



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**FORMACIÓN DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA  
COMO UNA ALTERNATIVA PARA EL  
TRANSPORTE DE PETRÓLEO CRUDO PESADO Y  
EXTRA-PESADO**

*TESIS*

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA DE ALIMENTOS**

**PRESENTA**

**FRISIA CATALINA CUÉLLAR DE LA SERNA**

**MÉXICO, D.F.**

**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: MARÍA DE LOS  
ÁNGELES MARTÍNEZ OLMEDO**

**VOCAL:**

---

**PROFESOR: HUGO RUBÉN CARREÑO  
ORTIZ**

**SECRETARIO:**

---

**PROFESOR: JORGE ARTURO  
ABURTO ANELL**

**1ER. SUPLENTE:**

---

**PROFESOR: ALBERTO TECANTE  
CORONEL**

**2° SUPLENTE:**

---

**PROFESOR: INÉS MIRANDA  
MARTÍNEZ**

---

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. JORGE ARTURO ABURTO ANELL**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**DR. RICARDO CERÓN CAMACHO**

---

**SUSTENTANTE :**

**FRISIA CATALINA CUÉLLAR DE LA SERNA**

*Ser estudiante es «sentirse» estudiante o, como dirían Sartre y Bourdieu, «elegirse» tal. Pero ¿se trata de una elección auténtica, positiva, existencial, a la que se abraza uno para comprometerse en ella o, por su carácter mismo de provisionalidad, tiende más bien a ser vivida negativamente, como sentirse libre de asistir a clase o no, de quedarse estudiando esta tarde o de irse mejor al cine, etc., tipo de libertad que no consiente ninguna auténtica profesión? Este «uso libre y libertario del tiempo», este «tiempo flotante» de la vida universitaria no une más que negativa e irrealmente, en cuanto traza un «espacio mítico», una vida como sueño, más próxima al juego que al trabajo, un bello paréntesis de la vida que, en el fondo, se quisiera hacer perdurable, olvidando el término a quo (la auténtica realidad social de la que se procede) y el término ad quem (la auténtica realidad social a la que se habrá de volver).*

*José Luis L. Aranguren*

*A quienes siempre estuvieron incondicionalmente  
conmigo a lo largo de este camino.*

## Índice

1. Introducción.....	7
2. Antecedentes .....	8
2.1. El petróleo y sus características .....	8
2.2. Emulsiones .....	10
2.3. Tensoactivos .....	10
2.3.1. Caracterización de los biotensoactivos.....	13
3. Objetivos .....	16
4. Hipótesis .....	16
5. Desarrollo experimental.....	17
5.1. Materiales .....	17
5.2. Métodos .....	17
5.2.1. Caracterización de los tensoactivos .....	17
5.2.1.1. Pruebas de solubilidad .....	17
5.2.1.2. Determinación de la CMC .....	18
5.2.1.2.1. Tensiometría.....	18
5.2.1.2.2. Fluorimetría .....	18
5.2.1.2.3. Cálculo de la CMC.....	19
5.2.1.3. Punto de nube.....	19
5.2.2. Elaboración y caracterización de las emulsiones.....	20
5.2.2.1. Elaboración de las emulsiones.....	20
5.2.2.2. Caracterización calorimétrica .....	21
5.2.2.3. Caracterización reológica.....	22
5.2.2.4. Distribución del tamaño de la partícula .....	22
5.2.2.5. Pruebas de estabilidad .....	22
6. Resultados y discusión.....	23
6.1. Caracterización de los tensoactivos .....	23
6.1.1. Pruebas de solubilidad .....	23
6.1.2. Determinación de la CMC .....	25
6.1.2.1. Tensoactivos derivados de la glucosa .....	26
6.1.2.2. Tensoactivos derivados de la celobiosa .....	28

6.1.2.3.	Derivados de la glicina.....	29
6.1.3.	Relación entre la CMC y la estructura de los tensoactivos.....	30
6.1.4.	Efecto del agua de mar en las propiedades de superficie de los tensoactivos ....	33
6.1.5.	Mezclas de tensoactivos .....	34
6.1.6.	Punto de nube.....	35
6.1.6.1.	Tensoactivos derivados de la glucosa .....	36
6.1.6.2.	Tensoactivos derivados de la celobiosa .....	36
6.1.6.3.	Mezclas de tensoactivos .....	37
6.2.	Formación de emulsiones y estudio de su estabilidad.....	37
6.2.1.	Segregación de agua.....	38
6.2.2.	Distribución del tamaño de partícula .....	40
6.2.3.	Caracterización calorimétrica .....	41
6.2.3.1.	Emulsión preparada con $G_2C_{14}$ .....	42
6.2.3.2.	Emulsiones preparadas con mezclas de tensoactivos.....	43
6.2.4.	Caracterización reológica.....	47
7.	Conclusiones.....	49
	Anexos .....	51
	Anexo A. Determinación de la CMC por fluorimetría y tensiometría de los derivados de la glucosa.....	51
	Anexo B Determinación de la CMC por fluorimetría y tensiometría de los derivados de la celobiosa.....	53
	Anexo C Determinación de la CMC por fluorimetría y tensiometría de los derivados de la glicina. ....	55
	Anexo D. Viscosidad dinámica del crudo y de las emulsiones a diferentes temperaturas. 57	
	Referencias .....	58

## **1. Introducción**

La infraestructura existente en México para transportar petróleo ha sido diseñada para crudos medios y ligeros; para poder transportar crudos más pesados con la misma infraestructura es necesario reducir la viscosidad del petróleo crudo, una opción tecnológica es formando emulsiones crudo en agua.

En este proyecto se evaluaron biotensoactivos derivados de glucosa, celobiosa y glicina. Estos tensoactivos fueron seleccionados por su biodegradabilidad y su baja toxicidad. A los tensoactivos se les varió el número de átomos de carbono en la cadena lineal de 8 a 18. A cada tensoactivo se le calculó el valor de la concentración micelar crítica (CMC) por fluorimetría y por tensiometría. A partir de la información obtenida por tensiometría se observó el efecto del incremento de la cadena no polar en la concentración micelar crítica, la eficiencia y la efectividad de los tensoactivos. Estas dos últimas propiedades se relacionaron con la capacidad de formar emulsiones.

Una vez que los tensoactivos fueron caracterizados, se procedió con la elaboración de las emulsiones. Éstas fueron preparadas controlando la proporción crudo/agua, la temperatura, la velocidad y el tiempo de agitación. Se observó mayor estabilidad en las emulsiones cuando se utilizó una mezcla de tensoactivos. Aquellas emulsiones que se formaron y fueron estables se les determinaron la distribución del tamaño de partícula, el perfil reométrico, el perfil calorimétrico, la segregación de agua y el tiempo de duración de la emulsión. La caracterización de las emulsiones permitió obtener información sobre la estabilidad y viscosidad de la emulsión para su posterior aplicación en el transporte de crudos pesados.



## 2. Antecedentes

### 2.1. El petróleo y sus características

El petróleo está formado por miles de compuestos hidrocarbonados. En general, el contenido de carbono es del 83-87%, el contenido de hidrógeno varía del 10 al 14% y se encuentran cantidades variables de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales como el níquel y el vanadio (Leffler, 2003). La composición tan compleja del crudo impide caracterizarlo por sus componentes exactos. Para esto existen dos alternativas: la clasificación SARA y los grados API.

La clasificación SARA separa al crudo por sus diferencias de polaridad y solubilidad en 4 grupos: los hidrocarburos saturados, los hidrocarburos aromáticos, las resinas y los asfaltenos. La viscosidad tan alta de los crudos pesados se ha asociado a la presencia de asfaltenos. Éstas moléculas son polares y con un alto peso molecular, generalmente de 500-1500 g/mol, cuya estructura consiste en grupos aromáticos policíclicos substituidos con diversas cadenas alquílicas laterales. A medida que las moléculas que forman al crudo son más complejas y grandes, más pesado es el crudo y viceversa (Sjöblom J. e., 2003).

Los grados API expresan la densidad del crudo a 60°F (15.6 °C), a menos de que se especifique otra temperatura (Jones, 1995). La relación con la gravedad específica está dada por:

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{\text{gravedad específica}} - 131.5 \text{ (Leffler, 2003).}$$

Los grados API son frecuentemente empleados en la industria petrolera. De acuerdo a esta clasificación se distinguen los tipos de crudo que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo con la densidad API (IMP, 2011)

<b>Petróleo</b>	<b>Densidad ( g/ cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad grados API</b>
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Independientemente del descubrimiento de nuevas reservas petroleras y antes de hacer uso de ellas, es importante aprovechar al máximo el petróleo de los pozos en operación. De cada pozo generalmente un 30% del petróleo es extraído de manera económica por bombeo. Una segunda extracción permite obtener otro 10%, al inundar el pozo con agua o gas incorporado a altas presiones. Una tercera extracción que requiere aplicación de calor permite obtener otro 10% más. El resto del petróleo contenido en el pozo, requiere de otras formas de extracción que son menos viables y prácticas. Esta última fracción está formada por crudos pesados, crudos extra-pesados y bitumen, todos ellos tienen menos de 22.3 grados API. Las reservas de crudos pesados son 1000 veces más abundantes que las reservas de crudos ligeros; por esta razón se han estado desarrollando tecnologías para lograr la mayor extracción posible de los pozos ya perforados (API, 2011).

Sin embargo, los oleoductos y demás infraestructura existente están diseñados para transportar crudos ligeros y medios con una viscosidad menor a 400 mPa·s a temperatura ambiente. Entonces para hacer uso de la infraestructura existente es necesario reducir la viscosidad de los crudos pesados. Esto es posible diluyendo los crudos pesados con crudos más ligeros, incrementando la temperatura del crudo pesado, disminuyendo el punto de fluencia del crudo pesado con mejoradores de flujo o formando emulsiones crudo/agua (Aburto, Mar-Juárez, & Juárez-Soto, 2009).

## **2.2. Emulsiones**

En este proyecto se evaluó la formación de emulsiones o/w como alternativa para disminuir la viscosidad.

Una emulsión es un sistema heterogéneo formado por un líquido disperso en forma de gotas con diámetro mayor a  $0.1 \mu$  en otro líquido en el cual es inmiscible. Las emulsiones no se forman espontáneamente y requieren energía para poder ser formadas. Una emulsión es termodinámicamente inestable, por esta razón se utilizan tensoactivos (Becher, 1972).

Las emulsiones crudo en agua, o/w, deben contener la mayor cantidad de petróleo y la menor cantidad de agua posible. Se ha observado que si una emulsión contiene más del 70% de petróleo es más viscosa y tiene más probabilidades de invertirse. Por otra parte, la emulsión w/o es indeseable porque es más viscosa que la emulsión o/w. El diámetro de las gotas de crudo disperso no debe ser menor a 10 nm, de lo contrario la emulsión tendrá una mayor viscosidad (Martínez-Palou, 2010).

La estabilidad de la emulsión depende de varios factores. Uno de ellos es la presencia de compuestos con actividad de superficie en el petróleo, como son los agregados formados por asfaltenos y ácidos nafténicos (Sjöblom J. e., 2003). Otro es la salinidad y pH del agua; así como el tipo de tensoactivo, su concentración y la presencia de anómeros (Porter, 1994). Con respecto a las condiciones de formación de la emulsión que afectan la estabilidad se distinguen la energía aplicada, el tiempo de mezclado, la temperatura de formación de la emulsión y la de almacenamiento (Martínez-Palou, 2010).

## **2.3. Tensoactivos**

Tensoactivo es la denominación de un compuesto que tiene actividad o propiedades de superficie. La estructura de estos compuestos es anfifílica, es decir, tienen una parte liofóbica y otra liofílica. Su función es concentrarse en la interfase del sistema disminuyendo la energía libre interfacial o superficial. La interfase es el límite entre dos fases inmiscibles y se le llama superficie cuando

una de las fases es gaseosa. Los tensoactivos facilitan la formación de la interfase para formar emulsiones (Rosen, 2004).

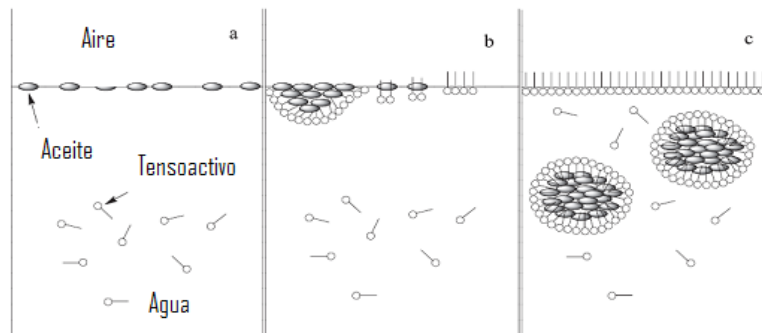


Ilustración 1. Esquema que muestra la formación de micelas al aumentar la concentración de tensoactivo (da Silva, 2011).

La principal propiedad de un tensoactivo es que se halla siempre a mayor concentración en la interfase que en el seno de la disolución, este fenómeno se conoce como adsorción. Cuando el tensoactivo se concentra en la superficie ocasiona un cambio drástico en las propiedades de superficie del líquido en el que se encuentran disueltos, una de ellas es la tensión superficial (Porter, 1994). En la sección **a** de la Ilustración 1 se observa como el tensoactivo a bajas concentraciones se encuentra en el seno de la disolución en forma monomérica. En la sección **b** se observa que al aumentar la concentración del tensoactivo, éste comienza a concentrarse en la interfase. En la sección **c** se ejemplifica la formación de micelas una vez que la superficie se encuentra saturada de tensoactivo.

El trabajo positivo requerido para formar una unidad de área en la interfase se define como energía de superficie, y la fuerza aplicada por unidad de longitud a la interfase es por definición la tensión superficial,

$$\gamma = \left( \frac{\delta G_{\text{sup}}}{\delta A_{\text{sup}}} \right)_{P,T},$$

donde G representa a la energía libre de Gibbs y A el área de la superficie a presión y temperatura constante (Chakraborty, 2010).

Para que una molécula tenga propiedades de superficie no basta con estar formada por un dominio liofóbico y otro liofílico. Es importante que la sección hidrofílica esté cargada o que contenga un gran contenido de átomos

electronegativos, por ejemplo, el oxígeno de los residuos de azúcares, los cuales son capaces de formar puentes de hidrógeno e interacciones dipolares con el agua. Si el efecto liofílico es suficiente la molécula se solubiliza en el disolvente, si es débil la molécula es insoluble (Hunter, 2001).

Los tensoactivos se clasifican según la carga de la parte hidrofílica de la molécula en: catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfotéricos o zwitteriónicos.

El desarrollo de tensoactivos basados en hidratos de carbono, aminoácidos y aceites de origen vegetal, tiene como objetivo prescindir de fuentes no renovables como los productos derivados del petróleo (El-Zukkary, Syed, Alad, & El-Azab, 2008). Una de las ventajas del uso de este tipo de tensoactivos es la compatibilidad que tienen con el ambiente ya que son biodegradables debido a la cadena hidrofóbica lineal que los forma (Porter, 1994). Además no son tóxicos, aunque a altas concentraciones son irritantes a los ojos y a la piel.

El nonilfenol etoxilado al 15% o TQA es un tensoactivo no iónico que ha sido utilizado para formar emulsiones (Pilemand, 2002), por esta razón sus propiedades de superficie se utilizaron como referencia para compararlos con los biotensoactivos evaluados. La estructura del TQA se muestra en la Ilustración 3. Los tensoactivos etoxilados son muy tóxicos (Yu, 2008) por eso se han substituido por biotensoactivos en las formulaciones de detergentes.

Las cremas y lociones contienen generalmente del 2 al 7% en peso de mezclas de tensoactivos, la ventaja que tienen los tensoactivos derivados de azúcares con respecto a otros tensoactivos disponibles comercialmente, es que pueden emplearse como emulsificantes a concentraciones tan bajas como el 0.5%, cantidad suficiente para formular una emulsión (Niraula, 2004).

En este proyecto se evaluaron dos familias de alquilglucósidos o AG: los derivados de la O-alquilglucosa y de la O-alquilcelobiosa, cuyas estructuras se muestran en la Ilustración 2 y la Ilustración 3.

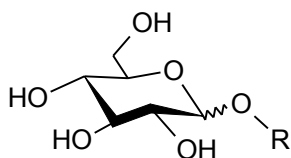


Ilustración 2. Derivados de la O-alquilglucosa, donde R=C<sub>8</sub>,C<sub>10</sub>,C<sub>12</sub>,C<sub>14</sub>,C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>.

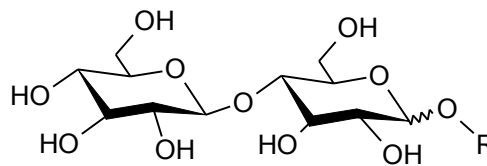


Ilustración 3. Derivados de la O-alquilcelobiosa, donde R=C<sub>8</sub>,C<sub>10</sub>,C<sub>12</sub>,C<sub>14</sub>,C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>.

Las propiedades de superficie de los AG resisten los cambios de temperatura porque los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del azúcar y el agua son tan fuertes que impiden la deshidratación de la cabeza polar (Stubenrauch, 2001). Los AG son ligeramente ácidos y débilmente aniónicos (Rosen & Sulthana, 2001).

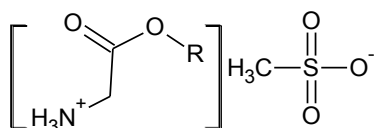


Ilustración 2. Derivados de la glicina, donde R=C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>.

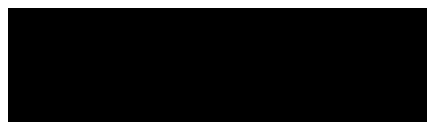


Ilustración 3. Estructura del TQA, n= 15.

Un último grupo de tensoactivos evaluados, fueron los derivados de la glicina; los cuales son aniónicos y su estructura se describe en la Ilustración 2.

### 2.3.1. Caracterización de los biotensoactivos

Es importante caracterizar a los tensoactivos para conocer cuál de ellos tendrá mejores propiedades como emulsificante. Esta caracterización comprende el valor del balance hidrofílico-lipofílico (HLB), la concentración micelar crítica (CMC), la eficiencia de adsorción del surfactante ( $pC_{20}$ ), la efectividad del tensoactivo (CMC/C<sub>20</sub>), y el punto de turbidez.

El HLB es un parámetro empírico que está definido como el balance del tamaño de la sección hidrofílica y lipofílica de la molécula de un tensoactivo. Se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$HLB = \frac{20M_{hp}}{M_t},$$

donde  $M_{hp}$  es la masa molecular del grupo hidrofílico y  $M_t$  es la masa molecular total del tensoactivo. Siguiendo esta definición un valor de HLB mayor a 7 indica que el tensoactivo es soluble en agua y es más apropiado para elaborar emulsiones o/w (Niraula, 2004).

El  $pC_{20}$  es la eficiencia de adsorción en la superficie. Se obtiene de los perfiles tensiométricos y es el logaritmo negativo de la concentración molar de tensoactivo que se requiere para disminuir la tensión superficial del disolvente 20 dinas/cm (Rosen, 2004).

El cociente  $CMC/C_{20}$  permite conocer si el tensoactivo es más propenso a adsorberse en la superficie o a formar micelas (Rosen, 2004).

El punto de nube, característico de los tensoactivos no iónicos, es la temperatura en la que los componentes disueltos comienzan a agregarse formando una segunda fase que le da un aspecto turbio a la solución. Este valor proporciona información acerca de la temperatura a la que funciona el tensoactivo (Hunter, 2001).

La CMC es definida como el umbral de la concentración de tensoactivo requerido para que haya un proceso de agregación (da Silva, 2011). En la Ilustración 4 se observa cómo cambian distintas propiedades fisicoquímicas de una disolución al incrementar la concentración de tensoactivo. Una de esas propiedades es la tensión superficial ( $\gamma_{sup}$ ). El tensoactivo disuelto en agua disminuye la tensión superficial de la disolución hasta que la superficie de la disolución se satura con el tensoactivo monomérico. Una vez saturada la superficie el tensoactivo comienza a agregarse en forma de micelas y la  $\gamma_{sup}$  de la solución no disminuye significativamente al agregar más tensoactivo al sistema (Chakraborty, 2010).

La parte hidrofóbica del tensoactivo actúa como un capacitor o un medio dieléctrico entre los dipolos de agua en la interfase y por consiguiente disminuye el grado de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua, lo que ocasiona un descenso de la tensión superficial de la solución. La alta tensión superficial (72 dinas/cm) del agua es debida a la interacción entre las moléculas de agua por puentes de hidrógeno (Chakraborty, 2010).

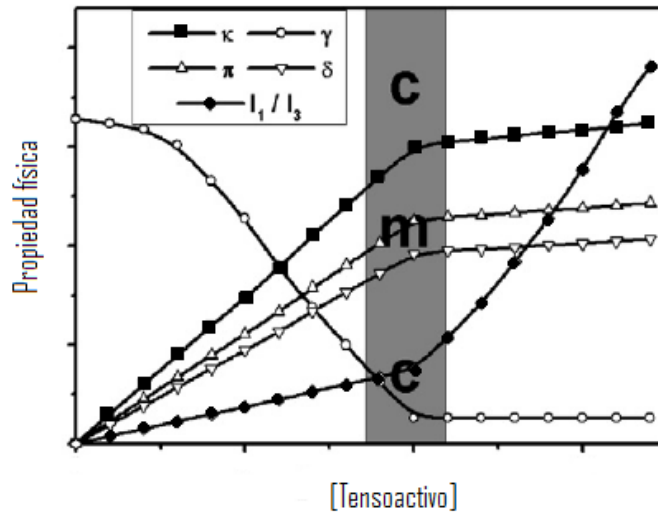


Ilustración 4. Determinación de la CMC con diferentes propiedades físicas de la disolución de tensoactivo. Donde  $\gamma$ = tensión superficial,  $\delta$ =polaridad,  $\kappa$ = conductividad eléctrica,  $\pi$ =presión osmótica,  $I_1/I_3$ =cociente de la intensidad de la primera banda a 373 nm y la tercera banda a 384 nm del espectro de emisión del pireno.

Para que un tensoactivo tenga propiedades emulsificantes es importante que tenga una buena capacidad de adsorción y de formar micelas, ambas a la menor concentración posible.



### 3. Objetivos

- Caracterización fisicoquímica de biotensoactivos derivados de
  - La 1-O-alkil-celobiosa
  - La 1-O-alkil-glucosa
  - La glicina

Esto comprende la determinación de la concentración micelar crítica, el punto de turbidez, la eficiencia de adsorción y la efectividad de los biotensoactivos.

- Formar emulsiones o/w a 65°C utilizando crudo pesado de 21 grados API y agua de mar sintética. Estas emulsiones deben ser relativamente estables y con una viscosidad menor a la del crudo C2 para su posterior aplicación en el transporte de crudos.
- Caracterizar las emulsiones formadas por medio de: la distribución del tamaño de partícula de la fase dispersa, el porcentaje del volumen de segregación de agua, la evaluación calorimétrica de la emulsión recién preparada y después de varios días de almacenamiento a temperatura ambiente, el perfil reológico a varias temperaturas de las emulsiones recién preparadas y el tiempo que tarda en romperse la emulsión.

### 4. Hipótesis

El valor HLB de un tensoactivo recomendado para formar emulsiones o/w es 8 o más, además debe ser soluble en agua. Todos los compuestos utilizados tendrán un valor HLB mayor a 8. Por lo que los biotensoactivos funcionarán para formar emulsiones o/w en la medida que sean solubles en agua.

El tensoactivo de referencia es el TQA, el cual es muy soluble en agua y se conocen sus valores de  $pC_{20}$  y el cociente  $CMC/C_{20}$  los cuales se pueden correlacionar con su capacidad de formar emulsiones o/w. Entonces si los valores de  $pC_{20}$  y el cociente  $CMC/C_{20}$  de los biotensoactivos a evaluar son parecidos a los del TQA, éstos tendrán propiedades emulsificantes semejantes a las del TQA.

Dado que también se va a evaluar el efecto del aumento de la cadena no polar en cada serie de biotensoactivos, se espera que el mejor efecto emulsificante se

logre cuando el HLB de cada grupo de tensoactivos disminuye, es decir cuando son más hidrofóbicos, porque a su vez la CMC también disminuye.

## **5. Desarrollo experimental**

### **5.1. Materiales**

Los biotensoactivos utilizados fueron : 1-O-octilglucosa ( $GC_8$ ), 1-O-decilglucosa ( $GC_{10}$ ), 1-O-dodecilglucosa ( $GC_{12}$ ), 1-O-tetradecilglucosa ( $GC_{14}$ ), 1-O-hexadecilglucosa ( $GC_{16}$ ), 1-O-octadecilglucosa ( $GC_{18}$ ), 1-O-octilcelobiosa ( $G_2C_8$ ), 1-O-decilcelobiosa ( $G_2C_{10}$ ), 1-O-dodecilcelobiosa ( $G_2C_{12}$ ), 1-O-tetradecilcelobiosa ( $G_2C_{14}$ ), 1-O-hexadecilcelobiosa ( $G_2C_{16}$ ), 1-O-octadecilcelobiosa ( $G_2C_{18}$ ), metansulfonato de octil éster glicina ( $GlyC_8$ ), metansulfonato de decil éster glicina ( $GlyC_{10}$ ), metansulfonato de dodecil éster glicina ( $GlyC_{12}$ ), metansulfonato de hexadecil éster glicina ( $GlyC_{16}$ ), metansulfonato de octadecil éster glicina ( $GlyC_{18}$ ). Todos fueron sintetizados y caracterizados en el IMP.

Para preparar las soluciones de tensoactivos y el agua de mar sintética se utilizó agua destilada del sistema de purificación H2=, Millipore, Milli-Q.

### **5.2. Métodos**

#### **5.2.1. Caracterización de los tensoactivos**

##### **5.2.1.1. Pruebas de solubilidad**

En un tubo de ensayo 50 mg de tensoactivo fueron disueltos en 1.5 mL de disolvente se agitó y observó la disolución. Los disolventes utilizados fueron: agua destilada, etanol, metanol, acetona, acetato de etilo, tolueno y hexano. Si el tensoactivo no se disolvió completamente éste fue calentado a ebullición y se observaron los cambios. Finalmente se observó si el tensoactivo precipitaba o no.

## **5.2.1.2. Determinación de la CMC**

### **5.2.1.2.1. Tensiometría**

La evaluación de las propiedades en la interfase agua-aire fueron realizadas a 25°C utilizando el tensiómetro de DuNoüy. Para obtener la CMC de los compuestos se realizó un perfil tensiométrico de cada tensoactivo al graficar la concentración analítica del tensoactivo en ppm contra la tensión superficial en dinas/cm. Primero, el tensiómetro fue ajustado utilizando un objeto de masa conocida. Una vez ajustado, el anillo fue colocado a una distancia de 5 mm debajo de la superficie del líquido, para comprobar si el tensiómetro ha sido ajustado correctamente se determinó la tensión del agua a 25°C la cual debe ser 72.8 din/cm. Todas las disoluciones se colocaron en cajas Petri de 5 cm de diámetro para contener 10 mL de la disolución de tensoactivo. Las disoluciones de tensoactivo en agua destilada se incubaron en un baño a temperatura constante de 25°C, una vez que éstas alcanzaron los 25 °C se les determinó la tensión superficial. La medición se hizo de manera que el aro sumergido fue retirado poco a poco de la solución hasta formar una película, la lectura que se tomó en cuenta fue aquella en la que la película formada se rompió. Se realizó la determinación por quintuplicado y se reportó el valor promedio.

La fuerza máxima requerida para romper la película formada corresponde a la tensión en la interfase aire-disolución y está dada en dinas/cm. A partir de los perfiles tensiométricos obtenidos se obtienen los valores de  $C_{20}$ , la tensión alcanzada en la CMC ( $\gamma_{CMC}$ ) y la tensión mínima alcanzada ( $\gamma_{min}$ ).

### **5.2.1.2.2. Fluorometría**

Permite conocer la concentración de tensoactivo necesaria para formar micelas alrededor de una molécula sonda. Las moléculas que emiten la energía absorbida en forma de fotones se conocen como fluoróforas, un ejemplo es el pireno que es una molécula no polar y en un disolvente polar como el agua las micelas se forman a su alrededor. El espectro de fluorescencia del pireno es muy sensible a la polaridad de la solución y varía en función de la concentración de tensoactivo.

Las determinaciones se realizaron utilizando un espectrofluorómetro de estado estacionario marca Shimadzu RF-5301PC con control de temperatura a 25 °C. La concentración de la disolución de pireno en metanol en la celda de cuarzo fue de 2.06 mM, y se mantuvo constante. Las disoluciones de tensoactivo se prepararon a las mismas concentraciones utilizadas para la tensiometría utilizando agua destilada para un volumen final de 3 mL. Las condiciones de operación del espectrómetro fueron: longitud de onda de excitación de 334 nm y la longitud de onda de emisión de 350 a 650 nm.

Para el espectro de cada concentración de tensoactivo, se calcula el centro espectral de masas definido por:

$$CEM = \frac{\sum (\lambda) * I (\lambda)}{\sum I (\lambda)}$$

donde I es la intensidad y  $\lambda$  la longitud de onda en nm (Aburto Anell & otros, 2003). Se construyó la gráfica del valor de CEM en función de la concentración del tensoactivo.

#### 5.2.1.2.3. Cálculo de la CMC

Una definición de la CMC que ha sido propuesta es la concentración correspondiente al máximo cambio en un gradiente de una propiedad de la disolución contra la concentración de tensoactivo;

$$\left( \frac{d^3 \varphi}{dC_t^3} \right)_{C_T = CMC} = 0,$$

donde  $\varphi$  es cualquier propiedad física, en este caso la tensión superficial y el CEM; y  $C_t$  es la concentración total de tensoactivo. El método de cálculo de la CMC para ambos métodos fue el máximo del valor absoluto de la segunda derivada de la propiedad física (tensión superficial o CEM) con respecto a la concentración (López-Fontán, 2004).

#### 5.2.1.3. Punto de nube

La determinación del punto de nube consistió en colocar la disolución de tensoactivo en agua destilada en un vial con un agitador magnético. El vial estaba tapado y rodeado por un baño de agua con control de temperatura. Cuando los

componentes del sistema fueron insolubles en la fase líquida, a temperatura ambiente, la temperatura del sistema se redujo hasta 1 °C, y después se incremento hasta 80 °C para verificar si la insolubilidad se mantuvo en este intervalo de temperatura.

Cuando los componentes del sistema se disolvieron totalmente en la fase líquida, a temperatura ambiente, la temperatura del sistema se redujo hasta 1 °C, a fin de verificar si la solubilidad se mantiene a dicha temperatura. Después, la temperatura se incrementó gradualmente. El punto de nube,  $t_{cl}$ , se define como la temperatura a la cual el sistema deja de ser transparente y se aprecia, de manera visual, la primera aparición de una nueva fase dentro de la fase líquida. El fenómeno que provoca la aparición del punto de nube es reversible. Es decir, cuando el sistema se enfría a una temperatura por debajo de su punto de nube, la turbidez en el sistema desaparece, dando lugar nuevamente a una disolución transparente en la que todos los componentes del sistema son solubles. Las evaluaciones de  $t_{cl}$ , reportadas se determinan tanto por calentamiento como por enfriamiento del sistema. Cerca del punto de nube, los incrementos o decrementos de temperatura se efectúan a una razón de 0.1 °C/10 min.

## **5.2.2. Elaboración y caracterización de las emulsiones**

### **5.2.2.1. Elaboración de las emulsiones**

La concentración de tensoactivo en la emulsión es la que corresponde a las dos fases y fue de 3000 ppm en total. Por ejemplo, para las emulsiones preparadas con mezclas de tensoactivo se agregaron 1500 ppm de  $G_2C_{14}$  y 1500 ppm de GCn.

La proporción de crudo y agua en la emulsión fue de 7:3. El tensoactivo se disolvió en 13.5 mL de agua de mar sintética, cuya composición corresponde a la descrita en la ,

Tabla 2. Esta disolución se vertió en un reactor como el de la Ilustración 5, el cual era de vidrio y el interior era liso. Se colocó la propela de manera que ésta

permaneció sumergida en la fase acuosa. Luego se agregaron 31.5 g de crudo C2 previamente calentado a 45 °C. Antes de iniciar la agitación, el contenido del reactor se incubó 10 minutos en un baño de agua a 65 °C.

Transcurrido ese tiempo, se aseguró que la propela estuviera bien centrada en la fase acuosa. La agitación fue a 13500 rpm por 1.5 min utilizando un homogeneizador IKA Labortechnik. A la mitad del tiempo de agitación la propela se elevó hasta el centro del reactor para lograr un mejor mezclado. Se corroboró la formación de la emulsión o/w al dispersar una gota de la emulsión en agua destilada.

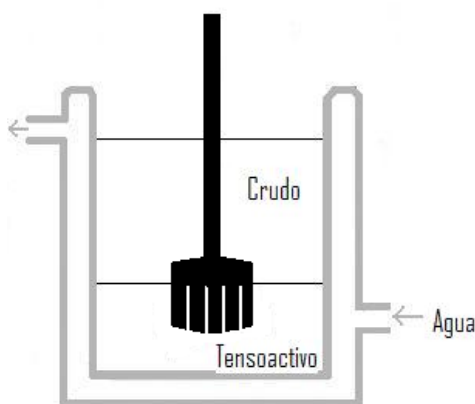


Ilustración 5. Equipo de mezclado utilizado para realizar las emulsiones,

Tabla 2. Composición del agua de mar sintética (Standard methods for the examination of water/waste water, 1995).

Compuesto*	mg/L
KCl	700
CaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1470
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4000
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10780
NaCl	23500
NaHCO <sub>3</sub>	200

\*Reactivos grado analítico J. T. Baker

### 5.2.2.2. Caracterización calorimétrica

Se realizó el mismo día que se preparó la emulsión y varios días después de acuerdo a la estabilidad observada. El equipo empleado fue el calorímetro diferencial de barrido marca Shimadzu modelo DSC-60A, el gas acarreador fue N<sub>2</sub>. Se colocaron aproximadamente 10 mg de la emulsión en una celda de aluminio y se cubrió con una tapa de aluminio. Se realizaron 3 ciclos, al inicio la muestra se calentó a 50 °C para comenzar el primer ciclo de enfriamiento. La

rampa de temperaturas fue de 50 a – 60 °C, la velocidad de enfriamiento fue de - 10 °C/min y la de calentamiento fue de 10 °C/min.

#### **5.2.2.3. Caracterización reológica**

Se realizó el mismo día que se preparó la emulsión. El equipo utilizado fue el reómetro de marca Reolag QC y el software StartRheoplus. Las emulsiones se evaluaron a 30 °C, 45 °C y 60 °C utilizando un baño de agua con control de temperatura. Los esfuerzos de corte fueron de 1 a 500 1/s. Para cada una de las temperaturas se determinó por quintuplicado la viscosidad en mPa·s. Al cambiar la temperatura de la prueba también se cambió la muestra de la emulsión.

#### **5.2.2.4. Distribución del tamaño de la partícula**

El método utilizado para el conteo y la distribución del tamaño de partícula fue por sensado óptico. Se realizó esta prueba con la emulsión recién preparada utilizando el equipo contador y analizador de tamaño de partícula marca PSS, modelo Accusizer 780. En un vaso de precipitado se pesaron 30 mg de la emulsión, para diluir la emulsión se agregaron 10 mL de una solución de TQA al 1% en agua destilada y se agitó. Se obtuvo el diámetro promedio de las partículas así como su distribución.

#### **5.2.2.5. Pruebas de estabilidad**

Se realizó la prueba de la botella modificada para monitorear el porcentaje en volumen de la separación de agua con respecto al tiempo. La emulsión recién preparada se colocó en un tubo de vidrio y se tapó por ambos lados. Los tubos de cada emulsión se almacenaron a 45 °C, y periódicamente se midió la cantidad de agua que se iba segregando.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Caracterización de los tensoactivos

#### 6.1.1. Pruebas de solubilidad

Antes de determinar la CMC de los biotensoactivos se realizaron pruebas de solubilidad con los disolventes más usados en el laboratorio. Los resultados para los tensoactivos de la serie GC<sub>n</sub> (Tabla 3), muestran que al incrementar el tamaño de la cadena no polar, el tensoactivo es menos soluble en agua y más soluble en disolventes menos polares, este es el caso de GC<sub>18</sub> el cual es completamente insoluble en agua. El siguiente tensoactivo menos soluble en agua es GC<sub>16</sub>. Los tensoactivos GC<sub>12</sub> y GC<sub>14</sub> son más solubles en agua y precipitan poco. Los más solubles en agua de esta serie son GC<sub>8</sub> y GC<sub>10</sub> y no se observó su precipitación.

Tabla 3. Pruebas de solubilidad de la serie GC<sub>n</sub>.

Tensoactivo	GC <sub>8</sub>			GC <sub>10</sub>			GC <sub>12</sub>			GC <sub>14</sub>			GC <sub>16</sub>			GC <sub>18</sub>		
	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P
Hexano	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	√ <sup>c</sup>	√ <sup>c</sup>	√
Tolueno	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	√ <sup>c</sup>	√ <sup>a</sup>	√
Acetona	√ <sup>a</sup>	√	D	X	X	-	X	X	-	√ <sup>c</sup>	√ <sup>a</sup>	D	X	X	-	X	X	-
Acetato de etilo	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	√ <sup>c</sup>	√ <sup>c</sup>	√
Etanol	√ <sup>a</sup>	√	√ <sup>b</sup>	√	√	√	√	√	√	√ <sup>a</sup>	√	√	√	√	√	X	√	√
Metanol	√	√	√ <sup>b</sup>	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√ <sup>a</sup>	√ <sup>a</sup>	√	X	X	√
Agua	√	√	X	√	√	X	√	√	√	√ <sup>a</sup>	√	√	√ <sup>c</sup>	√ <sup>a</sup>	-	X	X	-

X: no precipita o no se solubiliza, √ si precipita o si se solubiliza, TA: temperatura ambiente, E: ebullición, P: precipita, a: parcialmente soluble, b: precipita poco, c: poco soluble, D: se forma una fase inmisible.

La solubilidad en agua de los derivados de la celobiosa es mayor que la de los derivados de la glucosa, y esto puede explicarse debido a que la fracción hidrofílica de la molécula es mayor. En la

Tabla 4, se observa como todos los tensoactivos de esta serie son más solubles en agua y en disolventes polares como el metanol y el etanol.



Tabla 4. Pruebas de solubilidad de la serie G<sub>2</sub>C<sub>n</sub>.

Tensoactivo	G <sub>2</sub> C <sub>8</sub>			G <sub>2</sub> C <sub>10</sub>			G <sub>2</sub> C <sub>12</sub>			G <sub>2</sub> C <sub>14</sub>			G <sub>2</sub> C <sub>16</sub>			G <sub>2</sub> C <sub>18</sub>		
	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P
Hexano	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-
Tolueno	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-
Acetona	√ <sup>a</sup>	√ <sup>a</sup>	√	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	√ <sup>c</sup>	-
Acetato de etilo	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	√ <sup>c</sup>	-
Etanol	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	X	X	-
Metanol	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√ <sup>c</sup>	√ <sup>c</sup>	F
Agua	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	E	√ <sup>c</sup>	√ <sup>a</sup>	-	X	√ <sup>c</sup>	-

X: no precipita o no se solubiliza, √ si precipita o si se solubiliza, TA: temperatura ambiente, E: ebullición, P: precipita, a: parcialmente soluble, b: precipita poco, c: poco soluble, E se forma un gel, F: floclula.

Los derivados de la glicina son más solubles en agua que todos los biotensoactivos anteriores. En la Tabla 5, se observa que cuando los tensoactivos de esta serie se disuelven completamente en un disolvente polar no precipitan; y que a un mayor número de átomos de carbono en la cadena, el tensoactivo es más soluble en disolventes no polares como el tolueno.

Tabla 5. Pruebas de solubilidad de la serie MsGlyC<sub>n</sub>.

Tensoactivo	MsGlyC <sub>8</sub>			MsGlyC <sub>10</sub>			MsGlyC <sub>12</sub>			MsGlyC <sub>14</sub>			MsGlyC <sub>16</sub>			MsGlyC <sub>18</sub>		
	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P	TA	E	P
Hexano	X	X	-	X	X	-	X	√	C	X	√	C	X	X	-	X	X	-
Tolueno	X	X	-	X	X	-	√ <sup>a</sup>	√	X	√ <sup>a</sup>	√	G	√ <sup>a</sup>	√	√	√ <sup>c</sup>	√ <sup>a</sup>	√
Acetona	X	√ <sup>c</sup>	√ <sup>b</sup>	X	√ <sup>c</sup>	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	X	-
Acetato de etilo	X	X	-	X	X	-	X	X	-	X	√	C	X	X	-	X	X	-
Etanol	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X
Metanol	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X
Agua	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√	√	X	√ <sup>a</sup>	√	X

X: no precipita o no se solubiliza, √ si precipita o si se solubiliza, TA: temperatura ambiente, E: ebullición, P: precipita, a: parcialmente soluble, b: precipita poco, c: poco soluble, C: cristaliza, G: gel.

### 6.1.2. Determinación de la CMC

Los valores de tensión superficial fueron obtenidos según la metodología descrita a diferentes concentraciones de tensoactivo. En todas las determinaciones tensiométricas realizadas se observó la misma tendencia que se ejemplifica en la Ilustración 4 para la tensión superficial. Para todos los tensoactivos evaluados se realizó el mismo procedimiento que se describe a continuación para la GC<sub>14</sub>.

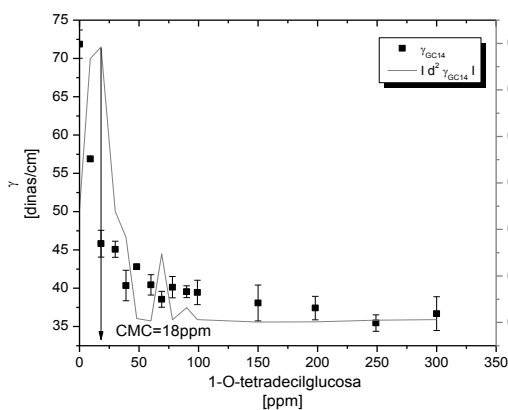
Una vez que se obtuvo el perfil tensiométrico de GC<sub>14</sub>, que corresponde a la Gráfica 1, se calculó el valor absoluto de la segunda derivada de la tensión superficial con respecto a la concentración de tensoactivo. El valor de la concentración correspondiente al máximo de la segunda derivada es la CMC (López-Fontán, 2004).

La discontinuidad en la reducción de la tensión superficial al aumentar la concentración de GC<sub>14</sub> se observa claramente en la Gráfica 1. El cambio brusco de pendiente corresponde a la CMC de un tensoactivo, e indica el punto en el que se logra la mayor adsorción en la superficie.

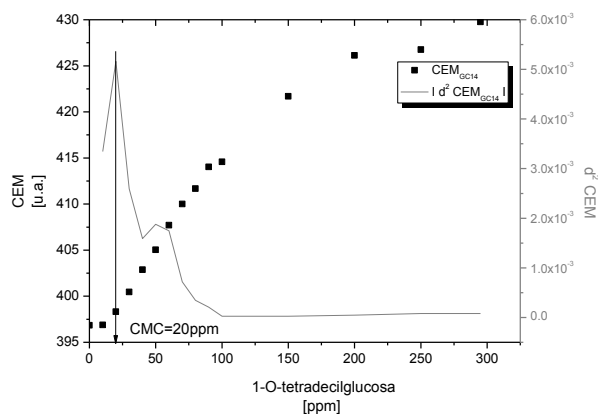
El valor de la CMC obtenido por tensiometría fue verificado por la técnica de fluorometría. En todos los tensoactivos evaluados se observó una gran similitud en los valores de la CMC obtenida por ambos métodos. Al comparar la Gráfica 1 y la Gráfica 2 de la GC<sub>14</sub>, queda demostrado que la CMC obtenida por ambos métodos es parecida, siendo los valores de 18 ppm por tensiometría y de 20 ppm por fluorometría.

Antes de obtener el CEM, se obtuvieron las intensidades del pireno con respecto al incremento de la concentración de tensoactivo. En la Gráfica 3 se puede observar como disminuye la intensidad del pireno al aumentar la concentración de GC<sub>14</sub>. En ausencia de tensoactivo se identifican claramente los 5 picos predominantes del espectro de fluorescencia de la molécula sonda: 372, 379, 383, 388, y 393 nm (Chakraborty, 2010). Para la determinación de la CMC, la concentración de pireno se mantuvo constante y la de tensoactivo se iba incrementando. Se observa así, la disminución de las intensidades de los máximos de absorción del pireno con la disminución de la concentración de GC<sub>14</sub> en forma

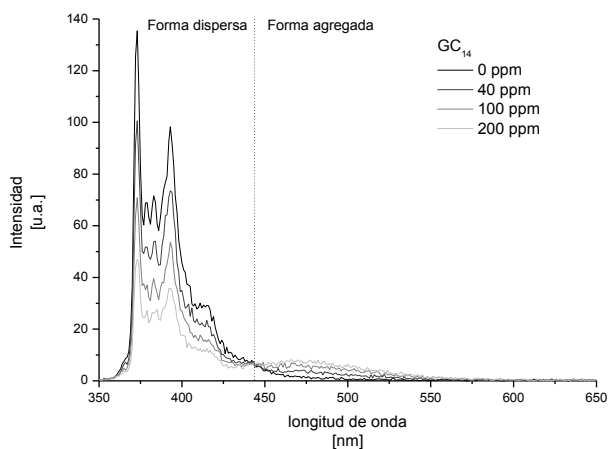
monomérica. Las intensidades detectadas de 450 nm hasta 600 nm están asociadas al incremento de tensoactivo en forma micelar (gráfica 3).



Gráfica 1. Determinación de la CMC de GC<sub>14</sub> por tensiometría en función de la concentración a 25°C.



Gráfica 2. Determinación de la CMC de GC<sub>14</sub> por fluorimetría en función de la concentración a 25°C.



Gráfica 3. Cambio de la intensidad del espectro de emisión del pireno con respecto a la concentración de GC<sub>14</sub> a 25°C.

### 6.1.2.1. Tensoactivos derivados de la glucosa

En la Tabla 6, se resumen las propiedades de superficie de la serie GCn y el TQA que es el tensoactivo de referencia porque forma emulsiones o/w muy estables con crudos pesados. En el anexo A se encuentran los perfiles tensiométricos de cada derivado de la O-glucosa que pudo ser evaluado, así como

la determinación de la CMC por fluorometría. Los valores de  $pC_{20}$  de esta serie aumentan hasta que el número de carbonos es de 14, cuando la cadena tiene 16 carbonos este valor disminuye. Esto quiere decir que la adsorción se ve favorecida al aumentar la cadena siempre y cuando el tensoactivo sea soluble en agua.  $GC_{16}$  es el menos soluble en agua de la serie  $GC_n$ . Un tensoactivo menos soluble en agua tiende a agregarse rápidamente sin disminuir la tensión superficial. El  $GC_{18}$  fue insoluble en agua, por lo que no fue posible determinarle sus propiedades de superficie en medio acuoso. Aquí es importante hacer una aclaración con respecto a la tendencia lineal observada en la Gráfica 4. La tendencia lineal se observa cuando el tensoactivo es soluble en agua. Al aumentar el número de carbonos, el tensoactivo es cada vez más insoluble en agua y sus propiedades de superficie disminuyen hasta el grado en el que ya no es posible determinarlas en medio acuoso.

De esta serie, el tensoactivo con mejor tendencia a la adsorción es  $GC_{14}$ , por tener el mayor valor de  $pC_{20}$ , esto quiere decir que disminuye la energía superficial del sistema a menor concentración; tal y como el tensoactivo TQA.

Tabla 6. Valor del HLB y propiedades de superficie de  $GC_n$  en agua destilada a 25°C.

Tensoactivo	HLB	Masa molar g/mol	CMC ppm	$\gamma_{CMC}$ dinas/cm	$\gamma_{min}$ dinas/cm	$pC_{20}$	CMC/ $C_{20}$
$GC_8$	12.25	292.37	778	44.6	40.3	2.89	2.09
$GC_{10}$	11.18	320.43	303.6	45.4	27.4	3.13	1.27
$GC_{12}$	10.28	348.48	78.4	40.6	29.8	4.25	3.98
$GC_{14}$	9.52	376.53	18	45.1	35.1	4.46	1.37
$GC_{16}$	8.86	404.59	5.9	68.7	55.6	3.61	0.06
TQA	16.60	748.99	100	42.7	41.3	4.45	3.80

Con respecto a los valores de  $CMC/C_{20}$  de la serie  $GC_n$ , los que son más bajos indican que la micelización es más favorecida que la adsorción. Este es el caso de  $GC_{16}$ , el cual al ser el menos soluble en agua de la serie tiende a agregarse a menor concentración (5.9 ppm).

Si el valor del cociente  $CMC/C_{20}$  es mayor a 1, el tensoactivo tiene una mayor tendencia a adsorberse en la superficie y una menor tendencia a la

micelización. Con esta información se puede esperar que en esta serie,  $GC_{12}$  funcione como emulsionante porque sus propiedades de superficie son parecidas a las del TQA.

#### **6.1.2.2. Tensoactivos derivados de la celobiosa**

Los valores de  $pC_{20}$  de la serie  $G_2C_n$  que se muestran en la Tabla 7 aumentan al aumentar el tamaño de la cadena. A diferencia de  $GC_n$ , los derivados de la celobiosa son más solubles en agua y se adsorben mejor en la superficie. En el anexo B se encuentran los resultados obtenidos por tensiometría y por fluorometría para cada derivado de la O-celobiosa evaluado.

El tensoactivo con mejor tendencia a la adsorción es  $G_2C_{16}$ , pero es el que menos reduce la tensión superficial del sistema.  $G_2C_{16}$  es el segundo menos soluble en agua de la serie por esta razón tiende a agregarse a menor concentración (2.9 ppm). Las propiedades de  $G_2C_{18}$  no se pudieron determinar porque se esperaba un valor de CMC más pequeño y más difícil de detectar con los dos métodos utilizados.

Un tensoactivo con mayor carácter hidrofóbico es aquel que altera más al agua que rodea al tensoactivo, y una consecuencia de esto es la tensión mínima que alcanza el sistema (Niraula, 2004). Un tensoactivo es más hidrofóbico en la medida que reduce la tensión superficial. Se espera que haya una relación con el valor HLB; a menor valor de HLB se dice que el tensoactivo es más hidrofóbico, pero este valor no da información acerca de la interacción que tiene el tensoactivo con el agua con respecto a la reducción de la tensión superficial. Los derivados de la celobiosa más hidrofóbicos son  $G_2C_{12}$  y  $G_2C_{14}$ .

Los valores de  $CMC/C_{20}$  de la serie  $G_2C_n$  son en su mayoría menores a 1. Es decir, indican que la micelización es más favorecida que la adsorción.  $G_2C_{12}$  y  $G_2C_{14}$  son los dos tensoactivos que más disminuyen la tensión superficial del sistema y los que tienen una mejor tendencia a la adsorción con respecto a la micelización, pero distan mucho del valor  $CMC/C_{20}$  para el TQA.

Con la información de la Tabla 7, se puede decir que  $G_2C_{12}$  y  $G_2C_{14}$  tendrán las mejores propiedades emulsificantes de la serie, aunque no sean como las esperadas para el TQA.

Tabla 7. Valor del HLB y propiedades de superficie de  $G_2C_n$  en agua destilada a 25°C.

Tensoactivo	HLB	Masa molar g/mol	CMC ppm	$\gamma_{CMC}$ dinas/cm	$\gamma_{min}$ dinas/cm	$pC_{20}$	CMC/ $C_{20}$
$G_2C_8$	15.02	454.51	405.1	56.7	39.1	2.79	0.54
$G_2C_{10}$	14.14	482.57	75.8	55.8	39.1	3.50	0.50
$G_2C_{12}$	13.37	510.62	30.4	50.9	29.1	4.28	1.14
$G_2C_{14}$	12.67	538.68	11.8	44.3	32.1	4.56	0.80
$G_2C_{16}$	12.04	566.73	2.6	62.3	49.1	4.66	0.21
TQA	16.60	748.99	100	42.7	41.3	4.45	3.80

### 6.1.2.3. Derivados de la glicina

Las propiedades de superficie de la serie MsGlyCn que se muestran en la Tabla 8 son muy distintas a las de las series anteriores. En el anexo C se encuentran las caracterizaciones fluorométricas y tensiométricas de los derivados de la glicina. A pesar de que son muy solubles en agua, tienden a formar agregados a muy bajas concentraciones pero sin disminuir la tensión superficial del sistema más allá de 54 dinas/cm. Una explicación de que no interaccionan con el agua es que disminuyen la esfera de solvatación porque la cabeza polar de la serie MsGlyCn no contiene tantos átomos electronegativos como los de la serie  $G_2C_n$ . Los derivados de la glicina son los que tienen el menor efecto hidrofóbico con respecto a los derivados de azúcares.

Las propiedades de MsGlyC<sub>16</sub> y MsGlyC<sub>18</sub> fueron difíciles de determinar, aunque eran solubles en agua el valor de CMC esperado iba a ser más pequeño y por lo tanto más difícil de detectar. Si MsGlyC<sub>14</sub> casi no alteraba la tensión superficial del agua, es de esperarse que MsGlyC<sub>16</sub> y MsGlyC<sub>18</sub> no fueran a reducir significativamente la tensión superficial del agua.

Tabla 8. Valor del HLB y propiedades de superficie de MsGlyCn en agua destilada a 25°C.

Tensoactivo	HLB	Masa molar g/mol	CMC ppm	$\gamma_{CMC}$ dinas/cm	$\gamma_{min}$ dinas/cm
MsGlyG <sub>8</sub>	12.01	283.32	151.2	54.2	55.8
MsGlyG <sub>10</sub>	10.93	311.37	75.7	63.5	59
MsGlyG <sub>12</sub>	10.02	339.42	9.8	64.9	61.8
MsGlyG <sub>14</sub>	9.26	367.48	2.9	67.4	53.9
TQA	16.60	748.99	100	42.7	41.3

### 6.1.3. Relación entre la CMC y la estructura de los tensoactivos

Después de calcular la CMC de cada uno de los tensoactivos evaluados por ambos métodos, se procedió a graficar para cada serie (GCn, G<sub>2</sub>Cn, MsGlyCn) la CMC obtenida con respecto a la cantidad de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica.

Una ecuación empírica de una serie homóloga para un surfactante no iónico es:

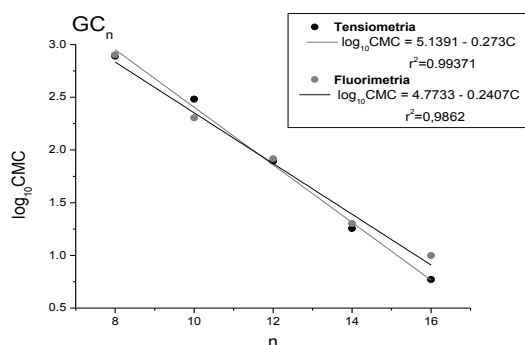
$$\log_{10}CMC = A - B n$$

donde A es una constante para determinado grupo polar a una temperatura dada. B es otra constante, y n es el número de carbonos de la parte hidrofóbica (Sjöblom & Gu, 1992). La constante B es cercana a  $0.3 \approx \log 2$  a 35 °C para los tensoactivos no iónicos (Rosen, 2004). Los grupos tensoactivos evaluados a 25°C tienen un valor de la constante B cercano a 0.25. Esto es válido para la CMC calculada con ambos métodos.

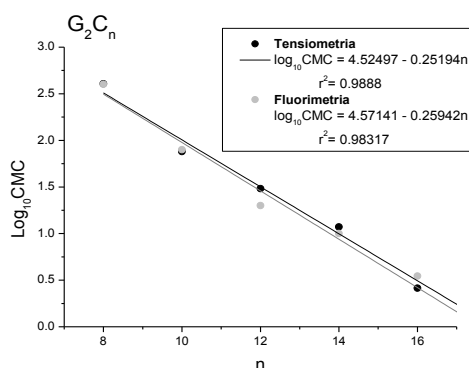
Además de que se observó una tendencia lineal, con un coeficiente de correlación mayor a 0.98 para los derivados de azúcares mostrados en la Gráfica 4 y la Gráfica 5. Para los derivados de glicina, ver la Gráfica 6, se obtuvo un coeficiente de correlación menor, aunque la tendencia sigue siendo lineal.

Con respecto a la estructura, se puede decir que la CMC de los tensoactivos evaluados en medio acuoso disminuye al incrementar el carácter hidrofóbico, es decir al aumentar los átomos de carbono de la cadena alifática.

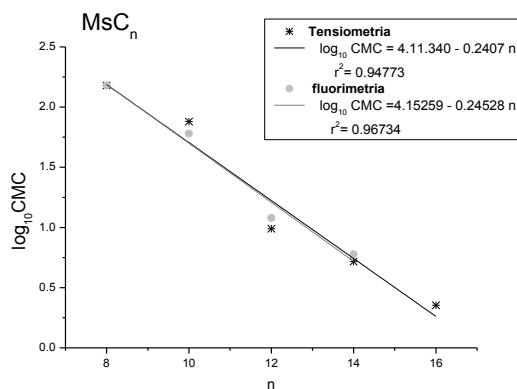
Al mantener constante la parte hidrofóbica y aumentar el tamaño de la cabeza polar, se observa que la serie  $G_2C_n$ , con dos unidades de glucosa y el grupo hidrofóbico equivalente tienen una menor CMC con respecto a los que tienen un grupo hidrofílico de una unidad de glucosa. En otras palabras, mientras más soluble en agua es el tensoactivo, éste se agrega a menores concentraciones, por ejemplo, la CMC de  $G_2C_8$  es menor que la CMC de  $GC_8$ .



Gráfica 4.  $\log_{10}CMC$  de la serie  $GC_n$  en función del número de átomos de carbono de la cadena ( $n$ ) a  $25^\circ C$ .



Gráfica 5.  $\log_{10}CMC$  de la serie  $G_2C_n$  en función del número de átomos de carbono de la cadena ( $n$ ) a  $25^\circ C$ .



Gráfica 6.  $\log_{10}CMC$  de la serie  $MsGlyC_n$  en función del número de átomos de carbono de la cadena ( $n$ ) a  $25^\circ C$ .

La naturaleza de la cabeza polar influye en el valor de la pendiente y la ordenada al origen de la función de la CMC en función del tamaño de la cadena.



Si el valor de la pendiente es menor, significa que el tensoactivo se agrega a menor concentración.

La función del logaritmo de la CMC con respecto al número de carbonos deja de ser lineal cuando la cadena hidrocarbonada tiene más de 16 átomos de carbono. Aunque son solubles en agua tienden a formar micelas a menores concentraciones, en ppm, pero casi no interaccionan con el agua. Como consecuencia a ningún tensoactivo de esta serie se le pudo determinar el  $pC_{20}$  porque no alcanzan a disminuir la tensión del agua 20 dinas/cm.

Para las series  $GC_n$  y  $G_2C_n$ , se puede decir que la fuerza de repulsión de las partes polares es mayor que la fuerza de atracción de las cadenas no polares, por esta razón el tensoactivo es muy soluble en agua. El tamaño de la micela está relacionado con las fuerzas de repulsión de las cabezas polares y la necesidad de minimizar el contacto no favorable del agua con la cadena hidrocarbonada (Nilsson & Söderman, 1996). Esto ocurrió con los tensoactivos con 8 y 10 átomos de carbono en la sección no polar. Por esta razón fueron los que tuvieron valores más altos de la CMC en las dos series porque tienden a no agregarse y a permanecer monodispersos en la solución aún a altas concentraciones. Esto se observó mejor por medio de la fluorometría, porque los tensoactivos más solubles en agua no disminuían considerablemente la intensidad de las bandas del espectro de fluorescencia del pireno al aumentar la concentración de tensoactivo.

También un valor HLB menor en una serie está asociado a un valor mayor de  $pC_{20}$  siempre y cuando el tensoactivo sea soluble en agua. Un valor de  $pC_{20}$  mayor está directamente asociado a una mejor adsorción en la interfase. Esto puede tener relación con el carácter emulsificante del tensoactivo (Niraula, 2004). De los tres grupos de tensoactivos evaluados, los que tienen mejor tendencia a la adsorción son los derivados de la celobiosa. Entonces se puede esperar que formen emulsiones o/w como ocurre con el TQA.

Una de las ventajas de aumentar el tamaño de la parte hidrofílica, como ocurre con la serie  $G_2C_n$ , es que el compuesto es más soluble en agua y esto permite tener un mayor número de átomos de carbono en la parte polar. Para elaborar una emulsión o/w esto es una ventaja porque se requiere que el

tensoactivo sea soluble en agua. También un valor pequeño de la CMC está asociado a una mejor propiedad como emulsificante (Niraula, 2004), siempre y cuando la  $\gamma_{\min}$  sea menor a 40 dinas/cm.

Para las series GCn, G<sub>2</sub>Cn y MsGlyCn se puede resumir que cuando la fuerza de atracción entre las cadenas no polares es mayor que la de los grupos polares la molécula es menos soluble en agua. Lo que es el caso de los tensoactivos evaluados con cadenas de 16 o más átomos de carbono, cuyas propiedades de superficie no fueron determinadas por tener un valor de CMC muy bajo.

#### **6.1.4. Efecto del agua de mar en las propiedades de superficie de los tensoactivos**

Se seleccionaron 2 tensoactivos de la serie GCn y 2 de la serie G<sub>2</sub>Cn para conocer el efecto del agua de mar en la CMC, el pC<sub>20</sub> y CMC/C<sub>20</sub>. Estos 4 tensoactivos fueron solubles en agua de mar sintética, cuya composición corresponde a la descrita en la ,

Tabla 2.

En la Tabla 9, se observa que la CMC de los derivados de la celobiosa en agua de mar casi no varió con respecto a la determinada en agua destilada, pero disminuyó considerablemente para los derivados de la glucosa en presencia de sales. La capacidad de solvatación de los derivados de la GCn disminuye en agua de mar ocasionando que sean menos solubles y tengan una mayor tendencia a la agregación.

Los derivados de la celobiosa conservan su tendencia a la adsorción en agua de mar porque los valores de pC<sub>20</sub> no disminuyen de manera significativa con respecto al agua destilada.

La CMC/C<sub>20</sub> de los todos los tensoactivos evaluados en agua de mar es menor a 1, lo que indica que hay una mayor tendencia a la agregación debido a la presencia de sales. Esto puede sugerir que la presencia de sales puede estabilizar a la emulsión, ya que se conserva la capacidad de adsorción pero aumenta la

capacidad de formar micelas a menores concentraciones. La presencia de electrolitos disminuye la capacidad de solvatación de los tensoactivos (Salager, 1993), por esta razón los tensoactivos con una cadena hidrofílica mayor a 12 carbonos fueron menos solubles en agua de mar sintética.

**Tabla 9. Comparación de las propiedades de superficie de los tensoactivos en agua destilada y en agua de mar sintética.**

Tensoactivo	Medio	pC <sub>20</sub>	CMC [ppm]	CMC/C <sub>20</sub>
G <sub>2</sub> C <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> O	4.28	30.4	1.14
G <sub>2</sub> C <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>mar</sub>	4.20	25.2	0.79
G <sub>2</sub> C <sub>14</sub>	H <sub>2</sub> O	4.56	11.8	0.80
G <sub>2</sub> C <sub>14</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>mar</sub>	4.26	10.4	0.35
GC <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> O	3.13	303.6	1.27
GC <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>mar</sub>	3.36	47.3	0.33
GC <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> O	4.25	78.4	3.98
GC <sub>12</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>mar</sub>	3.82	9.6	0.18

### 6.1.5. Mezclas de tensoactivos

Si se considera que dos tensoactivos se mezclan idealmente, es decir, se trata de un sistema con un coeficiente de actividad igual a 1; entonces la CMC de la mezcla de tensoactivos se puede estimar mediante la siguiente relación:

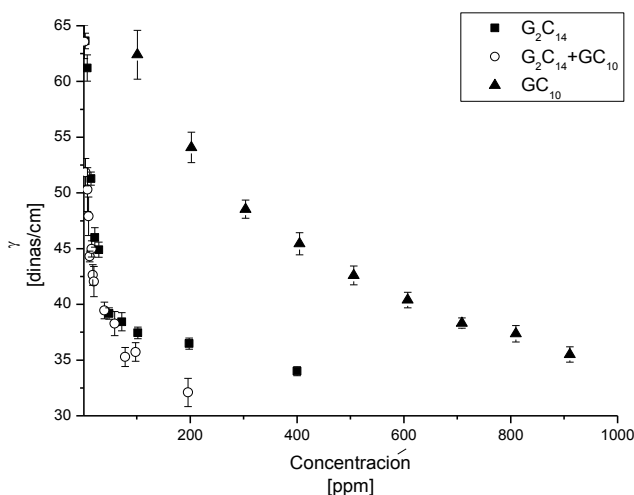
$$\frac{1}{\text{CMC}} = \frac{\alpha}{\text{CMC}_1} + \frac{1 - \alpha}{\text{CMC}_2}$$

donde CMC<sub>1</sub> es la CMC del tensoactivo cuya concentración en fracción mol es de  $\alpha$ , y CMC<sub>2</sub> es la CMC del tensoactivo cuya concentración es de  $1 - \alpha$  en fracción mol. Se ha reportado experimentalmente que la mezcla de decilglucosa con decilmaltosa es ideal (Sierra & Svensson, 1999). Con este antecedente, se puede utilizar este modelo para la mezcla 1:1 en masa de G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> y GC<sub>10</sub>, la CMC teórica es de 22.7 ppm, experimentalmente este valor fue de 21.6 ppm. El tensoactivo que influye más en el valor de la CMC la mezcla es aquel que tiene la CMC más baja.

La sinergia de una mezcla de tensoactivos está definida como una mejora de cierta propiedad comparada con la que tiene el tensoactivo sin mezclar (Sierra & Svensson, 1999). La Tabla 10 demuestra que esta mezcla es sinérgica porque hubo una mejora en la efectividad es decir en el valor de  $CMC/C_{20}$ . La tendencia a la adsorción con respecto a la formación de micelas de la mezcla de tensoactivos es mayor que la de sus componentes por separado, esto se comprueba con el cociente  $CMC/C_{20}$ . Aunque el valor de  $pC_{20}$  de  $G_2C_{14}$  indica que reduce más la tensión superficial que la mezcla de tensoactivos.

Tabla 10. Efecto de la mezcla de tensoactivos en las propiedades de superficie.

Tensoactivo	CMC ppm	$\gamma_{CMC}$ dinas/cm	$\gamma_{min}$ dinas/cm	$pC_{20}$	$CMC/C_{20}$
$GC_{10}$	303.6	45.4	27.4	3.13	1.27
$G_2C_{14}$	11.8	44.3	32.1	4.56	0.80
Mezcla	21.6	46.1	33.9	4.46	1.57



Gráfica 7. Perfil tensiométrico de  $G_2C_{14}$ ,  $GC_{10}$  y la mezcla de ambos (1:1 masa).

### 6.1.6. Punto de nube

Aunque el punto de nube es una característica de los tensoactivos no iónicos, en el caso de los alquilglucósidos no se puede determinar, salvo en

algunas excepciones (Sjöblom J., 2006). Dado que no se encontró esta información en la bibliografía, se decidió determinar el punto de nube de los tensoactivos seleccionados para formar emulsiones.

#### **6.1.6.1. Tensoactivos derivados de la glucosa**

Los tensoactivos GC<sub>8</sub> y CG<sub>10</sub> no presentan punto de nube ni precipitan en un intervalo de temperatura de 0 a 80 °C. Para esta determinación, la concentración de GC<sub>8</sub> varió de 950 a 350 ppm y la concentración de GC<sub>10</sub> varió de 100 a 500 ppm.

El tensoactivo GC<sub>12</sub> no presentó punto de nube pero se observó turbidez relacionada con la insolubilidad del tensoactivo. La solución de 42 ppm de GC<sub>12</sub> presentó turbidez de 0 a 15°C. Esta turbidez fue ocasionada por la presencia de sólidos de tensoactivo insolubles.

La solución de 63 ppm de GC<sub>12</sub> presentó a 19.92 °C una fase sólida que no se depositó sino que migró hacia la interfase líquido-gas en donde se concentró. Al agitar el sólido con el sensor aquél migró nuevamente hacia la interfase. Este comportamiento se mantuvo hasta 0.93 °C. De las cinco soluciones a diferentes concentraciones, ésta fue la única muestra que presentó este comportamiento. La solución de 84 ppm de GC<sub>12</sub> presentó turbidez de 0 a 40 °C debida a la presencia de sólidos insolubles. La solución más concentrada, 105 ppm de GC<sub>12</sub>, cuando fue calentada a 80 °C no logró disolver todo el tensoactivo.

El tensoactivo GC<sub>14</sub> tampoco presentó punto de nube al variar la concentración de 5 a 20 ppm.

#### **6.1.6.2. Tensoactivos derivados de la celobiosa**

El derivado de la celobiosa G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> no presenta punto de turbidez ni precipita en un intervalo de temperatura de 0 a 80 °C y a concentraciones de 5 a 20 ppm. Cómo este tensoactivo es más soluble que los derivados de la glucosa no se esperaba ninguna turbidez asociada a la insolubilidad.

### **6.1.6.3. Mezclas de tensoactivos**

Se realizaron soluciones 1:1 en masa de GC<sub>10</sub> y G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> cuya concentración varió de 300 a 20 ppm y no se observó el punto de nube en ninguna de ellas. La solución a 300 ppm en el intervalo de temperaturas de 18.3 y 51.2 °C se apreciaron sólidos dispersos en la fase líquida. Y en el intervalo de 51.2 a 80.1°C ya no se apreciaron dichos sólidos.

Las soluciones de la mezcla GC<sub>12</sub> y G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> en proporciones 1:1 en masa con concentraciones de 5 a 40 ppm no exhibió punto de nube. Sin embargo, la solución a 40 ppm por debajo de 40.7°C presentó sólidos de forma irregular, al rebasar esa temperatura estos sólidos ya no se apreciaron en la fase líquida

## **6.2. Formación de emulsiones y estudio de su estabilidad**

Las condiciones de agitación a 9500 rpm durante 1.5 minutos, con una concentración de 1500 ppm de los tensoactivos de la serie MsGlyCn no funcionaron para formar emulsiones. Esto es una consecuencia de la poca capacidad que tienen estos tensoactivos para reducir la tensión superficial del agua.

A esas mismas condiciones, los tensoactivos de la serie GCn tampoco formaron emulsiones estables. Al terminar la agitación la separación de fases ocurrió en un lapso menor a 1 hora. La explicación de estos resultados es que esta serie de tensoactivos tiene buena tendencia a la adsorción pero no a la formación de micelas, por lo que la emulsión que forman es muy inestable.

Las emulsiones realizadas con la serie G<sub>2</sub>Cn también fueron inestables pero tardaron más tiempo en separarse. De esta última serie, se caracterizó la emulsión elaborada con G<sub>2</sub>C<sub>14</sub>, ya que esta fue la más tiempo duró de la serie. La concentración a la que se observó mayor estabilidad fue a 3000 ppm a 13500 rpm por 1.5 min a 65°C. Este tensoactivo mostró la mejor tendencia a la adsorción dentro de los más solubles en agua, además de tener una CMC muy baja.

Estudios realizados anteriormente han sugerido que la estabilidad de una emulsión puede incrementarse al mezclar derivados de monosacáridos y

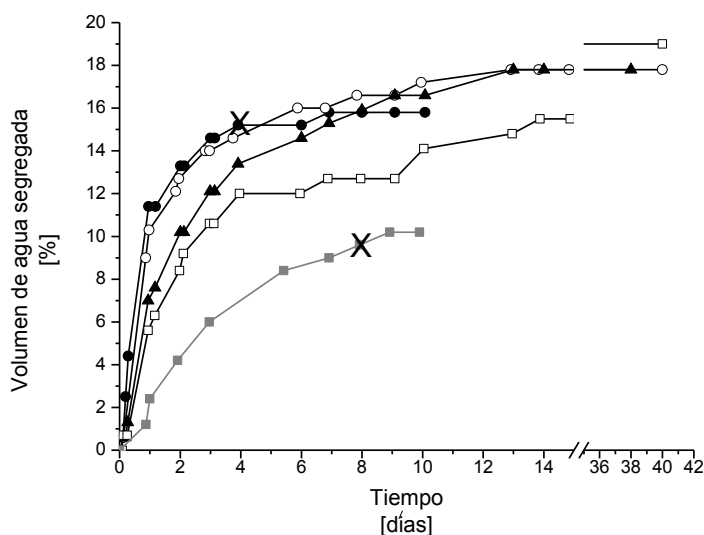
disacáridos (Rosen & Sulthana, 2001). Por esta razón se procedió a mezclar el  $G_2C_{14}$  con los tensoactivos de la serie  $GC_n$  para mejorar la estabilidad de la emulsión. Se mezcló el tensoactivo soluble en agua de mar con mejor tendencia a la adsorción  $G_2C_{14}$  con un  $pC_{20}$  de 4.56 aunado a una mejor tendencia a formar micelas. No se seleccionó  $G_2C_{16}$ , el cual tenía un valor de  $pC_{20}$  mayor, por ser menos soluble en agua (ver Tabla 7). De acuerdo a la regla de Bancroft (Martínez-Palou, 2010), el tensoactivo debe ser soluble en la fase continua para poder formar la emulsión. Así como tampoco se seleccionaron  $G_2C_8$ ,  $G_2C_{10}$  y  $G_2C_{12}$ , su capacidad de adsorción es baja a pesar de ser muy solubles en agua. Analizando los resultados de la caracterización de los derivados de la glucosa y de la celobiosa, los tensoactivos con mejor tendencia a la adsorción con respecto a la micelización son los de la serie  $GC_n$  con un valor de  $CMC/C_{20}$  mayor a 1, siendo éstos  $GC_8$ ,  $GC_{10}$ ,  $GC_{12}$  y  $GC_{14}$ .

### **6.2.1. Segregación de agua**

La duración de las emulsiones fue monitoreada a temperatura ambiente, y se observó la textura de la emulsión y su dispersión en agua. Se consideró que la emulsión estaba rota cuando ésta ya no se dispersó en agua. La segregación de agua observada no siempre indica que la emulsión está rota, por esta razón la prueba de la dispersión se realizó por separado. Si hay una separación de fases debida a la gravedad la emulsión puede agitarse para volver a obtener una sola fase. Cuando las gotas de crudo migran a la superficie por diferencia de densidad, al fenómeno se le conoce como cremado y es un proceso reversible. Cuando el crudo migra a la superficie en forma de gotas más grandes al fenómeno se le llama coalescencia, una mayor agregación de las gotas de crudo termina por romper la emulsión sin que ésta se pueda dispersar otra vez por agitación.

La observación del volumen de agua segregado se realizó por separado a 45 °C. El aumento de la temperatura incrementa la diferencia de densidades entre la fase acuosa y crudo, además de que aumenta el movimiento browniano y que puede acelerar la coalescencia de las gotas de crudo. Todo esto con la finalidad de acelerar la segregación del agua de la emulsión o del crudo.

La segregación de agua observada en las emulsiones se muestra en la Gráfica 8. Para indicar en la gráfica el tiempo promedio en el que se rompió la emulsión se utilizó el símbolo (X). Una observación general para estas emulsiones fue que el agua separada fue incolora.



Gráfica 8. Porcentaje de segregación de agua de las emulsiones almacenadas a 45°C. El símbolo x indica cuando la emulsión se rompió. , ■:  $G_2C_{14}$ , ●:  $GC_8+G_2C_{14}$ , ○:  $GC_{10}+G_2C_{14}$ , ▲:  $GC_{12}+G_2C_{14}$ , □:  $GC_{14}+G_2C_{14}$ .

Las emulsiones más inestables fueron  $G_2C_{14}$ , y  $G_2C_{14}+GC_8$ . Mientras que las emulsiones hechas con las siguientes mezclas  $G_2C_{14}+GC_{14}$ ,  $G_2C_{14}+GC_{12}$  y  $G_2C_{14}+GC_{10}$  fueron las más estables, todas ellas duran más de 1 mes y presentan buena dispersión en agua pasado ese tiempo. Una observación interesante es que estos resultados sí tienen una relación con los valores de  $pC_{20}$  y tensión mínima. Se mencionó que  $G_2C_{14}$  es el que mejor se adsorbe a la superficie, además es el que mejor reduce la tensión superficial del agua a la vez que forma micelas a una menor concentración. En tanto que los tensoactivos de la serie  $GC_n$  se escogieron por su mejor tendencia a la adsorción con respecto a la micelización. Las emulsiones mezcladas con  $G_2C_{14}$  son más estables ya que el tensoactivo reduce mejor la tensión superficial del agua, los cuales son derivados de la glucosa:  $GC_{14}$ ,  $GC_{12}$  y  $GC_{10}$ .



Las dos emulsiones más inestables no segregaron más agua después de romperse, éstas fueron las realizadas solamente con  $G_2C_{14}$  y la mezcla de  $G_2C_{14}$  con  $GC_8$ . La emulsión que contenía  $GC_8$  duró  $4.5 \pm 1.3$  días, fue la menos estable de todas debido en parte a que este tensoactivo forma micelas a mayor concentración con respecto a todos los demás. Otros aspectos sobre la estabilidad son discutidos en la caracterización calorimétrica.

La emulsión preparada solamente con  $G_2C_{14}$  se rompió en  $7.5 \pm 2.1$  días después de su preparación.

Se puede decir que se obtuvo una mezcla sinérgica al utilizar  $G_2C_{14}$  junto con  $GC_{10}$ ,  $GC_{12}$  y  $GC_{14}$  respectivamente, ya que hubo un incremento considerable de la estabilidad de la emulsión. Otra ventaja observada es que se segregó un mayor volumen de agua lo que permitirá posteriormente eliminar una gran parte del agua de la emulsión solamente por gravedad.

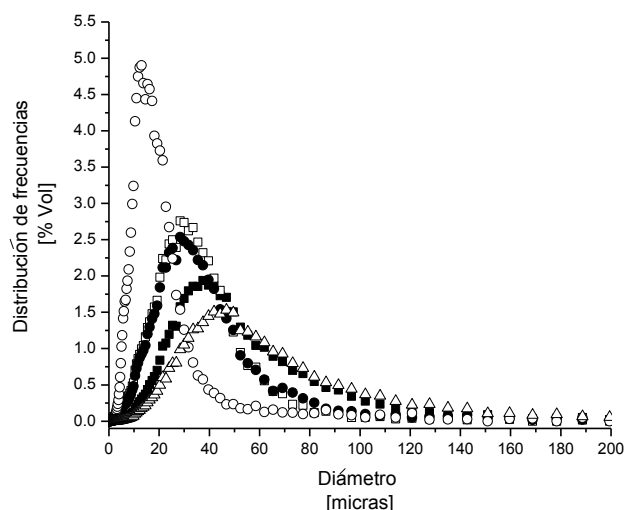
### **6.2.2. Distribución del tamaño de partícula**

El diámetro más común de las gotas dispersas en una emulsión es de 1 a 50 micras (Clausse, Gomez, Pezron, Komunjer, & Dalmazzone, 2005). Analizando el perfil de la distribución del diámetro de las gotas de crudo de la emulsión diluida (gráfico 9), se observa que el mayor diámetro promedio observado fue de 47 micras para la emulsión elaborada con  $G_2C_{14}$ . La emulsión a la que se le observó el menor diámetro promedio fue la que contenía  $GC_{14} + G_2C_{14}$  con 13.1 micras. Todas las distribuciones observadas fueron monomodales.

De las emulsiones más inestables, se observó que la emulsión formada solamente con  $G_2C_{14}$  es la que tiene el mayor diámetro medio además de que muestra mayor distribución en el tamaño de las gotas. La emulsión con  $GC_8$  y  $G_2C_{14}$  le siguen en distribución y en tamaño de gota con 37.5 micras.

El diámetro medio de las gotas de crudo dispersas está relacionado con el aumento de la longitud de la cadena no polar del derivado de la O-alkilglucosa (Niraula, King, Chun, & Misran, 2004). El menor diámetro observado fue cuando

los tensoactivos de la mezcla tenían la misma estructura hidrofóbica, es decir, en la mezcla  $G_2C_{14}+GC_{14}$ .



Gráfica 9. Distribución del diámetro de las gotas de crudo con distintos tensoactivos,  $\Delta$ :  $G_2C_{14}$ ,  $\blacksquare$ :  $GC_8+G_2C_{14}$ ,  $\square$ :  $GC_{10}+G_2C_{14}$ ,  $\bullet$ :  $GC_{12}+G_2C_{14}$ ,  $\circ$ :  $GC_{14}+G_2C_{14}$ .

### 6.2.3. Caracterización calorimétrica

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta muy útil para caracterizar emulsiones. Este método no requiere dilución de la muestra y la opacidad de la emulsión no es limitante para usar esta técnica. A diferencia de otras metodologías para estimar la estabilidad, la DSC permite distinguir entre el agua que está emulsionada y la que no lo está. Además, permite identificar si hay un cambio en el tamaño de las gotas (Dalmazzone, Noïk, & Clause, 2009)

Los resultados que se muestran en esta sección corresponden al ciclo de enfriamiento. No se tomaron en cuenta las curvas de fusión porque estas no permiten distinguir entre el agua que forma parte de la fase continua de las que no forman parte de ella.

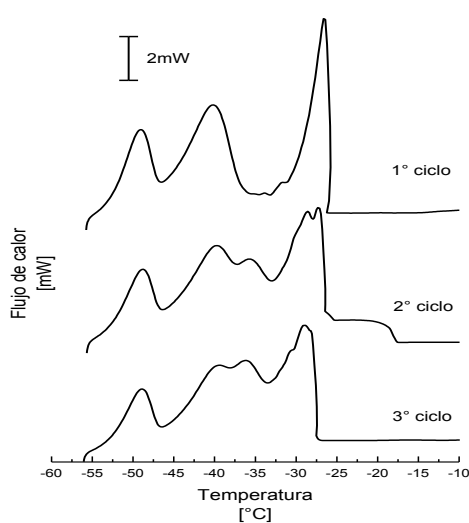
La temperatura a la que se detecta la primera señal exotérmica en los ciclos de enfriamiento corresponde a la temperatura de cristalización del agua que forma parte de la fase continua. Ésta temperatura oscila alrededor de los  $-24^{\circ}C$  para un volumen de agua de  $1\text{ mm}^3$ . Mientras que la temperatura de cristalización de las

microgotas de agua rodeadas de crudo es de  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. (Dalmazzone, Noik, & Clause, 2009). Volúmenes de agua menores muestran una temperatura de cristalización más baja.

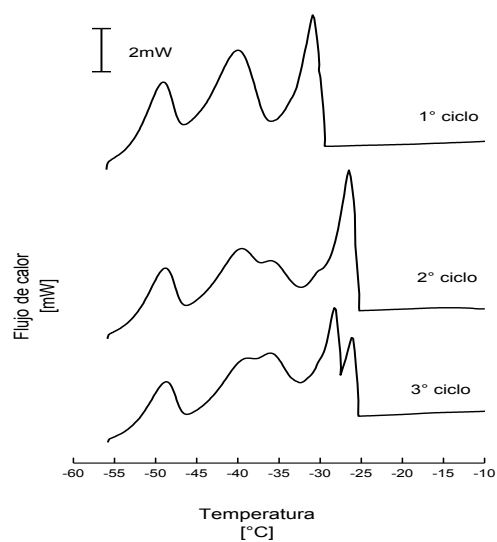
El intervalo de temperaturas empleados solamente muestra las temperaturas de cristalización del agua porque el crudo no cristaliza a las temperaturas en las que se realizó la prueba.

Las emulsiones estables no muestran un retraso en las temperaturas de cristalización, esto quiere decir que son estables porque la mayoría de las gotas cristalizan a la misma temperatura. Esto es posible porque el tamaño de las gotas no varió drásticamente como en el caso de las emulsiones inestables.

### 6.2.3.1. Emulsión preparada con $\text{G}_2\text{C}_{14}$



Gráfica 10. Termogramas de enfriamiento de la emulsión  $\text{G}_2\text{C}_{14}$  recién preparada.



Gráfica 11. Termogramas de enfriamiento de la emulsión  $\text{G}_2\text{C}_{14}$  4 días después.

La emulsión recién preparada con  $\text{G}_2\text{C}_{14}$  es del tipo w/o/w. La señal exotérmica cercana a  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  que se observa en la Gráfica 10 corresponde al agua que forma parte de la fase continua. La presencia de microgotas de agua dentro del crudo disperso es demostrada por la señal exotérmica cercana a  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$  en los tres ciclos de enfriamiento. También se observa una señal cercana a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

correspondiente a la temperatura de cristalización de gotas de agua más pequeñas. Las mismas señales se observan en la Gráfica 11 cuando la emulsión fue evaluada 4 días después de su preparación. Transcurrido ese tiempo la emulsión es menos estable a los cambios de temperatura porque el 2° y el 3° ciclo, ambos a 4 días de preparación, tienen más señales exotérmicas que el 1° ciclo.

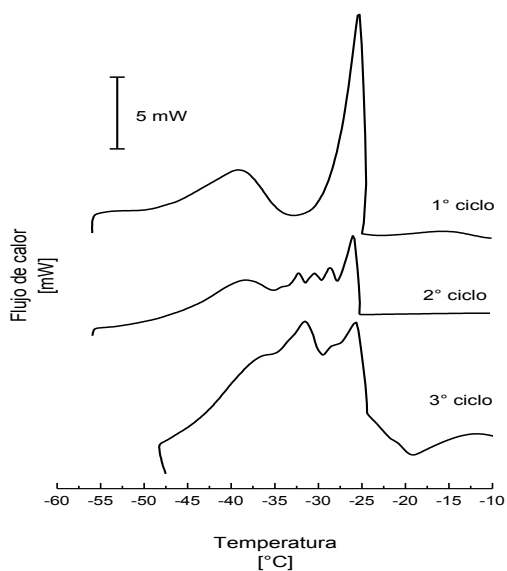
La emulsión preparada con  $G_2C_{14}$  es la que menos volumen de agua segrega y esto se explica comparando el primer ciclo de los termogramas de la Gráfica 10 y de la Gráfica 11. El área de las señales  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  y a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  están relacionadas con la cantidad de agua que hay en forma de microgotas. La que se observa a  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  se relaciona con la cantidad de agua de la fase continua. La mayor parte del agua de esta emulsión está en forma de microgotas. El volumen de agua contenido en la fase continua es menor y es la que se separa por gravedad.

Hay estudios que indican que mientras más compleja es una emulsión es más probable observar un fenómeno de inversión de fase y que la inversión de fase se llave a cabo tan pronto como la emulsión se rompe (Vaessen, Visschers, & Stein, 1996), esto puede explicar el porqué ya no hay más segregación de agua después de que la emulsión se rompe.

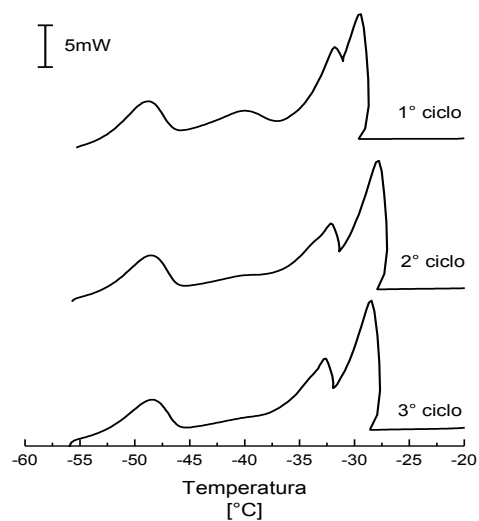
#### **6.2.3.2. Emulsiones preparadas con mezclas de tensoactivos**

La emulsión recién preparada con  $GC_8+G_2C_{14}$  es w/o/w. En la Gráfica 12, se observa la señal exotérmica alrededor de  $-39\text{ }^\circ\text{C}$  correspondiente a las microgotas dispersas en el crudo que a su vez se encuentra disperso en el agua de mar. La emulsión es inestable a los cambios de temperatura porque los ciclos 2 y 3 tienen más señales exotérmicas que el ciclo 1, esto se ha asociado a una transferencia de masa del agua de la fase continua a las microgotas.

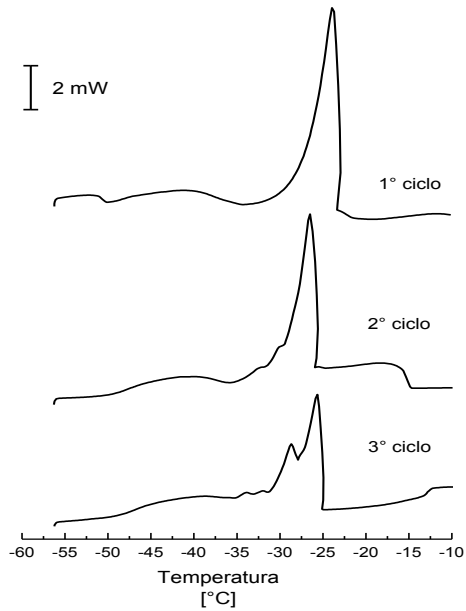
Esta emulsión evaluada 3 días después tiene microgotas más pequeñas, con temperatura de cristalización de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El área bajo la curva de esta señal indica que hay una cantidad apreciable de agua emulsionada dentro de las gotas de crudo. Este volumen de agua es menor que en la emulsión con  $\text{G}_2\text{C}_{14}$ , por esta razón es la segunda emulsión que segrega menos agua por gravedad con respecto a las demás, haciendo referencia a lo que se mostró en la Gráfica 8.



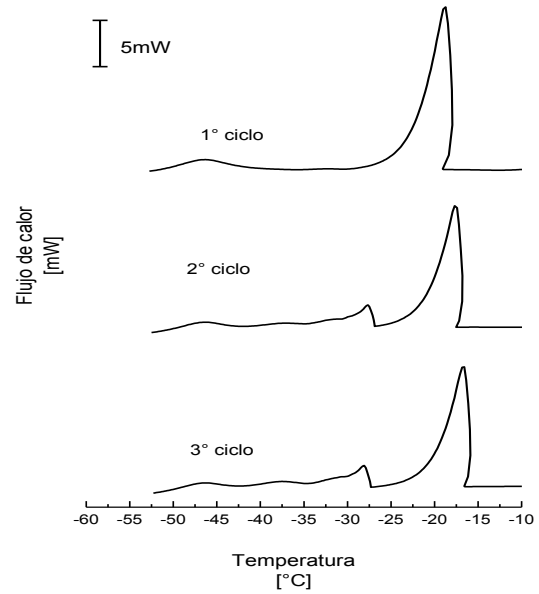
Gráfica 12. Termogramas de enfriamiento de la emulsión  $\text{GC}_8+\text{G}_2\text{C}_{14}$  recién preparada.



Gráfica 13. Termogramas de enfriamiento de la emulsión  $\text{GC}_8+\text{G}_2\text{C}_{14}$  3 días después de su preparación.

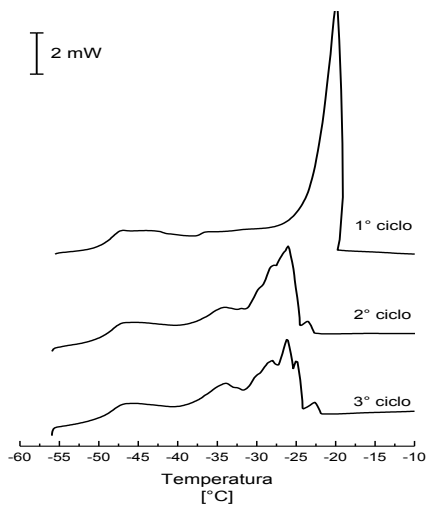


Gráfica 14. Termogramas de enfriamiento de la emulsión GC<sub>10</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> recién preparada.

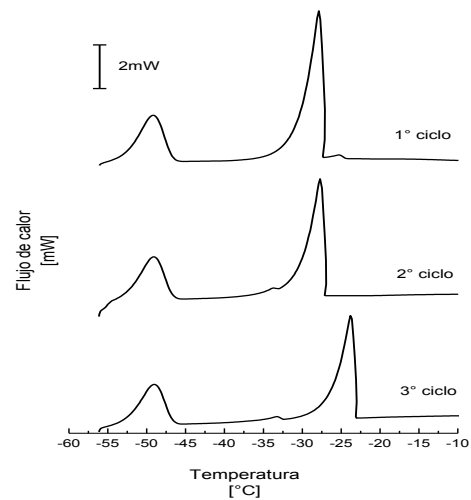


Gráfica 15. Termogramas de enfriamiento de la emulsión GC<sub>10</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> 4 semanas después.

Los termogramas de la emulsión preparada con la mezcla G<sub>2</sub>C<sub>14</sub>+GC<sub>10</sub> que se muestran en la Gráfica 14 y la Gráfica 15 indican que la emulsión es del tipo o/w y que es estable a los cambios de temperatura.



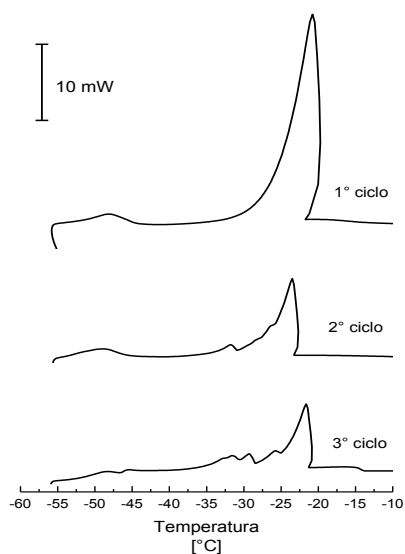
Gráfica 16. Termogramas de la emulsión GC<sub>12</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> recién preparada.



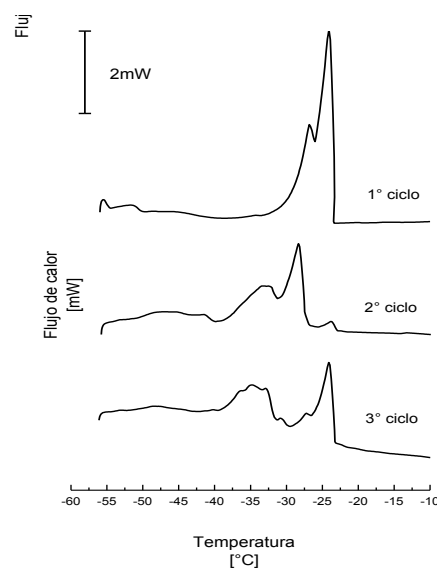
Gráfica 17. Termogramas de la emulsión GC<sub>12</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> 6 días después.

La emulsión GC<sub>12</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> recién preparada es o/w. En la Gráfica 16 se observa que la emulsión es más estable a los cambios de temperatura.

A los 6 días de su preparación, la emulsión se volvió a caracterizar y se observó que la emulsión es del tipo w/o/w debido a la presencia de microgotas con una temperatura de cristalización de -50 °C



Gráfica 18. Termogramas de enfriamiento de la emulsión GC<sub>14</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> recién preparada.



Gráfica 19. Termogramas de enfriamiento de la emulsión GC<sub>14</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> 1 mes después.

La emulsión GC<sub>14</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub> recién preparada es o/w porque en la Gráfica 18 se observa una ausencia de un proceso exotérmico a temperaturas menores a -39 °C en los tres ciclos de enfriamiento. Esto también indica que la emulsión es muy estable a los cambios de temperatura. Esta misma emulsión evaluada un mes después sigue siendo estable, aunque ya se observan dos señales exotérmicas en el primer ciclo de enfriamiento (Gráfica 19). En los dos ciclos posteriores las gotas de agua de la fase continua se transforman en microgotas porque aparece la señal alrededor de -35 °C. Esto quiere decir que 1 mes después la emulsión ya no es tan estable a los cambios de temperatura como fue en el tiempo inicial. En la tabla 11, se observa el cambio de la temperatura de congelación de la señal correspondiente a la fase acuosa continua.

Tabla 11. Temperatura del primer pico de cristalización determinada por DSC en las emulsiones.

Emulsión	Temperatura de cristalización [°C]					
	t=0			t=f		
	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo
G <sub>2</sub> C <sub>14</sub> +GC <sub>8</sub>	-25.07	-25.61	-25.67	-29.41	-27.78	-28.47
G <sub>2</sub> C <sub>14</sub> +GC <sub>10</sub>	-23.78	-26.48	-25.15	-18.75	-17.56	-16.6
G <sub>2</sub> C <sub>14</sub> +GC <sub>12</sub>	-19.91	-26.03	-24.92	-27.85	-27.69	-23.8
G <sub>2</sub> C <sub>14</sub> +GC <sub>14</sub>	-20.78	-23.49	-21.63	-24.08	-28.32	-24.11
G <sub>2</sub> C <sub>14</sub>	-26.6	-27.21	-28.86	-30.88	-26.47	-26.09

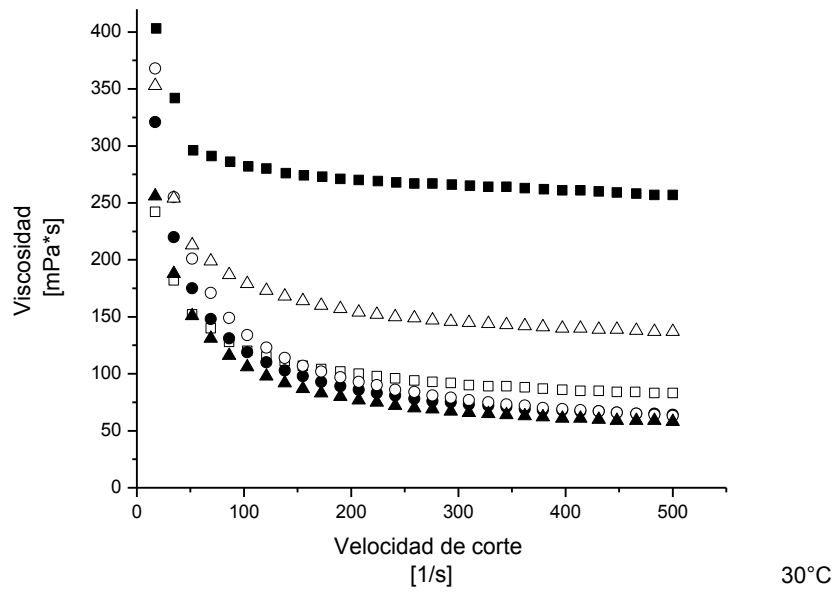
#### 6.2.4. Caracterización reológica

En la Gráfica 20, se aprecia la diferencia de viscosidad que hay entre el crudo C2 y las emulsiones o/w realizadas con dicho crudo a 30 °C. Con esto se cumple el objetivo planteado, ya que las emulsiones presentan una menor viscosidad con respecto al crudo original y menor a 200 mPa·s, lo que permitiría el transporte del crudo con los medios existentes (Ahmed, Nassar, Zaki, & Gharieb, 1999).

La viscosidad dinámica de las emulsiones y del crudo se evaluaron a 45 y a 60°C, éstos resultados se encuentran en el anexo D. Se observó que la viscosidad del crudo disminuye al aumentar la temperatura; y también que la viscosidad de las emulsiones depende de la fuerza de corte y del tensoactivo utilizado para estabilizarlo.

Normalmente, si la emulsión tiene un diámetro de partícula muy pequeño esta será más viscosa que aquella con un diámetro de partícula mayor. Relacionando los resultados de la Gráfica 9 con la viscosidad dinámica, se observa que ésta última no depende tanto del tamaño de las gotas dispersas. Más bien depende de la complejidad de la emulsión, las emulsiones más viscosas son aquellas que se definieron como w/o/w.





Gráfica 20. Viscosidad dinámica a 30 °C de las emulsiones y del crudo C2. ■: C2, Δ: G2C14, □: GC<sub>8</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub>, ●: GC<sub>10</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub>, ○: GC<sub>12</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub>, ▲: GC<sub>14</sub>+G<sub>2</sub>C<sub>14</sub>.

## 7. Conclusiones

Con respecto a la caracterización de los tensoactivos, es importante tener un tensoactivo de referencia como el TQA. Esto permite relacionar las propiedades de superficie del tensoactivo con su capacidad para formar emulsiones. Siendo así una estrategia útil para seleccionar un tensoactivo sin tener que preparar la emulsión. Se observó que a mayor semejanza entre las propiedades de los tensoactivos utilizados con el TQA había una mejor capacidad de emulsificación.

La caracterización de los biotensoactivos por tensiometría proporciona información suficiente sobre el desempeño del tensoactivo, conocer solamente el valor de la CMC no es suficiente. Entonces, el efecto emulsificante de los tensoactivos depende principalmente de los parámetros  $\gamma_{\min}$  y  $pC_{20}$ . Además de esos parámetros, es importante considerar la solubilidad del tensoactivo en la fase continua, ya que una mayor solubilidad facilita la preparación de la emulsión.

Es evidente que los tensoactivos evaluados tienen mejores propiedades emulsificantes cuando son mezclados con otros que al utilizarlos individualmente. Con respecto a la caracterización de las emulsiones, se observó que cuando la mezcla se realiza con dos tensoactivos que comparten la misma estructura no polar pero diferente estructura polar, como en el caso de  $GC_{14}+G_2C_{14}$ , se observa una mayor sinergia en la formación de la emulsión, segregación de agua y menor viscosidad dinámica.

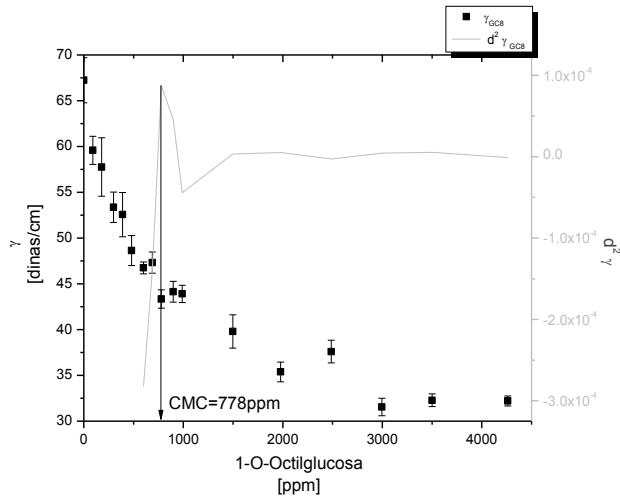
La distribución del diámetro de las partículas de crudo está relacionada con la estructura del tensoactivo, ya que al mantener constante la concentración de tetradecilcelobiosa y al cambiar el derivado de la glucosa de 14 a 8 carbonos en la cadena no polar, se observó un incremento en el diámetro promedio de la gota de crudo.

La formación de emulsiones complejas w/o/w es indeseable para el transporte de crudos porque son menos estables, son más viscosas y segregan menos volumen de agua que las emulsiones más simples o/w. De este tipo fueron las emulsiones que contenían  $GC_{14}$  y  $GC_8+G_2C_{14}$ .

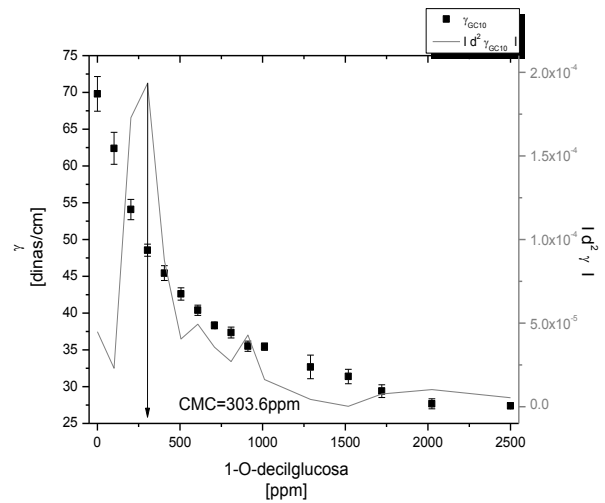
Finalmente, las mezclas de tensoactivos  $GC_{14}+G_2C_{14}$ ,  $GC_{12}+G_2C_{14}$  y  $GC_{10}+G_2C_{14}$  son las que tienen mejor potencial para aplicarse en el transporte de crudos pesados porque las emulsiones que forman son las menos viscosas, las más estables y las que segregan un volumen mayor de agua.

## Anexos

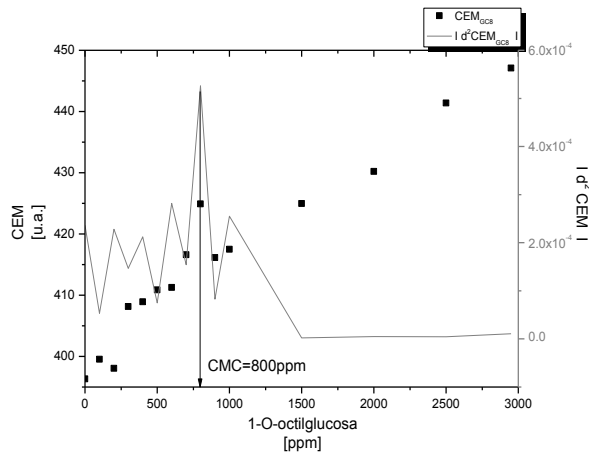
### Anexo A. Determinación de la CMC por fluorometría y tensiometría de los derivados de la glucosa.



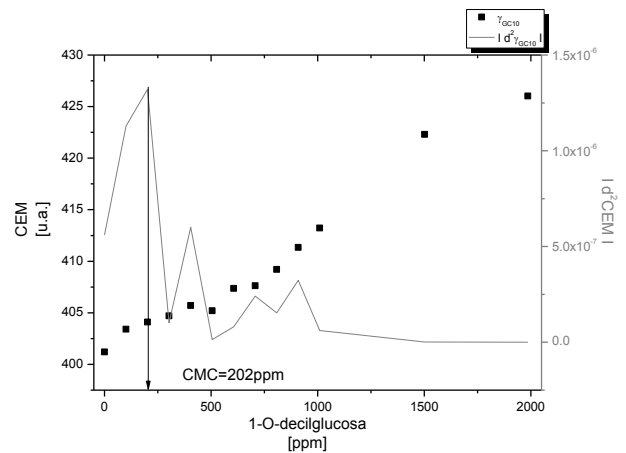
Gráfica 21. CMC de  $GC_8$  por tensiometría.



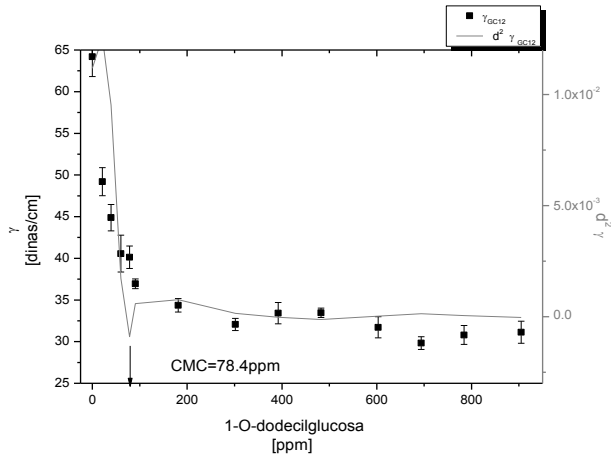
Gráfica 23. CMC de  $GC_{10}$  por tensiometría.



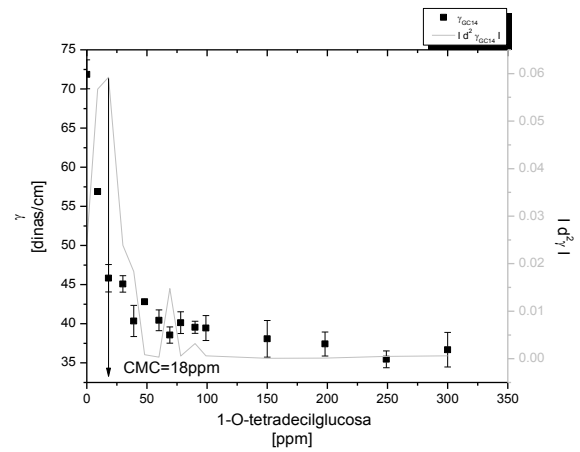
Gráfica 22. CMC de  $GC_8$  por fluorometría.



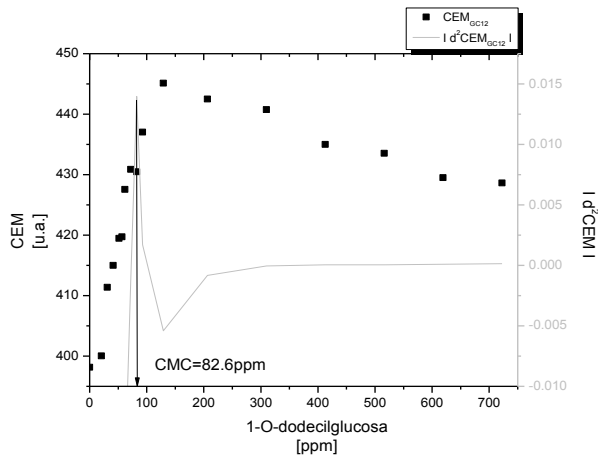
Gráfica 24. CMC de  $GC_{10}$  por fluorometría.



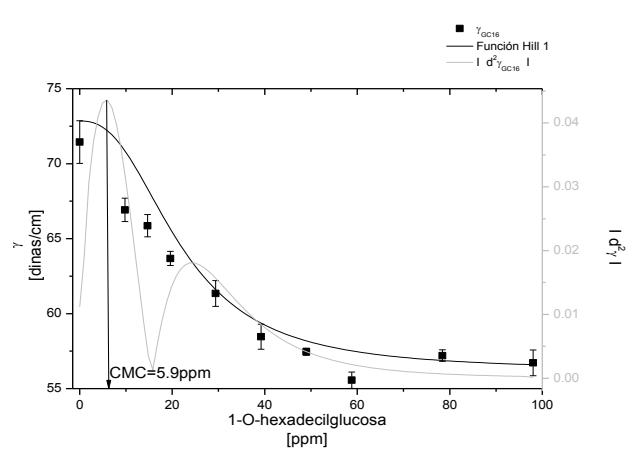
Gráfica 25. CMC de GC<sub>12</sub> por tensiometría.



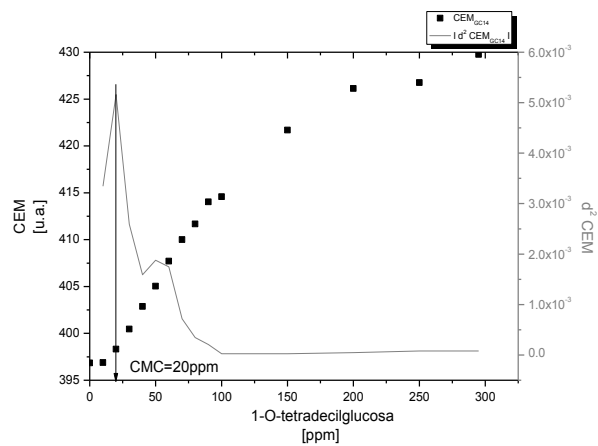
Gráfica 28. CMC de GC<sub>14</sub> por tensiometría.



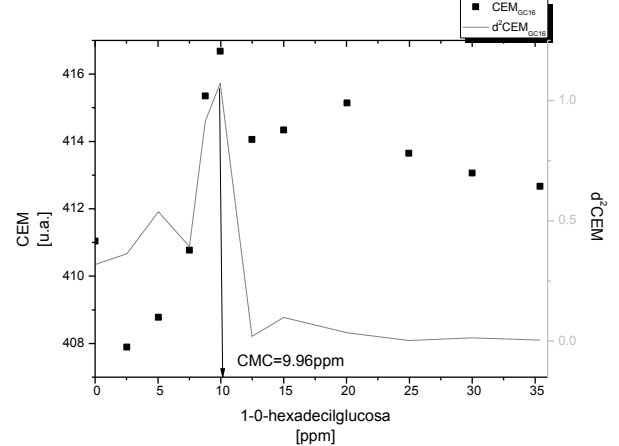
Gráfica 26. CMC de GC<sub>12</sub> por fluorometría.



Gráfica 29. CMC de GC<sub>16</sub> por tensiometría.

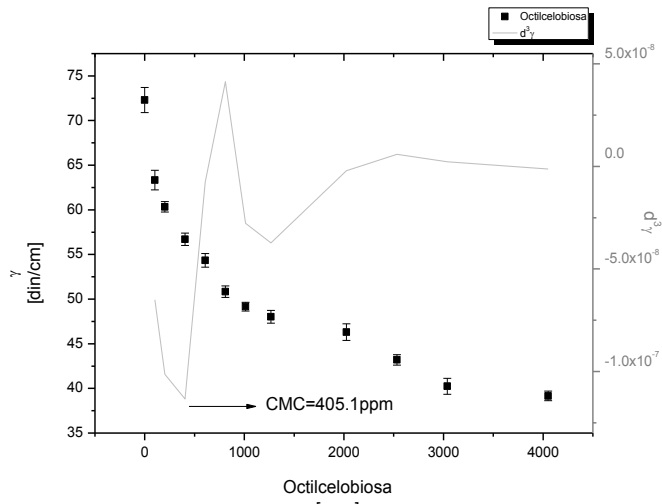


Gráfica 27. CMC de GC<sub>14</sub> por fluorometría.

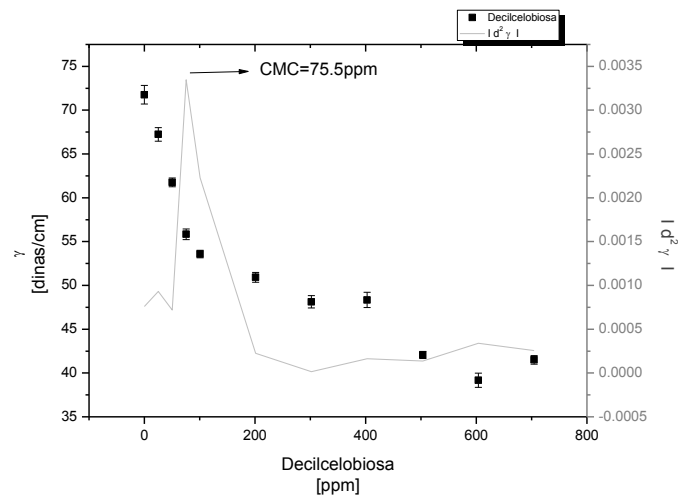


Gráfica 30. CMC de GC<sub>16</sub> por fluorometría.

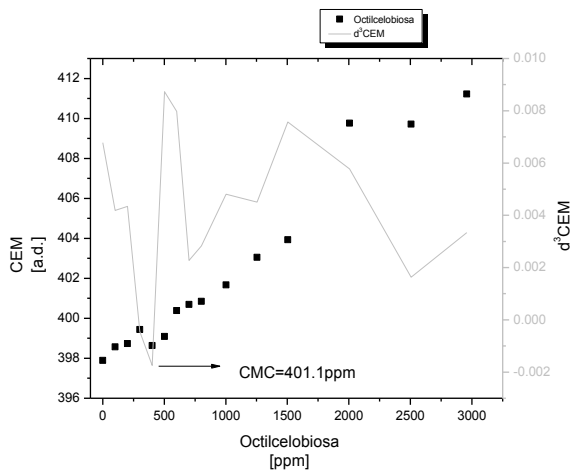
## Anexo B Determinación de la CMC por fluorimetría y tensiometría de los derivados de la celobiosa.



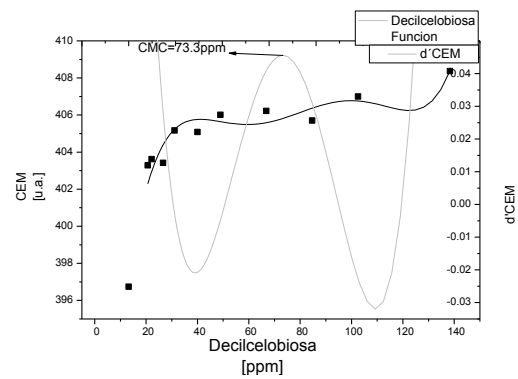
Gráfica 31. CMC de  $G_2C_8$  por tensiometría.



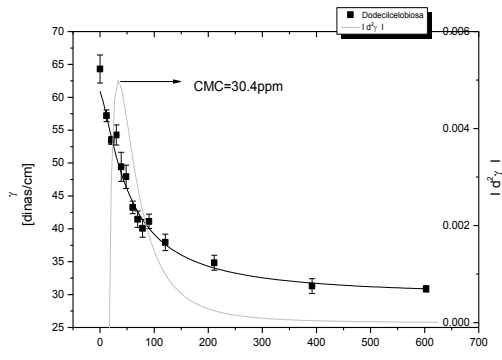
Gráfica 33. CMC de  $G_2C_{10}$  por tensiometría.



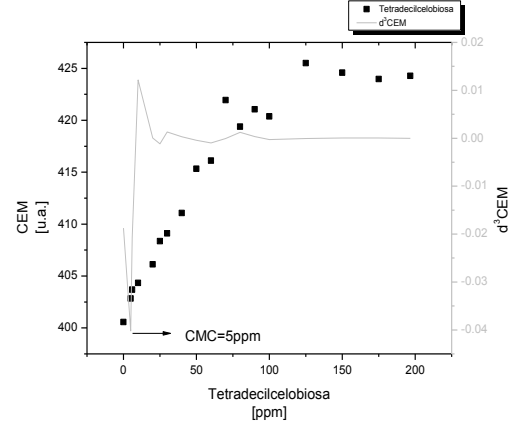
Gráfica 32. CMC de  $G_2C_8$  por fluorimetría.



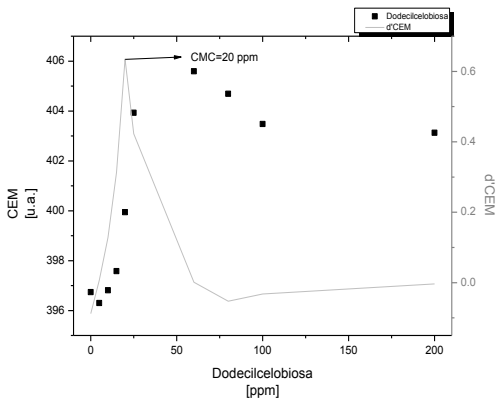
Gráfica 34. CMC de  $G_2C_{10}$  por fluorimetría.



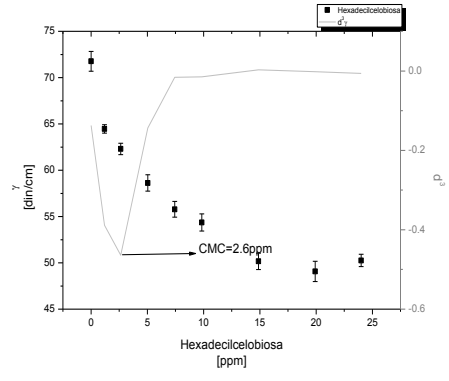
Gráfica 35. CMC  $G_2C_{12}$  por tensiometría.



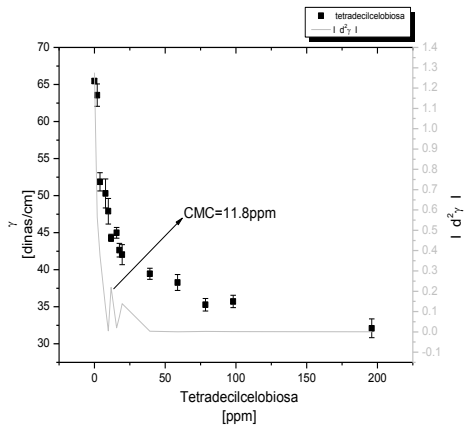
Gráfica 38. CMC de  $G_2C_{14}$  por fluorimetría.



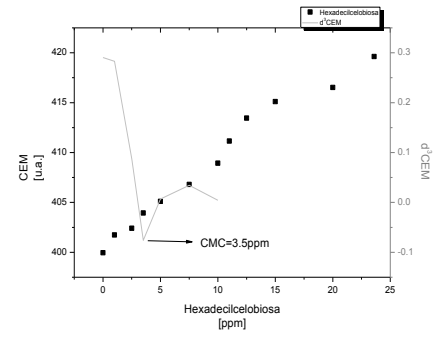
Gráfica 36. CMC de  $G_2C_{12}$  por fluorimetría.



Gráfica 39. CMC de  $G_2C_{16}$  por tensiometría.

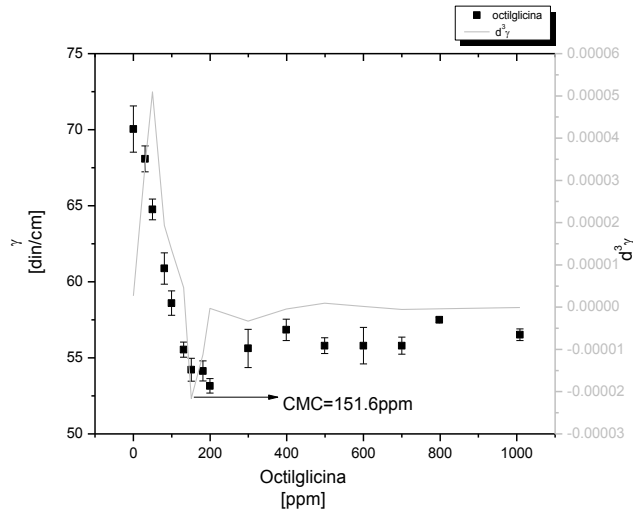


Gráfica 37. CMC de  $G_2C_{14}$  por tensiometría.

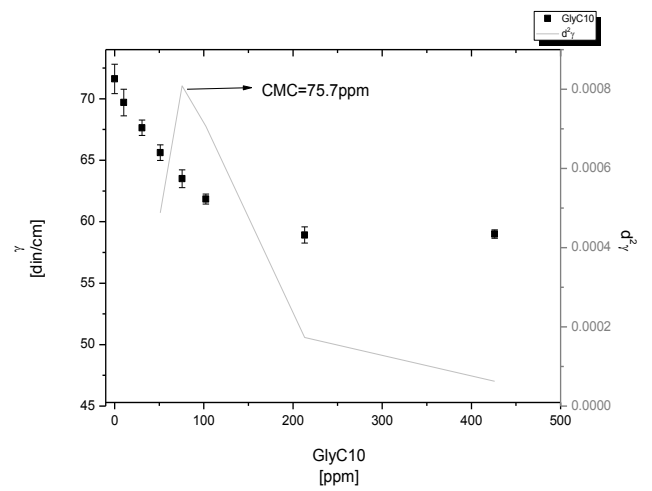


Gráfica 40. CMC de  $G_2C_{16}$  por fluorimetría.

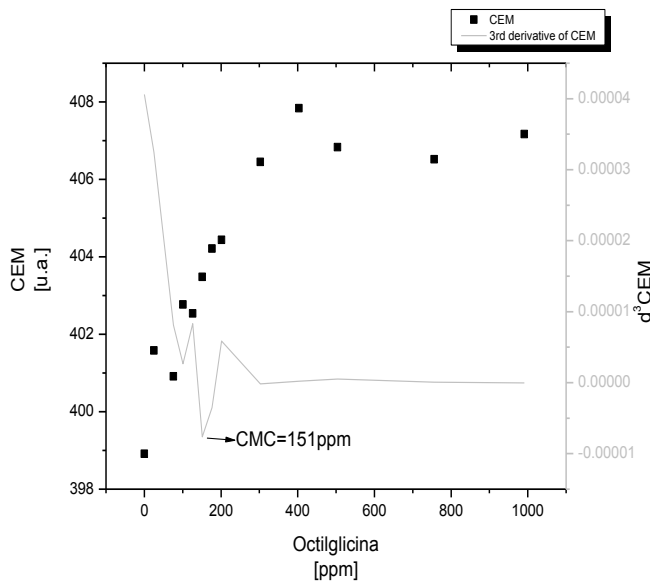
## Anexo C Determinación de la CMC por fluorometría y tensiometría de los derivados de la glicina.



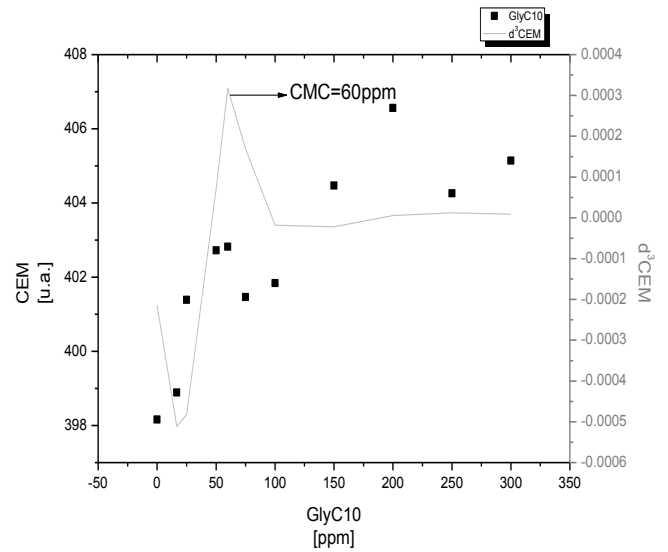
Gráfica 40. CMC de MsGlyC<sub>8</sub> por tensiometría.



Gráfica 42. CMC de MsGlyC<sub>10</sub> por tensiometría.

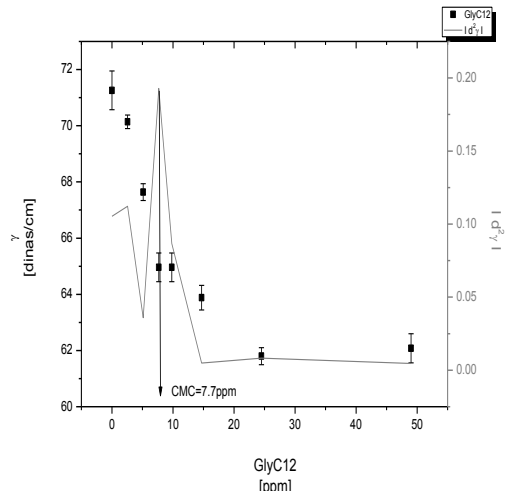


Gráfica 41. CMC de MsGlyC<sub>8</sub> por fluorometría.

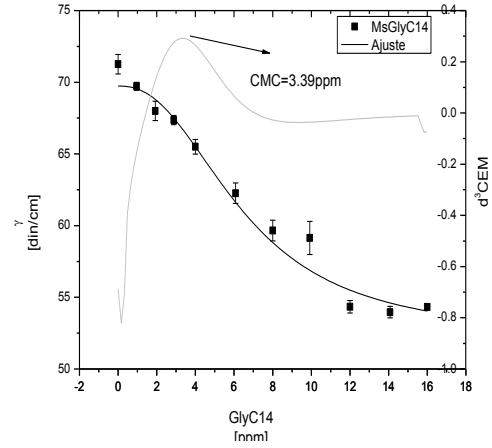


Gráfica 43. CMC de MsGlyC<sub>10</sub> por fluorometría.

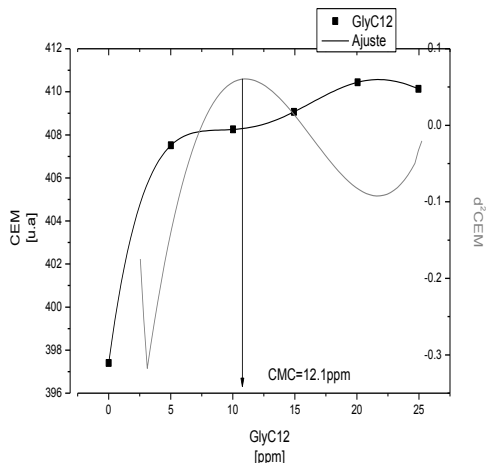




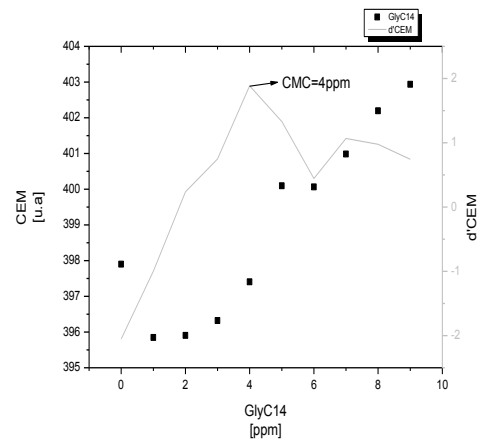
Gráfica 44. CMC de MsGlyC<sub>12</sub> por tensiometría.



Gráfica 46. CMC de MsGlyC<sub>14</sub> por tensiometría.

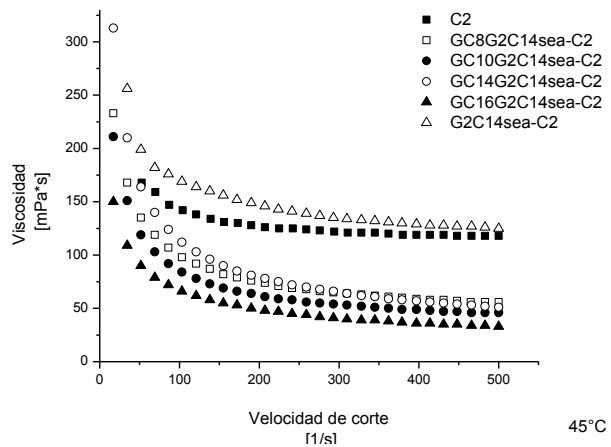


Gráfica 45. CMC de MsGlyC<sub>12</sub> por fluorimetría.

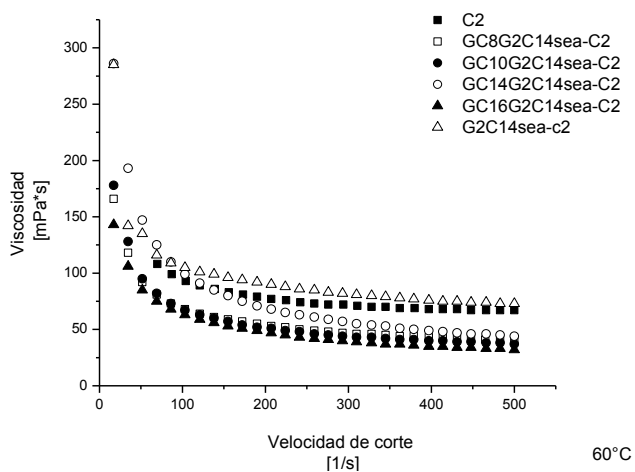


Gráfica 47. CMC de MsGlyC<sub>14</sub> por fluorimetría.

## Anexo D. Viscosidad dinámica del crudo y de las emulsiones a diferentes temperaturas.



Gráfica 48. Viscosidad dinámica a 30 °C de las emulsiones y del crudo C2.



Gráfica 49. Viscosidad dinámica a 30 °C de las emulsiones y del crudo C2.

## Referencias

- Aburto Anell, J. A., & otros. (2003). *Manual para la determinación de la CMC de tensoactivos mediante espectrofluorometría*. IMP.
- Aburto, J., Mar-Juárez, E., & Juárez-Soto, C. (2009). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A patent review for technological options. *Recent patents on chemical engineering*, 2 (2), 1-11.
- Ahmed, N. S., Nassar, A. M., Zaki, N. N., & Gharieb, H. K. (1999). Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation. *Fuel*, 78, 593–600.
- API. (2011). <http://www.api.org/classroom/tools/facts-fossil-fuels.cfm>. Consultado el 14-abril del 2011
- Becher, P. (1972). *Emulsiones: teoría y práctica*. España: Blume.
- Chakraborty, T. e. (2010). The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.06.045.
- Clause, D., Gomez, F., Pezron, I., Komunjer, L., & Dalmazzone, C. (2005). Morphology characterization of emulsions by differential scanning calorimetry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 117, 59 – 74.
- da Silva, G. e. (2011). Characterization of wormlike micellar systems using DLS, rheometry and tensiometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.12.016.
- Dalmazzone, D., Noik, C., & Clause, D. (2009). Application of DSC for Emulsified System Characterization. *Oil & Gas Science and Technology*, 64 (5), 543-555.
- El-Zukkary, M., Syed, N. A., Alad, I., & El-Azab, W. (2008). Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides surfactants. *J. Surfact. Deterg.*, 11, 129-137.
- Hunter, R. (2001). *Foundations of colloid science* (2° ed.). Oxford.
- IMP. (2011). <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>. Consultado el 3 de agosto del 2011.
- Jones, D. (1995). *Elements of Petroleum Processing*. G.B.: Wiley.
- Leffler, M. S. (2003). *Oil and gas production*. USA: Penwell.
- López-Fontán, J. L. (2004). A nonparametric approach to calculate critical micelle concentrations: the local polynomial regression method. *Eur. Phys. J.*, 13, 133–140.

- Martínez-Palou, R. y otros (2010). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *J. Pet. Sci. Eng.* , 274–282.
- Nilsson, F., & Söderman, O. (1996). Physical-Chemical Properties of the n-Octyl B-D-Glucoside/Water System. A Phase Diagram, Self-Diffusion NMR, and SAXS Study. *Langmuir* , 12, 902-908.
- Niraula, B. (2004). Dynamic-interfacial properties of dodecyl-D-maltoside and dodecyl-D-glucopyranoside at dodecane/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (248), 157–166.
- Niraula, B., King, T. C., Chun, T. K., & Misran, M. (2004). Rheology properties of glucopyranoside stabilized oil–water emulsions: effects of alkyl chain length and bulk concentration of the surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , 251, 117–132.
- Pilemand, C. (2002). *Surfactants: Their abilities and important physico-chemical properties*. København: EnPro ApS.
- Porter, M. R. (1994). *Handbook of surfactants* (2° ed.). G.B.: Chapman & Hall.
- Rosen, M. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena* (2° ed.). USA: Wiley Interscience.
- Rosen, M., & Sulthana, S. B. (2001). The Interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* , 239, 528–534.
- Salager, J. L. (1993). *Surfactantes en solución acuosa*. Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, Mérida, Venezuela.
- Sierra, M. L., Svensson, M. (1999). Mixed Micelles Containing Alkylglycosides: Effect of the Chain Length and the Polar Head Group. *Langmuir* , 15, 2301-2306.
- Sjöblom, J. y otros. (2003). Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* , 399–473.
- Sjöblom, J. (2006). *Emulsions and emulsion stability* (2° ed.). CRC.
- Sjöblom, J., & Gu, T. (1992). Surfactant structure and its relation to the Krafft point, cloud point and micellization: some empirical relationships. *Colloids and Surfaces* , 64, 39-46.
- Standard methods for the examination of water/waste water. (1995). 19°.
- Stubenrauch, C. (2001). Sugar surfactants, aggregation, interfacial, and interfacial phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* , 160-170.
- Vaessen, G. E., Visschers, M., & Stein, H. N. (1996). Predicting Catastrophic Phase Inversion on the Basis of Droplet Coalescence Kinetics. *Langmuir* , 12, 875-882.

