



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SELECCIÓN DE DESEMULSIFICANTES PARA EL
ROMPIMIENTO DE EMULSIONES ACEITE/AGUA.**

TESIS

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

PRESENTA

CORREA PÉREZ MARÍA FERNANDA



MÉXICO, D.F.

2015



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: I.Q. José Jorge Núñez Alba

VOCAL: M.C. María Guadalupe Lemus Barajas

SECRETARIO: M.B. Jesús Reyes Ávila

1er. SUPLENTE: Dr. Milton Thadeu Garcia Medeiros De Oliveira

2° SUPLENTE: Dr. Jorge Arturo Aburto Anell.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Biocatálisis.

Instituto Mexicano del Petróleo.

ASESOR:

Jesús Reyes Ávila

SUPERVISOR TÉCNICO

Jorge Arturo Aburto Anell

SUSTENTANTE:

María Fernanda Correa Pérez

SELECCIÓN DE DESEMULSIFICANTES PARA EL ROMPIMIENTO DE EMULSIONES ACEITE/AGUA.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1 ANTECEDENTES.....	3
1.1 EL PETRÓLEO.....	3
1.1.1 <i>Clasificación de Crudos</i>	3
1.1.2 <i>Transporte de Crudos</i>	4
1.2 EMULSIÓN.....	5
1.2.1 <i>Tipos de Emulsión</i>	5
1.2.2 <i>Estabilidad de las Emulsiones</i>	6
1.3 TENSOACTIVOS.....	7
1.3.1 <i>Concentración Micelar Crítica (CMC)</i>	8
1.3.2 <i>Tipos de Tensoactivos</i>	9
1.3.2.1 <i>Biotensoactivos</i>	10
1.3.2.1.1 <i>Alquil Poliglucósidos</i>	10
1.4 DESEMULSIÓN.....	11
CAPITULO 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	13
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	13
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	13
2.3 HIPÓTESIS.....	13
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	14
3.1 MATERIALES Y EQUIPOS	14
3.1.1 <i>Aceite crudo y Agua de mar</i>	14
3.1.2 <i>Tensoactivos</i>	15
3.2 PREPARACION DE EMULSIONES	17
3.3 CARACTERIZACION DE LA EMULSION.....	18
3.3.1 <i>Prueba de la Botella Modificada</i>	18
3.3.2 <i>Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)</i>	18
3.3.3 <i>Contenido de agua por Titulación Karl Fischer</i>	19
3.4 PRUEBAS DE DESEMULSIFICACIÓN.....	21
3.4.1 <i>Elección de los Agentes Desemulsificantes</i>	21
3.4.2 <i>Tensoactivos Comerciales</i>	22
3.4.3 <i>Agentes Tensoactivos derivados de Aminoácido</i>	24
3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL	26
3.5.1 <i>Diseño Factorial 2³</i>	26
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	30

4.1 EMULSIONES. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES O/W	30
4.1.1 Selección de agente emulsificante.....	30
4.1.2 Concentración del Tensoactivo Seleccionado	31
4.1.2.2 Análisis de Emulsiones utilizando Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).....	32
4.2 DESEMULSIÓN	36
4.2.1 Agentes Desemulsificantes Comerciales.....	36
4.2.2 Agentes Desemulsificantes derivados de aminoácidos	38
4.3 Superficies de Respuesta	40
4.4 Análisis de Resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).....	47
5. CONCLUSIONES	49
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los recursos de petróleo existentes en el mundo son hidrocarburos de naturaleza más pesada (de alta viscosidad y densidad), los cuales requieren grandes costos de explotación y procesamiento.

Si bien la densidad del petróleo es importante para evaluar el valor del recurso y estimar el rendimiento y los costos de refinación, la propiedad que más afecta la productividad y la recuperación del petróleo es la viscosidad. Los crudos pesados son comúnmente viscosos, por lo que para su transportación hacia las refinerías, donde será procesado, es necesario disminuir la viscosidad. Una alternativa tecnológica para modificar la viscosidad es la formación de una emulsión.

Una emulsión es un sistema disperso que se compone de dos fases líquidas no miscibles o parcialmente miscibles como lo es el aceite y el agua. Para la formación de la emulsión es necesaria la presencia de agentes emulsificantes, como es el caso de los denominados tensoactivos, los cuales son capaces de modificar la tensión interfacial del medio en donde se encuentran disueltos.

La estabilidad de la emulsión entre el crudo y el agua es importante ya que esto permite que la emulsión fluya a través de los ductos. Sin embargo, al llegar a la refinería es necesario romper la emulsión con el objeto de separar el crudo del agua para facilitar el refinamiento del crudo y evitar corrosión en las tuberías.

El objetivo de este trabajo fue realizar el rompimiento de una emulsión formada con aceite crudo pesado, agua y un agente emulsificante. Se buscó romper la emulsión usando agentes tensoactivos comerciales y compuestos derivados de aminoácidos. En el estudio, se aplica un diseño de experimentos que permitirá seleccionar el desemulsificante con mejor eficiencia de separación de agua variando la temperatura de almacenamiento, el tipo de agente y la concentración del mismo.

La eficiencia del rompimiento y separación de agua es evaluada en base al estado de la fase acuosa y la cantidad de agua contenida en el aceite. Para definir el

estado de la fase acuosa y microgotas en la fase aceite se utilizará la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en ingles), y el contenido de agua por el método Karl Fisher.

CAPITULO 1 ANTECEDENTES

1.1 El Petróleo

El petróleo y sus fracciones son mezclas muy complejas en las que junto a los hidrocarburos existen diversos compuestos que contienen, azufre, nitrógeno, oxígeno y metales principalmente. Estos compuestos, cuya naturaleza y cantidad dependen de la procedencia del crudo y de las fracciones consideradas, perjudican la calidad del producto por razones de contaminación, olor y corrosión. Se considera al petróleo la mayor fuente de energía utilizada en el mundo y un factor clave en el desarrollo de los países.

1.1.1 Clasificación de Crudos

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), que diferencia las calidades del crudo. Dicha densidad se encuentra relacionada con la gravedad específica, mientras más viscoso sea el crudo, menor será su densidad API.

Tabla 1. Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad API.

Aceite crudo	Gravedad específica (g / cm ³)	Densidad grados API
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

Para exportación, en México se manejan tres variedades de petróleo crudo:

Tipo	Densidad grados API	% Azufre En peso
Olmecca	39.3	0.8
Itsmo	33.6	1.3
Maya	22	3.3

México, considerado un país petrolero, ha aprovechando y explotando al máximo la presencia de crudo en su territorio a lo largo de los años. Esto ha traído como consecuencia una disminución considerable de crudos ligeros en el territorio nacional.

1.1.2 Transporte de Crudos

Se sabe que la manera más económica para transportar crudo es a través de ductos. Sin embargo la problemática de transportar los crudos pesados radica en las altas viscosidades que los caracterizan, por lo que dificulta la movilidad del crudo a través de los ductos.

Para solucionar el problema de viscosidad y fricción en el ducto se pueden considerar diferentes métodos de transporte como lo son la dilución con crudos ligeros, calentar la tubería, entre otros. (José Anibal y col. 2012).

En países como Cuba, para disminuir la viscosidad de los crudos pesados se emplean solamente métodos basados en el calentamiento y la dilución con diesel, lo que resulta económicamente no viable y apunta a la necesidad de introducir métodos de menor costo, como la emulsión. (Delgado Dubrey y col. 2008)

Las emulsiones O/W es una de las formas de transporte de crudo más económicas, por lo que es una tecnología utilizada en países como Canadá, Japón, Italia e Inglaterra. El ejemplo más conocido de la aplicación de esta tecnología es la Orimulsión®, la cual, es una emulsión que fue desarrollada por la estatal petrolera de Venezuela PDVSA en los años ochenta y comercializada por la filial Bitúmenes de Orinoco. Dicha emulsión contiene 70 % de bitumen y 30 % de agua. La orimulsión era más fácil de transportar al tiempo que podía ser utilizada directamente como materia prima para la generación de calor en centrales termoeléctricas (Martínez Palou, 2010).

1.2 Emulsión.

Una emulsión es un sistema disperso que se compone de dos fases líquidas no miscibles o parcialmente miscibles. Las gotas del líquido dispersado son generalmente entre 0,1 y 10 μ de diámetro. Para la formación de la emulsión es necesaria la presencia de un agente emulsificante, el cual comúnmente son compuestos denominados tensoactivos, que pueden ser anfifílicos, esto es que tienen afinidad por un medio polar y otra parte con afinidad por un medio no polar, siendo capaces de modificar la tensión interfacial y superficial del medio en donde se encuentran disueltos (Cuellar de la Serna, 2012)

1.2.1 Tipos de Emulsión

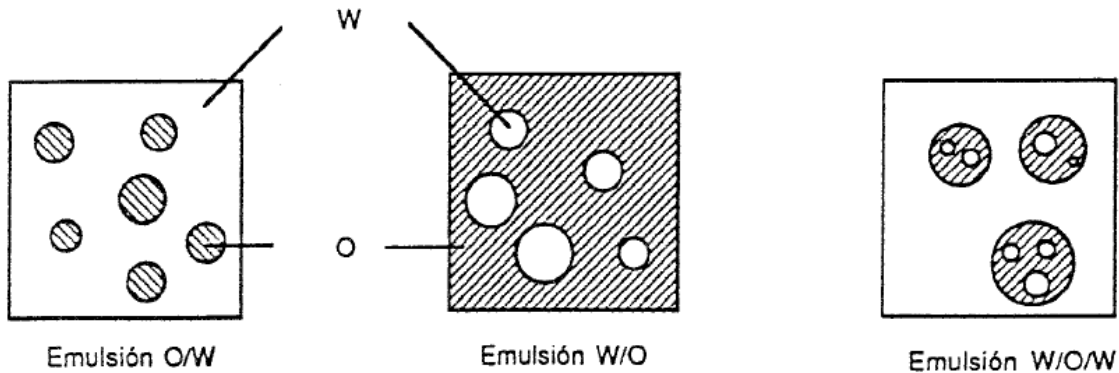
El tipo de emulsión que se forma cuando se homogenizan los líquidos inmiscibles depende de la relación de volúmenes entre las dos fases y de la naturaleza del agente emulsionante. En la mayoría de los casos uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceite u orgánica, por lo que se usan las abreviaturas W para la fase acuosa y O para la fase aceite.

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersa en agua (W), se le llamará emulsión O/W mientras que si la fase dispersa es el agua se llama emulsión W/O

Pueden existir casos más complejos, como las que contienen gotas de agua dentro del aceite emulsionado (W/O/W). Estas emulsiones son comúnmente conocidas como emulsiones dobles o múltiples (Fernandez Arteaga, 2006).

Para la formación de las emulsiones crudo en agua (O/W), se debe de buscar que la cantidad de agua sea la menor posible. Se ha observado que si una emulsión contiene más del 70% de crudo es más viscosa y tiene más probabilidades de invertirse (emulsión W/O) (Cuellar de la Serna, 2012).

Figura 1. Diferentes tipos de emulsión



1.2.2 Estabilidad de las Emulsiones

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables porque su energía libre de formación es mayor que cero y por lo tanto, la tendencia espontánea es la separación de las fases. Esta inestabilidad es el resultado de la energía asociada con la gran área interfacial de las gotas en el interior de la emulsión.

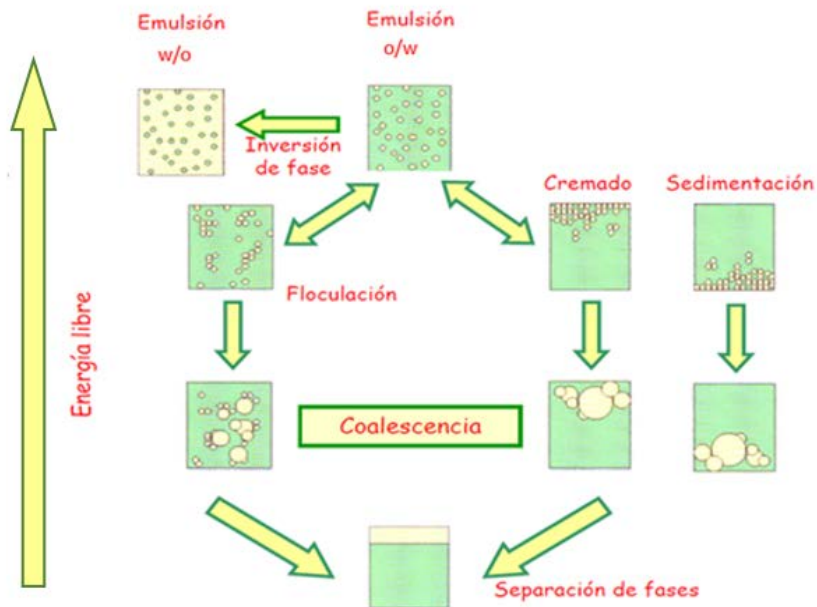
A pesar de eso, las emulsiones son cinéticamente estables debido a la presencia de una capa surfactante absorbida a la interfase. Esta barrera puede producir una repulsión de naturaleza electrostática (adsorción de tensoactivos iónicos) o estérica (adsorción de tensoactivos no iónicos o polímeros) (Fernandez Arteaga, 2006).

El proceso de ruptura de las emulsiones puede ocurrir debido a varios procesos:

- *Sedimentación / Cremado:* Se trata de un proceso causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas.
- *Floculación:* Es la adhesión de las gotas sin fusionarse y una vez más no existe una variación en la distribución de tamaño de gotas.

- **Coalescencia:** Es la fusión de gotas para crear unas gotas más grandes con la eliminación de parte de la interfase líquido/líquido (Marsifi Valladares, 2005).

Figura 2. Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones.



La estabilidad de las emulsiones depende de varios factores, como lo es la presencia de compuestos con actividad de superficie en el petróleo, como son los agregados formados por asfaltenos y ácidos nafténicos (Sjoblom, 2003), la salinidad y pH del agua, el tipo de tensoactivo y la concentración. Con respecto a las condiciones de formación que afectan la estabilidad se distinguen la energía aplicada, el tiempo de mezclado, la temperatura de formación y la de almacenamiento (Martínez Palou, 2010).

1.3 Tensoactivos.

Los tensoactivos son sustancias que presentan actividad en las superficies reduciendo la superficie del líquido en el que está disuelto. Las funciones de un agente emulsionante son facilitar la formación de emulsión y promover la estabilidad de la misma. Los factores que favorecen la estabilidad dependen de la naturaleza del agente emulsionante y de la elección apropiada de las condiciones de formulación.

La característica básica de los tensoactivos es su capacidad para modificar la tensión superficial de los líquidos a los que se añaden. La tensión superficial se define como la fuerza ejercida por la superficie del líquido por unidad de longitud, representada con σ .

$$\sigma = \left(\frac{\Delta G_{sup}}{\Delta a_{sup}} \right)_{P,T}$$

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

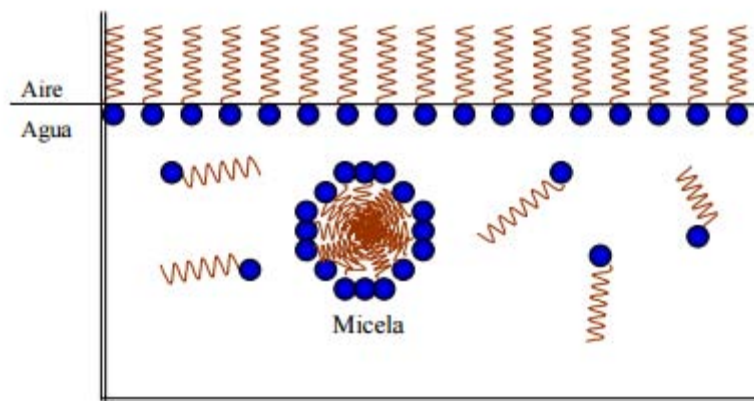
Los tensoactivos presentan una estructura anfifílica, es decir que poseen una parte hidrofóbica (repulsión al agua) y una hidrofílica (atracción al agua) (Mario, 2010). La naturaleza anfifílica de muchos agentes emulsificantes puede expresarse en términos de una escala empírica de números llamados Balance Hidrofílico Lipofílico (HLB por sus siglas en inglés). Los tensoactivos menos hidrofílicos tienen los números HLB más bajos.

1.3.1 Concentración Micelar Crítica (CMC)

Los tensoactivos tienden a acumularse en la interfase y orientarse para minimizar las interacciones desfavorables. A medida que aumenta la concentración del tensoactivo, las moléculas tienden a colocarse en forma de monocapas, originando una fuerte disminución de la tensión superficial. Por encima de una determinada concentración de tensoactivo se forman agregados denominados micelas. En disoluciones acuosas las micelas se forman cuando todas las regiones lipofílicas se orientan hacia el exterior.

La concentración micelar crítica es la concentración a la que aparecen las primeras micelas. Esta concentración puede ser identificada sin más que observar el comportamiento de algunas propiedades de la disolución en función de la concentración, como lo son la longitud de la cadena del tensoactivo y la temperatura. (Galán Díaz, 2008)

Figura 3. Formación de micelas al saturarse la superficie del líquido.



1.3.2 Tipos de Tensoactivos

Desde el punto de vista de la carga eléctrica que pueda presentar el grupo hidrofílico en disolución, los agentes tensoactivos se clasifican en:

- *Tensoactivos aniónicos:* Son aquellos compuestos que se ionizan en solución acuosa pero considerando el comportamiento de sus grupos en solución el grupo hidrófobo queda cargado negativamente.
- *Tensoactivos catiónicos:* Compuestos que en solución acuosa se ionizan pero el grupo hidrófobo queda cargado positivamente. Generalmente son compuestos cuaternarios de amonio.
- *Tensoactivos anfotéricos:* Compuestos que actúan dependiendo del medio en el que se encuentren, tomando carácter aniónico o catiónico.
- *Tensoactivos no iónicos:* Son compuestos que sin ionizarse se solubilizan gracias a la presencia de sus grupos funcionales capaces de formar

puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. En este grupo se encuentra el nonil fenol etoxilado al 15% identificado como TQA y los alquil poliglucósidos, los cuales fueron utilizados en la experimentación.

Los tensoactivos proceden en su mayoría de fuentes petroquímicas, sin embargo, debido a la contaminación que generan se ha aumentado el interés por los tensoactivos de origen natural, llamados biotensoactivos.

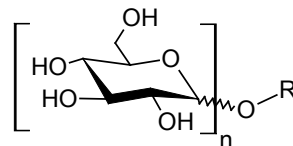
1.3.2.1 Biotensoactivos

Los biotensoactivos son tensoactivos procedentes de fuentes renovables como aceites de origen vegetal o animal. El desarrollo de tensoactivos basados en hidratos de carbono, aminoácidos y aceites de origen vegetal, tiene como objetivo prescindir de fuentes no renovables tales como son los productos derivados del petróleo. Estos tensoactivos son biodegradables debido a la cadena hidrofóbica que los forma. (El-Zukkary, 2008).

1.3.2.1.1 Alquil Poliglucósidos

Los alquil poliglucósidos (APG) son tensoactivos no iónicos derivados de carbohidratos y de aceites vegetales. Debido a su origen son amigables con el ambiente, considerados de baja toxicidad y biodegradables. Este tipo de tensoactivo se caracteriza por el tamaño de su cadena alquílica y el número promedio de las unidades unidas a este. Son altamente utilizados en la industria cosmetológica y en detergentes de uso comercial.

Figura 4. Fórmula general de los alquil poliglucósidos (APG). Donde n es el grado de polimerización que puede ser entre 1-2.



Grado de polimerización (n)
 $n = 1.4-1.6$

1.4 Desemulsión.

Para acelerar el rompimiento de una emulsión se utilizan varias técnicas. Existen desde los métodos mecánicos que incluyen centrifugación, destilación o filtración. También pueden aplicarse campos eléctricos intensos, o bien en adicionar un desemulsificante.

Los desemulsificantes son una clase de tensoactivos que tienen la habilidad de desestabilizar emulsiones. Esta desestabilización se alcanza debido a que el desemulsificante reduce la tensión interfacial, provocando una neutralización entre los efectos del emulsificante y del desemulsificante y dando como resultado el rompimiento de la emulsión.

El desemulsificante compete contra el agente emulsificante promoviendo la segregación y coalescencia de las gotas, tiene una fuerte atracción con la interfase y la capacidad de migrar rápidamente a través de la fase continua a las gotitas originando la floculación en la fase dispersa. En un sistema floculante el desemulsificante neutraliza al tensoactivo y facilita la ruptura de las gotas. Idealmente este suceso ocurre rápidamente, lo que deja como resultado la separación de las fases.

Una gran variedad de parámetros son usados para seleccionar desemulsificantes y predecir su desempeño en los sistemas de dispersión. Estos incluyen métodos que enfatizan las propiedades del desemulsificante como el peso molecular, el balance hidrofílico-lipofílico (HLB), titulación hexano acetona (HAT) ó la longitud de la cadena hidrófoba. (Mikula y col. 2000)

En el siguiente trabajo se evaluaron tensoactivos comerciales y derivados de aminoácidos sintetizados en el IMP. Se sabe que ciertos compuestos anfifílicos iónicos derivados de aminoácidos tales como glicina, triptófano y alanina pueden favorecer la ruptura de emulsiones aceite-agua, agua-aceite o mixtas. (Infante y Col. 2003).

Dichos compuestos pueden ser sintetizados mediante una reacción de esterificación en medio acuoso empleando calentamiento convencional, son de fácil operación y es sustentable porque su mantenimiento es mínimo y requiere menor cantidad de energía en comparación a otros.

Uno de los mayores atractivos es que se consideran biodegradables, no tóxicos y de bajo costo porque sus materias primas son de origen natural, representando una alternativa para la industria. (Cerón y Col. 2011, Li, 2011)

CAPITULO 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1 Objetivo Principal

Evaluar el rompimiento de una emulsión aceite/agua (O/W) utilizando agentes comerciales y biotensoactivos derivados de aminoácidos. Seleccionar el agente desemulsificante y las condiciones con las cuales se obtenga el menor contenido de agua al finalizar el proceso. Se esperaría que fuera menor o igual al 1%.

2.2 Objetivos Particulares

Estudiar la estabilidad de las emulsiones O/W utilizando un crudo pesado empleando tensoactivos comerciales por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) y valorizando el contenido de agua por medio de la titulación Karl Fischer.

Realizar la desemulsificación utilizando agentes comerciales y biotensoactivos derivados de aminoácidos y evaluar su rendimiento empleando calorimetría de barrido diferencial (DSC) y valorizando el contenido de agua por medio de la titulación Karl Fischer.

Determinar las condiciones que permiten obtener una mayor eficiencia de los agentes desemulsificantes seleccionados.

2.3 Hipótesis

La eficiencia del rompimiento y separación de agua es observada por el estado de la fase acuosa y la cantidad de agua contenida en la emulsión. Se espera que el uso de biotensoactivos derivados de aminoácidos permita realizar la desemulsificación y que el rendimiento de estos sea mejor que el de los tensoactivos comerciales. A su vez se espera encontrar las condiciones adecuadas para realizar un rompimiento teniendo la menor cantidad de agua remanente.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

El tema central de este trabajo es la desemulsión con el uso de tensoactivos comerciales y biotensoactivos derivados de aminoácidos, por lo que inicialmente se buscó la obtención de una emulsión estable aceite/agua para posteriormente realizar la desemulsión.

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1 Aceite crudo y Agua de mar

El crudo C3 utilizado para la experimentación fue proporcionado por PEMEX, procedente de la zona sureste de México, tiene una gravedad de 16.5 °API, (Tabla 2) colocándolo entre la categoría de crudos pesados.

Tabla 2. Caracterización del crudo pesado utilizado

Parámetro	Valor
Gravedad API a 25 °C	16.51
Temperatura de escurrimiento	-15 °C
Viscosidad Cinemática (50 °C)	336.6 Cp
Contenido de sal	48.25 lb/1000 bbl
Contenido de agua	0.14 % Vol ^(b)
Azufre total	4.17 %
Nitrógeno total	0.33 %
Saturados	21.01 %
Aromáticos	33.81 %
Resinas	21.45 %
Asfaltenos	23.6 %

^(b) Determinado como agua y sedimentos ASTM D4007.

El agua de mar utilizada durante la experimentación fue preparada en base a la composición estándar de agua de mar sintética descrito en el procedimiento estándar (ASTM D1141, 2003) y con reactivos de grado analítico adquiridos en Aldrich Chemical Co. así como agua destilada obtenida del sistema de purificación Ellix-10. La concentración final y sus componentes son mostrados en la Tabla 3. Una vez mezclados el pH fue ajustado a 8.1.

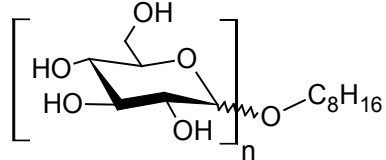
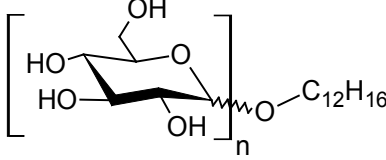
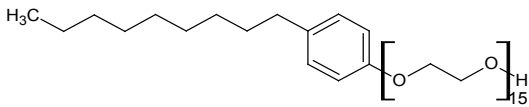
Tabla 3. *Compuestos y concentración final para la preparación de agua de mar sintética.*

Compuestos	Concentración final (mg / L)
KBr	100
KCl	700
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1470
Na ₂ SO ₄	4000
MgCl ₂ · 6H ₂ O	10780
NaCl	23500
NaHCO ₃	200

3.1.2 Tensoactivos

Durante la etapa de preparación y obtención de una emulsión estable aceite/agua, en base a pruebas preliminares se emplearon 3 diferentes tensoactivos comerciales, dos de ellos pertenecientes a la familia de los alquil poliglucósidos y y un fenol etoxilado. Dichos tensoactivos fueron disueltos en agua de mar a una concentración de 1000 ppm.

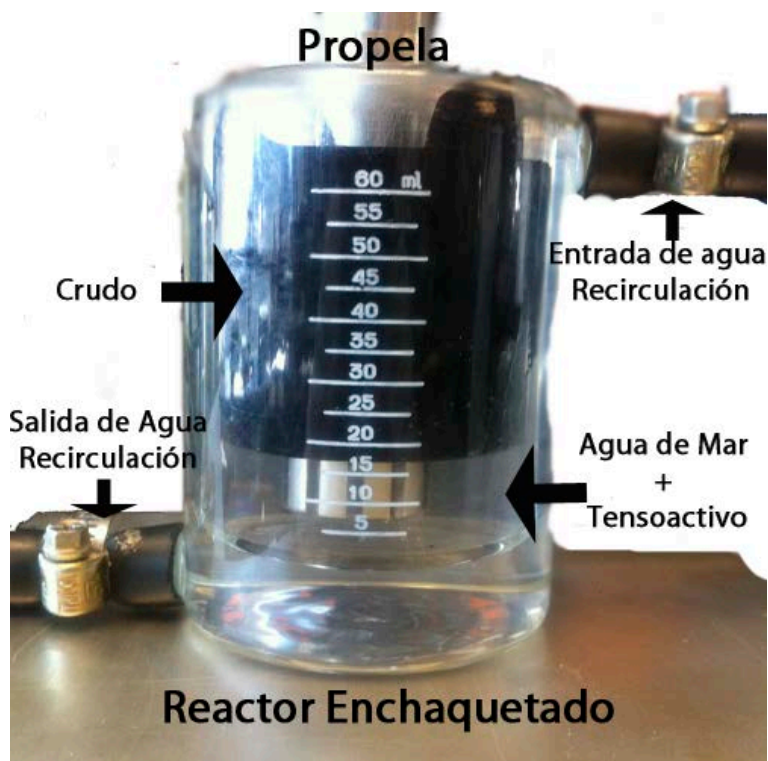
Tabla 4. Agentes tensoactivos comerciales y su identificación.

Identificación	Nombre Comercial	Nombre del Tensoactivo	HLB	Estructura	CMC a 25°C (ppm)
BS1	Glucopon 425	C ₈ C ₁₆ -Alquil Poliglucósido	13.1		200
BS5	Glucopon 625	C ₁₂ C ₁₆ -Alquil Poliglucósido	12.1		75
TQA	Nonil Fenol Etoxilado EO15	Nonil Fenol Etoxilado al 15%	15.4		87.6

3.2 PREPARACION DE EMULSIONES

La emulsión se preparó considerando un volumen total de 50 ml en una proporción 7:3 de crudo y agua de mar sintética, ya que se ha observado que si una emulsión contiene más del 70% de crudo puede llegar a invertirse (Cuellar de la Serna, 2012), de modo que el tensoactivo fue disuelto en 15 ml de agua de mar sintética y esta mezcla fue vertida en un reactor de vidrio enchaquetado (Figura 5) el cual se encontraba conectado a un sistema de recirculación de agua para el control de temperatura. Posteriormente fueron agregados 35 g de crudo previamente calentados a 45 °C para disminuir su viscosidad y permitir que fluyera con mayor facilidad. Se mantuvo en reposo durante 10 minutos para homogeneizar la temperatura del sistema. Una vez transcurrido este tiempo se procedió a mezclar utilizando un homogeneizador IKA Labortechnik probando diferentes velocidades (RPM) y tiempos de mezclado. Al término de cada mezclado se realizó una prueba de dispersión agregando una gota de emulsión en agua para observar el tamaño de partícula y corroborar la formación de la emulsión.

Figura 5. Montaje del equipo utilizado para la preparación de las emulsiones.



3.3 CARACTERIZACION DE LA EMULSION.

3.3.1 Prueba de la Botella Modificada.

La prueba de la botella es uno de los métodos mayormente usados para evaluar la estabilidad de la emulsión o caracterizar el desempeño del desémulsificante. Consistió en agregar la emulsión preparada en tubos Falcon de 10 ml e incubarlas a una temperatura de 45 °C con el propósito de acelerar el rompimiento. Se monitorearon cada hora durante el primer día para medir la cantidad de agua separada y posteriormente cada 12 horas. Esta técnica nos permite de manera cualitativa calificar la estabilidad de la emulsión calculando en función del tiempo la proporción de agua segregada con respecto al agua emulsionada (Cerón Camacho, y col. 2012).

3.3.2 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

La determinación del efecto de un tensoactivo en la estabilidad de las emulsiones por medio de DSC es un parámetro fundamental en la investigación, aplicación industrial y desarrollo tecnológico de agentes tensoactivo para la formulación y caracterización de emulsiones. (Zapata Rendón, Mosqueira Mondragón, & Aburto Anell, 2009).

La técnica de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC por sus siglas en inglés) está basada en la medición de la energía necesaria para que ocurra una transición térmica, estableciendo una diferencia de temperatura igual a cero entre una sustancia y un material de referencia, ocurriendo en un ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada en función del tiempo o la temperatura.

El estudio consistió básicamente en monitorear los intercambios de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura durante un programa de tres ciclos continuos de calentamiento-enfriamiento de 50 °C a -60°C. Es importante mencionar que este estudio se enfoca en el análisis del agua presente en la emulsión.

En este caso se analizaron los ciclos de enfriamiento y al observar las temperaturas de cristalización del agua presente podemos determinar si se encuentra en la fase continua o en forma de microgotas ya que cada una cristaliza a diferente temperatura. (Dalmazzone y col. 2007).

El equipo utilizado fue un calorímetro de la marca Shimadzu modelo DSC-60A; en donde, la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como función de la temperatura.

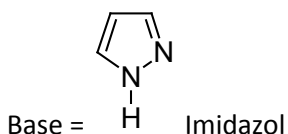
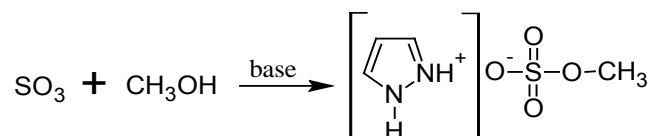
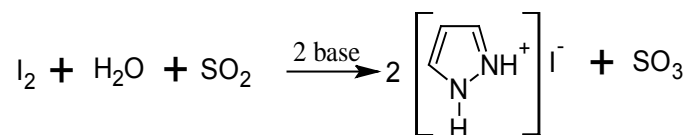
Para realizar este estudio se colocaron aproximadamente 10 mg de muestra en una celda de aluminio con tapa y fueron sometidas a tres ciclos continuos de calentamiento–enfriamiento de 50 °C a -60 °C a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera inerte de nitrógeno y utilizando gas de purga con un flujo de 20 ml/min.

3.3.3 Contenido de agua por Titulación Karl Fischer.

La titulación Karl Fischer es un método analítico ampliamente utilizado para cuantificar el contenido de agua en una amplia variedad de productos (Rivera y col.). El principio fundamental está basado en la reacción de Bunsen entre el yodo y el dióxido de azufre (SO₂) en un medio acuoso. La determinación de agua puede llevarse a cabo teniendo un exceso de dióxido de azufre en el sistema.

Para llevar a cabo la valorización el equipo requiere de un reactivo y un disolvente. El disolvente es una mezcla de los reactivos Hydranal Solvent (solución de dióxido de azufre e imidazol en metanol) y cloroformo en una proporción de 1 a 3, mientras que el reactivo está compuesto de una mezcla de Hydranal-Composite 1 (yodo, dióxido de azufre e imidazol disueltos en dietilenglicol monoetil éter) con Hydranal-Xileno en una proporción de 3 a 1.

Las reacciones involucradas son las siguientes:

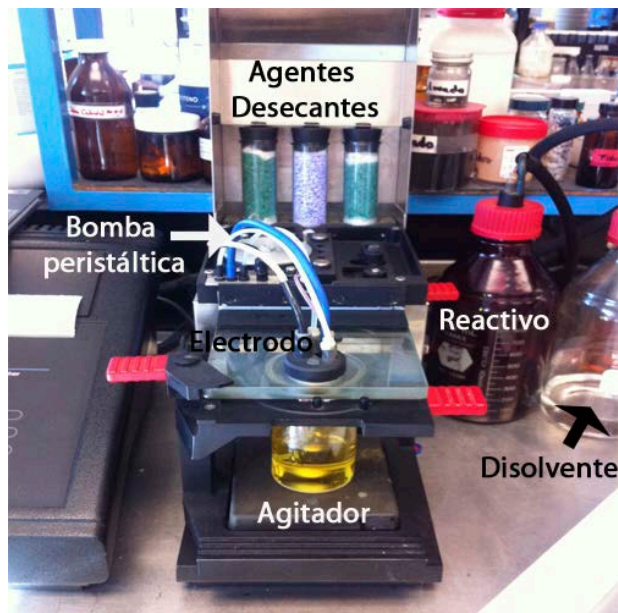


Este método analítico fue llevado a cabo en un titulador Karl Fischer Modelo Orion AF-8 que posee un electrodo de platino con dos terminales (Figura 6), el cual utiliza reactivos de la marca Fluka Analytical y Cloroformo grado técnico de acuerdo a la norma ASTM E203-08 y la norma ASTM D4377-00. (ASTM E203-08) (ASTM D4377 - 00, 2011) Antes de realizar las mediciones el titulador es acondicionado con los reactivos y calibrado utilizando agua destilada.

Inicialmente se registró el peso de la emulsión, se adicionó una gota de la emulsión en el vaso titulador y posteriormente se registró el peso final. El equipo realizó la titulación adicionando el reactivo con ayuda de la bomba peristáltica manteniendo una corriente constante entre los electrodos del detector durante la valoración. Justo cuando se genera una abrupta caída del potencial debido al exceso de I₂ el equipo da por finalizada la titulación. La cantidad de corriente utilizada para consumir el I₂ es utilizada por el equipo para calcular la cantidad de agua presente en la gota adicionada.

Esta medición se realizó con la emulsión recién preparada, para determinar la cantidad de agua una vez transcurridas las primeras 24 horas después de agregado el desemulsificante y después de ser sometidas a centrifugación. Dichas mediciones se realizaron por triplicado para cada muestra.

Figura 6. *Vista Frontal Titulador Karl Fischer*



3.4 PRUEBAS DE DESEMULSIFICACIÓN.

3.4.1 Elección de los Agentes Desemulsificantes.

Para la elección de los agentes Desemulsificantes se probaron dos grupos de tensoactivos: uno con tensoactivos comerciales y otro con biotensoactivos derivados de aminoácidos sintetizados en el IMP. Para realizar una comparación se procedió a preparar soluciones que contenían el agente desemulsificante disuelto en cierto solvente dependiendo de la polaridad del agente.

3.4.2 Tensoactivos Comerciales.

Los tensoactivos comerciales utilizados durante la experimentación son del tipo no iónico, los cuales en su mayoría son de la marca Sygma Aldrich y poseen estructuras similares, como se puede apreciar a continuación (Tabla 5).

Debido a su polaridad los tensoactivos comerciales fueron disueltos en tolueno, por lo que la preparación fue la siguiente: se colocaron 9 ml de la emulsión dentro de un tubo Falcón de 10 ml. Posteriormente se agregó 1 ml de la solución que contenía el agente desemulsificante y se agitó durante un minuto con el fin de homogeneizar la mezcla. Una vez realizado esto se procedió a almacenar las muestras a una temperatura de 45 °C, realizando mediciones cada media hora con el fin de observar la cantidad de agua separada.

Al cabo de 24 horas las pruebas fueron sometidas a centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos en una centrifuga.

Tabla 5. Agentes tensoactivos comerciales y su identificación.

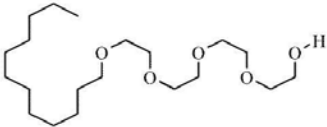
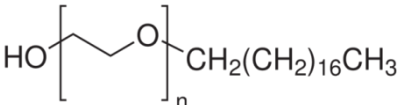
Identificación	Nombre Comercial	Nombre del Tensoactivo	Estructura
B30	Brij 30	Polioxietilen (4) lauril éter	
B52	Brij 52	Polioxietilen (2) cetil éter	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2OH$
B58	Brij 58	Polioxietilen (20) cetil éter	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$
B72	Brij 72	Polioxietilen (2) estearil éter	

Tabla 5. Agentes tensoactivos comerciales y su identificación (Continuación)

Identificación	Nombre Comercial	Nombre del tensoactivo	Estructura
B98	Brij 98	Polioxietilen (20) oleil éter	$C_{18}H_{35} \left[O \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \right]_n \text{OH}$
BS20	Brij S20	Polioxietilen (20) estearil éter	$HO \left[\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} O \right]_n \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
CO-210	Igepal CO-210	Polioxietilen (2) nonilfenil éter	
CO-520	Igepal CO-520	Polioxietilen (5) nonilfenil éter	
CO-890	Igepal CO-890	Polioxietilen (40) nonilfenil éter	
SP-20	Span 20	Monolaurato de Sorbitán	
Ali-336	Aliquat 336	Cloruro de trioctilmetilamonio	

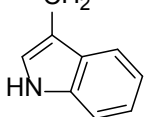
3.4.3 Agentes Tensoactivos derivados de Aminoácido.

Los agentes tensoactivos derivados de aminoácidos utilizados en la experimentación fueron seleccionados de un trabajo previo en donde fueron sintetizados por esterificación varios aminoácidos iónicos (Cerón Camacho, y otros, 2012). La síntesis utilizó derivados de glicina, alinina y triptófano principalmente, obteniendo esteres de cadenas larga que van desde los 8 a los 18 átomos de carbono como catión y mesilato como anión (Tabla 6). Estos agentes fueron disueltos en agua, a excepción del triptófano que fue disuelto en tolueno. Para la elección del desemulsificante se prepararon de tal manera que al agregar un mililitro de la solución se tuviera una concentración de 1000 ppm de desemulsificante en la mezcla.

Al igual que las muestras tratadas con tensoactivos comerciales, se almacenaron a una temperatura de 45 ° C y se realizó la medición de separación cada 30 minutos.

Al cabo de 24 horas las pruebas fueron sometidas a centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos en una centrifuga.

Tabla 6. Agentes tensoactivos derivados de aminoácido y su identificación

Identificación	Aminoácido base	Nombre del surfactante	Catión	Anión
Gy-8C	Glicina-8C	2-(octiloxi)-2-oxoethanaminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	
Gy-10C	Glicina-10C	2-(deciloxi)-2-oxoethanaminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	
Gy-12C	Glicina-12C	2-(dodeciloxi)-2-oxoethanaminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	
Gy-14C	Glicina-14C	2-(tetradeciloxi)-2-oxoethanaminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	$\ominus\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$ (Mesilato)
Gy-16C	Glicina-16C	2-(hexadeciloxi)-2-oxoethanaminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	
Gy-18C	Glicina-18C	2-(octadeciloxi)-2-oxoethanaminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	
Ala-14C	Alanina-14C	2-(tetradeciloxi)-1-oxopropan-2-aminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	
Trip-14C	Triptofano-14C	1-tetradeciloxi-3-(1H-indol-3-il)-1-oxopropan-2-aminio	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 	

3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

Los diseños factoriales son modelos estadísticos que tienen por objetivo determinar si uno u otro factor influye en una variable de interés, y si existe dicha influencia de algún factor, cuantificarla. Esa metodología se enfoca en estudiar la forma en que varían las condiciones habituales de realización de un proceso, para poder detectar cambios significativos en la respuesta; de este modo se tiene un mayor conocimiento del comportamiento del experimento durante el proceso.

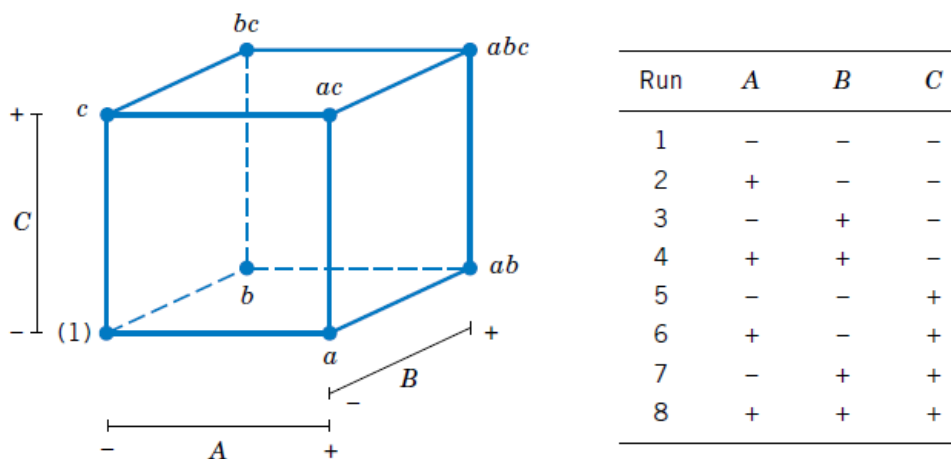
Los modelos de diseño factoriales son un tipo de diseño experimental en el que hay más de una variable independiente que recibe el nombre de factor, su principal acción es para valorar el efecto de interacción, es decir, conocer el efecto combinado de distintas variables. Estos modelos permiten encontrar los valores óptimos para las variables independientes que maximizan, minimizan o cumplen ciertas restricciones en las variables de respuesta y estos son representados mediante modelos de superficie de respuesta.

Para estudiar la influencia de los factores del tensoactivo (número de carbonos del agente glicina, dosis y temperatura) se utilizó un diseño experimental. Para ello fue necesario plantear un diseño eligiendo los factores a estudiar y los intervalos de valores que se consideraran para cada factor. El objetivo fue generar una distribución razonable de los puntos en toda la región de interés pero utilizando el menor número posible de puntos experimentales (Fernández Melcón y col.).

3.5.1 Diseño Factorial 2^3

El diseño experimental utilizado en este trabajo de tesis es el Diseño Factorial 2^3 . En este tipo de diseño se tienen en estudio 3 factores (A, B y C) cada uno con 2 niveles (-1 y 1) y las ocho combinaciones estándar de este tratamiento pueden representarse gráficamente mediante un cubo (Figura 7). Este diseño permite estimar tres factores principales junto con 3 interacciones de dos factores (AB, AC Y BC) y una interacción de tres factores (ABC). (Montgomery & Runger, 2002)

Figura 7. Representación gráfica y Matriz de experimentación del Diseño Factorial 2^3



Estos experimentos están planeados de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos (Figura 8). Esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos (y por tanto, con el menor costo) y con la menor incertidumbre posible (considerando valores intermedios para medir el error experimental) (Ferré, 2004).

Con ayuda del software STATISTICA v.10 y considerando un diseño factorial 2^3 , se obtuvo la matriz (Tabla 8) que considera los tres factores con dos niveles, codificados en 1+ para el valor más alto y 1- para el más bajo (Tabla 7), y un punto central con repetición (0,0,0), obteniendo el número de experimentos de forma aleatoria, siendo la variable respuesta el contenido de agua remanente en la emulsión medido por la técnica de Karl Fischer.

Figura 8. Representación gráfica de los contrastes correspondientes a los efectos e interacciones de los factores involucrados. A) Efecto de cada factor B) interacciones de dos factores, C Interacciones de tres factores

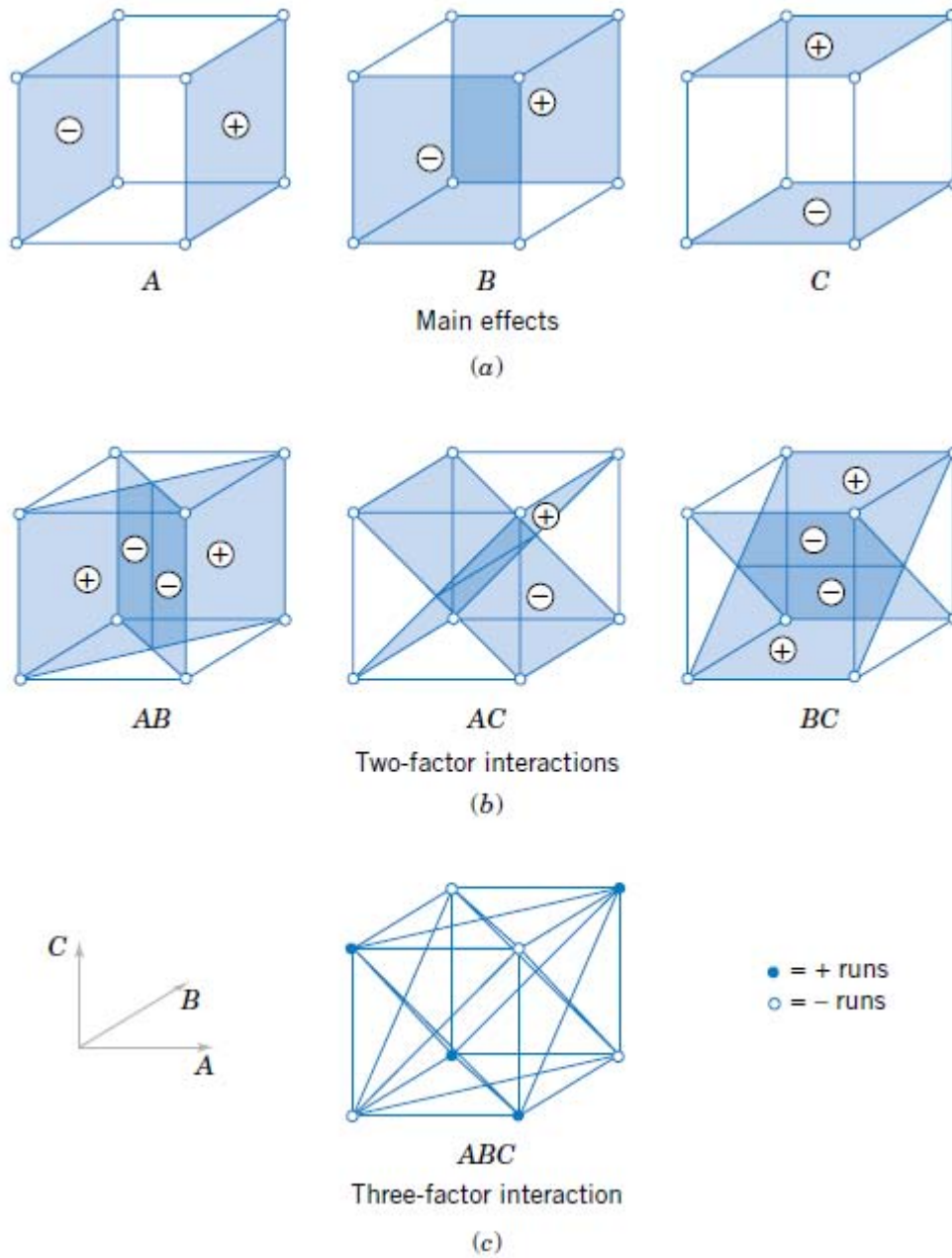


Tabla 7. Límites del dominio experimental del efecto de tres factores sobre la reducción de contenido de agua mediante un diseño factorial 2³

FACTOR	Dominio experimental		
	-1	0	1
Dosificación (ppm)	100	800	1500
Temperatura (°C)	30	45	60
Gly-Cn	10	12	14

Tabla 8. Matriz experimental de las variables (los factores) tipo de glicina, dosis y temperatura para cada uno de los ensayos de desemulsificación.

Ensayo	Dosificación (ppm)	Temperatura (°C)	Gly-Cn
11 (C)	800	45	12
10 (C)	800	45	12
3	100	60	10
8	1500	60	14
1	100	30	10
2	100	30	14
5	1500	30	10
9 (C)	800	45	12
4	100	60	14
7	1500	60	10
6	1500	30	14
12 (C)	800	45	12

(C) Ensayos centrales

Se preparó la emulsión y se colocaron 9 ml de la misma en tubos falcón. Posteriormente se agregó 1 ml de agente Gly-Cn correspondiente, de acuerdo a la tabla 7 y se incubaron las muestras midiendo el volumen de agua separada cada

30 minutos. Una vez transcurridas 24 horas se procedió a realizar la titulación Karl Fischer a cada una, tomando la muestra de la parte intermedia del tubo falcón y se realizó una prueba de dispersión, esto consiste en agregar una gota de la emulsión en un vaso con agua para observar si continuaba formada la emulsión. Al terminar se sometieron las muestras a centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos a una temperatura de 25 °C. Transcurrido ese tiempo, se dejaron en reposo las muestras con el fin de estabilizarlas y se procedió a realizar nuevamente la valoración Karl Fischer.

Los valores obtenidos una vez realizada la valoración Karl Fischer fueron procesados con el software STATISTICA v.10, el cual nos permitió obtener las gráficas de superficies de respuesta.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

4.1 EMULSIONES. Estudio de la estabilidad de las emulsiones O/W

4.1.1 Selección de agente emulsificante.

Inicialmente se tomaron en cuenta tres tensoactivos comerciales, tomando como base el mismo principio del diseño experimental factorial 2^3 , identificados como BS1, BS5 y TQA, los cuales se encuentran dentro de los tensoactivos no iónicos, de estos se seleccionaría el agente que favoreciera la formación de la emulsión más estable. Las emulsiones fueron preparadas variando la temperatura, la concentración de tensoactivo, velocidad y tiempo de mezclado.

Las emulsiones preparadas fueron monitoreadas mediante la prueba de la botella. Se incubó una muestra de cada emulsión a 45 °C con la finalidad de acelerar la separación de la emulsión. Asimismo, se realizaron pruebas de dispersión con el fin de observar los cambios por coalescencia, floculación y segregación del agua de la emulsión.

Para el caso de BS5 se formó la emulsión utilizando concentraciones altas de hasta 4000 ppm, por lo que para disolver estas cantidades del tensoactivo fue necesario calentar el agua de mar. Se logró formar la emulsión pero durante las primeras 24 horas se obtuvo una separación de agua de casi un 80% y una dispersión con partículas muy grandes.

La emulsión preparada con TQA presentó un tamaño de partícula menor y separaciones de agua menores al 50%. Este tensoactivo favoreció la formación de emulsiones con concentraciones menores a 2000 ppm.

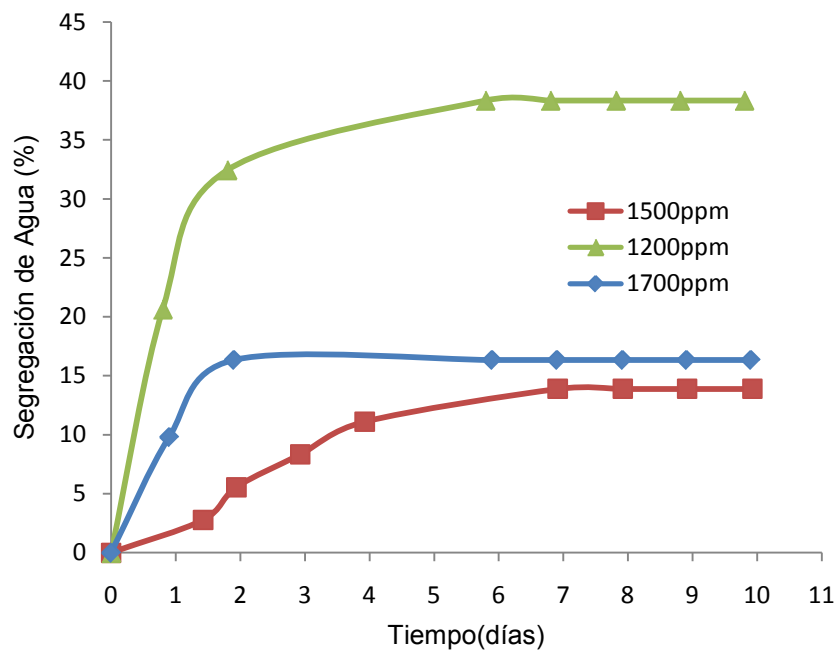
El agente BS1 no permitió la formación de la emulsión aun usando concentraciones altas de tensoactivo (4000 ppm).

En cuanto a la temperatura se observó que la formación de la emulsión se conseguía mejor a 60 °C, independientemente del agente utilizado, por lo que se propuso utilizar esta temperatura de preparación.

Con base a estos resultados fue seleccionado como emulsificante el agente TQA y el siguiente paso fue entonces definir la concentración del tensoactivo.

4.1.2 Concentración del Tensoactivo Seleccionado

Una vez elegido el tensoactivo TQA para la formación de la emulsión más estable se procedió a encontrar las condiciones en las que se encontrara la emulsión más estable. Para ello se prepararon emulsiones a tres diferentes concentraciones de TQA (1200, 1500 y 1700 ppm) a una temperatura de 60 °C con una velocidad de mezclado de 8000rpm durante 5 minutos. Posteriormente se incubaron a 45 °C utilizando la prueba de la botella y fueron monitoreadas durante una semana. Los resultados son presentados en la Gráfica 1, en donde se puede apreciar que la emulsión a 1200 ppm presentó mayor segregación de agua, llegando a un punto máximo de 38% a los 6 días. La emulsión a 1500 ppm es la que reportó menor porcentaje de segregación de agua, llegando a un máximo de 13% al séptimo día.



Gráfica 1. Porcentaje de Segregación de agua en función del tiempo para las emulsiones preparadas con el tensoactivo TQA en agua de mar e incubadas a 45°C.

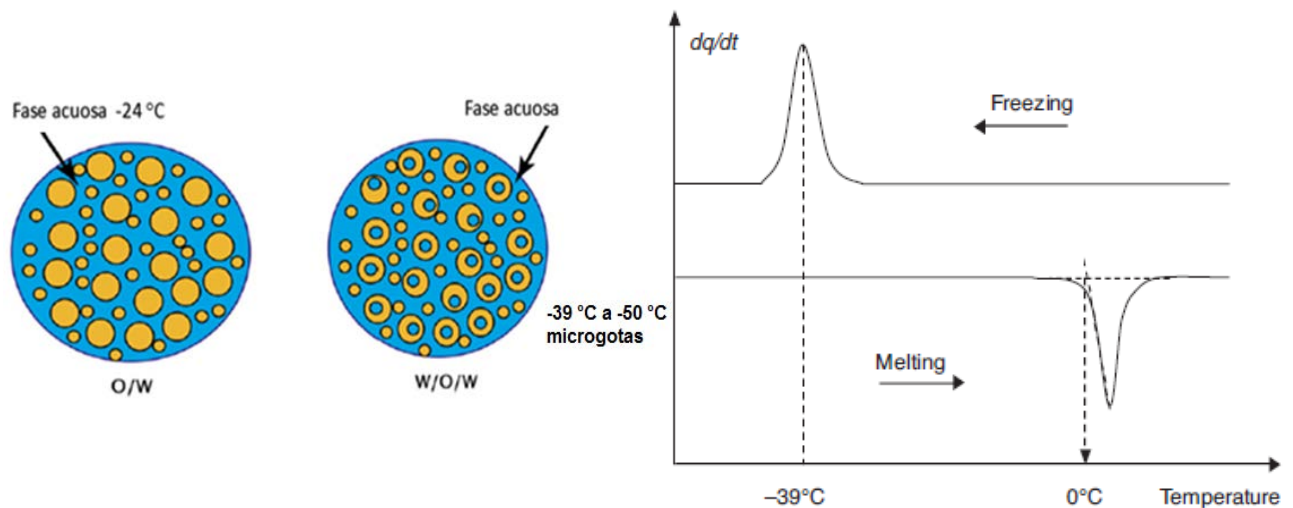
4.1.2.2 Análisis de Emulsiones utilizando Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Adicionalmente se realizó el estudio de la estabilidad utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en ingles), que consiste en someter una muestra de la emulsión a cambios térmicos controlados, monitoreando los intercambios de calor entre la muestra y una referencia en función de la temperatura durante un programa de tres ciclos continuos de calentamiento – enfriamiento de 50 °C a -60 °C, como se describe en la sección de materiales y equipos. Dicha técnica es utilizada en el estudio de diferentes tipos de emulsiones, ya sean simples o complejas (Dalmazzone y Col., 2009), pues permite distinguir si el agua se encuentra en la fase continua, es decir, una emulsión O/W o si se tiene una emulsión W/O. En nuestro caso el análisis de los datos abarcó solo los ciclos de enfriamiento ya que la cristalización de las gotas de

agua ocurre a diferentes temperaturas, dependiendo del tamaño, lo que permite distinguir entre el agua que es parte de la fase continua de la que no es parte de ella.

La cristalización es el resultado del fenómeno de nucleación y en consecuencia todas las gotas que no se cristalizan en el punto de equilibrio, cristalizarán a temperaturas dispersas. Así también, puede suceder que algunas gotas se cristalicen y otras no, en es te tipo de casos se ha enc ontrado que una transferencia de masa puede estar ocurriendo. Esta transferencia de masa generará un cambio en el diámetro de la gota y por lo tanto su morfología. Este mecanismo es llamado “maduración por solidificación”. De acuerdo con esto, un volumen más pequeño tiene temperaturas de c ongelación más bajas. En volúmenes de 1 m m^3 el punto de cristalización ocurre alrededor de los -24°C (Figura 8), esta temperatura correspondería al agua que se encuentra en fase continua para una emulsión O/W, mientras que para las microgotas ocurre alrededor de los -39°C para una emulsión compleja del tipo W/O/W (Figura 9). (Dalmazzone, Noik, & Clause, 2009).

Figura 9. (A) Emulsión O/W y emulsión compleja W/O/W y (B) Termograma con presencia de microgotas.



En la Grafica (B) de la Figura 10 se aprecia la señal que se encuentra en una temperatura de aproximadamente $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que indica que el agua se encuentra en la fase continua por lo que estamos hablando de una emulsión O/W. Sin embargo, aquellos termogramas que muestran señales en temperaturas cercanas a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ((Grafica A) y (Grafica C)) nos indican que el agua presente se encuentra en forma de microgotas, observándose que en el segundo y tercer ciclo el agua presente en la fase continua disminuyó considerablemente. Es decir, la emulsión se vuelve compleja y presenta inestabilidad frente a los choques térmicos.

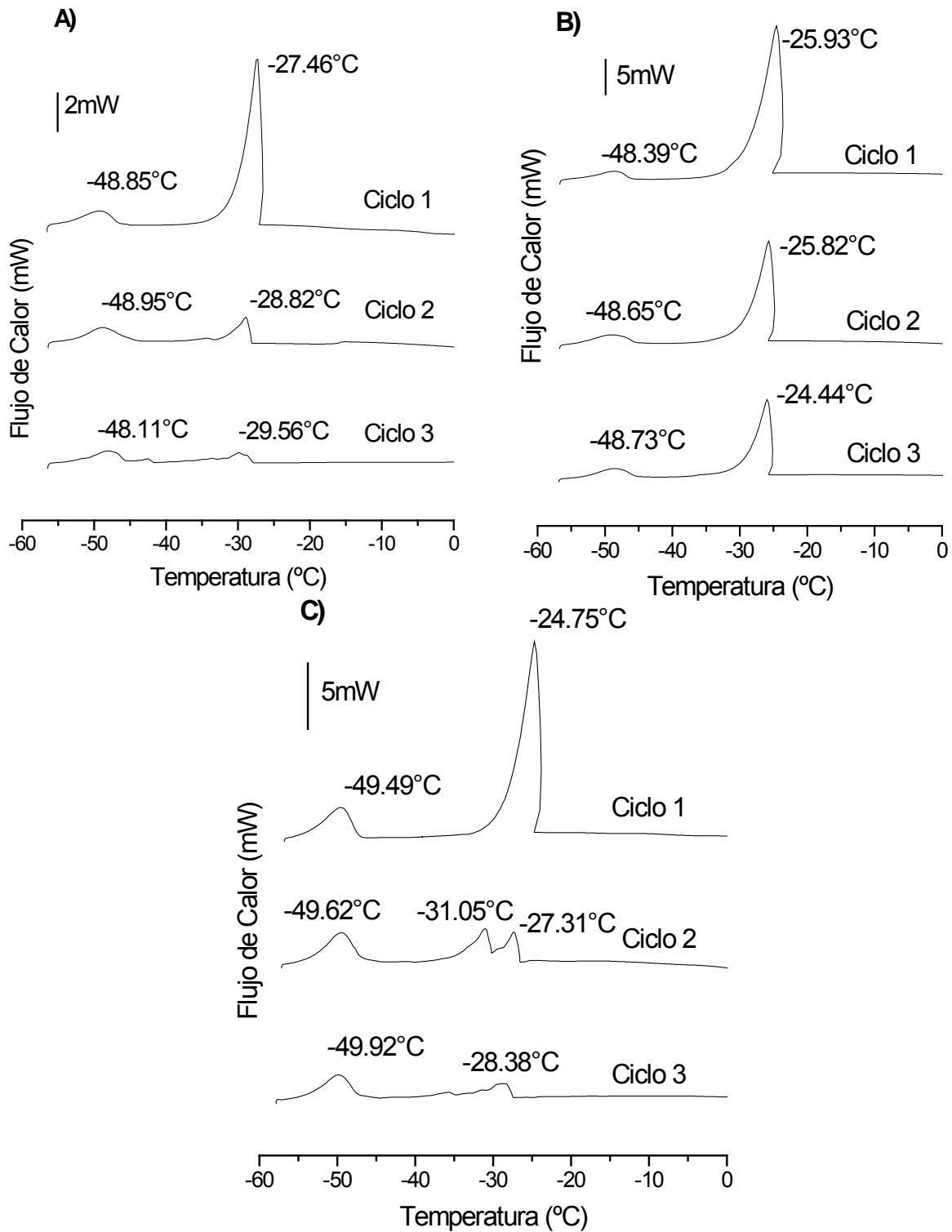
La emulsión en la Grafica B (Figura 10) es más estable frente a cambios de temperatura, ya que los picos de fase continua y microgotas prácticamente no cambian. Mientras que en la Grafica A se observa que la fase acuosa disminuye como fase continua y las microgotas se mantienen, lo que puede sugerir una inversión de la emulsión. En el caso de la emulsión C, ocurre algo semejante, notándose que la emulsión se vuelve compleja y también es sensible a los cambios de temperatura.

Con lo anterior, determinamos que las condiciones para preparar emulsiones estables O/W son las presentadas en la tabla 9.

Tabla 9. Condiciones para la preparación de la emulsión más estable con crudo pesado de 16°API .

Condiciones	
Tensoactivo	TQA
Concentración (ppm)	1500
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60
Velocidad de Agitación (rpm)	8000
Tiempo de Agitación (min)	5

Figura 10. Termogramas de los tres ciclos de enfriamiento de las emulsiones O/W preparadas con crudo pesado y a las concentraciones de (A) 1200 ppm, (B) 1500 ppm y (C) 1700 ppm del tensoactivo TQA.



4.2 DESEMULSIÓN

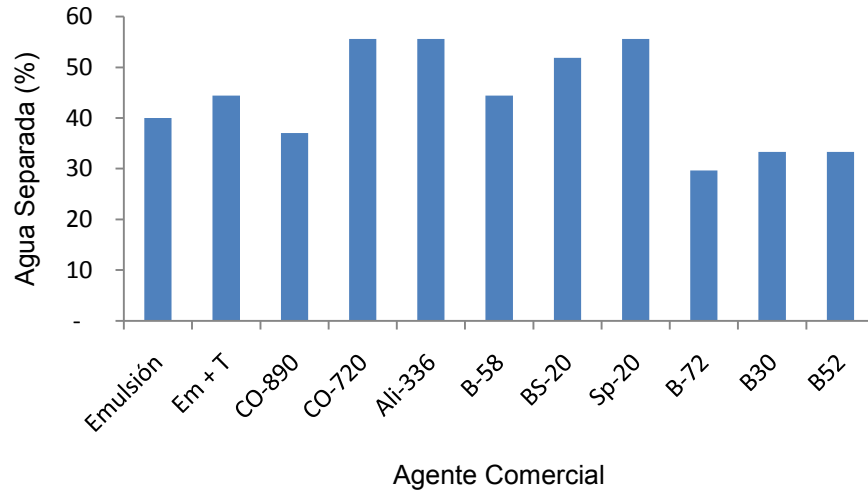
4.2.1 Agentes Desemulsificantes Comerciales.

Una vez realizado el estudio de estabilidad y haber encontrado las condiciones que proporcionaron la emulsión más estable utilizando el tensoactivo TQA, se procedió a realizar la desemulsión.

Para las pruebas de desemulsión seleccionamos una serie de agentes desemulsificantes comerciales, los cuales fueron disueltos en tolueno.

Se agregaron 9 ml de emulsión preparada con TQA en un tubo falcón de 15 ml y a continuación se adicionó 1ml del desemulsificante concentrado de tal manera que se tuviera una concentración de 1000 ppm en la emulsión, se realizó un mezclado suave, suficiente para lograr que el agente se difunda en la emulsión y se almacenó a 45 °C con la finalidad de acelerar el rompimiento y la separación del agua. Se realizaron mediciones cada media hora registrando el volumen de agua separada. A la par se incubaron un tubo Falcón con 10 ml de la emulsión, sin desemulsificante y otro con un 1ml de solvente sin desemulsificante los cuales sirvieron como testigos para diferenciar el efecto de la temperatura de almacenamiento, la presencia del solvente y el agente comercial.

Después de 24 horas de agregado el agente observamos que no se tuvo el efecto esperado; que desestabilizaran la emulsión y por el contrario en algunos casos favoreció la estabilidad de la misma, como puede observarse en la gráfica 2.



Gráfica 2. Porcentaje de Segregación con agentes tensoactivos comerciales sin centrifugación a las 24 horas de almacenamiento a 45 °C para las emulsiones preparadas con el tensoactivo TQA.

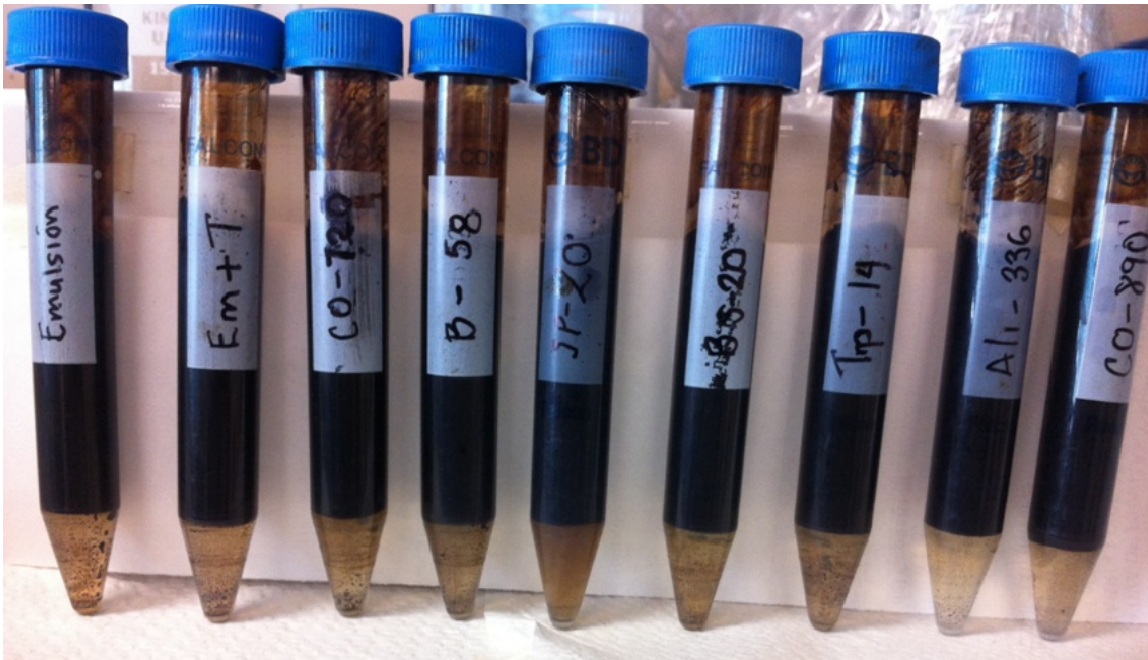


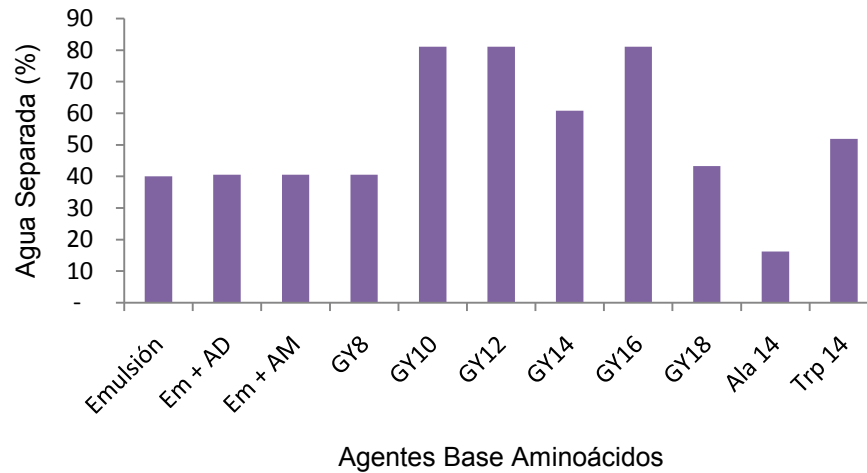
Figura 11. Separación de agua utilizando agentes tensoactivos comerciales en un lapso de 24 horas sin realizar centrifugación.

4.2.2 Agentes Desemulsificantes derivados de aminoácidos

Una segunda alternativa para la desestabilización, rompimiento de la emulsión fue el uso de biotensoactivos, agentes que fueron sintetizados en el Instituto Mexicano del Petróleo, los cuales tienen como base compuestos de aminoácidos. En este caso los biotensoactivos derivados de aminoácidos se disolvieron en agua, siendo el Triptofano-14C (Trp14) el único disuelto en tolueno. Se realizó el mismo procedimiento mencionado anteriormente incluyendo como testigos una emulsión sin desemulsificante, otra con tolueno y finalmente una con agua en la misma proporción en volumen que la adicionada a la solución concentrada de agente. Esta solución fue preparada de tal manera que al agregar un mililitro se tuviera una concentración de 1000 ppm del biotensoactivo en la emulsión.

En este caso se pudo observar que los agentes base aminoácidos superaron a los agentes comerciales ya que algunos llegaron a separar por encima del 80% de agua, mientras que el Ala-14 generó cierta estabilidad, separando un porcentaje mucho menor al 20% siendo aún menor que el porcentaje de separación de la emulsión sola (gráfica 3).

Con base a estos resultados obtenidos se eligieron agentes derivados de glicina (Gly) con número de carbono entre 10 y 16 (Gly10, Gly12 y Gly14) para evaluar su desempeño a diferente temperatura y concentración del agente, por lo que planteamos un diseño de experimentos que nos permitiera determinar cuál podría ser el mejor agente y las condiciones necesarias para llevar a cabo la desemulsión.



Gráfica 3. Porcentaje de Segregación de emulsiones preparadas con tensoactivo TQA con agentes tensoactivos de base aminoácidos, sin centrifugación a las 24 horas de almacenamiento a 45°C.



Figura 12. Separación de agua utilizando agentes tensoactivos derivados de aminoácidos en un lapso de 24 horas sin realizar centrifugación.

Se prepararon los ensayos que fueron sometidos a las condiciones de desemulsificación definidas en la matriz del diseño experimental y una vez analizado el contenido de agua después del tratamiento, los valores obtenidos fueron procesados, obteniendo las gráficas de superficie de respuesta que a continuación se describen.

Para leer las gráficas de superficie de respuesta es necesario retomar la tabla 7, la cual nos muestra los límites del dominio experimental.

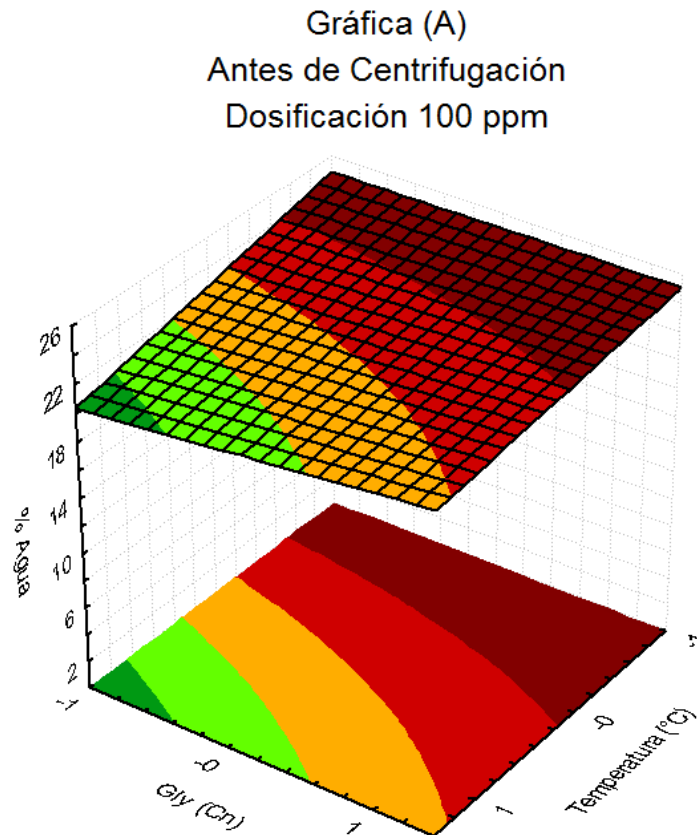
Tabla 7. Límites del dominio experimental del efecto de tres factores sobre la reducción de contenido de agua mediante un diseño factorial 2^3

Dominio experimental			
FACTOR	-1	0	1
Dosificación (ppm)	100	800	1500
Temperatura (°C)	30	45	60
Gly-Cn	10	12	14

4.3 Superficies de Respuesta

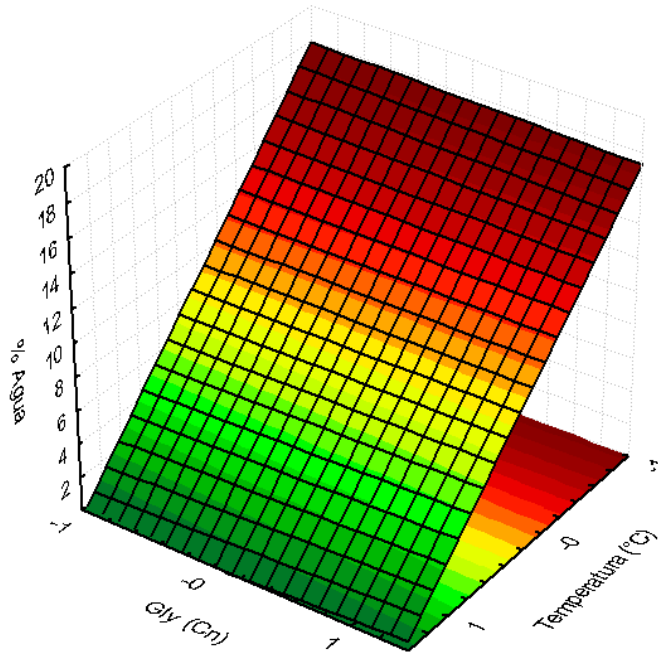
Para analizar los resultados obtenidos en la experimentación, se graficó utilizando el método de superficies de respuesta. Dichos gráficos tridimensionales nos permiten observar la relación entre las tres variables involucradas y estimar la respuesta realizando la menor cantidad de experimentaciones (Peregrina Peña, 2000). A continuación se presentan los resultados obtenidos.

Figura 13. Superficies de Respuesta (A) antes de centrifugación y (B) después de Centrifugación a una dosificación de 100 ppm de agente desemulsificante.



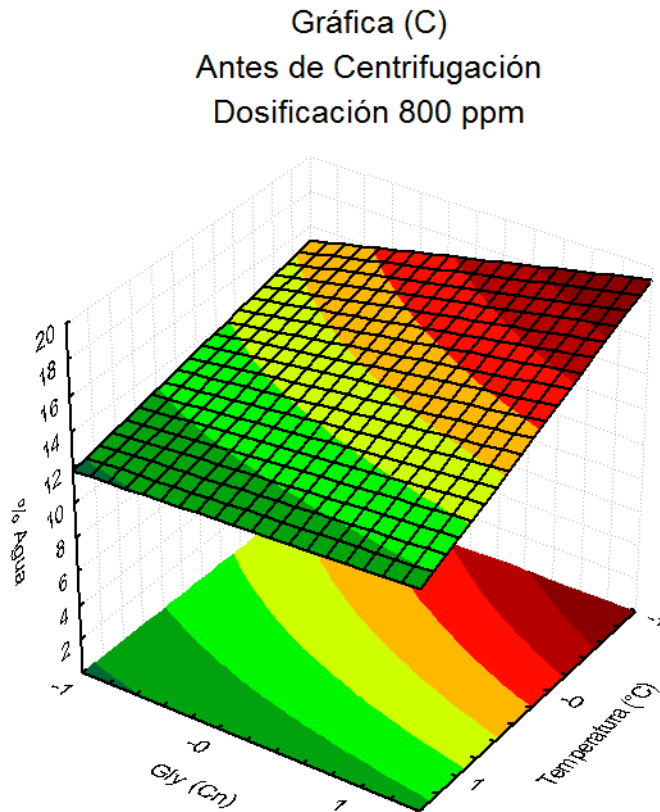
En la figura 13(A) puede observarse que con los agentes utilizados a bajas concentraciones (100 ppm) y en el intervalo de temperatura propuesto no se consiguen grandes cambios en cuanto al contenido de agua ya que en un periodo de 24 horas se encuentra que todavía conservaron un gran porcentaje de agua en la emulsión, siendo las muestras incubadas a 30 °C (-1 en el eje de Temperatura) las que mayor cantidad de agua poseen.

Gráfica (B)
Después de Centrifugación
Dosificación 100 ppm



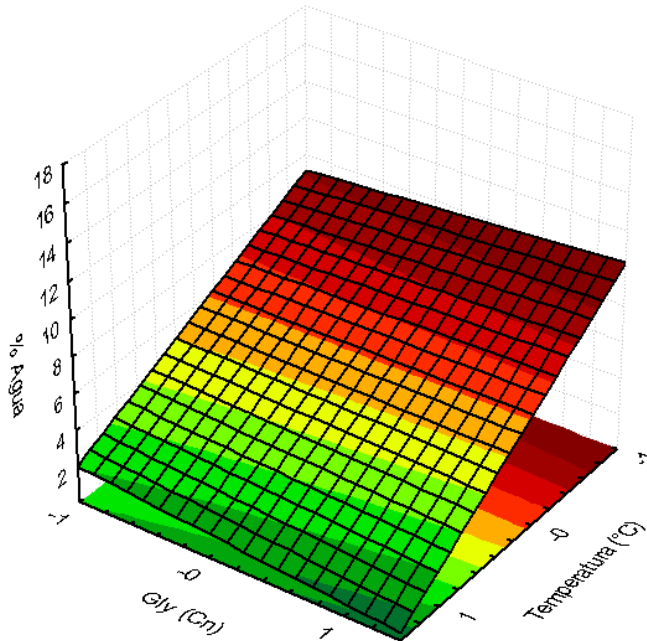
Sin embargo, al realizar la centrifugación observamos en la figura 13(B), un efecto favorable de la temperatura, ya que utilizando cualquiera de las glicinas obtenemos porcentajes menores a 2% de contenido de agua, es decir, el movimiento ocasiona que las microgotas colapsen y se tenga una separación de fases.

Figura 14. Superficies de Respuesta (C) antes de centrifugación y (D) después de Centrifugación a una dosificación de 800 ppm de agente desemulsificante



Con 800 ppm de dosificación puede observarse en la Figura 14(C) que con todas las glicinas evaluadas obtenemos porcentajes de agua menores en comparación a la dosificación de 100 ppm. Con la glicina 14 (código 1 en el eje Gly) observamos que su rendimiento es deficiente ya que a menores temperaturas el contenido de agua remanente aumenta.

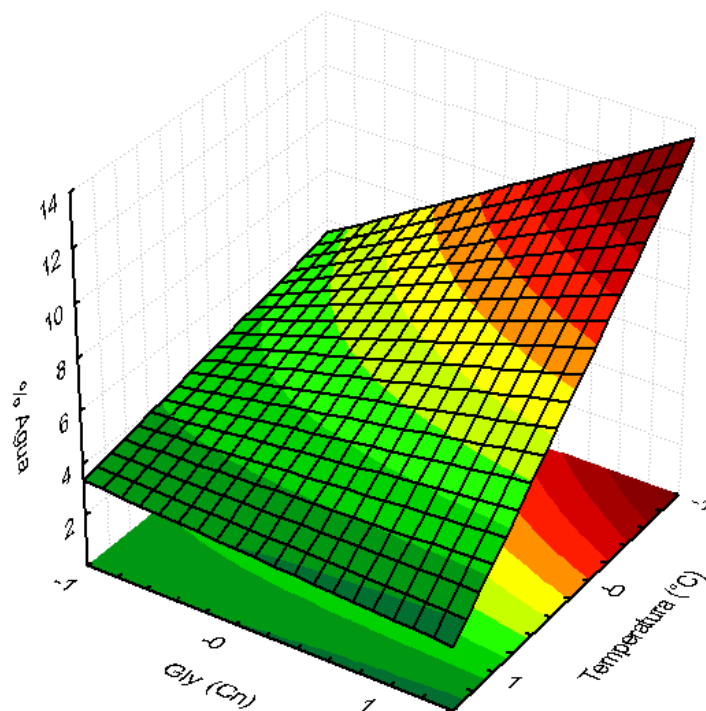
Gráfica (D)
Después de Centrifugación
Dosificación 800 ppm



Después de someter las muestras a centrifugación podemos apreciar en la Figura 14(D) que el movimiento aplicado permite que las emulsiones incubadas a la mayor temperatura, se desestabilicen dando como resultado porcentajes de agua menores a 3%, mientras que las de menor temperatura de almacenamiento tienen un contenido de agua menor a 10%, siendo un porcentaje menor que el obtenido con la dosificación de 100 ppm.

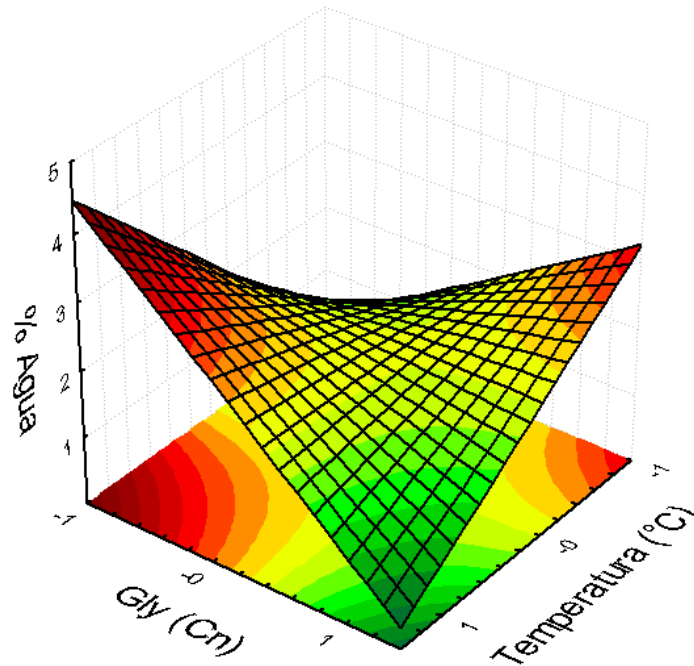
Figura 15. Superficies de Respuesta (E) antes de centrifugación y (F) después de Centrifugación a una dosificación de 1500 ppm de agente desemulsificante.

Gráfica (E)
Antes de Centrifugación
Dosificación 1500 ppm



En la gráfica (E) observamos que a concentraciones de 1500 ppm con los tres tipos de glicinas obtenemos menor contenido de agua, comparadas con las que contienen concentraciones menores de glicina, siendo las de mayor temperatura de almacenamiento (60 °C) las que alcanzan contenido de agua inferior a 3%, así también podemos apreciar que la glicina Gly10 (Código -1 en el eje de Gly) nos permite disminuir el porcentaje de agua en la menor temperatura del intervalo utilizado (30 °C).

Gráfica (F)
Después de Centrifugación
Dosificación 1500 ppm



Al someter a centrifugación las muestras, las muestras tuvieron un porcentaje de agua remanente igual al 5%, el cual se puede observar al leer la gráfica F de la Figura 15. Al leer esta gráfica, podemos observar que la glicina Gly10 (Código -1) a 30 °C muestra la mayor eficiencia.

4.4 Análisis de Resultados de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

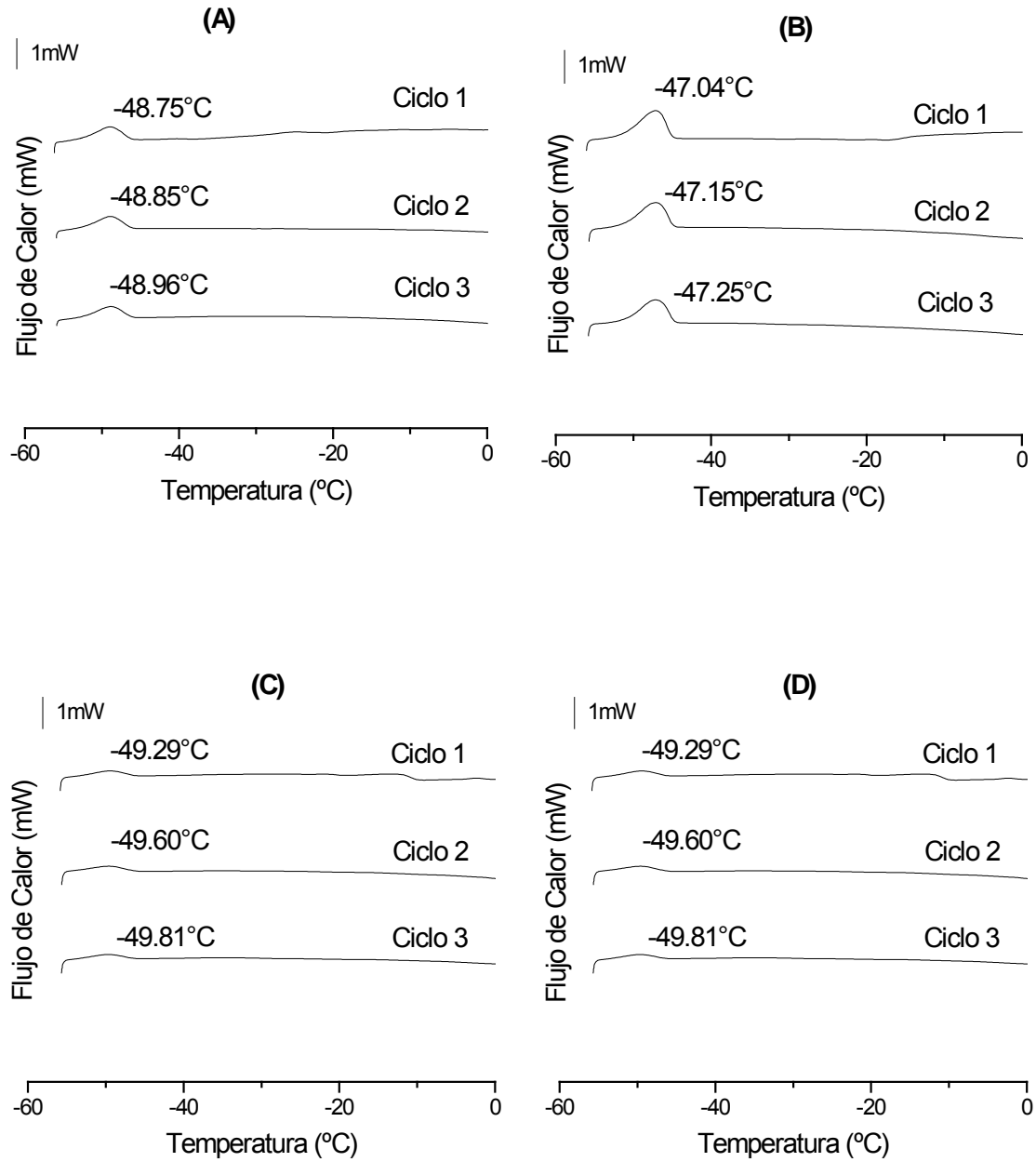
Finalmente se realizó la calorimetría de barrido diferencial con el fin de analizar las condiciones en que se encontraba el agua remanente en el aceite. Esta prueba solamente se realizó a las muestras que fueron incubadas a una temperatura de 60°C después de centrifugación. Con Gly10 (Figura 16A y 16B) presenta en el termograma unos pequeños picos que indican presencia de agua a una temperatura de 48 ° C (Figura 16A), los cuales son más prominentes a una concentración de 1500 ppm. Por su parte con Gly 14 mostró una cantidad muy pequeña de agua (pico a 49 ° C) a una concentración de 100ppm (Figura 16C) en tanto que a 1500ppm ya no presenta agua, lo que indica que con esta concentración es posible obtener la mayor eficiencia de eliminación de agua.

El resultado obtenido por la técnica de calorimetría nos reafirma los resultados obtenidos mediante la titulación Karl Fischer (Tabla 10), ya que podemos observar que con Gly10 aún presenta picos en el termograma (Figura 16A y 16B) los cuales son indicios de contenido de agua, mientras que los resultados obtenidos con las muestras tratadas con Gly 14 se observa una ausencia de picos a lo largo de toda la gráfica.

Tabla 10. Porcentaje de contenido de agua de las emulsiones O/W preparadas con TQA de las glicinas Gly10 y Gly14 incubadas a 60 °C después de realizar la centrifugación. Estos porcentajes fueron obtenidos mediante la titulación Karl Fischer.

Glicina 10	
Concentración (ppm)	Agua (%)
100 ppm	1.15%
1500 ppm	3.83%
Glicina 14	
Concentración (ppm)	Agua (%)
100 ppm	1.87%
1500 ppm	0.86%

Figura 16. Termogramas de los tres ciclos de enfriamiento de las emulsiones O/W incubadas a 60 °C después de realizar la desemulsión. (A) Gly10 a 100 ppm, (B) Gly10 a 1500 ppm, (C) Gly14 a 100 ppm, (D) Gly14 a 1500 ppm.



5. CONCLUSIONES

- El rompimiento de emulsiones utilizando tensoactivos comerciales mostró un rendimiento menor que el obtenido por los tensoactivos derivados de aminoácidos. Además la presencia de solvente dio como resultado mayor estabilidad de la que las mismas emulsiones tenían.
- Se encontraron las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la desemulsión, considerando los resultados obtenidos (Tensoactivo Gly 14, Concentración 1500 ppm y Temperatura de Almacenamiento 60°C)
- Los resultados obtenidos en base a la matriz de experimentación nos permitieron observar que antes de centrifugación la concentración del tensoactivo juega un papel importante, mientras que una vez realizada la centrifugación entra a consideración la temperatura a la que fue incubada la mezcla. A su vez, es importante tomar en cuenta que el movimiento ayuda a la coalescencia de las gotas, mejorando su separación, por lo que al aplicarse esta tecnología al transportar el crudo en ductos, la separación del agua y del crudo será en un tiempo menor, acelerando el proceso de rompimiento de emulsión.
- Se considera que la desemulsión con tensoactivos derivados de aminoácidos es una excelente opción a considerar para la separación del agua del crudo al llegar a la refinería, ya que uno de los mayores atractivos ya que son biodegradables, no tóxicos y de bajo costo porque sus materias primas son de origen natural.
- Considerando que las reservas mexicanas están compuestas en su mayoría de crudos pesados, este tipo de tecnologías de transporte permitirán aumentar el flujo de crudo hacia las refinerías, aumentando a su vez la cantidad de petróleo que podrá refinarse sin aumentar de una manera estratosférica los costos, convirtiéndolo en una opción viable en un futuro cercano.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM D1141. (2003). Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.
- ASTM D4377 - 00. (2011). Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration.
- ASTM E203-08. Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.
- Cerón Camacho, R., Martínez Palou, R., Chávez Gómez, B., Cuéllar, F., Bernal Huicochea, C., De la Cruz Clavel, J., y otros. (2012). Synergistic Effect of Alkyl-O-glucoside and Cellobioside Biosurfactants as effective emulsifiers of crude oil in water. A proposal for the transport of heavy crude oil by pipeline. Fuel .
- Chakraborty, T. (2010). The methos of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic system in aqueous medium. Arabian Journal of Chemistry .
- Cuellar de la Serna, F. (2012). Formación de Emul.siones acente en agua como una alternativa para el transporte de petróleo crudo pesado y extrapesado. Universidad Nacional Autónoma de México: Tesis.
- Dalmazzone, C., & Noik, C. (2007). Experimental Investigation of Emulsions Stability in GOSPs. Part I: Analyses of Separated Phases. Society of Petroleum Engineers .
- Dalmazzone, C., Noik, C., & Clause, D. (2009). Application of DSC for Emulsified System Characterizacion. Oil & Gas Science and Technology (64), 543-555.
- Delgado Dubrey, A., & Laurencio Alfonso, H. (2008). Influencia de la temperatura en las propiedades reológicas de la emulsión de petróleo pesado. Minería y Geología , 2 (24).
- El-Zukkary, M. y. (2008). Synthesis y characterization of some alkyl polyglycosides surfactants. Journal of Surfactants and detergents , 129-037.

- Fernandez Arteaga, A. (2006). Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. Universidad de Granada: Tesis.
- Fernández Melcón, C. D., & Piñeiro García, M. (s.f.). Superficies de Respuesta. Métodos y Diseños. Recuperado el 20 de 08 de 2013, de departamento de Estadística e Investigación Operativa y Didáctica de la Matemática Universidad de Oviedo. Asturias, España.: http://bellman.ciencias.uniovi.es/d_experimentos/d_experimentos_archivos/sr.pdf
- Ferré, J. (2004). El diseño factorial completo 2^2 . Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica: Universidad Rovira I Virgili (Tarragona).
- Galán Díaz, J. J. (2008). Influencia de la temperatura en las propiedades micelares de sales cuaternarias de amonio en disolución acuosa. Universidad de Santiago de Compostela.
- Instituto Mexicano del Petróleo. (s.f.). Recuperado el 23 de 11 de 2013, de <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
- José Anibal, O., & Raúl F., R. (2012). Evaluación de las alternativas de transporte de crudo pesado por tuberías: caso aplicado al campo Rubiales. Universidad Industrial de Santander: Tesis.
- Mario, O. (2010). Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos. Tesis. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.
- Marsifi Valladares, S. (2005). Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. Universidad de los Andes: Tesis.
- Martínez Palou, R. y. (2010). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. Journal of Petroleum Science and Engineering. , 274-282.
- Mikula, R. J., Muñoz, V. A., & Schramm. (2000). Characterization of Demulsifiers. En L. L. Schramm, Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. United Kingdom: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.

- Montgomery, D., & Runger, G. (2002). Applied Statistics and Probability for Engineers. 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Peregrina Peña, P. (2000). Empleo de superficies de respuesta para la solución de problemas de inventarios estocásticos. . Puebla: Tesis Licenciatura. Ingeniería Industrial. Departamento de Ingeniería Industrial y Textil, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas.
- Pierre, W. (1965). Le petrole: raffinage ed genie chimique . Paris: Editons Technip.
- Rivera, J., & Pérez, M. (s.f.). Empleo del sistema potenciométrico Karl-Fischer en el desarrollo y la certificación de materiales de referencia (mr). Recuperado el 12 de 08 de 2013, de <http://www.cenam.mx>
- SALAGER, J.-L. (1999). Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. CUADERNO FIRP S747-B. Merida, Venezuela: UNIVERSIDAD DE LOS ANDES. FACULTAD DE INGENIERIA.
- Shaw, D. J. (1977). Introducción a la Química de Superficies y Coloides. 2da Edición. Madrid: Editorial Alhambra S.A.
- Sjoblom, J. y. (2003). Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Advances in Collid and Interface Science , 399-473.
- Zapata Rendón, B., Mosqueira Mondragón, M., & Aburto Anell, J. (2009). Manual para la determinación de la estabilidad de las emulsiones de aceite crudo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Instituto Mexicano del Petróleo.