSIFICANTES A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

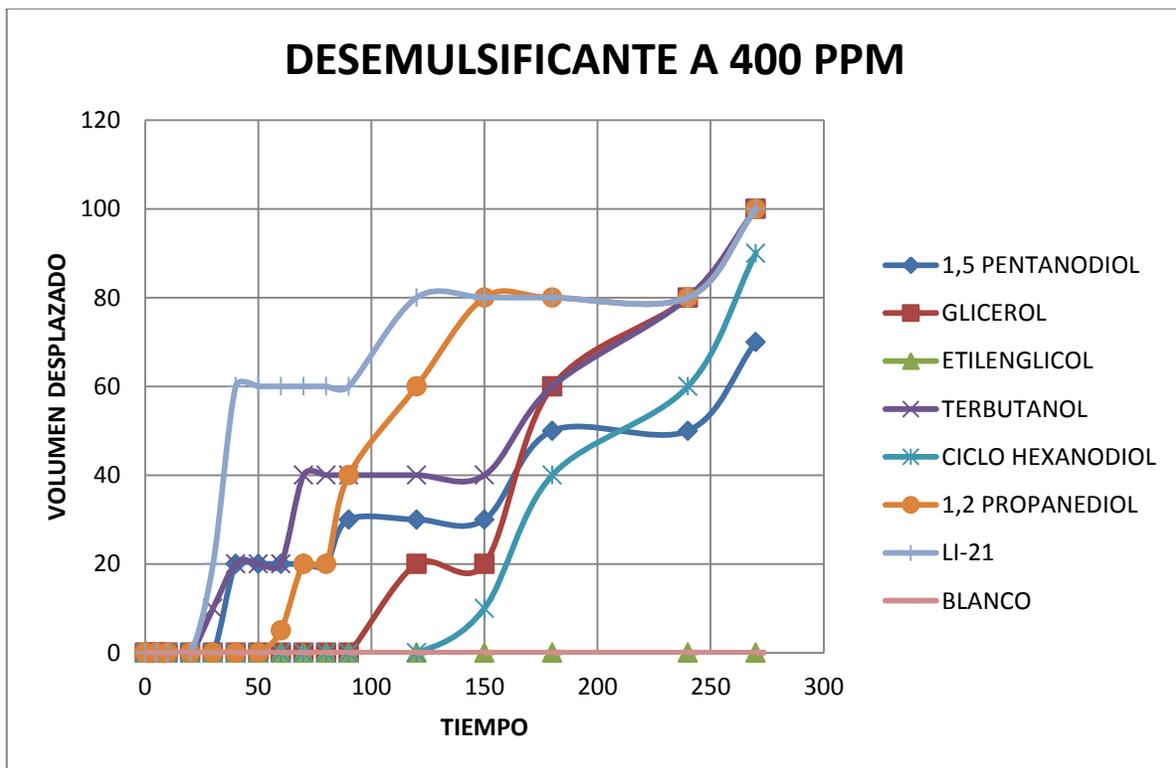
La siguiente gráfica muestra la evolución en el tiempo de una serie de pruebas de botella con los productos obtenidos. Se observa el efecto de la concentración a 1600 ppm. El copolímero con base en t-butanol es el que rompe más rápido la emulsión ya que a los 10 minutos ya recuperó un 60% del total de agua emulsionada, mientras que el más lento es el que está basado en etilenglicol, el cual sólo logra recuperar el 60% del total de agua al final de la prueba.



La siguiente gráfica muestra una serie de pruebas de botella a una concentración de 800 ppm, en la cual podemos observar que, a esa concentración, todos los copolímeros empiezan a romper a un tiempo muy similar que es aproximadamente a 10 minutos. Podemos notar que el copolímero con base en ciclohexanodiol es el que rompe más rápido la emulsión, ya que a los 30 minutos ya recuperó un 80% del total de agua con respecto a los demás; mientras que el más lento es el que está basado en etilenglicol, el cual sólo logra recuperar el 20% del total de agua al final de la prueba.



La siguiente gráfica muestra una serie de pruebas de botella a una concentración de 400 ppm, en la cual adicionamos una muestra comercial (líquido iónico), la cual tiene un comportamiento para romper la emulsión muy rápido, pero se mantiene constante por mucho tiempo. En cambio, el copolímero basado en 1,5 propanediol logra alcanzar a la muestra comercial (líquido iónico) a mitad de la prueba. De ahí, se mantiene similar a la muestra comercial; mientras que, por otro lado, el que no rompe la emulsión sino la estabiliza, está basado en etilenglicol, el cual sólo logra romper la emulsión.



CAPÍTULO VI CONCLUSIONES.

El estudio de la polimerización aniónica por apertura de anillo para obtener copolímeros en bloque con óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE), utilizando seis iniciadores (t-butanol, etilenglicol, 1,2 propilenglicol, glicerol, ciclohexanodiol, 1,5 pentanodiol) permitió observar lo siguiente:

- Se sintetizó una serie de homopolímeros de POP, los cuales presentaron altas masas moleculares promedio, cuando se utilizó como iniciador etilenglicol, 1,2 propilenglicol, y ciclohexanodiol. Mientras que con ter-butanol, glicerol, y 1,5 pentanodiol, los POP presentaron bajas masas moleculares promedio.
- Se efectuó la síntesis de los copolímeros en bloque (OEx-OPy-OEz) a partir de los POPs obtenidos en la primera etapa, por lo que las masas promedio aumentaron conforme a la adición del (OE).
- Mediante IRTF se pudo distinguir dos señales características de los poliéteres, alrededor de 1100 cm^{-1} la vibración del enlace C-O y en el intervalo de 3000 a 3500 cm^{-1} la vibración de los grupos -OH. A su vez el empleo de técnicas de RMN permitió constatar que no hubo reacciones de transferencia durante las etapas de síntesis.

En pruebas de botella:

- la dosificación a 1600 ppm de los copolímeros en el crudo seleccionado, indicó que los copolímeros (cuyos iniciadores fueron glicerol y ter-butanol) son los más eficientes después de 1h de análisis.
- A dosis de 800 ppm de los copolímeros en el crudo y después de 90 min de análisis fueron más eficientes o rompen más rápido la emulsión los copolímeros cuyo iniciador fue glicerol seguido por los de ciclohexanodiol y 1,2 propilenglicol.
- Y finalmente dosificando una concentración de 400 ppm y después de 180 min, se obtuvo una remoción de agua del 80% con el desemulsificante comercial y con el copolímero que se obtuvo usando como iniciador 1,2 propilenglicol.
- La eficiencia de los copolímeros presentados en este trabajo en la remoción de agua del crudo debe de ser dosificada en un intervalo de concentración mayor a 400 ppm y hasta 800 ppm.

CAPÍTULO VII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] “30 Años al servicio de la industria petrolera nacional”, IMP, México, (1995)
- [2] “Los crudos mexicanos, sus características”, (1998) [Documento de internet disponible en: <http://www.iie.org.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>].
- [3] Jean-Pierre, Wauquier: “*EL REFINO DEL PETRÓLEO*”, Madrid, edición en español, Ediciones Díaz de Santos, (2004).
- [4] “Tipos de petróleo”, (2011) [Documento de internet disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>].
- [5] Robert A. Meyers: “HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESSES”, McGRAW-HILL, USA, (1986).
- [6] Lowd J.D., dehydration and desalting of crude oil streams in the production field. American society of mechanical engineers, 22nd annual petroleum mechanical engineering, USA, (1967).
- [7] Ortiz Ramírez, José A. ; Hidalgo Nájera, José J. R. : “*Evaluación tecnológica para el tratamiento de crudos pesados y su integración con los procesos de gasificación*”, UNAM, (1994).
- [8] Morton, M.: “*Anionic polymerization principle and practice*”, McGraw-Hill, 2ª Edición, México, (1993).
- [9] S. Wilks, Edward. : “*Industrial polymers handbook*”, WILEY-VCH, Alemania , (2001).
- [10] “Estructura de los polímeros”, (2006) [Documento de internet disponible en: <http://www.detextiles.com/files/ESTRUCTURA%20DE%20LOS%20POLIMEROS.pdf>]
- [11] Seymour, Raimond B. ; Carraher, Charles E. : “*Introducción a la química de los polímeros*”, Reverté, Barcelona, (1995).
- [12] Vincent Vela, María Cinta; Álvarez Blanco, Silvia; Zaragoza Carbonell, José Luis : “*Ciencia y tecnología de polímeros*”, UPV, Valencia, (2006).
- [13] Brandrup, J. ; Immergut, E.H.; Grulke , E. A.: “*Polymers handbook*”, volume 1, WILEY-INTERSCIENCE, USA , (1999).

- [14] “Catalizador Ziegler Natta para obtención de polietileno”, (2008) [Documento de internet disponible en: <http://nelsoncobba.blogspot.mx/2008/08/catalizador-ziegler-natta-para-obtencion.html#h480>]
- [15] Matsumoto S, Rung, W. W., “Formation and applications of multiple emulsions”, J. dispersion Sci. technd, (1989).
- [16] Shinoda, Kōzō; Friberg, Stig. : “*Emulsions and solubilization*”, John Wiley & Sons, USA,(1986).
- [17] Becher, Paul: “*EMULSIONS*”, Robert E. Krieger Publishing Company Inc., Florida, (1985).
- [18] “Deshidratación de crudo”, (2004) [Documento de internet disponible en: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf]
- [19] Salager, J.L.: “*Deshidratación de crudo*” Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Cuaderno FIRP 353, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, (1987).
- [20] Bartolo Pérez Hernandez y Francisco Javier GarfiasVazquez “Deshidratación del crudo maya mediante un campo eléctrico de corriente continua” facultad de química, Tesis, UNAM, (2002).
- [21] Jacek W., Hennel,: “*Fundamentals of nuclear magnetic resonance*”, Inglaterra, Longman, (1993).
- [22] Sonnessa, Anthony J., “*Introduction to molecular spectroscopy*”, New York, Reinhold, 1966
- [23] “Espectrometría infrarroja” [Documento de internet disponible en: http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja]
- [24] “Anexo A: Materiales y métodos” [Documento de internet disponible en: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3093/2/34111-2.pdf>]
- [25] Holding, S.R.; Hunt, B.J.: “*Size Exclusion Cromatography*”, Blacki, USA, (1989).

