

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“SÍNTESIS DE LA POLIACRILAMIDA, VÍA RADICAL LIBRE Y ESTUDIO DE SU
APLICACIÓN COMO AGENTE DE INVERSIÓN EN EMULSIONES DE AGUA EN
CRUDO, PROVENIENTES DE FOSAS PETROLERAS”**

Tutor: Dr. Carlos Chinaea

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Jaxeira Erika Padrino
Linares, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo de 2011.

Yo Profesor Carlos Chinaa, Investigador del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“SÍNTESIS DE LA POLIACRILAMIDA, VÍA RADICAL LIBRE Y ESTUDIO DE SU APLICACIÓN COMO AGENTE DE INVERSIÓN EN EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO, PROVENIENTES DE FOSAS PETROLERAS”

Que presenta la Br. Jaxeira Erika Padrino Linares, ha sido revisado por mí y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizo su presentación.

Caracas, Mayo de 2011.

Dr. Carlos Chinaa
(Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“SÍNTESIS DE LA POLIACRILAMIDA, VÍA RADICAL LIBRE Y ESTUDIO DE SU APLICACIÓN COMO AGENTE DE INVERSIÓN EN EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO, PROVENIENTES DE FOSAS PETROLERAS”**, presentado por la Br. Jaxeira Erika Padrino Linares, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Carlos Chinaea
(Tutor)

Dr. Guillermo Arribas
(Jurado)

Dra. Liliana López
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A Dios, la Virgen y a todos los Santos por guiarme, protegerme y cuidarme en cada momento de mi vida.

A mi madre y a mi hermano por estar siempre presente en los momentos difíciles, mostrándome su amor y apoyo incondicional y por darme las fuerzas que necesito para superar los obstáculos y alcanzar mis metas.

A mi Familia por todo el apoyo brindado y por su presencia en los momentos más necesitados.

A la Universidad Central de Venezuela y a todos los profesores que permitieron mi formación académica.

A mi tutor Carlos Chinaa por apoyarme, guiarme y darme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su asesoría.

A la Profesora María Ranaudo por su colaboración incondicional y por siempre tener una palabra de aliento en los momentos difíciles.

A los Profesores Guillermo Arribas y Liliana López por su asistencia y continua cooperación.

A mi "July" (Julio César) por su infinito apoyo, por guiarme, escucharme y corregir mis errores.

A mis hermanitas Geraldine y Jackeline, por siempre estar presente en mis momentos importantes, recordándome que todo es posible.

A los chicos de polímeros, con quienes compartí agradables momentos en el laboratorio.

A todas aquellas personas que contribuyeron de una u otra manera a la realización y culminación de este trabajo.

SIMBOLOGÍA

HLB: Balance Hidrófilo-Lipófilo

PAA: Poliacrilamida

PVA: Alcohol de polivinilo

PAA-PVA: Mezcla de Poliacrilamida y Alcohol de Polivinilo

IR: Espectroscopia de Infrarrojo

RMN ^1H : Resonancia Magnética Nuclear de protones

DSC: Calorimetría de Barrido Diferencial

TGA: Análisis Termogravimétrico

Tg: Temperatura de transición vítrea

RESUMEN

En el siguiente trabajo se procedió a realizar la síntesis de la poliacrilamida vía radical libre, partiendo del monómero acrilamida y el iniciador persulfato de sodio, a fin de probar su aplicación como agente de inversión en emulsiones de agua en crudo (W/O) proveniente de fosas petroleras. Para ello se sintetizó tres poliacrilamidas, variando la relación de masa iniciador/monómero (PAA 0,2%, PAA 0,5% y PAA 1%), con el fin de obtener polímeros con diferentes pesos moleculares, los cuales fueron determinados por viscosimetría, comprobando que un aumento en la relación de masa iniciador/monómero causa una disminución en el peso molecular del polímero.

Los tres polímeros sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia de IR, DCS y TGA, observando que los resultados obtenidos por estas técnicas no arrojaron diferencias significativas para cada polímero. En los espectros de IR se observó la ausencia de las bandas características de las olefinas (C=C), así como la presencia de las bandas características de los alcanos (Csp³) y de los enlaces NH₂, C=O y C-N. También se pudo determinar que las poliacrilamidas sintetizadas son polímeros con gran estabilidad a temperatura ambiente y altamente amorfos, según los resultados obtenidos por TGA y DSC respectivamente.

Una vez caracterizados las poliacrilamidas sintetizadas, se procedió a realizar los ensayos de inversión de fase de la emulsión W/O proveniente de las fosas petroleras, variando algunas condiciones de formación como: relación de volumen entre las fases, tipo de surfactante, concentración de surfactante, peso molecular del polímero, pH y temperatura; observando que al emplear dicho polímero como surfactante si se logró invertir la emulsión de W/O a OW, alcanzando la mayor estabilidad según las condiciones trabajadas, cuando se utiliza una concentración de 1,5%*m/V* de poliacrilamida en solución acuosa, a pH neutro y temperatura ambiente. También se

pudo evidenciar que el peso del molecular de las poliacrilamidas sintetizadas no es un factor que genere una variación importante en la estabilidad de la emulsión formada.

A fines comparativos y utilizando las mismas condiciones experimentales establecidas para los ensayos de inversión con la poliacrilamida, se empleo otro surfactante formado por una mezcla de polímeros (PAA-PVA), observando que dicha mezcla también logra mantener la emulsión O/W, alcanzando la mayor estabilidad (según las condiciones trabajadas) cuando se utiliza una mezcla del 10%*m/m* de PVA/PAA, a una concentración de 1,5%*m/V* en solución acuosa, a pH neutro y temperatura ambiente. También, pudo observar que la emulsión estabilizada con la mezcla es más estable que la estabilizada con poliacrilamida, lo cual se pudo comprobar por el tamaño de las gotas de la fase dispersa y el tiempo que transcurre para que ocurra la coalescencia de las mismas.

Por lo que se puede asegurar que la mezcla PAA-PVA actúa como mejor surfactante que la PAA para estabilizar emulsiones de crudo en agua, en las condiciones trabajadas.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1. EMULSIONES.....	3
II.1.1 Emulsificación.....	3
II.1.2 Tipo de emulsión y distribución del tamaño de las gotas de la fase dispersa.....	4
II.1.3 Propiedades químicas y físicas de las emulsiones.....	6
II.1.3.1 Solubilidad de las emulsiones.....	7
II.1.3.2 Conductividad eléctrica de las emulsiones.....	7
II.1.3.3 Viscosidad de las emulsiones.....	8
II.1.3.4 Estabilidad de las emulsiones.....	9
II.1.4 Inversión de fases.....	12
II.1.4.1 Inversión transitoria.....	12
II.1.4.2 Inversión catastrófica.....	13
II.1.4.3 Mecanismo de la inversión	14
II.1.4.4 Variables que modifican la inversión de fase.....	16
II.1.5 Determinación experimental del tipo de emulsión.....	18
II.2 SURFACTANTES.....	18
II.2.1 Clasificación de los surfactantes.....	19
II.2.2 Surfactantes en la interfase.	22
II.2.3 Concentración micelar crítica (CMC)	23
II.2.4 Factores que modifican la CMC.	24
II.2.5 Métodos para la selección de surfactantes.....	26
II.2.6 Mezcla de surfactantes.....	28

II.3	USO DE LOS SURFACTANTES EN LA INDUSTRIA PETROLERA.....	30
II.3.1	Recuperación primaria.....	31
II.3.2	Recuperación secundaria.....	31
II.3.3	Recuperación mejorada.....	32
II.4	SURFACTANTES POLIMÉRICOS.....	36
II.4.1	Procesos de polimerización.....	37
II.4.2	Acrilamida.....	38
II.4.3	Poliacrilamida (PAA).....	39
II.4.3.1	Temperatura de reacción.....	40
II.4.3.2	Atmósfera inerte.....	40
II.4.3.3	Iniciadores.....	40
II.4.4	Alcohol de polivinilo (PVA).....	42
III.	OBJETIVOS.....	44
III.1.	Objetivo general.....	44
III.2.	Objetivos específicos.....	44
IV.	PARTE EXPERIMENTAL.....	45
IV.1.	Síntesis de la poliacrilamida vía radical libre.....	45
IV.2.	Caracterización de la poliacrilamida.....	48
IV.3.	Ensayos de inversión de fase en la emulsión W/O.....	49
IV.3.1.	Caracterización de la muestra de crudo.....	50
IV.3.2.	Estudio preliminar de la PAA comercial en la muestra de crudo...51	51
IV.3.3.	Estudio de las variables a estudiar la muestra de crudo.....51	51
IV.3.4.	Estudio de la Poliacrilamida sintetizada como agente de inversión.....52	52
IV.3.5.	Metodología de la Preparación de la Mezcla.....55	55
IV.3.6.	Estudio de la Mezcla PAA/PVA como Agente de Inversión.....56	56

IV.3.7. Comparación entre PAA y mezcla PAA-PVA como agentes de inversión.....	58
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	59
V.1. Síntesis de la Poliacrilamida.....	59
V.2. Caracterización de la Poliacrilamida.....	62
IV.2.1. Caracterización de la PAA por Espectroscopia de IR.....	62
IV.2.2. Caracterización de la PAA por Viscosimetría.....	64
IV.2.3. Caracterización de la PAA por Calorimetría de Diferencial de Barrido.....	65
IV.2.4. Caracterización de la PAA por Análisis Termogravimétrico.....	68
V.3. Ensayos de inversión de fase.....	70
V.3.1 Caracterización de la muestra de crudo.....	70
V.3.2. Estudio preliminar de la PAA comercial en la muestra de crudo....	72
V.3.3. Estudio de las variables a estudiar la muestra de crudo.....	73
V.3.4. Estudio de la Poliacrilamida sintetizada como agente de inversión.....	73
V.3.5. Estudio de la Mezcla PAA/PVA como Agente de Inversión.....	77
V.3.6. Comparación entre PAA y mezcla PAA-PVA como agentes de inversión.....	80
VI. CONCLUSIONES.....	81
VII. RECOMENDACIONES.....	.83
VIII. ANEXOS.....	...84

IX.	BIBLIOGRAFÍA.....	100
X.	APÉNDICE.....	107

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.	Energía Libre de Gibbs de las Emulsiones.....	4
Ecuación 2.	HLB de una mezcla de dos surfactantes.....	29

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Volumen máximo ocupado por la fase interna en una emulsión.....	13
Figura 2. Inversión de fase al aumentar la concentración de ácidos.....	14
Figura 3. Representación de la inversión de fase propuesta por Clowes.....	15
Figura 4. Representación de la inversión de fase propuesta por Schulman y Cockbain.....	16
Figura 5. Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (Surfactante Aniónico).....	20
Figura 6. Cloruro de n-Dodecil Piridina (Surfactante Catiónico).....	21
Figura 7. Éter del Ácido Tetradecil Fosfónico (Surfactante no-iónico).....	21
Figura 8. Alquil Dimetil Betaína (Surfactante Anfótero).....	21
Figura 9. Alcohol de Polivinilo (Surfactante Polimérico).....	22
Figura 10. Tipos de solubilización micelar.....	24
Figura 11. Tipo de polímeros: (a) En bloque. (b) Injerto.....	37
Figura 12. Reacción de polimerización de condensación.....	38
Figura 13. Reacción de polimerización de adición.....	38
Figura 14. Estructura química de acrilamida.....	38
Figura 15. Estructura química de poliacrilamida.....	39
Figura 16. Mecanismo de formación de radicales libres.....	41
Figura 17. Estructura química del alcohol de polivinilo (a) Completamente hidrolizado (b) Parcialmente hidrolizado.....	42
Figura 18. Síntesis de poliacrilamida (PAA) a diferentes temperaturas.....	46
Figura 19. Síntesis de poliacrilamida (PAA) variando la relación iniciador/monómero.....	47
Figura 20. Viscosímetro de Ostwald.....	49
Figura 21. Preparación de las mezclas PAA-PVA.....	55
Figura 22. Espectros IR del monómero y de los polímeros estudiados.....	62
Figura 23. Termogramas de las tres PAA sintetizados y la PAA comercial.....	68
Figura 24. Espectro IR de la Acrilamida.....	84

Figura 25. Espectro IR de la Poliacrilamida comercial.....	84
Figura 26. Espectro IR de la Poliacrilamida 0,2%.....	85
Figura 27. Espectro IR de la Poliacrilamida 0,5%.....	85
Figura 28. Espectro IR de la Poliacrilamida 1,0%.....	86
Figura 29. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA comercial.....	87
Figura 30. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA 0,2%.....	87
Figura 31. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA 0,5%.....	88
Figura 32. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA 1,0%.....	88
Figura 33. DSC obtenido para la Poliacrilamida comercial.....	89
Figura 34. DCS obtenido para la Poliacrilamida al 0,2%.....	89
Figura 35. DCS obtenido para la Poliacrilamida al 0,5%.....	90
Figura 36. DCS obtenido para la Poliacrilamida al 1%.....	90
Figura 37. Termograma obtenido para la Poliacrilamida al 0,2%.....	91
Figura 38. Termograma obtenido para la Poliacrilamida al 0,5%.....	91
Figura 39. Termograma obtenido para la Poliacrilamida al 1%.....	92
Figura 40. Termograma obtenido para la Poliacrilamida comercial.....	92

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estudio de las variables a estudiar (temperatura y pH) en la muestra de crudo.....	52
Tabla 2. Formación que produce una mejor inversión y mayor estabilidad de la emulsión de crudo en agua (O/W), variando la concentración de PAA, el valor de pH y la temperatura.....	54
Tabla 3. Diferentes mezclas de PAA-PVA para realizar los ensayos de inversión de emulsión.....	56
Tabla 4. Formación que produce una mejor inversión y mayor estabilidad de la emulsión de crudo en agua (O/W), variando la concentración de la mezcla de PAA-PVA, el valor de pH y la temperatura.....	58
Tabla 5. Efecto de la temperatura en el rendimiento de la síntesis Poliacrilamida (PAA).....	60
Tabla 6. Características físicas de la Poliacrilamida (PAA).....	60
Tabla 7. Rendimiento de la síntesis de Poliacrilamida (PAA) a 60°C, variando la relación porcentual de masa iniciador/monómero.....	61
Tabla 8. Identificación de los principales grupos funcionales en los polímeros sintetizados, la poliacrilamida comercial y la acrilamida (monómero).....	63
Tabla 9. Determinación del peso molecular viscosimétrico (\bar{M}_v) de los polímeros.....	64
Tabla 10. Temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros sintetizados, empleando la técnica de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).....	66
Tabla 11. Pérdida de masa de la PAA por descomposición térmica, empleando la técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA)	68
Tabla 12. Características físicas de la muestra de crudo proveniente de las fosas petroleras.....	70
Tabla 13. Determinación de la densidad de la muestra de crudo proveniente de las fosas petroleras, a temperatura ambiente.....	71

Tabla 14. Determinación de concentración de crudo, agua y sedimentos en la muestra proveniente de las fosas petroleras.....	71
Tabla 15. Determinación de la relación volumen de agua/volumen de crudo, empleada para los ensayos de inversión de fase.....	72
Tabla 16. Efecto de la temperatura, pH, tiempo y velocidad de agitación en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras.....	73
Tabla 17. Efecto de la Poliacrilamida, el pH y la temperatura, en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas.....	74
Tabla 18. Efecto de la mezcla de Poliacrilamida-Alcohol de polivinilo (PAA-PVA), el pH y la temperatura, en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas.....	78
Tabla 19. Efecto de la Poliacrilamida 1% iniciador/monómero, en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras, al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas, a 25°C y pH neutro (pH=7).....	93
Tabla 20. Efecto del pH en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas con una solución al 1,5% <i>m/V</i> de poliacrilamida 1% iniciador/monómero, a 25°C.....	94
Tabla 21. Efecto de la temperatura en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas con una solución al 1,5% <i>m/V</i> de poliacrilamida 1% iniciador/monómero, a pH 7.....	95
Tabla 22. Efecto de la mezcla PVA/PAA al 10% <i>m/m</i> , en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras, usando la poliacrilamida 1% iniciador/monómero, al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas, a 25°C y pH neutro (pH=7).....	96
Tabla 23. Efecto del pH en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas con una solución al 1,5% <i>m/V</i> de la mezcla PVA-PAA al 10% <i>m/m</i> , a 25°C.....	97

Tabla 24. Efecto de la temperatura en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas con una solución al 1,5% <i>m/V</i> de la mezcla PVA-PAA al 10% <i>m/m</i> , a pH 7.....	98
Tabla 25. Comparación del efecto en la PAA y la mezcla de PAA-PVA en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras, al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas, a 25°C y pH neutro (pH=7).....	99

I. INTRODUCCIÓN

La Ley Penal del Ambiente y otras regulaciones sobre desechos tóxicos y peligrosos, obligan a todo ente causante de desechos, a resolver esa problemática, ya sea, saneando lo ya causado, o manejando los afluentes, de manera que no causen daños al ambiente o acumulación de pasivos ambientales. [1]

En la industria petrolera, la definición de la normativa, se especifica sobre el manejo de desechos peligrosos, producto de las actividades de exploración y producción, así como lo relativo a la recuperación y reutilización de materiales peligrosos. [1]

Por décadas los desechos de las actividades de exploración y producción se han depositado en excavaciones, en su mayoría adyacentes a los pozos, las cuales se conocen como fosas petroleras. [1]

En Venezuela, existen más de 15.000 fosas petroleras, con capacidad desde 10.000 m³, en las que se han almacenado los desechos de las actividades de exploración y producción de hidrocarburos, tales como, emulsiones del tipo agua en aceite (W/O), formadas por millones de barriles de crudo oxidado junto a aceites, agua de producción, lodos, metales, solventes y sedimentos. Además, otros residuos sólidos, como tambores vacíos de químicos de petróleo, galones de pintura, papel, desechos domésticos, etc., han sido vertidos, de manera no controlada en algunas de ellas. [2]

Estas fosas petroleras, se han convertido en pasivos ambientales para la industria petrolera y la nación. Debido a que las mismas, no han recibido un adecuado tratamiento y ni fueron diseñadas de manera eficiente, con el tiempo los metales

pesados, hidrocarburos y sales, han migrado de las fosas, a través de fracturas o canales permeables, a las zonas adyacentes, contaminando suelos, acuíferos y aguas superficiales. [3]

Esta contaminación, ocasiona daños al ambiente y a la salud de los habitantes de las áreas cercanas. Actualmente, muchas comunidades cercanas a estas fosas, viven en un entorno insalubre, con olores desagradables que emanan de los pozos. Sin embargo, el problema más grave son los acuíferos, porque toda la contaminación se filtra, ocasionado enfermedades en las personas y la muerte de animales, como peces y ganado. [1]

Es por ello, que el objetivo de esta investigación, se basa en la síntesis de polímeros acrílicos vía radical libre, los cuales serán utilizados como agentes de inversión en las emulsiones del tipo W/O encontradas en las fosas petroleras, para obtener emulsiones del tipo O/W, que por ser menos viscosas, son más fáciles de remover y transportar. Y de esta manera, se está dando el primer paso para lograr el saneamiento de las áreas contaminadas por dichas fosas.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1. EMULSIONES

Una emulsión es una dispersión de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles, lo que trae como consecuencia la formación de dos fases. Una de estas fases está dispersada en la otra (fase dispersa y fase continua, respectivamente), y esta estructura es estabilizada por un agente surfactante, llamado emulsionante. Los diámetros de las gotas de la fase dispersa se encuentran en el rango de 0,1 y 20 μm . Y, a pesar que, las emulsiones son dispersiones termodinámicamente inestables, se convierten en cinéticamente estables, debido a la presencia de surfactantes, que disminuyen la tensión interfacial entre las fases. [4]

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambio, durante un periodo de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años. En ausencia de surfactante, una dispersión líquido-líquido coalesce rápidamente, pero en presencia de un agente emulsionante, la emulsión puede presentar una cierta segregación gravitacional pero la coalescencia de las gotas es notablemente retardada, aún cuando se tocan. [5]

II.1.1 EMULSIFICACION

El proceso de formación de las emulsiones se llama emulsificación, el cual consiste, en general, en agitar una mezcla de los tres componentes básicos de una emulsión: agua, aceite y surfactante, con un artefacto mecánico que genere turbulencia. El resultado de la operación depende por supuesto de la naturaleza y de las proporciones de las fases, de la naturaleza del surfactante y de la forma que se lleva a cabo la emulsificación. [6]

Como las emulsiones son termodinámicamente inestables, es necesario suministrar cierta cantidad de energía, para lograr la emulsificación, la cual está dada por la expresión: [6]

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S \text{ (Ecuación 1)}$$

donde ΔG es la energía de formación, ΔA es el aumento del área interfacial, γ es la tensión interfacial, T es la temperatura y ΔS es el incremento de la entropía.

El término $\gamma\Delta A$ representa la energía necesaria para aumentar la interfase durante la emulsificación, este término tiene un valor muy alto en ausencia de surfactante, pero en presencia de éste, dicho valor disminuye, ya que el surfactante se encarga de disminuir la tensión interfacial.

El término $T\Delta S$ representa el aumento de la entropía debido a la dispersión de un componente en un gran número de gotas en otro componente. Ambos términos de la ecuación ($\gamma\Delta A$ y $T\Delta S$) son positivos, pero en el caso de las emulsiones, el primer término siempre es mayor que el segundo, por lo que el ΔG va a ser un valor positivo, lo que significa que la formación de las emulsiones no son procesos espontáneos.

II.1.2 TIPO DE EMULSION Y DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE LAS GOTAS DE LA FASE DISPERSA

En la mayoría de las emulsiones, uno de los líquidos es una fase acuosa (water, W) y el otro una fase aceite u orgánica (oil, O). Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersadas en agua (W), se le llamará emulsión oil-in-water (O/W), por sus siglas en inglés, o emulsión directa para todas las aplicaciones con excepción de la producción del petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa. Si la fase dispersada es el agua, se llama una emulsión water-in-oil (W/O) o emulsión inversa para los petroleros e inversas para las demás aplicaciones. [5]

En general, el tipo de emulsión formada obedece a la Regla de Bancroft, la cual dice que, la fase continua de una emulsión, es aquella fase en la cual el surfactante es más soluble. [7]

Pueden existir casos más complejos. Por ejemplo, si las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple de tipo W/O/W. Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea. Este tipo de emulsión es utilizado básicamente en farmacia, al permitir obtener una liberación retardada de los medicamentos. [5]

En las emulsiones se habla de diámetro promedio de las gotas, el cual depende del proceso de formación al cual es sometida la emulsión. Este diámetro promedio es debido a que, la fase interna está dispersa en gotas de diferentes tamaños, conformando una distribución de tamaño de gotas. Dicha distribución puede presentar polidispersidad, la cual se relaciona con el ancho y la forma de la distribución. [6]

Los factores que tienen más influencia en la distribución del tamaño de las gotas de una emulsión son la tensión interfacial, la cantidad de surfactante y el tiempo y velocidad de agitación. [6]

La tensión interfacial es la energía libre existente en la zona de contacto de dos líquidos inmiscibles. Un alto valor de la tensión interfacial significa que existe una gran resistencia a la deformación o perturbación de la interfase, lo cual no es favorable para el proceso de emulsificación y trae como consecuencia una gran polidispersidad en la distribución del tamaño de las gotas. Por el contrario si la tensión interfacial es pequeña, es más fácil perturbar ese sistema, obteniéndose una distribución más estrecha y unas gotas más pequeñas. [6]

Al aumentar la concentración del surfactante en la emulsión, hay más moléculas que modifiquen de forma drástica la interfase, por lo cual se genera una cobertura más eficiente, lo cual permite obtener gotas de tamaños menores. [6]

El tamaño de las gotas en una emulsión está fuertemente influenciado por los primeros segundos de agitación, ya que aquí disminuye rápidamente el tamaño y luego más lentamente, hasta alcanzar un valor mínimo. En los primeros segundos la agitación es tan importante porque con un número pequeño de gotas es poco probable la coalescencia, pero a medida que se van formando más gotas esta probabilidad comienza a aumentar, produciéndose un equilibrio dinámico entre la coalescencia y la fragmentación. Generalmente el tamaño de la gota disminuye al aumentar la velocidad de agitación. [6]

Microemulsiones

Las microemulsiones no son un tipo de emulsiones, ya que estas dispersiones son termodinámicamente estables y translúcidas. Están constituidas por dos líquidos inmiscibles y estabilizadas por una película interfacial de moléculas superficialmente activas, generalmente un surfactante y un cosurfactante, las gotas de la fase dispersa tienen tamaños homogéneos y muy pequeños, 40nm aproximadamente. [7 y 8]

II.1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DE LAS EMULSIONES

Las propiedades más importantes de las emulsiones son: solubilidad, conductividad, viscosidad, color, estabilidad y facilidad de formación. Para un tipo dado de emulsión, estas propiedades dependen de las propiedades de ambas fases (continua y dispersa) y la relación de volumen existente entre ellas, de la concentración y naturaleza química del surfactante y del tamaño de las gotas de la emulsión. [9]

Las cantidades relativas de fase dispersa y de fase continua (referidas también como fase interna y fase externa) influyen notablemente sobre las propiedades. Por debajo de 20% de fase interna se habla de una emulsión de bajo contenido de fase interna, y en tales emulsiones se puede considerar que hay poca interacción de las gotas entre sí, lo que permite modelar ciertos comportamientos. Al otro extremo están las emulsiones de alto contenido de fase interna, en las cuales las gotas de la fase interna ocupan más del 60-70% del volumen. En tales emulsiones las interacciones entre gotas dominan los efectos. Más allá de 75%, las gotas están literalmente al contacto y la emulsión se torna muy viscosa. [5]

Teóricamente, el volumen máximo, que puede ser ocupado por partículas esféricas uniformes en la fase dispersa de una emulsión es 74% del volumen total. Sin embargo, se pueden preparar emulsiones que tengan hasta 99% de la fase interna. En estos casos hay una considerable deformación en comparación con la forma ordinaria de partículas de la fase dispersa. [9]

II.1.3.1 Solubilidad de las Emulsiones

La solubilidad de una emulsión es determinada por la fase continua. Si la fase continua es hidrófila, la emulsión puede ser diluida con agua, si la fase continua es hidrófoba, la emulsión se puede disolver en aceite. La facilidad con que se puede disolver una emulsión se puede aumentar si se reduce la viscosidad de la emulsión. [9]

II.1.3.2 Conductividad Eléctrica de las Emulsiones

Una solución salina al 1% de Cloruro de Sodio posee una conductividad eléctrica del orden 0,01 S/cm ó 10 mS/cm, mientras que la conductividad de las sustancias aceitosas u orgánicas son del orden de algunos $\mu\text{S/cm}$, o mil veces más pequeñas. Por lo tanto, la conductividad de las dos fases que conforman una emulsión son en general muy diferentes, puesto que la fase acuosa contiene siempre algo de electrolito disuelto.

Por otra parte, la conductividad eléctrica de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas. En conclusión, una emulsión de fase continua agua (O/W) posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica (W/O) posee una baja conductividad, por lo cual, esta característica permite deducir inmediatamente el tipo de emulsión. [5]

En ciertos sistemas W/O de alto contenido de fase interna se pueden formar cadenas de gotas de agua entre los electrodos, produciéndose un aumento considerable de conductividad a lo largo de estas cadenas. Este fenómeno llamado percolación se produce en ausencia de agitación. [5]

II.1.3.3 Viscosidad de las Emulsiones

La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, algunos con carácter físico, otros de tipo físico-químico. Algunos de estos factores son: [5]

Viscosidad de la fase externa. Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa, la cual contiene en general el agente emulsionante. Tal relación es obvia a baja proporción de fase interna. Sin embargo, a alto contenido de fase interna (mayor al 70%) es probable que tal relación ya no sea válida, debido a que, una parte de la estructura de la fase externa es extremadamente fraccionada y no puede responder a los esfuerzos de manera normal. [5]

Proporción de la fase interna. Es perfectamente razonable desde el punto de vista intuitivo considerar que a mayor contenido de gotas, mayores interacciones entre gotas y por lo tanto mayor viscosidad. La experiencia muestra que la viscosidad de una

emulsión aumenta con la proporción de la fase interna como un polinomio para valores de proporción intermedios y luego como una exponencial para altos valores. [5]

Tamaño de gotas. Es prácticamente imposible estudiar este factor independientemente, ya que para el tamaño de las gotas, se deben variar otros factores como la tensión interfacial o el tipo y la concentración de surfactante. Sin embargo, la tendencia observada con las emulsiones es: cuanto menor sea el tamaño de gota, mayor será la viscosidad y a más amplia distribución de tamaño de gotas, menor la viscosidad. [5]

Efecto de la formulación. La literatura clásica, no indica claramente, cual es el efecto de la formulación, sino que al aumentar la concentración de emulsionante, disminuye el tamaño de gota, con el resultante aumento de viscosidad. [5]

La viscosidad de una emulsión se puede regular de la siguiente manera:

Para reducir la viscosidad, se aumenta la proporción de la fase continua o se reduce la viscosidad de la fase continua. Y para aumentar la viscosidad: se agregan agentes viscosificantes a la fase continua, se aumenta la proporción de la fase interna o se reduce el tamaño de partícula de la emulsión. [5]

II.1.3.4 Estabilidad de las Emulsiones

La estabilidad de una emulsión depende de la formulación, es decir la relación de volumen y la diferencia de densidad entre las fases y la concentración y tipo de surfactante, y de las características de formación como tipo, velocidad y tiempo de agitación, temperatura y almacenamiento. [9]

Una emulsión es por definición un sistema termodinámicamente inestable que tarde o temprano debe separarse en dos fases. Es relativamente fácil decir que una emulsión se ha roto, pero es difícil definir experimentalmente un valor de su estabilidad. La única medida de la estabilidad de una emulsión que se puede obtener, es la variación de la distribución del tamaño de las gotas en función del tiempo. [5]

La fase dispersa está sometida a un movimiento Browniano, por lo cual las gotas dispersadas chocan entre sí. La estabilidad de las emulsiones depende del tipo y de la magnitud de interacciones que ocurran en estos choques. Hay dos tipos de interacciones posibles: las de atracción, que básicamente son las fuerzas de van der Waals y las de repulsión, ocasionadas por repulsiones electrostáticas entre las moléculas y por impedimentos estéricos, debido a las moléculas de surfactante. [6]

Cuando las fuerzas de atracción son mayores que las de repulsión, las gotas se adhieren y ocurre la floculación y/o la coalescencia. Pero si las fuerzas de repulsión son mayores que las de atracción, la emulsión permanece estable en su estado disperso. [6]

La estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de un tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene la emulsión y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada). [5]

Cuando se estudia la estabilidad de una emulsión, se observa que, inicialmente no hay separación de fases; este período de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas están separadas por una película delgada de fase externa. A medida que transcurre el tiempo, la película formada comienza disminuir su espesor, hasta que es

susceptible a romperse, provocando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen separado. [5]

El proceso de ruptura de las emulsiones puede ocurrir mediante cuatro mecanismos de inestabilidad diferentes: sedimentación, floculación, coalescencia y engrosamiento de gotas. [4]

La sedimentación o “Creaming” se trata de un proceso causado por la acción de la gravedad, produciendo un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas. Para las emulsiones o/w las gotas de aceite son menos densas que la fase acuosa y por lo tanto principalmente ocurre el cremado. [4]

La floculación o drenaje es la adhesión de las gotas sin fusionarse y sin variar la distribución de tamaño de gotas. Ese proceso está controlado por un equilibrio entre las fuerzas de atracción electrostáticas de Van Der Waals, y las repulsivas de tipo estéricas. Este mecanismo es un proceso reversible. [4]

La coalescencia es la fusión de las gotas para crear gotas más grandes con la eliminación de parte de la interfase líquido/líquido. Este cambio irreversible requiere un aporte extra de energía para restablecer la distribución de tamaño de partícula original. [4]

El engrosamiento de las gotas (*Ostwald ripening*) se debe al crecimiento de las gotas más grandes a expensas de las más pequeñas, hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen. Este proceso ocurre a una velocidad que es función de la

solubilidad de la fase dispersa en la fase continua y se debe a que la presión interna de las gotas pequeñas es mayor que en las gotas grandes. [4]

En general, la ruptura de las emulsiones suele ocurrir mediante la combinación de los cuatro procesos de inestabilidad y pueden suceder simultáneamente a diferentes velocidades. [4]

II.1.4 INVERSIÓN DE FASES

La inversión de fase es otro mecanismo de inestabilidad de una emulsión, pero en este caso no se da la ruptura de la misma. Es el proceso mediante el cual, una emulsión O/W se convierte en una emulsión W/O, o viceversa, en la ausencia o presencia de un surfactante. En el momento de la inversión, la tensión interfacial disminuye hasta un valor mínimo, para luego, volver a aumentar después que ocurre el fenómeno. [10]. En una emulsión de W/O, el aumento de la fracción de volumen de agua, trae como consecuencia que el surfactante que inicialmente estabilizaba la emulsión W / O, ahora estabiliza la emulsión O / W y se da la inversión. [11].

Puede decirse que, para un sistema de líquidos dados y un surfactante determinado, hay un tipo de emulsión que es más estable que el otro tipo. En la mayor parte de los casos, la inversión de fase en una emulsión, va acompañada por un tratamiento que, altera la constitución química del surfactante, o introduce un segundo surfactante. [12] Hay al menos dos tipos de inversión de fase. [10]

II.1.4.1 Inversión transitoria

Se basa en la variación de la formulación del sistema. Por ejemplo, cuando la inversión de fase se lleva a cabo por un cambio en la afinidad del surfactante, se llama "inversión de transición". [10]. Otra manera de lograr una inversión de este tipo es usando el método de temperatura de inversión de fases (método PIT), el cual, se basa

en invertir la emulsión utilizando un cambio brusco de temperatura. También se pueden manipular otras variables durante el proceso de emulsificación tales como concentración de sal, alcohol, pH etc. [13]

II.1.4.2 Inversión catastrófica

Ocurre por el método de Punto de Inversión de Emulsión (EIP) [11], el cual se basa, en aumentar la fracción de volumen de la fase dispersa. Este tipo de inversión es irreversible y puede ocurrir en un amplio rango de fracciones de volumen. El proceso de inversión, comienza con la fusión rápida de las gotas de la fase dispersa, para formar la nueva fase continua. [10]. En ocasiones, se puede generar la formación de una emulsión múltiple debido a que el sistema no puede dispersar una mayor cantidad de fase interna en forma de gotas, para luego ocurrir la inversión. [14]

En resumen, la inversión de fases se puede lograr variando alguno de los siguientes parámetros: [7]

➤ **Proporción en volumen de la fase dispersa**

Teóricamente, la inversión debe tener lugar en las emulsiones donde el volumen de la fase dispersa es mayor del 74%, que corresponde al máximo volumen ocupado por esferas rígidas en un arreglo compacto. Sin embargo, en casos reales, la inversión puede ocurrir para otros valores de volumen de la fase dispersa.

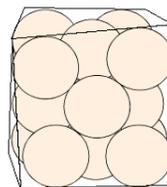


Figura 1. Volumen máximo ocupado por la fase interna en una emulsión.

➤ Cambios de pH en la fase continua

Sólo es válido para emulsiones de O/W. Al aumentar la concentración de ácidos o bases, se puede lograr la inversión. Un ejemplo de esto es, una emulsión de O/W estabilizada con estearato de trietanolamónio (HLB = 20) y un surfactante de bajo HLB, puede invertirse, agregando ácido clorhídrico.

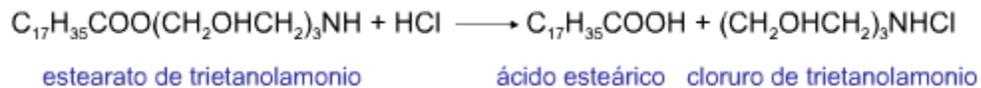


Figura 2. Inversión de fase al aumentar la concentración de ácidos.

➤ Temperatura

El HLB^(*) de los surfactantes no-iónicos disminuye debido al aumento de la temperatura, ya que, promueve el debilitamiento de los puentes de hidrógeno, que permiten la solubilidad del surfactante en solución acuosa, por lo tanto, elevando la temperatura se puede lograr la inversión de una emulsión de O/W a W/O, y disminuyéndola, una inversión de W/O a O/W. Este método se conoce como Temperatura de Inversión de Fase (PIT).

➤ HLB^(*) del surfactante

Si la emulsión es del tipo O/W, se puede lograr la inversión, estabilizando la emulsión con un surfactante que tenga un valor de HLB menor al requerido. Por el contrario, si la emulsión es W/O, se logra la inversión al emplear un surfactante con un HLB mayor que el requerido.

II.1.4.3 Mecanismo de la Inversión

La inversión de fases en una emulsión es objeto importante en muchas investigaciones, sin embargo no se entiende en muchos aspectos. Uno de los aspectos

que no se ha logrado establecer con claridad, es un mecanismo físico que explique lo que realmente ocurre en el proceso. [13]

Los investigadores Clowes (1916) y Sutheim (1946) fueron los primeros en tratar de explicar el mecanismo de la inversión de fases en una emulsión. Ellos propusieron un mecanismo, en el cual, la fase dispersa forma pequeñas gotas filamentosas, provocando una especie de red, la cual fragmenta la fase continua en filamentos similares. El proceso finaliza con la unión de la red formada, para ser la nueva fase continua, y la fase que en un principio era continua, pasa a formar la fase dispersa. Este mecanismo no fue muy satisfactorio. [13]

En el año 1916 Clowes, concluye que, si el proceso de inversión de una emulsión de O/W, a una de W/O, se sigue por microscopio, se observa que las gotas de aceite dispersas en agua, son distorsionadas primero, y luego alargadas. En este punto, se sugiere la existencia de dos fases continuas. Seguidamente, la emulsión se compone principalmente de grandes gotas de agua rodeada de aceite. [15]

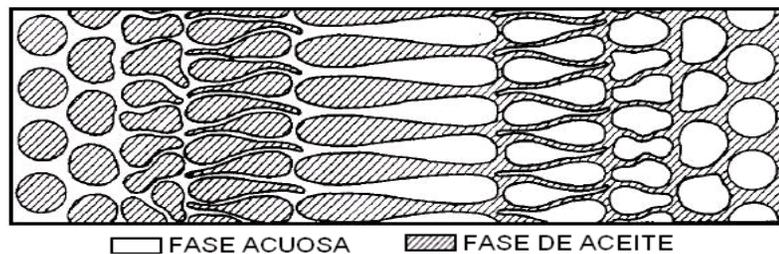


Figura 3. Representación de la inversión de fase propuesta por Clowes

En 1940 Schulman y Cockbain, trataron de explicar el mismo fenómeno con un mecanismo más real. Una emulsión de aceite en agua (O/W), se estabiliza con un surfactante el cual, disminuye la tensión interfacial. Si ocurre la floculación de las gotas de la fase dispersa, pequeñas cantidades de la fase acuosa quedan atrapadas entre las

gotas de aceite que flocculan, formando gotas de agua irregulares. Las moléculas de surfactante se reagrupan, para permitir la formación y estabilización de las nuevas gotas. Cuando los glóbulos de la fase dispersa coagulan, la inversión se produce. [13]

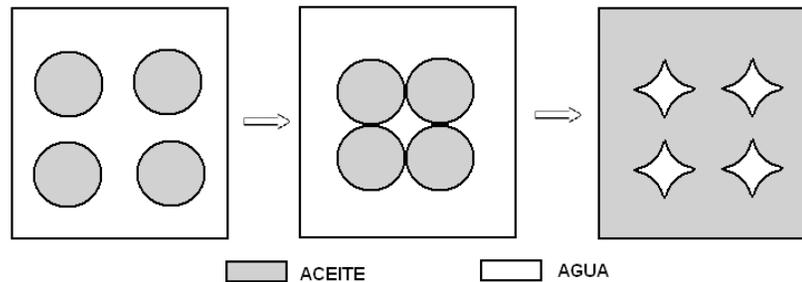


Figura 4. Representación de la inversión de fase propuesta por Schulman y Cockbain

En algunos casos, se ha encontrado que la combinación de dos surfactantes, uno de los cuales es soluble en agua y el otro es soluble en aceite, da emulsiones de O/W más estables que un solo surfactante soluble en cualquiera de las dos fases, esto es, porque los dos agentes se interpenetran en la interfase, formando una película de mayor robustez, espesor y elasticidad, que la que forma una sola especie molecular. Por otra parte, la estabilidad de una emulsión de W/O, es normalmente, disminuida por la adición de un segundo surfactante soluble en agua. En efecto, una técnica común para romper las emulsiones de este tipo es agregarle un surfactante soluble en agua, para contrarrestar el efecto del producto soluble en aceite, originalmente responsable de la formación de la emulsión. [12]

II.1.4.4 Variables que modifican la Inversión de Fase

La fracción de fase interna a la que la inversión de fase, catastrófica o transitoria, ocurre en una emulsión determinada, puede ser alterada al cambiar la concentración del surfactante y la velocidad de agitación y la viscosidad de la emulsión. [16]

➤ Efecto de la concentración del surfactante:

En 1958, Becher demostró que mientras mayor es la concentración de surfactante, menor será el volumen de fase interna necesario, para producir una inversión catastrófica. [16]

Silva y colaboradores, en 1998, y Sajjadi y colaboradores en el 2002, confirmaron esta tendencia, demostrando que la fracción de fase acuosa en el punto de inversión, disminuye al aumentar la concentración de surfactante, cuando la inversión es inducida por la adición de la fase interna. [16]

➤ Efecto de la agitación:

El efecto de la velocidad de agitación en el punto de inversión, no se explica claramente. Sin embargo, Vaessen y colaboradores (1996), encontraron, que la inversión no varía para velocidades de agitación entre 1000 y 1500 rpm, pero para velocidades más altas, la fracción de fase dispersa, necesaria para inducir la inversión, aumenta con la velocidad de agitación. [16]

Mira y colaboradores en el 2003, informaron de resultados similares a la velocidad de agitación baja, pero para velocidades más altas (10000 rpm aproximadamente) la tendencia se invierte y la fracción de fase acuosa en el momento de la inversión disminuye con el aumento de la velocidad de agitación. [16]

➤ Efecto de la viscosidad:

Brooks y Richmond en 1994, demostraron que la fracción de fase dispersa necesaria para que ocurra la inversión, disminuye, cuando la viscosidad de la emulsión, aumenta. [16]

II.1.5 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL TIPO DE EMULSIÓN

El análisis de las emulsiones tiene mucha relación con sus propiedades. Es muy importante conocer si es del tipo O/W o W/O, para cualquier estudio posterior de dicha emulsión. Por regla general, se emplean métodos analíticos físicos y químicos, para determinar el tipo de emulsión. [9]

Conductividad eléctrica. Como se mencionó anteriormente (en conductividad de las emulsiones), las emulsiones O/W presentan conductividades más elevadas que las emulsiones W/O, por ello un buen método para determinar el tipo de emulsión es medir la conductividad de la misma. [7]

Dilución. Como se mencionó anteriormente (en la solubilidad de las emulsiones), una emulsión es soluble en su fase externa, por lo cual, averiguar la solubilidad de la emulsión en agua o en aceite, se determinará el tipo de emulsión. [9]

Método de los colorantes. Se utilizan colorantes hidrosolubles y liposolubles. La uniformidad del color adquirido por la emulsión indica si es O/W o W/O. [9]

II.2 SURFACTANTES

La palabra "surfactant" no tiene una traducción exacta en español, lengua en la cual se usa el término genérico de "agente tensoactivo" (SURface ACTIVE AgeNT), que se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir sobre la energía libre de Gibbs. Este término es equivalente a surfactante, sólo si se supone que la actividad superficial o interfacial se traduce necesariamente por un descenso de la tensión. [4]

Un surfactante es una sustancia anfífila, es decir posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar. La

molécula típica de un surfactante tiene un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos funcionales como alcoholes, ácidos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, etc, y un grupo apolar o poco polar que es, generalmente una cadena alquílica. La parte polar posee afinidad por los solventes polares y se denomina la parte hidrófila o hidrofílica, mientras que el grupo apolar se llama la parte hidrófoba, hidrofóbica o lipofílica. Es necesario hacer resaltar que todos los anfífilos no son surfactantes, ya que, para que esto suceda, es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, quiere decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba. [17]

II.2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES

No existe una sola manera de clasificar los surfactantes, pero en general se encuentran tres grandes grupos: [18]

Materiales naturales

Los surfactantes como materiales naturales son los que se obtienen directamente de la naturaleza y, generalmente, no es necesario hacerle algún tipo de cambio estructural. Por sí solos no son muy buenos, pero en mezclas con otros surfactantes aumenta su efectividad, por lo que también se denominan surfactantes auxiliares o cosurfactantes. Tienden a aumentar la viscosidad de las emulsiones y su desventaja más importante es que son sensibles a los cambios de pH [18]. Algunos ejemplos de este tipo de surfactantes son los fosfolípidos, esteroides y algunos derivados de la celulosa como la metilcelulosa, la cual, se usa como emulsificante y agente de suspensión en la industria de cosméticos, de fármacos y química [19], y la carboximetilcelulosa, utilizada ampliamente para la fabricación de detergentes y jabones, porque actúa como inhibidor de la redeposición de la grasa en las telas, después que ha sido eliminada por el detergente. [20]

Sólidos finamente divididos

Se considera que cualquier sólido lo suficientemente insoluble y finamente dividido entra en este grupo. Sin embargo son muy pocos los que en realidad se utilizan como surfactantes. Algunos ejemplos son las sales básicas de los metales y sílice en polvo entre otros.

Materiales activos a nivel de superficie

Los surfactantes de este grupo son los más importantes, y según la estructura de su molécula, o más específicamente, según la naturaleza iónica, se pueden clasificar en: surfactantes iónicos (catiónicos o aniónicos), no iónicos y zwitteriónicos.

Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. [17]

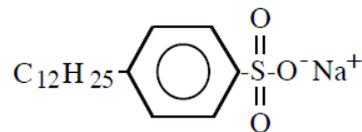


Figura 5. Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (Surfactante Aniónico)

Los surfactantes catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de estos surfactantes es muy cara, por ello no se utilizan comúnmente, salvo cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su

facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. [17]

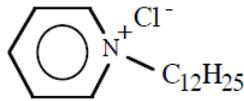


Figura 6. Cloruro de n-Dodecil Piridina (Surfactante Catiónico)

Los surfactantes no iónicos no se ionizan en solución acuosa, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno. [17]

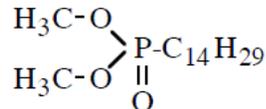


Figura 7. Éter del Ácido Tetradecil Fosfónico (Surfactante no-iónico)

La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado anfótero o zwitteriónicos, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH básico. [4 y 17]

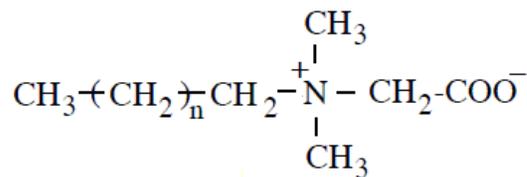


Figura 8. Alquil Dimetil Betaína (Surfactante Anfótero)

Hace unos años surgieron los surfactantes poliméricos; estos son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o de injertos. [17]

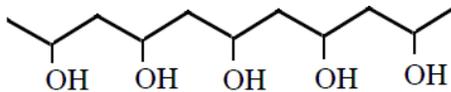


Figura 9. Alcohol de Polivinilo (Surfactante Polimérico)

Al momento de formular una emulsión, se debe considerar que los surfactantes, cuya parte hidrófila tienen algún tipo de carga, se hacen dependientes de los iones presentes en el agua que se va utilizar. Por ejemplo, los surfactantes aniónicos tienden a precipitar con agua dura, debido a la presencia de Ca^{+2} , mientras que los catiónicos son sensibles al pH. Lo señalado anteriormente indica que, cada emulsión tiene sus características propias y, por lo tanto, un mismo surfactante va a tener un efecto distinto en una emulsión o en otra. [18]

II.2.2 SURFACTANTES EN LA INTERFASE.

Debido a la baja solubilidad de las cadenas de hidrocarburos en el agua, los surfactantes tienden a minimizar la fuerza de repulsión en la interfase o la superficie de contacto agua-hidrocarburo en la disolución acuosa. Para ello, existen dos procesos diferentes. El primer proceso, ocurre a bajas concentraciones de surfactante. Las moléculas se acumulan en la interfase agua-aceite, de manera que la parte hidrófoba pueda escapar del medio acuoso mientras que la parte hidrófila se mantiene inmersa en el agua. Y el segundo proceso ocurre a una determinada concentración, conocida como la concentración micelar crítica (CMC), aquí la interfase se ocupa completamente de moléculas del surfactante y éstas se asocian formando agregados. La interacción entre las cadenas de hidrocarburo y el agua de la disolución se minimiza gracias a la formación de estas estructuras tridimensionales, en las cuales las cadenas apolares se

direccionan hacia el centro del agregado y las cabezas polares hacia la disolución. Estos agregados, denominados micelas, pueden tomar varias formas y tamaños en función de la concentración y naturaleza del surfactante. [4]

II.2.3 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Cuando se pasa la concentración máxima de moléculas de surfactante (CMC), se producen unos agregados que cambian la fisicoquímica del sistema, observando que no aumenta el potencial químico del soluto en la mezcla. [21]

La concentración micelar crítica no es en realidad un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí. Los métodos más empleados para determinar la CMC, se basan en la medición de la variación de la tensión superficial (para todos los tipos de surfactantes) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo para los surfactantes iónicos). [21] En general las micelas tienen forma más o menos esférica con un diámetro aproximado de 40 – 100 Å. [22]

Cuando se añade a una solución acuosa de un surfactante un tercer componente, tal como un alcohol o un hidrocarburo, los fenómenos observados dependen de la presencia y del tipo de micela. Por debajo de la CMC, la solubilidad del aditivo es esencialmente la misma que en el agua pura. Pero por encima de la CMC, se observa en general un aumento de solubilidad del aditivo, que puede en ciertos casos lograr valores considerables. Existen tres tipos de solubilidad, en una emulsión W/O, según la naturaleza del aditivo. [22]

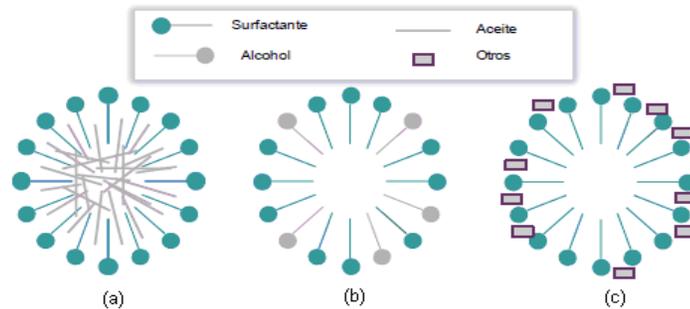


Figura 10. Tipos de solubilización micelar. (a) Solubilización de aceite en el corazón de la micela. (b) Formación de micelas mixtas. (c) Adsorción superficial de sustancia insoluble

1. En el caso de compuestos no-polares, la solubilidad se realiza en el interior lipofílico de las micelas. Estas últimas pueden hincharse hasta volverse microgotas de varios centenares de Angströms, recubiertas de una capa de surfactante. (Figura 10.a)

2. El segundo tipo de solubilidad concierne a los aditivos anfífilos, tales como los alcoholes. En este caso se trata de la formación de micelas mixtas conteniendo los dos anfífilos. En ciertos casos, la co-micelización produce micelas con gran poder de solubilidad, el cual proviene de un efecto sinérgico. (Figura 10.b)

3. El tercer tipo de solubilidad corresponde a los aditivos insolubles en agua y en el interior lipofílico de las micelas, por lo cual, se adsorben en la superficie de la micela. (Figura 10.c)

II.2.4 FACTORES QUE MODIFICAN LA CMC. [21]

Efecto de la estructura del surfactante

En medio acuoso, la CMC decrece cuando el número de átomos de carbono del surfactante aumenta. La ramificación de las cadenas de carbono es un factor

importante; ya que la CMC aumenta notablemente con la ramificación. Y por último, la CMC de los surfactantes no-iónicos es en general mucho más baja que aquella de los iónicos conteniendo una cadena de carbonos equivalente.

Efecto del ambiente físico-químico

La adición de electrólitos tiende a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua, por lo cual, la adición de electrólitos disminuye la solvatación del surfactante, favoreciendo la formación de micelas, es decir, la presencia de electrólitos tiende a disminuir la CMC.

Los surfactantes se usan a menudo junto con un alcohol. Todos los alcoholes tienden a reducir la CMC, sin embargo su influencia depende del tipo de alcohol (peso molecular y ramificación) y de su concentración.

Efecto de la temperatura

La CMC en solución agua-alcohol primero decrece y luego vuelve a aumentar con la temperatura. Esto se debe a dos efectos opuestos. De un lado, un aumento de temperatura produce una reducción de hidratación del grupo hidrofílico, este efecto, es aquel que produce el punto de turbidez de los surfactantes no-iónicos y por lo tanto tiende a disminuir la CMC. Y por otra parte, un aumento de temperatura produce una desorganización creciente de las moléculas de agua que se encuentran cerca del grupo no polar; como consecuencia el desajuste agua-grupo no polar decrece, o en otros términos la compatibilidad aumenta, lo que desfavorece la formación de la micelas (CMC aumenta).

En el caso de compuestos no-polares, como el aceite, la solubilización se realiza en el interior lipofílico de las micelas, éstas pueden hincharse hasta volverse "gotas" recubiertas de una capa de surfactante.

Los surfactantes poliméricos son capaces de formar micelas intramoleculares, incluso a dilución infinita; tales micelas solubilizan las moléculas orgánicas de manera semejante a las micelas clásicas.

II.2.5 MÉTODOS PARA LA SELECCIÓN DE SURFACTANTES

Se hace necesario tener ciertos parámetros para definir qué surfactante utilizar. De las propiedades de los surfactantes, las dos más importantes son el balance hidrófilo-lipófilo y la temperatura de inversión de fase. [9]

Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB)

El sistema HLB se basa en una escala que va desde un valor de 0 a 20 (valor adimensional), el cual representa el porcentaje en peso de la porción hidrófila de la molécula no iónica del surfactante. Se aplica un factor de 1/5 para llevar a la escala de 0-20. El valor de HLB va directamente relacionado con la solubilidad que tiene el surfactante, un valor bajo de HLB significa alta solubilidad en solventes apolares (surfactantes hidrófobos), mientras que valores altos de HLB implican solubilidad en solventes polares (surfactantes hidrófilos). Para formar una emulsión de aceite en agua (O/W) se utiliza un surfactante que sea soluble en agua, es decir de alto HLB, mientras que para formar una emulsión de agua en aceite (W/O) se usa un surfactante soluble en aceite, es decir de HLB bajo. [18]

Cada sustancia que se puede usar para crear una emulsión tiene un HLB requerido, que es el HLB que debería tener el surfactante para poder lograr la emulsión. Esto no quiere decir que cualquier surfactante con ese HLB funcione para esa emulsión, ya que, también hay que considerar la estructura química tanto del surfactante como los de las sustancias que se van a incorporar en la emulsión. El HLB requerido para una emulsión en ciertas condiciones (es decir, concentración de la fase continua, de la fase

dispersa, viscosidad, etc.), puede variar para la misma emulsión pero en condiciones diferentes. [18]

En el caso de surfactantes iónicos hay que considerar que, aunque la proporción relativa de la parte hidrófila es baja, la ionización hace que la molécula en sí, sea más hidrófila, por ello no se puede asignar un HLB de manera tan directa como en el caso de los surfactantes no iónicos. [18]

Temperatura de Inversión de Fase (PIT)

Una gran desventaja del método de selección de HLB de los surfactantes de un sistema particular, es que no estudia el cambio del valor del HLB para modificaciones en las condiciones de emulsificación, como por ejemplo la temperatura. [23]

Para los surfactantes iónicos, la solubilidad del surfactante en agua aumenta lentamente con la temperatura hasta un cierto valor, llamado temperatura de Kraft, a partir de la cual la solubilidad aumenta considerablemente. Para los surfactantes iónicos, un aumento de la temperatura tiende a aumentar el carácter hidrofílico del surfactante y en consecuencia, el valor del HLB aumenta. [24]

Los surfactantes no-iónicos muestran un comportamiento inverso, ya que, la solubilidad en agua está determinada por la solvatación de los grupos polares de la molécula, y un aumento de la temperatura inhibe los enlaces por puente de hidrógeno y disminuye la solvatación [18]. En consecuencia, el carácter lipofílico de los surfactantes no-iónicos aumenta con la temperatura y el valor del HLB debe disminuir. [23]

Una emulsión O/W con un surfactante no-iónico se puede invertir a una emulsión W/O cuando la temperatura aumenta; y por el contrario, una emulsión W/O puede

invertirse en una emulsión O/W cuando la temperatura disminuye. La temperatura a la cual la inversión se produce es conocida como la Temperatura de Inversión de Fase (PIT). [23]

II.2.6 MEZCLA DE SURFACTANTES

Cuando un surfactante puro se introduce en sistema agua/aceite, sus moléculas se distribuyen en la interfase y en el seno de ambos líquidos en diferentes proporciones, sin embargo, debido a que existe una sola especie, la naturaleza de la sustancia presente en las fases y en la interfase es la misma. [22]

Cuando se mezclan dos surfactantes en un sistema agua/aceite, las dos moléculas de surfactante no necesariamente presentarán la misma afinidad por la interfase y el seno de cada fase, por lo cual, la concentración y composición de la mezcla en la interfase y el seno de cada uno de los líquidos será diferente. Esta situación, en la que cada especie actúa independientemente de la otra, es conocida como comportamiento individual o no colectivo. [22]

Por el contrario, si las dos especies de surfactante actúan en conjunto, para producir un efecto mejor que la suma de los efectos producidos por cada surfactante, se generará un nuevo sistema que corresponda a un compuesto con propiedades totalmente nuevas, y diferentes de los productos que fueron mezclados, en este caso se habla de sinergia. [22]

En determinadas aplicaciones prácticas, se utilizan las mezclas de surfactantes, en lugar de surfactantes individuales. En algunos casos, esto es involuntario, ya que los surfactantes utilizados comercialmente, aun cuando haya sido designado por el nombre de un surfactante individual, son mezclas, como consecuencia de las diversas materias

primas utilizadas en su fabricación. En otros casos, los surfactantes son mezclados para mejorar las propiedades del producto final. [23]

En la mayoría de los casos, cuando los diferentes tipos de surfactantes son mezclados, lo que se busca es la sinergia, la condición en la que las propiedades de la mezcla son mejores que los componentes individuales por sí mismos. [23]

En una emulsión que contiene una mezcla de dos surfactantes, hay sinergia cuando, la CMC en medio acuoso de la mezcla, es menor que la de cualquiera de los surfactantes individuales. Y el antagonismo se observa, cuando la CMC de la mezcla es más grande que la CMC de cualquiera de los surfactantes de la mezcla. [23]

También existe sinergia, cuando la mezcla de dos surfactantes en su CMC, llega a un valor de tensión superficial menor, que la tensión alcanzada en la CMC de cualquiera de los surfactantes individuales; de lo contrario, existe antagonismo. [23]

HLB de una mezcla de surfactantes

Con una mezcla de surfactantes, se puede obtener un HLB específico, considerando en todo momento las afinidades de los surfactantes con las distintas sustancias de la emulsión. Una ecuación general para determinar el HLB de una mezcla de dos surfactantes (A y B) es: [18]

$$\text{HLB}_{\text{Mezcla}} = (\% \text{Surfactante}_A * \text{HLB}_{\text{SurfactanteA}}) + (\% \text{Surfactante}_B * \text{HLB}_{\text{SurfactanteB}}) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Las combinaciones de surfactante de un HLB alto con uno de un HLB bajo, pueden ser utilizadas, para producir emulsiones estables y/o para inducir una inversión de fase transicional. [10]

CMC de sistemas binarios

En presencia de dos especies surfactantes, se obtienen agregaciones micelares mixtas, pero el reparto de las moléculas surfactantes entre la solución y las micelas, no se produce de manera proporcional a las fracciones molares respectivas. Se ha observado que las micelas tienden a incorporar una mayor proporción del surfactante con la CMC más baja. [21]

II.1.3 USO DE LOS SURFACTANTES EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Un yacimiento de petróleo es un volumen poroso y permeable que contiene agua, crudo y a veces una fase gaseosa. El volumen ocupado por el petróleo puede alcanzar el 40%. Y el medio poroso o roca, es de origen sedimentario de tipo arenisca o caliza. [25]

Los surfactantes son de uso común en casi todas las ramas de la industria petrolera, debido a que, por ser sustancias anfífilas, se encuentran en la interfase agua y aceite. En el crudo, sustancias llamadas “surfactantes naturales”, en los cortes pesados, se encargan de estabilizar las emulsiones formadas. [26]

Los polímeros solubles en agua, tales como carboximetilcelulosa y poliácridamidas, son utilizados como aditivos en muchas etapas de procesos de perforación, producción, transporte y procesamiento de crudo. En particular, se usan en la recuperación mejorada de crudos y en mezclas para el arrastre de crudo. Otras aplicaciones son como aditivos para lodos de perforación. [27]

En el año 2005, Rodríguez J.L.⁽²⁸⁾ y colaboradores, sintetizaron polibutadieno fosfonado. La síntesis de este polímero anfífilo, produce una emulsión compleja de aspecto blanco cremoso que contiene simultáneamente agua y benceno o tolueno.

Cuando esta emulsión es vertida sobre un volumen de petróleo crudo en agua, se produce una emulsión de crudo en agua que flota sobre el agua sin dispersarse, y emulsiona petróleo dando una crema semisólida que puede ser fácilmente eliminada de la superficie del agua usando palas o coladeras. [28]

La perforación de pozos, es el único método para llegar hasta el yacimiento y remover muestras de roca y aceite que permitan obtener información acerca del yacimiento. Sin embargo, la información más detallada se obtiene en base a la disminución de presión producida por la explotación. Este proceso de explotación involucra tres períodos. [25]

1. Recuperación Primaria

Durante este período, el petróleo drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento. La recuperación primaria, permite obtener información sobre el comportamiento del yacimiento, la cual, es importante para planificar de la explotación. Este período se termina cuando la presión del yacimiento ha disminuido notablemente, o cuando se están produciendo cantidades importantes de otros fluidos. El porcentaje de recuperación primaria del crudo originalmente en sitio es en promedio del orden de 10-15%. [25]

2. Recuperación Secundaria

Los métodos de recuperación secundarios consisten en inyectar dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo, como agua o gas natural, para mantener un gradiente de presión. Este período, permite elevar la recuperación del crudo originalmente en sitio hasta un 25-30%, aproximadamente. [25]

3. Recuperación Mejorada

Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía 60-80% del crudo originalmente en sitio [24]. Esta considerable cantidad de petróleo, está atrapado junto con agua y gas, en los poros de la roca o arena del yacimiento por las fuerzas capilares. Diversos métodos químicos han estado en desarrollo a fin de recuperar el petróleo adicional. Estos métodos han sido en general insuficientes debido a los altos costos de los procesos, así como una pérdida significativa de productos químicos por adsorción sobre los minerales del yacimiento y las precipitaciones. [29]

En la actualidad, es rentable inyectar otro fluido (diferente al agua), con el propósito de aumentar la recuperación final. Entre los métodos usados para mejorar la eficiencia del desplazamiento del crudo, se encuentran: [27]

- ◆ La utilización de solventes miscibles con el crudo, para reducir su viscosidad.
- ◆ Reducir la viscosidad del crudo mediante calentamiento.
- ◆ Aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles, para que ésta haga un mejor “barrido” del crudo.
- ◆ La disminución de la tensión interfacial existente entre crudo y agua, con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas.

Después de la Recuperación Primaria y Secundaria, la extracción es técnicamente tan difícil que resulta poco rentable. El uso de polímeros y surfactantes iónicos, disminuyen la tensión interfacial entre agua y crudo, por lo que se puede hacer un “barrido” en el yacimiento. [30]

Se ha hallado que al inyectar surfactantes se puede reducir la tensión interfacial hasta en cuatro órdenes de magnitud, lo que elimina prácticamente las fuerzas

capilares. En ciertos casos, puede ser provechoso emulsionar el crudo en fondo de pozo, como por ejemplo para yacimientos de crudos pesados. [26]

Durante el ascenso desde el fondo del pozo, debido al bombeo y al empuje con gas, la mezcla crudo-agua es agitada, lo cual produce una emulsión. Si dicha emulsión no es estabilizada, después de un tiempo en reposo, ocurre la coalescencia y se separan las dos fases (crudo y agua). Pero los crudos contienen surfactantes "naturales", es decir moléculas anfifílicas, como derivados porfirínicos, asfaltenos, ácidos nafténicos, fenoles, bases nitrogenadas, etc., que poseen un carácter lipofílico dominante, por lo que, las emulsiones formadas generalmente, son del tipo W/O. Estas emulsiones pueden ser muy viscosas y extremadamente estables. [26]

Las emulsiones de aceite en agua (O/W), se utilizan para transportar el crudo pesado y extrapesado. Dichas emulsiones se caracterizan por poseer una alta estabilidad y una viscosidad que es varios órdenes de magnitud menor que la viscosidad del crudo original. Bajo estas condiciones, el crudo puede ser bombeado y transportado a través de oleoductos sin dificultad. [31]

Una aplicación importante de los surfactantes es la producción de emulsiones estables de crudos pesados en agua (tipo O/W), con propósitos de extracción, transporte y almacenamiento del crudo. La formación de este tipo de emulsiones, para reducir la viscosidad de crudos pesados, es una alternativa a métodos convencionales tales como el calentamiento o la dilución con crudos livianos o gasóleos, los cuales implican enormes costos de inversión y de funcionamiento. [32]

En el 2007, Delgado Nacarid ⁽³²⁾ y colaboradores evaluaron la estabilidad de emulsiones de crudo y agua, del tipo O/W, con mezclas de surfactantes. Observando,

que el surfactante Alquifenol Etoxilado (APE-14) en combinación con el surfactante Ácido 4-Dodecibencensulfónico (DBS), presentan una sinergia. Las emulsiones de crudo pesado en agua estabilizadas con mezclas de surfactantes pudieran tener aplicación en la industria petrolera, como combustibles industriales, o para el transporte y almacenamiento de crudo. [32]

En las últimas décadas se han utilizado mezclas de surfactantes y poliméricos no-iónicos para emulsionar el crudo en agua. Debido a que, la roca del yacimiento está en contacto con elevadas concentraciones de sales disueltas en el agua, dicha roca genera cargas eléctricas positivas o negativas. Si el polímero o el surfactante es iónico, y encuentra a su paso cargas de signo contrario, se produce una interacción atractiva entre el polímero o el surfactante y la roca, precipitándolo sobre dicha roca, lo cual, interfiere con el paso del petróleo por sus poros. Por el contrario, si la molécula se encuentra con cargas de su mismo signo, se producen interacciones repulsivas. Al utilizar surfactantes o polímeros no iónicos, como la poliacrilamida, este problema se elimina, ya que éste no precipita en presencia de alta concentración de sales. [30]

A pesar que, los surfactantes no-iónicos tienen la ventaja de ser casi insensibles a la salinidad de la fase acuosa, algunos surfactantes aniónicos tienen como ventaja ser más económicos. En una formulación comercial, no está presente un sólo surfactante, sino que, puede existir una mezcla de estos. [1]

Después que se han culminado las actividades de exploración y producción, los desechos obtenidos en estos procesos son depositados en excavaciones, generalmente en las proximidades de los pozos petroleros. Estas excavaciones, conocidas como fosas petroleras, ocasionan una gran contaminación en el ambiente. [1]

Los desechos que se encuentran en las fosas petroleras, a lo largo de todo el territorio nacional, pueden ascender a más de 10 millones de barriles de petróleo oxidado, más de 80 millones de barriles de agua y 60 millones de barriles de sedimentos y lodos. [3]

El grado de dificultad para la separación de los diferentes componentes de esa mezcla y los cambios que han sufrido en el tiempo, los compuestos allí depositados, han traído como consecuencia una dificultad para sanear las áreas contaminadas. Por esto, es necesario, realizar con urgencia, un plan de saneamiento y cegamiento de fosas de exploración y perforación. [3]

La selección de técnicas prácticas, económicas y eficientes, deben atacar este problema, que tiene décadas sin resolver, para:

- ◆ Disminuir el volumen de desechos en la fosa, y así, reducir la contaminación del medio ambiente
- ◆ Sanear las áreas afectadas, limpiando progresivamente las fosas y utilizando procesos como la bio-remediación
- ◆ Y recuperar el crudo depositado en las fosas, el cual tiene un gran significado económico, ya que, puede pasar a la línea de producción de las empresas petroleras. [3 y 33]

PDVSA se ha caracterizado por intentos de soluciones ambientales, basados en recuperación de crudo y tratamiento de desechos, y en biorremediación. La recuperación y tratamiento del crudo, exige una especificación de hasta 1% de agua y sólidos, para que el petróleo sea considerado comercializable. La biorremediación implica, el tratamiento y la recuperación de los suelos, así como el saneamiento de los mismos. [1]

Uno de los procesos, utilizados actualmente, para el tratamiento de desechos, es la Recuperación Termo-química, la cual consiste, en añadir desémulsificantes a la fosa, para separar el crudo del agua y los sólidos y, luego hacer uso del agua ya separada, para crear vapor de agua y calentar el crudo que está más solidificado o mineralizado, para promover su movilización. [3]

II.4 SURFACTANTES POLIMÉRICOS

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples, llamadas monómeros. En algunos casos la repetición es lineal, en otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. [34]

La longitud de la cadena viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Esto se llama grado de polimerización. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. [34]

Desde hace décadas se conocen polímeros susceptibles a solubilizarse o de dispersarse en agua, como por ejemplo las proteínas, la pectina, los asfaltenos contenidos en el petróleo, etc., [35], esto se debe a que, estas macromoléculas poseen una estructura anfifílica. [17]. Sin embargo la posición de las diferentes partes no está tan bien definida como dentro de las moléculas pequeñas. Las propiedades surfactantes son más pronunciadas si las partes hidrofílica y lipofílica están netamente separadas en la molécula. [35]. Usando H y L para denominar los monómeros respectivamente hidrofílico y lipofílico, pueden haber dos tipos de configuración de base: el tipo bloque y el tipo injerto. [17]

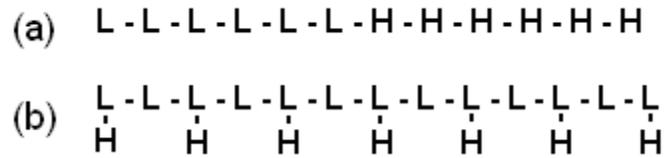


Figura 11. Tipo de polímeros: (a) En bloque. (b) Injerto

En el polímero tipo bloque los monómeros hidrofílicos se acoplan entre ellos para formar un grupo hidrofílico, y luego monómeros los lipofílicos hacen lo mismo. En este caso se obtiene un surfactante con zonas bien definidas. En el polímero de injerto, los grupos hidrofílicos y lipofílicos no están completamente separados, sino que ambos, están acomodados de una determinada manera a lo largo de toda la macromolécula. [17]

La mayoría de los surfactantes poliméricos naturales y síntesis, son del segundo tipo. Muchas moléculas no son estrictamente surfactantes o no son utilizados como tales, pero, se utilizan a menudo como agentes anti-redeposición o agentes viscosificantes, como el ácido poliacrílico y sus derivados. [17]

II.4.1 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Los procesos de polimerización se dividen en dos grupos, polimerización de condensación y polimerización de adición. [34]

En la polimerización de condensación, se combinan dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una pequeña molécula como el agua. El polímero se forma usualmente por la condensación intermolecular escalonada en etapas de los grupos reactivos. [34]

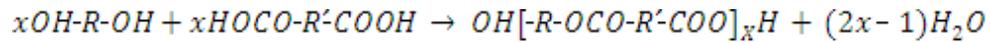


Figura 12. Reacción de polimerización de condensación

La polimerización de adición, implica reacciones en cadena, que comprenden algún tipo de centro activo, como un ión o un radical libre. Esta polimerización es propia de los monómeros insaturados, y no se observa la pérdida de moléculas pequeñas. La mayoría de los polímeros de adición, no tienen grupos funcionales en su esqueleto carbonado (espina dorsal). [34]

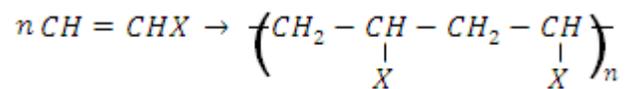


Figura 13. Reacción de polimerización de adición.

II.4.2 ACRILAMIDA

La acrilamida, también conocida como 2-propenamida, etilén carboxamida, amida acrílica o vinil amida, es un monómero del tipo amida, empleado en la síntesis de poliacrilamidas. Se presenta como un polvo blanco cristalino. Es soluble en agua, etanol, metanol, dimetil éter y acetona; no es soluble en heptano ni benceno. Se polimeriza rápidamente al alcanzar su punto de fusión (87,5°C) o al ser expuesto a la luz UV. La acrilamida es estable a temperatura ambiente, pero puede polimerizarse violentamente cuando se mezcla o expone a agentes oxidantes. Tiene un punto de ebullición de 125°C y un peso molecular de 71,09 g/mol. [36]

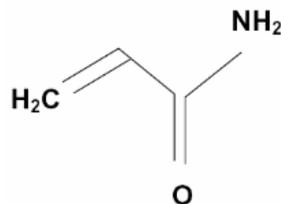


Figura 14. Estructura química de Acrilamida

La acrilamida, se emplea fundamentalmente como floculante, en el tratamiento del agua de suministro a las poblaciones y en el procesado de la pulpa de papel. Se emplea también para retirar sólidos en suspensión de las aguas residuales. Sin embargo existe un gran número de otras posibles aplicaciones, como aditivo en cosméticos, acondicionadores de suelos, procesado de minerales y en la formulación de agentes selladores para diques, túneles y alcantarillados. [36]

II.4.3 POLIACRILAMIDA

La poliacrilamida es un polímero que conserva su naturaleza hidrófila y puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. Algunas de las ventajas que presentan los hidrogeles, basados en acrilamida es que son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio intervalo de pH, temperatura y fuerza iónica. [37]

Cuando la poliacrilamida (PAAm) polimeriza linealmente, tiene aspecto de un polvo blanco o levemente amarillo, soluble en agua, con pesos moleculares que oscilan entre valores de 104 y 12×10^6 . La solución acuosa de este polímero es casi transparente y viscosa, aún a bajas concentraciones. [37]

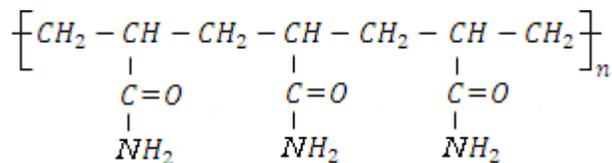


Figura 15. Estructura química de Poliacrilamida

La poliacrilamida, además, de utilizarse, ampliamente en la industria petrolera, para la recuperación mejorada de petróleo, tiene otros usos, tales como: floculante en el tratamiento de agua negras y estabilizante de emulsiones. Igualmente es de mucha utilidad en la industria textil, en la industria del papel y otras como la farmacéutica, alimenticia y la agricultura. [38]

La poliacrilamida se polimeriza vía radical libre, debido a que, la acrilamida, es un monómero vinílico. Por lo tanto, al establecer las condiciones de polimerización, como temperatura de reacción y ausencia de oxígeno, en el medio de reacción, también, se debe precisar la concentración del iniciador, para obtener un alto rendimiento y un polímero con buenas propiedades físicas y mecánicas. [39]

II.4.3.1 Temperatura de reacción

El control de temperatura, es crítico para la reproducibilidad de la polimerización de la acrilamida. La temperatura además de tener un efecto directo sobre la velocidad de polimerización, también afecta las propiedades físicas y mecánicas del polímero. La polimerización a bajas temperaturas, trae como resultado polímeros turbios, porosos e inelástica, y la reproducibilidad es difícil de lograr. Los polímeros obtenidos a altas temperaturas son más transparentes, menos porosos, y más flexibles. Sin embargo, si la temperatura de polimerización demasiado alta, impide la formación de largas cadenas de polímeros, promoviendo la formación de geles rápidamente. Una temperatura entre 23-25°C, es óptima para la polimerización de acrilamidas. [39]

II.4.3.2 Atmósfera inerte

La poliacrilamida se polimeriza por radicales libres, por lo tanto, la reacción es inhibida en presencia de cualquier elemento o compuesto que actúe como una trampa de los radicales libres, como por ejemplo el oxígeno. Por lo tanto, uno de los pasos más importantes, en la preparación de poliacrilamida, es la sustitución de todo el oxígeno, presente en el medio de reacción, antes de comenzar la polimerización, por una atmósfera inerte, como por ejemplo una atmósfera de nitrógeno o argón. [39]

II.4.3.3 Iniciadores

Los iniciadores de radicales libres son compuestos que contienen enlaces covalentes y, para comenzar una polimerización, experimentan la ruptura homolítica de

dichos enlaces o realizan la transferencia de electrones entre iones o moléculas. Los iniciadores, que sufren ruptura homolítica, más utilizados, son los peróxidos, los azocompuestos y los persulfatos, específicamente, persulfato de amonio, de potasio y de sodio. El ión persulfato experimenta una separación homolítica, para dar lugar a dos radicales del ión sulfato, por la siguiente reacción: [40]

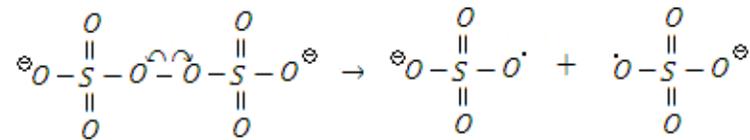


Figura 16. Mecanismo de Formación de Radicales Libres

Las propiedades de los polímeros, dependen de la concentración de los iniciadores. Un aumento excesivo, en la concentración de los iniciadores, trae como resultado, una disminución en el grado de polimerización (cantidad de unidades repetitivas), y una disminución en la elasticidad de polímero. [39]

Por otra parte, la reducción de la concentración de los iniciadores, genera, una menor turbidez y una mayor elasticidad en la larga cadena de polímero, las cuales, son las propiedades deseadas. Sin embargo, concentraciones muy bajas, también significan, la disminución de la velocidad de polimerización, dando lugar a polímeros que son demasiado porosos y débiles mecánicamente. [39]

Un iniciador ampliamente utilizado para la polimerización vía radical libre, es el persulfato de sodio, el cual es, una sal cristalina inodora de color blanco, soluble en agua y que tiene la ventaja de ser poco higroscópica. También se emplea, como agente oxidante y activador de blanqueo para fibras textiles y cosméticos para el cabello. [41]

En el año 2003, Inchausti Irune y colaboradores, sintetizaron y caracterizaron poliacrilamidas obtenidas en emulsión inversa, para su aplicación como floculantes poliméricos en la depuración de aguas residuales. El producto obtenido, debía presentar dos características importantes, las cuales eran, una alta conversión de monómero y un elevado peso molecular. Tras analizar tres variables que afectan la conversión en los sistemas estudiados, se eligió como concentración óptima de iniciador 300 ppm, ya que una concentración superior no generó un aumento en la conversión. También se concluyó que la conversión aumenta con la concentración de monómero. Y por último, se observó que la temperatura no afecta notablemente la conversión, por lo que una temperatura de 25°C, resulta más interesante, ya que favorece un elevado peso molecular. [42]

ALCOHOL DE POLIVINILO

El alcohol de polivinilo o alcohol polivinílico (PVA), es un polímero sintético, obtenido por hidrólisis ácida o básica del acetato de polivinilo. Es inodoro y no tóxico. A pesar de su origen sintético, es un polímero biodegradable y biocompatible. Sus propiedades dependen de su peso molecular y de su grado de hidrólisis. [43]

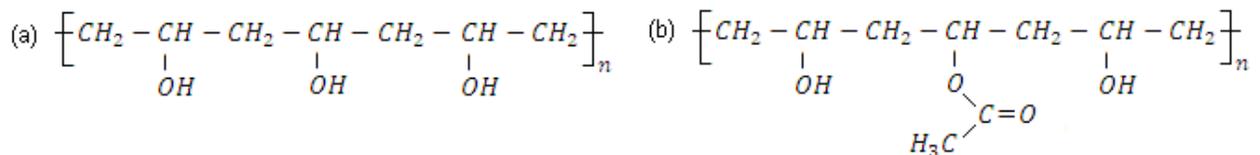


Figura 17. Estructura química del PVA (a) Completamente hidrolizado (b) Parcialmente hidrolizado.

El alcohol de polivinilo no funde, sino que, se descompone por pérdida de agua de dos grupos hidroxilos adyacentes, a temperaturas superiores a 150°C. Es soluble en agua, pero se disuelve lentamente en agua fría. Las disoluciones acuosas, no son particularmente estables, especialmente si hay trazas de ácido o base, debido a que,

las disoluciones, pueden sufrir una compleja serie de reacciones de entrecruzamiento, generando un aumento en la viscosidad, por la formación de productos insolubles. [34]

El alcohol polivinílico por ser un polímero biodegradable e hidrófilo, tiene múltiples usos en la preparación de materiales plásticos, en agricultura, en áreas de tratamiento de agua, en la industria textil, en biomedicina y en la industria farmacéutica, empleándose como excipiente, adhesivo, formador de películas y matriz. [44] Haciendo uso de su solubilidad en agua, sirve como agente espesante, para varios sistemas de emulsión y suspensión. Posee excelentes propiedades como surfactante. [34]

En el año 2006 Aranberri y colaboradores, prepararon emulsiones de metilciclohexano en agua, al 10%v/v, estabilizadas por un polímero anfifílico, el alcohol de polivinilo (PVA), al 0,5% con respecto a la fase acuosa. Estas emulsiones, mostraron mayor estabilidad que las preparadas con surfactantes como dodecilsulfato sódico (SDS), debido a que, la alta viscosidad de la fase continua acuosa, impide el movimiento de las gotas dispersas y, por lo tanto, la disminuye la probabilidad de que ocurra floculación y coalescencia entre dos gotas. [4]

III. OBJETIVOS

III.1 Objetivo General:

Sintetizar la poliacrilamida, para ser empleada como un posible agente de inversión en emulsiones de agua en crudo (W/O), provenientes de fosas petroleras.

III.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar poliacrilamida vía radical libre, usando persulfato de sodio como iniciador, variando la relación de concentración entre ambos.
- Caracterizar la poliacrilamida, empleando las técnicas de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Viscosimetría.
- Estudiar el proceso de inversión de fase de la emulsión de agua en crudo (W/O), proveniente de las fosas petroleras, utilizando la poliacrilamida como agente inversor, variando la temperatura, el pH y la concentración del polímero.
- Preparar mezclas de poliacrilamida con alcohol de polivinilo (PVA), variando la relación de concentración entre ambos.
- Estudiar el proceso de inversión de fase de la emulsión de agua en crudo (W/O), proveniente de las fosas petroleras, utilizando la mezcla formada por la poliacrilamida y el PVA como agentes inversores, variando la temperatura, el pH y la relación concentración de la mezcla.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1. SINTESIS DE LA POLIACRILAMIDA VÍA RADICAL LIBRE

1. Reactivos

- Monómero: Acrilamida con un grado de pureza del 99% (grado electroforesis), suministrado por Aldrich Chemical Company Inc.
- Iniciador: Persulfato de Sodio con un grado de pureza del 99%, suministrado por Riedel-de Haën
- Solventes: Agua destilada, metanol.
- Atmósfera: Nitrógeno con un grado de pureza del 99%.

2. Metodología de la Síntesis.

2.1 Determinación de la temperatura experimental:

Se acondiciona el sistema (2 schlenk) donde se lleva a cabo las reacciones, mediante la extracción de todo el oxígeno presente, con una bomba de vacío y luego se deja pasar una corriente de nitrógeno gaseoso, el cual permite que la síntesis se lleve a cabo en atmósfera inerte.

En una balanza analítica, se pesa por separado el monómero (acrilamida) y el iniciador (persulfato de sodio) en una relación del 1,0%*m/m* del iniciador con respecto al monómero. Este paso se realiza por duplicado, para obtener 2 recipientes con la misma cantidad de monómero (M1 y M2) y 2 recipientes con la misma cantidad de iniciador (I1 e I2). [42]

Los reactivos, se disuelven completamente en agua destilada, por separado. En uno de los schlenk ya acondicionados, se agregan las soluciones M1 e I1 y en el otro schlenk se agregan las soluciones M2 e I2, se dejan reaccionar en atmósfera inerte y con una agitación constante de 1000rpm, por 2

horas. La síntesis en el primer schlenk se lleva a cabo a 25°C (S1), mientras que en segundo schlenk se lleva a 60°C (S2). (Ver figura 18) [42]

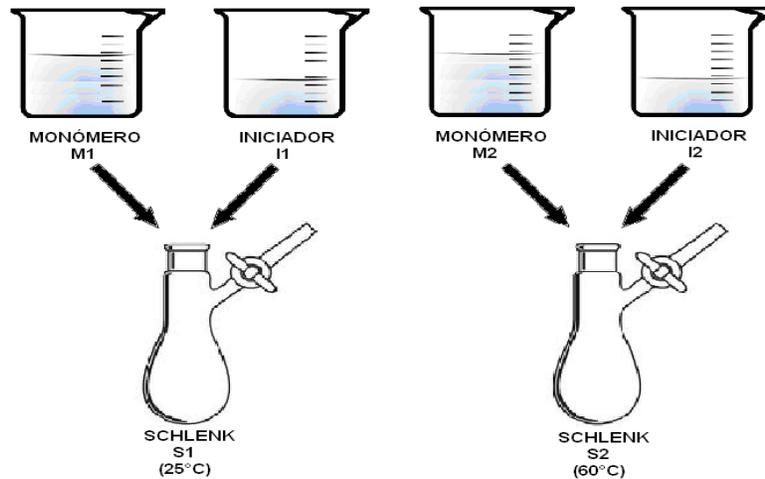


Figura 18. Síntesis de poliacrilamida (PAA) a diferentes temperaturas

Al finalizar las reacciones, se agrega metanol a las soluciones resultantes (S1 y S2) para precipitar los polímeros obtenidos. Se filtra por succión y se hacen lavados sucesivos con metanol, para eliminar el monómero que quedó sin reaccionar. Por último, se secan en la estufa a 150°C y se pesan para calcular el rendimiento experimental.

La temperatura a la cual la síntesis arroje un mejor rendimiento experimental, será seleccionada como parámetro de reacción para las síntesis posteriores.

2.2. Poliacrilamida (PAA) de diferente peso molecular:

Se acondiciona el sistema (3 schlenk) donde se lleva a cabo las reacciones, mediante la extracción de todo el oxígeno presente, con una bomba

de vacío y luego se deja pasar una corriente de nitrógeno gaseoso, el cual permite que la síntesis se lleve a cabo en atmósfera inerte.

En una balanza analítica, se pesa por separado el monómero (acrilamida) y el iniciador (persulfato de sodio), variando la relación de concentración entre ellos, de la siguiente manera: 0,2%, 0,5% y 1,0% m/m del iniciador con respecto al monómero.

Los reactivos, se disuelven completamente en agua destilada, por separado. Se agregan en los schlenk ya acondicionados y se dejan reaccionar en atmósfera inerte, a la temperatura establecida en el paso 1 y con una agitación constante de 1000rpm, por 2 horas. (Ver figura 19.)

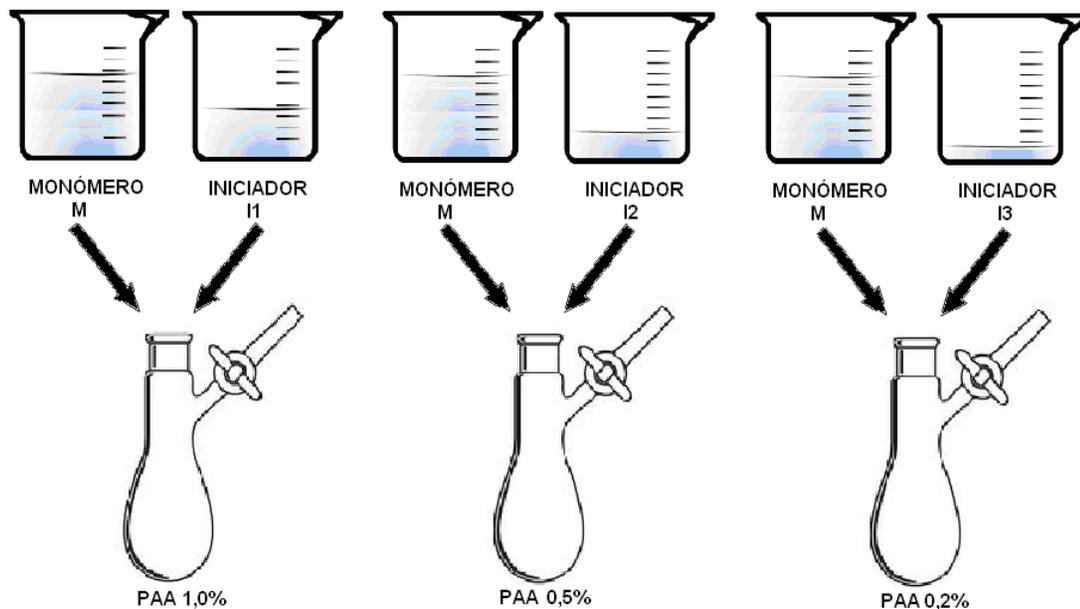


Figura 19. Síntesis de poliacrilamida (PAA) variando la relación iniciador/monómero

Al finalizar las reacciones, se agrega metanol a las soluciones resultantes, para precipitar los polímeros obtenidos, se filtra por succión y se hacen lavados

sucesivos con metanol, para eliminar el monómero que quedó sin reaccionar. Por último, se secan en la estufa a 150°C y se pesan para calcular el rendimiento experimental.

IV.2. CARACTERIZACION DE LA POLIACRILAMIDA

- La caracterización fue realizada en:
 - Poliacrilamida sintetizada al 0,2% m/m de iniciador/monómero
 - Poliacrilamida sintetizada al 0,5% m/m de iniciador/monómero
 - Poliacrilamida sintetizada al 1,0% m/m de iniciador/monómero
 - Polímero comercial: Poliacrilamida Aniónica. Kenina Cynagel. Peso molecular promedio (\bar{M}_w) : 500.000 g/mol

- Mediante las técnicas:
 - Espectroscópica
 - ✓ Infrarrojo (IR): instrumento. Equipo: IR – NEXUS. 470 FT – IR

 - Térmica
 - ✓ Análisis Termogravimétrico (TGA). Equipo: TGA 6. Thermogravimetric Analyzer. Perkin Elmer Condiciones de trabajo: Temperatura inicial: 30°C. Temperatura final: 600°C. Gas de purga: Nitrógeno (N₂). Flujo del gas de purga: 20mL/min. Velocidad de calentamiento: 20°C/min.
 - ✓ Calorimetría de Diferencial de Barrido (DSC): Equipos: DSC 7. Diferencial Scanning Calorimeter. Perkin Elmer y TAC 7/DX. Thermal Analysis Controller. Perkin Elmer. Condiciones de trabajo: Temperatura inicial: 50°C. Temperatura final: 200°C. Gas de purga: Nitrógeno (N₂). Flujo del gas de purga: 20mL/min. Velocidad de calentamiento: 10°C/min.

- Peso molecular medio
 - ✓ Viscosimetría: Instrumento: Viscosímetro de Ostwald (capilar de vidrio) Schott Mainz. Jena er Glas. Metodología: se preparan 5 disoluciones acuosas de concentración exactamente conocida de la poliacrilamida sintetizada. A temperatura ambiente, se llena el viscosímetro limpio y seco con agua destilada, a través del tubo de mayor diámetro, se succiona el líquido por encima de la marca superior del viscosímetro (tubo de menor diámetro) y se mide el tiempo exacto de paso de dicho líquido entre las marcas A y B (ver figura 20). Al terminar la medida, se limpia el viscosímetro primero con agua, luego con alcohol y se deja secar con aire. Y se procede a realizar el mismo procedimiento para cada una de las disoluciones preparadas anteriormente. Esta metodología se utiliza para determinación del peso molecular de los 3 polímeros sintetizados (PAA al 0,2%, 0,5% y 1% de relación iniciador/monómero).

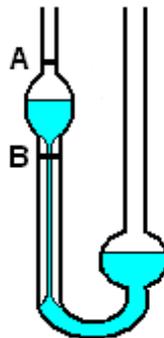


Figura 20. Viscosímetro de Ostwald.

IV.3. ENSAYOS DE INVERSIÓN DE FASE

➤ Reactivos:

- Poliacrilamida sintetizada al 0,2% m/m de iniciador/monómero
- Poliacrilamida sintetizada al 0,5% m/m de iniciador/monómero

- Poliacrilamida sintetizada al 1,0% m/m de iniciador/monómero
- Polímero comercial: Poliacrilamida Aniónica. Kenina Cynagel. Peso molecular promedio (\bar{M}_v) : 500.000 g/mol
- Alcohol de Polivinilo (PVA) con un grado de hidrólisis del 87-89%, suministrado por Aldrich Chemical Inc. Peso molecular promedio (\bar{M}_{vw}): 85.000 – 146.000 g/mol.

Previo a evaluar la inversión del sistema W/O, se debe hacer una caracterización y un estudio de la emulsión proveniente de la fosa petrolera.

IV.3.8. Caracterización de la muestra de crudo:

Las características a determinar en la muestra de crudo son las siguientes:

- Volumen y masa.
- Características físicas.
- Concentración de agua no emulsionada, sedimentos, agua emulsionada, y crudo en las muestras provenientes de las fosas petroleras:
 - Para la determinación de la concentración de agua no emulsionada se emplea la técnica de decantación en la muestra obtenida originalmente.
 - Para la determinación de la concentración de sedimentos se centrifuga volúmenes conocidos de crudo y tolueno. Los sedimentos son depositados en el fondo del tubo de centrifuga, los cuales son posteriormente pesados.
 - Para la determinación de la concentración de agua emulsionada se coloca en un balón de destilación volúmenes conocidos de crudo y tolueno, se destila a 100°C aproximadamente la mezcla, se recoge el azeótropo formado por el agua y el tolueno, se separa la fase acuosa de la fase orgánica y se mide la cantidad agua destilada.

- La determinación de la concentración de crudo se obtiene por la diferencia entre la muestra y la suma de las concentraciones obtenidas anteriormente.
- pH del agua, utilizando papel pH.

Una vez caracterizada la muestra, se procede a separar el agua no emulsionada del crudo, debido a que los ensayos de inversión son realizados sólo con el crudo contenido en dicha muestra.

IV.3.9. Estudio preliminar de la PAA comercial en la muestra de crudo:

Para determinar la relación de volumen de crudo/agua que se utilizará en los ensayos de inversión, se procede a realizar un estudio preliminar con la poliacrilamida comercial, de la siguiente manera:

Se coloca en una fiola 5mL de crudo y 5mL de una solución de poliacrilamida comercial al 1%, en una segunda fiola se colocan 2mL de crudo y 8mL de solución de poliacrilamida comercial al 1%, esto con la finalidad de trabajar con relaciones de volumen 1:1 y 1:4 de crudo/agua, respectivamente. A temperatura ambiente, se agitan ambas fiolas a 1000rpm por 3 horas. Se observa el tipo de emulsión formada (O/W o W/O) y se establecerá como relación de volumen crudo/agua a emplear en los siguientes ensayos, la relación en la cual se obtuvo el crudo como la fase dispersa y el agua como la fase continua.

IV.3.10. Estudio de las variables a estudiar la muestra de crudo:

Antes de realizar los ensayos con el polímero, se debe evaluar el efecto de la temperatura, del pH, del tiempo agitación y de la velocidad de agitación en el crudo.

En 9 fiolas se agrega agua destilada y crudo en la relación de volumen determinada en el punto 2 y se agita a 1000rpm durante 3 horas, variando la temperatura y el pH. (Ver tabla 1)

Tabla 1. Estudio de las variables a estudiar (temperatura y pH) en la muestra de crudo.

Temperatura (°C)	pH		
	4	7	10
25	F – 1	F – 4	F – 7
45	F – 2	F – 5	F – 8
65	F – 3	F – 6	F – 9

F: fiola

IV.3.11. Estudio de la Poliacrilamida sintetizada como agente de inversión:

En este ensayo se utilizan las 3 poliacrilamidas sintetizadas (PAA 0,2%, PAA 0,5% y PAA 1,0%).

Primero, se determina el volumen necesario de solución acuosa en función de la cantidad de crudo a utilizar, usando la relación de volumen crudo/agua establecida en el paso 2. En 3 fiolas se agrega dicho volumen de solución acuosa al 0,5%, 1% y 1,5% m/V de PAA 0,2% respectivamente. El mismo procedimiento se realiza para PAA 0,5% y PAA 1%. Se comienza a agitar la solución de las 9 fiolas resultantes a 1000rpm y se agrega en cada una la cantidad de crudo establecida inicialmente. Se mantiene la agitación constante por 3 horas, a pH 7 y 25°C. Al terminar la agitación, se toma una muestra de la emulsión formada y se verifica visualmente que existan gotas de crudo dispersas en el agua. Luego, se observa el tamaño de las gotas formadas cada 5 minutos durante la primera hora y después cada hora hasta completar 24horas o hasta que ocurra la ruptura de la emulsión. De esta manera, se

determina la concentración de poliacrilamida que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la nueva emulsión formada. (Ver tabla 2, ensayo 1).

Luego en 3 fioles, se agrega el mismo volumen de solución acuosa de poliacrilamida a la concentración que produjo el mejor resultado del ensayo 1; a pH 4, 7 y 10 respectivamente, se agitan a 1000rpm y se agrega en cada una la cantidad de crudo establecida inicialmente. Se mantiene la agitación constante, a 25°C por 3 horas en cada fiola. Al terminar la agitación, se toma una muestra de la emulsión formada y se verifica visualmente que existan gotas de crudo dispersas en el agua. Luego, se observa el tamaño de las gotas formadas cada 5 minutos durante la primera hora y después cada hora hasta completar las 24horas o hasta que ocurra la ruptura de la emulsión. De esta manera, se determina el valor de pH que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la nueva emulsión formada. (Ver tabla 2, ensayo 2).

Por último, en 3 fioles, se agrega el mismo volumen empleado anteriormente de solución acuosa de poliacrilamida a la concentración y valor de pH que produjo el mejor resultado de los ensayos 1 y 2 respectivamente, se agitan a 1000rpm y se agrega en cada una la cantidad de crudo establecida inicialmente. Se mantiene la agitación constante a temperaturas de 25°C, 45°C y 65°C respectivamente, por 3 horas. Al terminar la agitación, se toma una muestra de la emulsión formada y se verifica visualmente que existan gotas de crudo dispersas en el agua. Luego, se observa el tamaño de las gotas formadas cada 5 minutos durante la primera hora y después cada hora hasta completar las 24horas o hasta que ocurra la ruptura de la emulsión. De esta manera, se determina la temperatura que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la nueva emulsión formada. (Ver tabla 2, ensayo 3).

Una vez realizados los ensayos 1, 2 y 3, se logra establecer una formación final, que es aquella que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la emulsión formada a diferentes concentraciones, temperatura y valores de pH, cuando se utiliza la PAA como agente inversor. (Ver tabla 2, ensayo final).

Tabla 2. Formación que produce una mejor inversión y mayor estabilidad de la emulsión de crudo en agua (O/W), variando la concentración de PAA, el valor de pH y la temperatura.

Ensayo	Concentración de PAA en la solución acuosa (%m/v)	pH	Temperatura (°C)		
1	0,5			7	25
	PAA 0,2%	PAA 0,5%	PAA 1,0%		
	1,0				
	PAA 0,2%	PAA 0,5%	PAA 1,0%		
	1,5				
	PAA 0,2%	PAA 0,5%	PAA 1,0%		
2	Mejor resultado obtenido en el ensayo 1		4	25	
			7		
			10		
3	Mejor resultado obtenido en el ensayo 1		Mejor resultado obtenido en el ensayo 2	25	
				45	
				65	
FINAL	Mejor resultado obtenido en el ensayo 1		Mejor resultado obtenido en el ensayo 2	Mejor resultado obtenido en el ensayo 3	

IV.3.12. Metodología de la Preparación de la Mezcla:

En este ensayo se utiliza la poliacrilamida que arrojó un mejor resultado en el ensayo 1 del punto 4 (PAA 0,2%, PAA 0,5% o PAA 1%).

Para preparar la mezcla PAA-PVA al 1%, se calcula la masa necesaria para preparar un determinado volumen de una solución al 1,5% m/V . Utilizando este resultado, se calcula de masa de PAA y PVA necesaria para preparar 1 mezcla de PVA/PAA al 1% m/m . En una balanza analítica, se pesa por separado la cantidad deseada de cada polímero, se mezclan y se disuelven completamente en agua destilada, hasta completar el volumen deseado.

Este mismo procedimiento se realiza para la mezcla de PAA-PVA al 5% m/m y PAA-PVA al 10% m/m . (Ver figura 21)

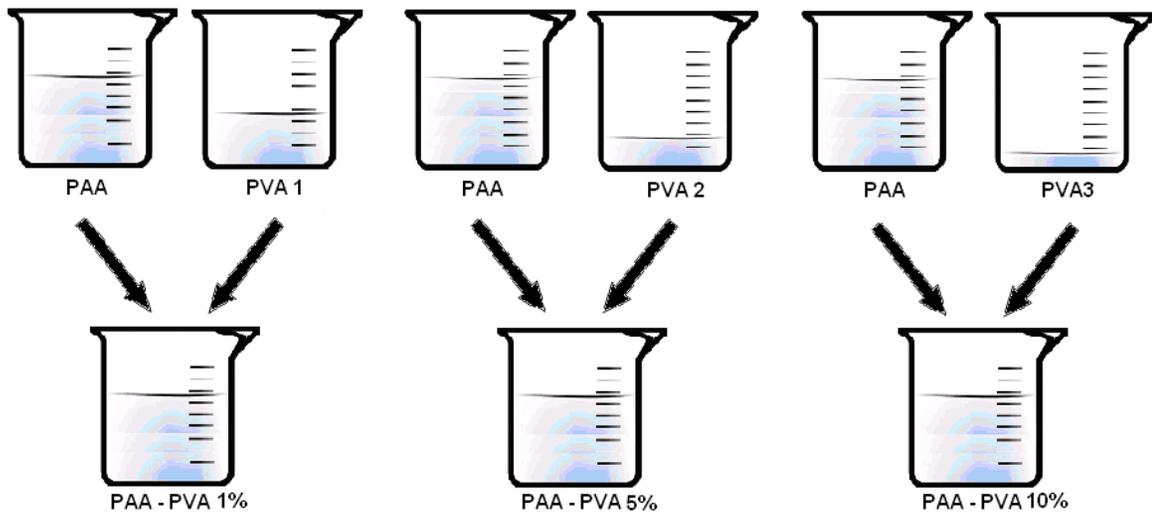


Figura 21. Preparación de las mezclas PAA-PVA.

A partir de las mezclas de concentración 1,5% m/V , preparar soluciones al 0,5% m/V y 1,0% m/V , por dilución, para obtener 9 soluciones de mezclas. (Ver tabla 3)

Tabla 3. Diferentes mezclas de PAA-PVA para realizar los ensayos de inversión de emulsión.

Concentración de la solución acuosa (%m/V)	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%
0,5	M-1	M-4	M-7
1,0	M-2	M-5	M-8
1,5	M-3	M- 6	M-9

M: mezcla

IV.3.13. Estudio de la Mezcla PAA/PVA como Agente de Inversión:

Primero, se determina el volumen necesario de solución acuosa en función de la cantidad de crudo a utilizar, usando la relación de volumen crudo/agua establecida en el paso 2. En 9 fiolas se agrega esta cantidad de volumen de las 9 mezclas de PAA-PVA preparadas en el punto 5 (M-1 a M-9). Se comienzan a agitar las soluciones a 1000rpm y se agrega en cada una la cantidad de crudo establecida inicialmente. Se mantiene la agitación constante por 3 horas, a pH 7 y 25°C. Al terminar la agitación, se toma una muestra de la emulsión formada y se verifica visualmente que existan gotas de crudo dispersas en el agua. Luego, se observa el tamaño de las gotas formadas cada 5 minutos durante la primera hora y después cada hora hasta completar las 24horas o hasta que ocurra la ruptura de la emulsión. De esta manera, se determina la mezcla de PAA-PVA que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la nueva emulsión formada. (Ver tabla 4, ensayo 1).

Luego en 3 fiolas, se agrega el mismo volumen de solución acuosa de la mezcla PAA-PVA a la concentración que produjo el mejor resultado en el ensayo 1; a pH de 4, 7 y 10 respectivamente, se agitan a 1000rpm y se agrega en cada una la cantidad

de crudo establecida inicialmente. Se mantiene la agitación constante a 25°C, por 3 horas en cada fiola. Al terminar la agitación, se toma una muestra de la emulsión formada y se verifica visualmente que existan gotas de crudo dispersas en el agua. Luego, observa el tamaño de las gotas formadas cada 5 minutos durante la primera hora y después cada hora hasta completar las 24 horas o hasta que ocurra la ruptura de la emulsión. De esta manera, se determina el valor de pH que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la nueva emulsión formada. (Ver tabla 4, ensayo 2).

Por último, en 3 fiolas, se agrega el volumen de solución acuosa de la mezcla de PAA-PVA de la concentración y valor de pH que produjo el mejor resultado en los ensayos 1 y 2 respectivamente, se agitan a 1000rpm y se agrega en cada una la cantidad de crudo establecida inicialmente. Se mantiene la agitación constante a temperaturas de 25°C, 45°C y 65°C respectivamente, por 3 horas. Al terminar la agitación, se toma una muestra de la emulsión formada y se verifica visualmente que existan gotas de crudo dispersas en el agua. Luego, se observa el tamaño de las gotas formadas cada 5 minutos durante la primera hora y después cada hora hasta completar las 24 horas o hasta que ocurra la ruptura de la emulsión, De esta manera, se determina la temperatura que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la nueva emulsión formada. (Ver tabla 4, ensayo 3).

Una vez realizados los ensayos 1, 2 y 3, se logra establecer una formación final, que es aquella que produce la mejor inversión y la mayor estabilidad de la emulsión formada a diferentes concentraciones, temperatura y valores de pH, cuando se utiliza una mezcla de PAA-PVA como agente inversor (Ver tabla 4, ensayo final).

Tabla 4. Formación que produce una mejor inversión y mayor estabilidad de la emulsión de crudo en agua (O/W), variando la concentración de la mezcla de PAA-PVA, el valor de pH y la temperatura.

Ensayo	Concentración de la mezcla de PAA-PVA en la solución acuosa (%m/v)			pH	Temperatura (°C)
	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%		
1	0,5			7	25
	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%		
	1,0				
	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%		
	1,5				
	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%		
2	Mejor resultado obtenido en el ensayo 1			4	25
				7	
				10	
3	Mejor resultado obtenido en el ensayo 1			Mejor resultado obtenido en el ensayo 2	25
					45
					65
FINAL	Mejor resultado obtenido en el ensayo 1			Mejor resultado obtenido en el ensayo 2	Mejor resultado obtenido en el ensayo 3

IV.3.14. Comparación entre PAA y mezcla PAA-PVA como agentes de inversión:

Para escoger el mejor agente inversor (PAA o PAA-PVA) en las condiciones trabajadas, se debe realizar un seguimiento en las formulaciones finales obtenidas para cada agente (Ver tabla 2, ensayo final y tabla 4 ensayo final, respectivamente), el cual se realiza observando el tamaño de las gotas de la fase dispersa en función del tiempo.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. SINTESIS DE LA POLIACRILAMIDA VÍA RADICAL LIBRE

Debido al gran número de variables que influyen en la polimerización vía radical libre como lo son, la temperatura, el tiempo de reacción, velocidad de agitación, tiempo de agitación, concentración de los reactivos, naturaleza de los reactivos (monómero e iniciador), solvente, etc., se decidió modificar sólo una de estas variables, para observar el efecto generado en el producto final. [42]

De las variables anteriormente mencionadas, la temperatura es un factor crítico para la reproducibilidad de la polimerización, ya que tiene un efecto directo sobre la velocidad de polimerización y afecta directamente el rendimiento de la reacción, debido a que ayuda a la formación de radicales libres. Una de las características más importantes de la síntesis del polímero, es la obtención de un elevado rendimiento de producto, es por ello que se escogió la temperatura como variable a modificar en la síntesis de la poliacrilamida, para observar los efectos obtenidos en el rendimiento de la reacción. [42]

Para observar la variación del rendimiento experimental, se realizó la síntesis a nivel microescala tomando en consideración 2 temperaturas: 25°C, que por ser la temperatura del laboratorio es más fácil y más rentable al momento de realizar la síntesis, y 60°C, debido a que es una temperatura más elevada y debería favorecer el rendimiento de la reacción, pero se sigue manteniendo la linealidad de la molécula de poliacrilamida, debido a que alrededor de los 70°C ésta experimenta entrecruzamiento intermolecular, lo cual no es deseado, ya que 2 grupos amidos son sustituidos por 1 grupo imido, cambiando así la estructura molecular del polímero. [42]

Tabla 5. Efecto de la temperatura en el rendimiento de la síntesis Poliacrilamida (PAA).

Temperatura de Reacción (°C)	Rendimiento (%)
25 ± 1	64,06 ± 0,01
60 ± 1	94,71 ± 0,01

De la tabla 5, se puede observar que la temperatura tuvo un gran efecto en el rendimiento de la reacción, pasando de un bajo rendimiento (64,06%) a un elevado rendimiento (94,71%) al aumentar 35°C. A temperatura del laboratorio, el iniciador (persulfato de sodio) es estable, por lo cual no se genera una cantidad apreciable de radicales libres que inicien de manera eficiente el proceso de polimerización. Mientras que 60°C, se encuentra dentro del rango de temperatura en el cual ocurre la termólisis de los persulfatos (50 – 100°C), que no es más que la homólisis de un enlace simple, lograda por la acción del calor. Por lo tanto, en este caso si hay una producción considerable de radicales libres lo que permite la obtención del polímero con un elevado rendimiento experimental.

Una vez establecida la temperatura de reacción en 60°C, se procedió a realizar la síntesis de la poliacrilamida variando la relación de masa iniciador/monómero (PAA al 0,2%, 0,5% y 1% de iniciador/monómero), para obtener polímeros con distintos pesos moleculares.

Tabla 6. Características físicas de la Poliacrilamida (PAA).

PAA 0,2% M/I	PAA 0,5% M/I	PAA 1% M/I	PAA comercial
Cristales pequeños color blanco.	Cristales pequeños color blanco.	Cristales pequeños color blanco.	Polvo blanco .finamente dividido.

M/I = monómero/iniciador

Al realizar la síntesis de la poliacrilamida a diferentes relaciones iniciador/monómero, se observó que los 3 polímeros obtenidos tenían la misma apariencia en cuanto a la forma, tamaño y color de los cristales, por lo que se puede deducir que la concentración del iniciador no afectó las características físicas del polímero. Mientras que, al comparar estos resultados con una poliacrilamida comercial, se evidenció una diferencia en el tamaño de los cristales, la poliacrilamida comercial era un polvo finamente dividido, mientras que los polímeros sintetizados eran cristales de mayor tamaño. Aunque se ignoran las condiciones exactas en las cuales se llevó a cabo la síntesis de la poliacrilamida comercial, sí se conoce que la síntesis fue llevada a cabo por vía aniónica. Por lo que se infiere que el mecanismo de síntesis de un mismo polímero (aniónica y radical libre) para el caso de la poliacrilamida, sí afecta las características físicas del producto obtenido.

Tabla 7. Rendimiento de la síntesis de Poliacrilamida (PAA) a 60°C, variando la relación porcentual de masa iniciador/monómero.

PAA	Relación porcentual Iniciador/Monómero		
	0,2%	0,5%	1%
Rendimiento	(91,383 ± 0,003) %	(96,840 ± 0,003) %	(95,671 ± 0,003)

Al realizar la síntesis de la poliacrilamida variando la relación de masa iniciador/monómero se observó, que en los 3 productos sintetizados (PAA al 0,2%, 0,5% y 1%) se obtuvo un rendimiento muy elevado, mayor al 90% en todos los casos, lo cual es consistente con el resultado obtenido en la síntesis del polímero a nivel de microescala para la determinación de la temperatura de la síntesis. Con esto se puede afirmar, que el proceso empleado y las condiciones establecidas para la síntesis de la poliacrilamida son óptimas, y que además la relación de concentración del iniciador con respecto al monómero y la masa inicial de monómero son variables que no afectan el rendimiento porcentual de la síntesis de polimerización.

IV.2. CARACTERIZACION DE LA POLIACRILAMIDA

IV.2.1. Caracterización de la PAA por Espectroscopia de IR

La caracterización de los polímeros sintetizados se realizó por diversas técnicas experimentales para aumentar la fiabilidad y la congruencia de los resultados obtenidos. Una de las técnicas empleadas para dicha caracterización fue la espectroscopia infrarroja, la cual permite conocer los principales grupos funcionales de una molécula.

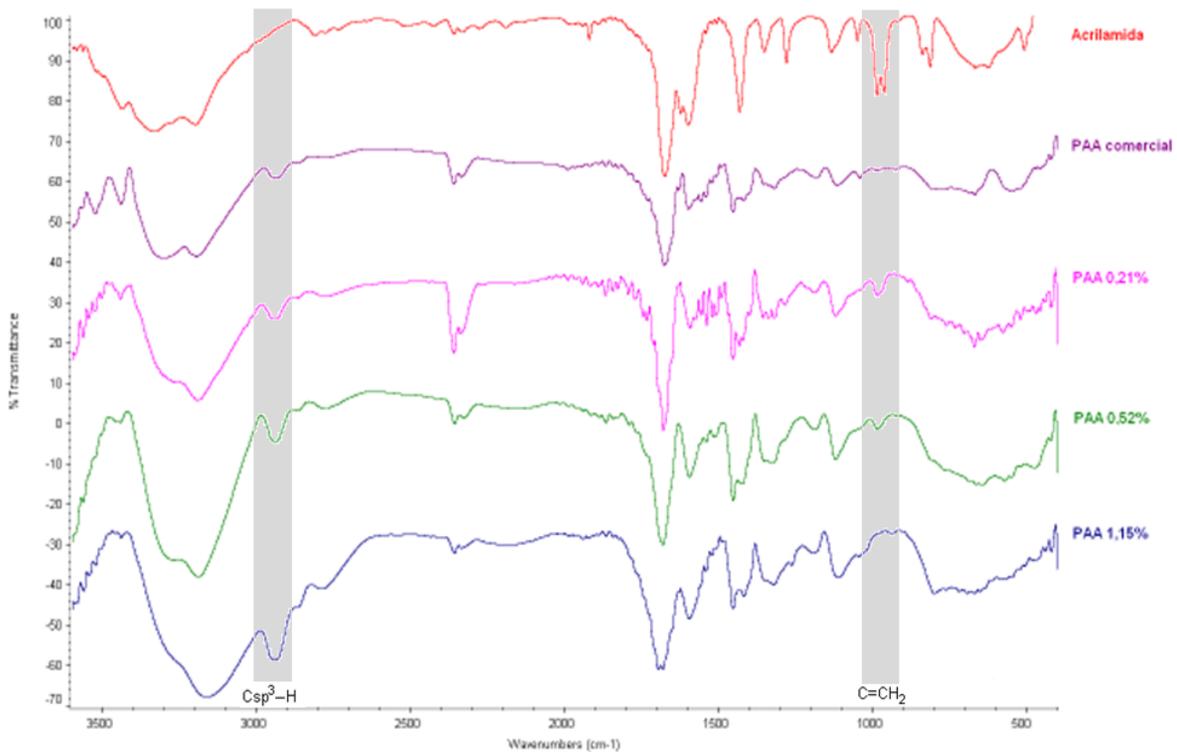


Figura 22. Espectros IR del monómero y de los polímeros estudiados

Tabla 8. Identificación de los principales grupos funcionales en los polímeros sintetizados, la poliacrilamida comercial y la acrilamida (monómero).

Frecuencia (cm ⁻¹)					Enlace	Vibración
PAA 0,2%	PAA 0,5%	PAA 1%	PAA comercial	Acrilamida		
3268,83 y 3192,51	3270,32 y 3189,77	3168,53	3306,61 y 3194,98	3332,42 y 3198,31	N-H	Estiramiento
2946,37	2938,52	2937,62	2933,36	-	C _{sp3} -H	Estiramiento
1680,42	1681,31	1696,17	1677,25	1674,40	C=O	Estiramiento
1594,50	1594,76	1595,58	1598,38	1599,58	N-H	Deformación
1455,11	1455,10	1455,16	1454,74	1431,50	C-N	Estiramiento
1338,08 y 1121,32	1321,28 y 1120,88	1321,08 y 1115,30	1320,17 y 1117,65	-	-C-H	Estiramiento
-	-	-	-	1280,81 y 1135,49	=C-H	Estiramiento
-	-	-	-	985,81 y 963,50	CH ₂	Deformación (alquenos)
671,18	672,39	671	670,46	667,85	N-H	Estiramiento

(Ver Anexo I. Figura 24-28)

De la tabla 8 se puede observar, que tanto los 4 polímeros estudiados como la acrilamida (monómero) presentan bandas muy intensas en las frecuencias de 3300-3100 y 1680cm⁻¹ aproximadamente, las cuales son características de la vibración que se produce entre los enlaces nitrógeno-hidrógeno (-NH₂) y carbono=oxígeno (C=O), respectivamente, por lo cual se puede asegurar la presencia del grupo amido (O=C-NH₂) en las 5 moléculas estudiadas.

En la región de los 2900cm^{-1} aproximadamente, se observa una banda débil para los 4 polímeros en estudio, correspondiente a la vibración de estiramiento que ocurre en el enlace carbono-hidrógeno (C-H) de los alcanos, pero dicha banda no se evidencia en el espectro de la acrilamida. Por otra parte, en la región de los 900cm^{-1} y sólo para el caso de la acrilamida, se observa una banda estrecha y de intensidad media, formando un doblete, el cual corresponde a la vibración de deformación que ocurre entre los hidrógenos y el carbono (H-C-H) de un grupo vinilo (R-CH=CH_2).

Debido a lo anteriormente discutido, se logró caracterizar el monómero, ya que posee un doble enlace (C=C) y un grupo amido (O=C-NH_2) en su estructura. Así como también se afirma que los polímeros sintetizados y el polímero comercial son poli(acrilamida), ya que igualmente presentan las bandas características del grupo amido, pero no las del grupo vinilo por el contrario, presentan una banda característica de los alcanos.

IV.2.2. Caracterización de la PAA por Viscosimetría

Entre las técnicas utilizadas para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros se escogió la viscosimetría, debido a que es fácil de trabajar y permite tener una idea del peso molecular exacto del polímero.

Tabla 9. Determinación del peso molecular viscosimétrico (\bar{M}_v) de los polímeros.

PAA (relación iniciador/monómero)	Peso molecular (g/mol)
0,2%	29099 ± 1062
0,5%	13129 ± 797
1%	6196 ± 435
POLIACRILAMIDA COMERCIAL	485673 ± 22909

(Ver Anexo. Figura 29-32)

Al comparar el peso molecular viscosimétrico obtenido para la poliacrilamida comercial (485673 ± 22909 g/mol) y el peso molecular en peso (M_w) tomado como verdadero (500000 g/mol), se observa que los valores son muy cercanos, por lo que se puede inferir que dicho polímero tiene una baja polidispersidad. La técnica empleada arrojó un amplio rango de pesos moleculares, debido a esto, los resultados obtenidos por esta técnica serán tomados como una aproximación del valor real y sólo se enfocará en la diferencia existente entre los pesos de los polímeros sintetizados.

Analizando los resultados obtenidos en la tabla 9, se puede observar una disminución en el peso molecular viscosimétrico de los polímeros sintetizados, a medida que aumenta la relación iniciador/monómero. Estos resultados son consistentes con lo establecido en la teoría, la cual establece que el peso molecular medio es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador, en la polimerización en cadena de radicales libres. Esta proporcionalidad se debe a que al disminuir la concentración de iniciador, también se está disminuyendo la concentración de radicales libres que son los centros activos que promueven la formación de cadenas en la polimerización, por lo que los monómeros se encargan entonces de propagar las cadenas ya formadas, generando así polímeros con mayor peso molecular. [40]

Al comparar los resultados obtenidos, se observa que los polímeros sintetizados (PAA al 0,2%, 0,5% y 1%) tienen un peso molecular muy bajo con respecto a la poliacrilamida comercial, esto se debe a la alta concentración de iniciador utilizada con respecto al monómero en la síntesis realizadas, ya que en estudios anteriores⁽⁴²⁾ cuando se necesita de un polímero de alto peso molecular las relaciones iniciador/monómero están en el orden de los ppm (partes por millón). [42]

IV.2.3. Caracterización de la PAA por Calorimetría de Diferencial de Barrido

Otra técnica empleada para la caracterización de los polímeros fue la calorimetría diferencial de barrido (DSC), ésta permite estudiar procesos en los cuales se produce

una variación de entalpía, como por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición, fusión y cristalización, entalpías de reacción, temperatura de transición vítrea, etc. [45]

Tabla 10. Temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros sintetizados, empleando la técnica de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

	PAA (relación porcentual iniciador/monómero)			PAA comercial
	0,2%	0,5%	1,14%	
T _g (°C)	183,2 – 183,9	181,1 – 182,0	182,2 – 183,9	182,4 – 183,3

T_gteórico de PAA = 188°C. "Polymer Data Handbook". Editado por James E. mark, Universidad de Cincinnati. Publicado por Oxford University Press.

(Ver apéndice I. Gráficos del 11-14)

A partir de los registros del DSC de los 4 polímeros estudiados, se pudo determinar la temperatura de transición vítrea para cada polímero sintetizado y para la poliacrilamida comercial, observando que las diferencias obtenidas entre los valores de las temperaturas no son significativas; por lo que esta transición térmica (T_g) no se ve afectada por la relación iniciador/monómero, ni por el mecanismo de polimerización (vía radical libre para PAA sintetizadas y vía aniónica para PAA comercial). Por esto, la técnica de DSC también ayuda a la identificación de los polímeros sintetizados al tener como referencia la PAA comercial. (Ver Anexo. Figura 33-36) [45]

Las temperaturas de transición vítrea determinadas por la técnica de DSC (181 – 184°C) arrojan un valor muy cercano a la temperatura reportada en la literatura (188°C)⁽⁴⁸⁾ y aunque se desconoce la metodología empleada para la determinación de esta magnitud, la pequeña diferencia observada puede ser atribuida precisamente a las posibles diferencias existentes entre las técnicas, las condiciones y el método utilizado para la determinación de ambas temperaturas (experimental y teórica).

La temperatura de transición vítrea se ve afectada por la flexibilidad e interacciones de las cadenas poliméricas, es decir, un polímero ramificado tendrá una Tg mayor que uno lineal ya que disminuye la movilidad del mismo, así como un polímero con presencia de grupos polares en la cadena principal o en las ramificaciones también tendrá un Tg mayor que uno que contenga sólo grupos apolares, debido a que las interacciones intermoleculares también disminuyen la movilidad de la molécula. Esto se puede demostrar al comparar la temperatura de transición vítrea del polipropileno (-23°C), que es un polímero ramificado con un grupo poco voluminoso (grupos metilos) y con átomos apolares, con respecto a la temperatura de la poliacrilamida (188°C) que es un polímero ramificado con un grupo voluminoso y con presencia de grupos polares. [45].

Como los polímeros en estudio tienen una temperatura de transición vítrea elevada (181-184°C), se garantiza que a temperatura ambiente los polímeros no serán elásticos, ni tendrán la capacidad de deformarse, debido a que a esta temperatura no hay movimientos en los segmentos de las cadenas del polímero y cualquier cambio dimensional en dicha cadena, solo ocasionarán de distorsiones temporales.

En los resultados obtenidos por el DSC, no se observó la presencia de un pico endotérmico, por lo que se afirma que la poliacrilamida no experimenta un proceso de fusión, lo cual de esperarse, debido a que este polímero sintetizado vía radical libre o vía aniónica es atáctico, es decir, los grupos de la amida están dispuestos al azar ya sea hacia uno u otro lado de la cadena, por lo que al no tener ningún tipo de ordenamiento las mismas no pueden empaquetarse correctamente para formar cristales. Debido a esto, la poliacrilamida es un polímero altamente amorfo. [45]

IV.2.4. Caracterización de la PAA por Análisis Termogravimétrico

La segunda técnica empleada para la caracterización térmica de los polímeros sintetizados fue el análisis termogravimétrico (TGA), el cual mide la variación porcentual en peso de un material al ser sometido a un calentamiento.

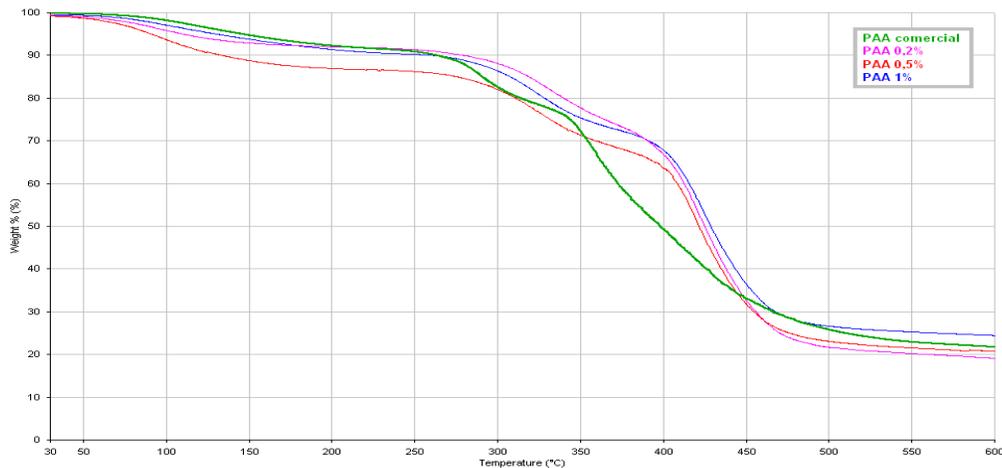


Figura 23. Termogramas de las tres PAA sintetizados y la PAA comercial.

Tabla 11. Pérdida de masa de la PAA por descomposición térmica, empleando la técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA)

Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)			
	PAA 0,2%	PAA 0,5%	PAA 1,14%	PAA comercial
30 – 150	6,51	10,47	5,75	5,12
30 – 250	8,05	13,01	9,30	8,98
30 – 400	32,47	35,63	31,67	50,44
30 – 600	80,24	78,45	75,10	78,09

(Ver apéndice I. Figura 37-40)

Al obtener los termogramas para los 4 polímeros estudiados (Ver figura 23), se observa que el comportamiento de las poliacrilamidas sintetizadas es muy similar al de la poliacrilamida comercial. En ambos casos, se evidencia poca pérdida de masa antes

de los 250°C, un peldaño con poca longitud e inclinación alrededor de los 250-350°C, otro peldaño con gran longitud e inclinación entre los 350 y 450°C y poca pérdida de masa a temperaturas mayores. En todos los casos, el polímero no sufrió descomposición térmica completa, quedando un 20% aproximadamente de masa, por lo que se asume la formación de un compuesto térmicamente estable alrededor de los 600°C. Debido a que los mecanismos de descomposición son muy similares para las PAA sintetizadas y para la PAA comercial, la técnica de TGA además de lograr la caracterización de las mismas también ayudó comprobar que los polímeros sintetizados tienen propiedades similares al polímero comercial. [46]

Comparando los termogramas de los polímeros en estudio, se observa que la poliacrilamida comercial se descompone más rápido que las poliacrilamidas sintetizadas, lo cual se evidencia claramente a 400°C. A esta temperatura, las poliacrilamidas sintetizadas han perdido entre 30 y 35% de la masa inicial, mientras que la poliacrilamida comercial perdió un 50% (Ver tabla 11), esto se debe a la polidispersidad de los polímeros.

Un polímero sintetizado vía radical libre tiene mayor polidispersidad que uno obtenido por polimerización aniónica. La poliacrilamida comercial al tener polidispersidad baja, todas sus moléculas tienen aproximadamente la misma longitud, por lo que el calentamiento descompone de manera homogénea la muestra, y por consiguiente es más rápido; mientras que las poliacrilamidas sintetizadas al tener una alta polidispersidad, tienen moléculas de longitud corta, mediana y larga, por lo que al calentar la muestra, se descomponen primero las moléculas pequeñas y luego las grandes, es decir, la descomposición de la muestra es heterogénea y por consiguiente más lenta.

V.3. ENSAYOS DE INVERSIÓN DE FASE

V.3.1. Caracterización de la muestra de crudo

Antes de realizar los ensayos de inversión de fase de la emulsión W/O proveniente de las fosas petroleras, se determinó algunas de sus características (tabla 12 a tabla 14), para conocer el tipo de crudo (según su gravedad API, su aspecto físico y su contenido de agua y sedimentos) con el que se trabajaría posteriormente.

Las muestras de crudo fueron tomadas de una fosa petrolera ubicada en San Tomé, al noreste de la ciudad El Tigre, en el estado Anzoátegui de Venezuela.

Tabla 12. Características físicas de la muestra de crudo proveniente de las fosas petroleras.

Crudo	Agua	Sedimentos
Líquido, negro, viscoso, olor desagradable.	Líquida, turbia e inodora de pH neutro (pH=7)	De diferentes tamaños distribuidos en el crudo y en el agua.

Al manipular la muestra de crudo se observó claramente 2 fases en la misma, la primera, un líquido de color negro, muy viscoso, de olor desagradable, el cual contenía sedimentos de diversos tamaños; la segunda, un gran contenido de agua con sedimentos muy pequeños que le ocasionaban turbidez, esta no se encontraba emulsionada con el crudo, dado esto fue fácil separar las 2 fases, usando la técnica de decantación. Al medir el pH, se observó un resultado de pH neutro, por lo que se infiere que este líquido que acompañaba al crudo, no es agua de formación, debido a que la misma posee grandes cantidades de iones carbonato disueltos, que le otorgan una característica alcalina al líquido [47]. Posiblemente el agua encontrada en la muestra, provenga de desechos líquidos vertidos en la fosa o de agua de lluvia.

Tabla 13. Determinación de la densidad de la muestra de crudo proveniente de las fosas petroleras, a temperatura ambiente.

Muestra	Masa (g)	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)
Agua no emulsionada	555	500	1,11
Crudo	1165	1200	0,97
Total	1720	1700	1,01

Al analizar la tabla 13 se puede comprobar que el agua no emulsionada de la muestra de crudo es más densa que el agua pura (0,99567g/mL), esta diferencia se debe a todos los compuestos y sedimentos que se encontraban contenidos en dicho líquido. El crudo de la muestra estudiada es, a su vez menos denso que el agua no emulsionada y por consiguiente que el agua pura, es por ello que en todos los ensayos realizados posteriormente donde se observan las 2 fases separadas, el crudo se encuentra suspendido sobre el agua.

Tabla 14. Determinación de concentración de crudo, agua y sedimentos en la muestra proveniente de las fosas petroleras.

Réplica	Crudo (%m/v)	Agua emulsionada (%m/v)	Sedimentos (%m/v)
1	81,54%	13,67	4,79
2	90,25%	9,33	0,42
3	87,26%	11,66	1,08

Al observar el crudo de la muestra no se evidenció la presencia de gotas de agua dispersas en el mismo, por lo que se desconocía si la muestra de crudo era realmente una emulsión de W/O. Por esta razón, se procedió a diluir el crudo con tolueno para reducir su viscosidad, poder separar los sedimentos presentes por centrifugación y destilar el crudo para investigar la presencia de agua en el mismo. La primera fracción

recogida de la destilación fue un azeótropo formado por el tolueno empleado para la dilución y el agua emulsionada con el crudo.

Una vez comprobada la existencia de la emulsión O/W y la posterior separación de sus fases, se procedió a calcular la concentración de sedimentos, agua y crudo en la muestra proveniente de las fosas petroleras. Este procedimiento se realizó por triplicado para observar la homogeneidad de la muestra, observando resultados muy diferentes para las 3 réplicas realizadas, por lo que se asegura que la muestra de crudo es heterogénea, es decir, los sedimentos y la cantidad de fase interna de la emulsión de W/O estaban distribuidos en diferente proporción en toda la muestra.

V.3.2. Estudio preliminar de la PAA comercial en la muestra de crudo

Después de haber caracterizado la muestra de crudo, se procedió a determinar la relación de volumen agua/crudo que produjera una emulsión del tipo O/W, la cual iba a ser la utilizada en los ensayos de inversión de fase.

Tabla 15. Determinación de la relación volumen de agua/volumen de crudo, empleada para los ensayos de inversión de fase.

Relación de volumen agua/crudo	Tipo de emulsión formada
1:1	W/O
4:1	O/W

Al emplear la relación 1:1, se agitó el crudo con una solución de poliacrilamida comercial al 1%, a 1000rpm por 3 horas y temperatura ambiente, observando que la emulsión resultante fue de W/O, es decir, no hubo cambio en el tipo de emulsión formada, sólo aumentó la proporción de fase interna; mientras que al emplear la relación 4:1 se obtuvo una emulsión del tipo O/W. Debido a estos resultados, se decidió trabajar con la relación de volumen agua:crudo de 4:1 en los ensayos

posteriores, para estudiar si las poliacrilamidas sintetizadas también actúan como un agente inversor. Pero para ello se evaluó primero el efecto de la temperatura, el pH, la velocidad y el tiempo de agitación en el crudo, sin agregar poliacrilamida.

V.3.3. Estudio de las variables a estudiar la muestra de crudo

Tabla 16. Efecto de la temperatura, pH, tiempo y velocidad de agitación en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras.

T (°C)	pH		
	4	7	10
25	Para todos los ensayos, se observó gotas de crudo en agua durante la agitación. Después de la agitación ocurre inmediatamente la coalescencia de las gotas.		
45			
65			
Agitación a 1000rpm por 3 horas			

Al agitar agua y crudo en una relación de volumen 4:1 a 1000rpm durante 3 horas a diferentes temperaturas (25, 45 y 65°C) y valores de pH (4, 7 y 10), se observó que durante la agitación se formaban gotas de crudo dispersas en el agua, pero al detener la agitación, ocurría la coalescencia inmediata de las gotas y la posterior separación de las 2 fases, por lo que no se puede hablar de formación de emulsión para ninguno de los ensayos realizados, ya que las gotas observadas fueron formadas por los efectos de agitación, pero al detener la misma no existió ninguna estabilidad en el tiempo.

V.3.4. Estudio de la Poliacrilamida sintetizada como agente de inversión

Una vez que se comprobó que las variables estudiadas anteriormente no causan cambios importantes en la muestra de crudo, se procedió a estudiar el efecto de la poliacrilamida en dicha muestra.

Tabla 17. Efecto de la Poliacrilamida, el pH y la temperatura, en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas.

ENSAYO	VARIABLE ESTUDIADA								
	1 (pH = 7, T = 25°C)	Concentración de PAA en agua (%m/V)							
0,5			1,0			1,5			
PAA 0,2		PAA 0,5	PAA 1	PAA 0,2	PAA 0,5	PAA 1	PAA 0,2	PAA 0,5	PAA 1
Durante la agitación, gotas de crudo dispersa en el agua. Después de la agitación ocurrió la coalescencia inmediata de las gotas de crudo.			Formación de emulsión de O/W, gotas grandes de crudo. Ruptura de la emulsión antes de los 5 minutos.			Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas, medianas y grandes de crudo. Ruptura de la emulsión entre los 15 y 20 minutos.			
2 (PAA 1%, C = 1,5%m/v T = 25°C)	pH								
	4			7			10		
	Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas, medianas y grandes de crudo. Ruptura de la emulsión antes de los 5 minutos.			Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas, medianas y grandes de crudo. Ruptura de la emulsión entre los 15 y 20 minutos.			Formación de emulsión de O/W, gotas de crudo poco definidas y de diversos tamaños. Ruptura de la emulsión a los 5 minutos.		
3 (PAA 1%, C = 1,5b%m/v pH = 7)	Temperatura (°C)								
	25			45			65		
	Formación de emulsión O/W, gotas pequeñas, medianas y grandes de crudo. Ruptura de la emulsión entre los 15 y 20 minutos.			Formación de emulsión de O/W, gotas medianas y grandes de crudo, poco dispersas. Ruptura de la emulsión a los 5 minutos.			Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas, medianas y grandes de crudo, poco dispersas. Ruptura de la emulsión antes de los 5 minutos.		

(Ver Anexo, Tablas 19-21)

Al estudiar el efecto de la concentración de las poliacrilamidas sintetizadas (PAA 0,2%, PAA 0,5% y PAA 1%) en las muestras de crudo, se observó que a una misma concentración de polímero no hubo diferencias significativas entre los ensayos

realizados, por lo que se asegura que el peso molecular del polímero no influye en el proceso de inversión de la emulsión de W/O a O/W, por lo menos en las condiciones trabajadas y en el intervalo de pesos estudiados (6000-29000g/mol aproximadamente).

Debido a que la variación del peso molecular no influye en el proceso de inversión de la emulsión, se decidió escoger la PAA 1% para realizar los siguientes ensayos, ya que según la teoría [40], por tener el peso molecular mayor se genera una viscosidad mayor en la fase acuosa que las otras 2 poliacrilamidas (PAA 0,2% y PAA 0,5%) a una misma concentración, y por lo tanto se podría establecer la formación de una emulsión más estable.

Al observar el efecto de la concentración de la poliacrilamida en el proceso de inversión de fase de la emulsión W/O, se evidenció que una concentración de 0,5% m/V del polímero no logra estabilizar la emulsión O/W, por lo que ocurre la inmediata coalescencia de las gotas de crudo, generándose la separación de las 2 fases. Al aumentar la concentración a 1% m/V se logra observar grandes gotas de crudo dispersas en el agua aún después de haber detenido la agitación, sin embargo, esta emulsión es muy inestable y ocurre la coalescencia de las gotas en los primeros 5 minutos de observación. Por último, al trabajar con una concentración de 1,5% m/V , se consigue una mayor estabilidad en comparación con los 2 ensayos anteriores, ya que se observan gotas de crudo de menor tamaño y la ruptura de la emulsión ocurre más lentamente, permitiendo observar el proceso de floculación y posterior coalescencia de las gotas de crudo.

El aumento de esta estabilidad va acompañado por el aumento de la concentración de polímero en la fase acuosa, debido a que hay más moléculas anfifílicas en solución, que se pueden ubicar entre la interfase del crudo y el agua y permiten la estabilización de la emulsión formada. [17]

Estableciendo la poliacrilamida de mayor peso molecular (PAA 1%) y la concentración de 1,5%*m/V* como los mejores resultados obtenidos en el estudio de la estabilidad de la emulsión *O/W*, se procedió a variar el pH y la temperatura para estudiar los efectos causados, observando para el caso del pH que una disminución o un aumento del mismo (pH 4 y 10, respectivamente) genera una emulsión menos estable que la formada a pH neutro, debido a que las gotas formadas son más grandes, menos dispersas y ocurre la coalescencia de las mismas en menos tiempo (Ver tabla 17, ensayo 2).

La disminución de la estabilidad de la emulsión de *O/W* trabajar a pH 4 y 10 se debe a que la poliacrilamida al encontrarse en un medio ácido o alcalino se ioniza, formando una molécula catiónica o aniónica respectivamente, la cual puede interaccionar de forma atractiva o repulsiva con las sales disueltas en el agua que inicialmente se encontraba emulsionada con el crudo (emulsión *W/O*), ocasionando la desestabilización de la emulsión formada a pH neutro [30]. Además, la poliacrilamida al ser una molécula neutra tiene más afinidad por el crudo que al ser una molécula iónica, lo cual le permite con mayor facilidad estabilizar la emulsión, ubicándose la interfase existente entre el crudo y el agua.

Para el caso de la temperatura se observó un efecto desestabilizador al aumentar el valor de la misma, debido a que se está promoviendo el debilitamiento de los puentes de hidrógeno que permiten la solubilidad de la poliacrilamida en el agua, por lo tanto se logra que el polímero en estudio pierda afinidad por la fase acuosa, ocasionando una desestabilización de la emulsión formada. De hecho, el aumento de la temperatura es un método ampliamente utilizado para lograr la inversión de una emulsión de *O/W* a *W/O*. [7]

Analizando todos los resultados obtenidos en los ensayos de inversión, se afirma que la poliacrilamida cumple la función de surfactante no-iónico, ubicándose en la

interfase entre el agua y el crudo para estabilizar una emulsión del tipo O/W cuando se forma dicha emulsión con una fase acuosa al 1,5%*m/V* de poliacrilamida (concentración que garantiza que hay suficientes moléculas para estabilizar la interfase), en un medio de pH neutro (para evitar las interacciones iónicas atractivas o repulsivas que puedan ocurrir a diferentes valores de pH) y a temperatura ambiente (para evitar el debilitamiento de los puentes de hidrógeno responsables de la solubilidad del polímero en la fase acuosa).

V.3.5. Estudio de la mezcla PAA/PVA como agente de inversión

Una vez observado el efecto de la poliacrilamida como surfactante no-iónico, se procedió a estudiar el efecto de una mezcla de surfactante (PAA-PVA), modificando las mismas variables que para el caso de la poliacrilamida, para comparar los resultados obtenidos en ambas formulaciones.

Tabla 18. Efecto de la mezcla de Poliacrilamida-Alcohol de polivinilo (PAA-PVA), el pH y la temperatura, en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas.

ENSAYO	VARIABLE ESTUDIADA		
1 (PAA 1% pH = 7, T = 25°C)	Concentración de PAA-PVA en agua (%m/V)		
	0,5		
	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%
	Durante la agitación, gotas de crudo dispersa en agua. Después de la agitación ocurrió la coalescencia inmediata de las gotas.	Durante la agitación, gotas de crudo dispersa en agua. Después de la agitación ocurrió la coalescencia inmediata de las gotas.	Durante la agitación, gotas de crudo dispersa en agua. Después de la agitación ocurrió la coalescencia inmediata de las gotas.
	1,0		
	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%
	Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas y medianas de crudo. Ruptura de la emulsión a los 15 minutos.	Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas y medianas de crudo. Ruptura de la emulsión a los 20 minutos.	Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas y medianas de crudo. Ruptura de la emulsión a los 20 minutos.
	1,5		
	PAA-PVA 1%	PAA-PVA 5%	PAA-PVA 10%
	Formación de emulsión de O/W, gotas muy pequeñas y dispersas de crudo. Ruptura de la emulsión 1 hora después de haber detenido la agitación.	Formación de emulsión de O/W, gotas muy pequeñas y dispersas. La coalescencia comienza a los 5 minutos y a las 2 horas ocurrió la ruptura completa de la emulsión.	Formación de emulsión de O/W, gotas muy pequeñas y dispersas. La coalescencia de las gotas comienza a los 5 minutos. Pero después de 5 horas, aún se observan gotas.
2 (PAA1%, PAA-PVA 10%, C=1,5%m/v T = 25°C)	pH		
	4	7	10
	Formación de emulsión de O/W, gotas medianas y grandes de crudo. Ruptura de la emulsión a los 10 minutos.	Formación de emulsión O/W, gotas muy pequeñas y dispersas. La coalescencia comienza a los 5 minutos. Después de 5 horas, aún se observa gotas de crudo.	Formación de emulsión de O/W, gotas poco definidas, medianas y grandes de crudo. Ruptura de la emulsión a los 10 minutos.
3 (PAA1%, PAA-PVA 10%, C=1,5%m/v pH = 7)	Temperatura (°C)		
	25	45	65
	Formación de emulsión O/W, gotas muy pequeñas y dispersas. La coalescencia comienza a los 5 minutos. Después de 5 horas, aún se observa gotas de crudo.	Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas y poco dispersas de crudo. Ruptura de la emulsión a los 25 minutos.	Formación de emulsión de O/W, gotas pequeñas y poco dispersas de crudo. Ruptura de la emulsión a los 15 minutos.

(Ver Anexo, Tablas 22-24)

Al analizar el efecto de la concentración de la mezcla de polímeros en la formación de la emulsión O/W se observa, al igual que para el caso de la poliacrilamida, un aumento en dicha concentración produce aumento en la estabilidad de la emulsión, evidenciando este resultado al observar el tamaño de las gotas de crudo y el tiempo en el que ocurre la coalescencia de las mismas. A su vez, también se observó que la estabilidad de la emulsión aumentaba al incrementar la relación de masa entre los polímeros (PVA/PAA al 1%, 5% y 10%) para las 2 concentraciones mayores (1% m/V y 1,5% m/V), por ende se tomó como mejor resultado obtenido, aquel en donde la concentración de la mezcla en la fase acuosa y la relación de masa entre los polímeros es mayor (1,5% m/V para la mezcla de PVA/PAA 10% m/m).

Una vez determinada la concentración y la mezcla de polímeros que genera la emulsión de O/W más estable, se continuó con el estudio del efecto de pH y la temperatura en dicha emulsión, observando que la modificación de estas variables (pH 4 y 10 y temperatura 45 y 65°C) ocasionó una disminución en la estabilidad de la emulsión generada a pH neutro y 25°C. Esta disminución de estabilidad ocurre por las mismas razones explicadas anteriormente para el caso de la poliacrilamida, un pH ácido o básico genera un medio iónico que puede modificar la afinidad de los polímeros por ambas fases y un aumento en la temperatura genera debilitamiento de los puentes de hidrógeno, encargados de solubilizar los polímeros en la fase acuosa y por lo tanto también disminuye la afinidad de los polímeros por dicha fase.

Debido a todos los resultados obtenidos en los ensayos de inversión al usar la mezcla de polímeros, se afirma que la poliacrilamida sintetizada junto con el alcohol de polivinilo cumplen la función de mezcla de surfactante no-iónico, ubicándose en la interfase entre el agua y el crudo para estabilizar una emulsión del tipo O/W, cuando se forma dicha emulsión con una fase acuosa al 1,5% m/V de PVA/PAA al 10% m/m (concentración que garantiza que hay suficientes moléculas de surfactante para estabilizar la interfase), en un medio de pH neutro (para evitar las interacciones iónicas

atractivas o repulsivas que puedan ocurrir a diferentes valores de pH) y a temperatura ambiente (para evitar el debilitamiento de los puentes de hidrógeno responsables de la solubilidad de los polímero en la fase acuosa).

V.3.6 Comparación entre PAA y mezcla PAA-PVA como agentes de inversión.

Al comparar la estabilidad entre la emulsión formada con PAA y la formada con la mezcla de PAA-PVA, se observa que esta última tiene una mayor estabilidad, ya que el tamaño de las gotas de crudo son mucho más pequeñas y dispersas, además, el período de tiempo en el que ocurre la coalescencia de las mismas es mucho más largo (5h aproximadamente) en comparación con el tiempo en el que coalescen las gotas formadas con PAA (de 15 a 20 minutos), sin embargo, ambas emulsiones son más estables cuando se emplea una concentración del 1,5%*m/V* de surfactante a pH neutro y 25°C, por lo que la diferencia observada en la estabilidad de ambas, radica sólo en el tipo surfactante empleado. (Ver anexo, tabla 25)

VI. CONCLUSIONES

- Se lo logró sintetizar la poliacrilamida vía radical libre y comprobar su aplicación como surfactante no-iónico, para estabilizar emulsiones de agua en crudo.
- La temperatura es una variable experimental que afectó notablemente el rendimiento de la síntesis de la poliacrilamida, por lo que se estableció 60°C como parámetro de reacción, temperatura a la cual se obtuvo el mayor rendimiento experimental (94,71%).
- Se sintetizaron tres polímeros, variando la relación de masa iniciador/monómero: PAA 0,2%, PAA 0,5% y PAA1%, obteniendo un rendimiento de 91,383%, 96,840%, 95,671%, respectivamente.
- Se generó una disminución en el peso molecular del polímero, al aumentar la relación de masa iniciador/monómero.
- Los resultados obtenidos por las técnicas de IR, DSC y TGA fueron iguales para las tres poliacrilamidas sintetizadas.
- Los espectros de IR muestran la ausencia de la banda característica de las olefinas y la presencia de las bandas características de los alcanos y de los enlaces NH₂, C=O y C-N, para los tres polímeros sintetizados.
- Los polímeros obtenidos son estables térmicamente a temperatura ambiente y altamente amorfos.

- La muestra de crudo proveniente de las fosas petroleras es heterogénea, con respecto a la concentración de sedimentos y agua emulsionada.
- Al agitar agua y crudo a diferentes temperaturas y valores de pH no se observó la formación de emulsión O/W.
- Se demostró la aplicación de la poliacrilamida como surfactante en una emulsión de crudo en agua (O/W).
- La variación del peso molecular de la poliacrilamida en los ensayos de inversión de fase no produjo ningún efecto significativo.
- La formación de la emulsión en medio ácido o básico genera una disminución en su estabilidad.
- Un aumento en la temperatura en la formación de la emulsión, genera una disminución en su estabilidad.
- La formación que produjo la emulsión de O/W más estable al utilizar la poliacrilamida como surfactante fue: 4:1 relación de volumen agua /crudo, 1,5%*m/V* de PAA en solución acuosa, pH neutro y temperatura ambiente.
- La formación que produjo la emulsión de O/W más estable al utilizar la mezcla de PAA-PVA como surfactante fue: 4:1 relación de volumen agua /crudo, 10%*m/m* de PVA/PAA, 1,5%*m/V* de mezcla en solución acuosa, pH neutro y temperatura ambiente.
- En las condiciones experimentales empleadas, la mezcla formada por PAA-PVA actúa como mejor surfactante que la poliacrilamida.

VII. RECOMENDACIONES

- Emplear una técnica de mayor precisión para la determinación del peso molecular de los polímeros sintetizados.
- Variar las condiciones de formulación (tiempo y velocidad de agitación) de la emulsión O/W, para observar los efectos causados.
- Optimizar las condiciones de formación de la emulsión O/W (relación de volumen entre las fases, concentración y tipo de surfactante, etc.)
- Realizar los ensayos de inversión con poliacrilamida de elevado peso molecular y/o con poliacrilamida sintetizada vía aniónica.
- Realizar los ensayos de inversión con otro surfactante y/o con otra mezcla de surfactante, con el fin de comparar los resultados obtenidos de la estabilidad de la emulsión formada.
- Estudiar la estabilidad de las emulsiones midiendo el tamaño de las gotas de la fase dispersa usando la técnica de Microscopía Electrónica.

VIII. ANEXOS

VIII.1. Análisis de la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

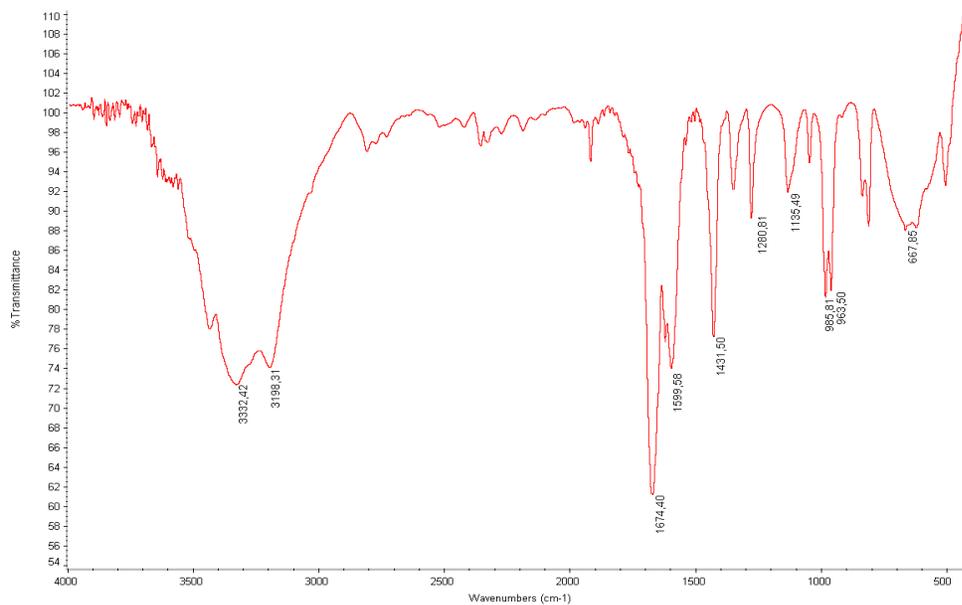


Figura 24. Espectro IR de la Acrilamida

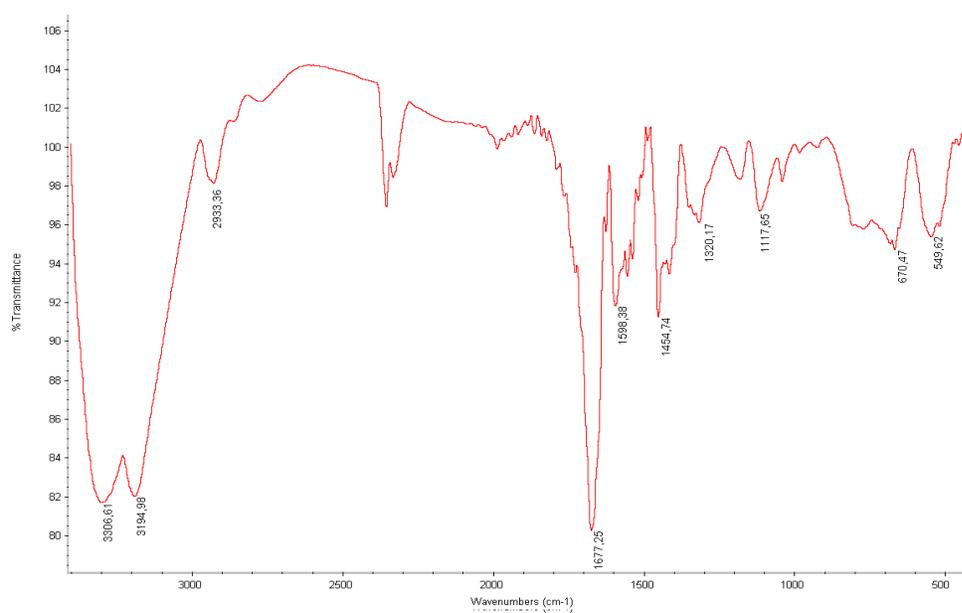


Figura 25. Espectro IR de la Poliacrilamida comercial

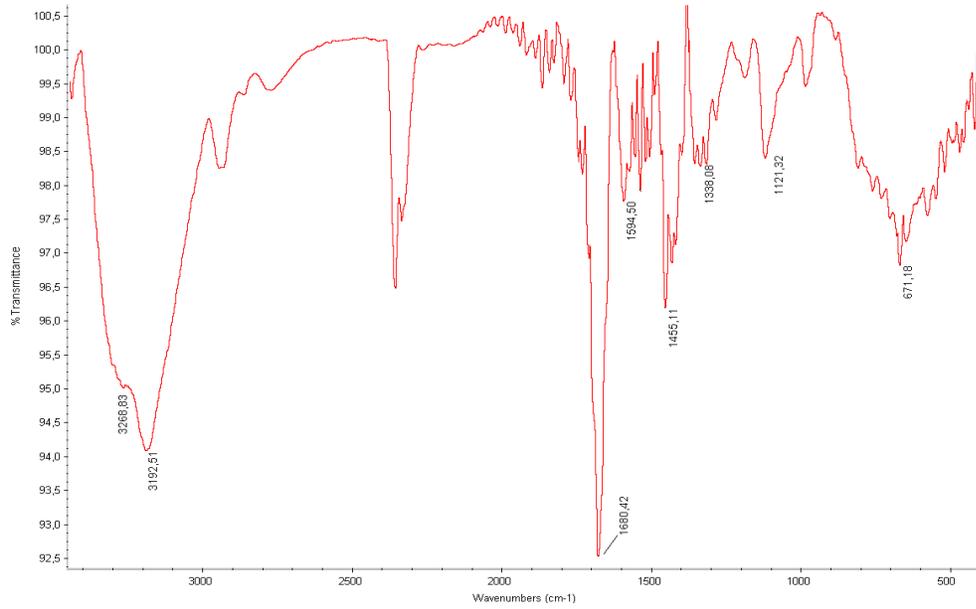


Figura 26. Espectro IR de la Poliacrilamida 0,2%

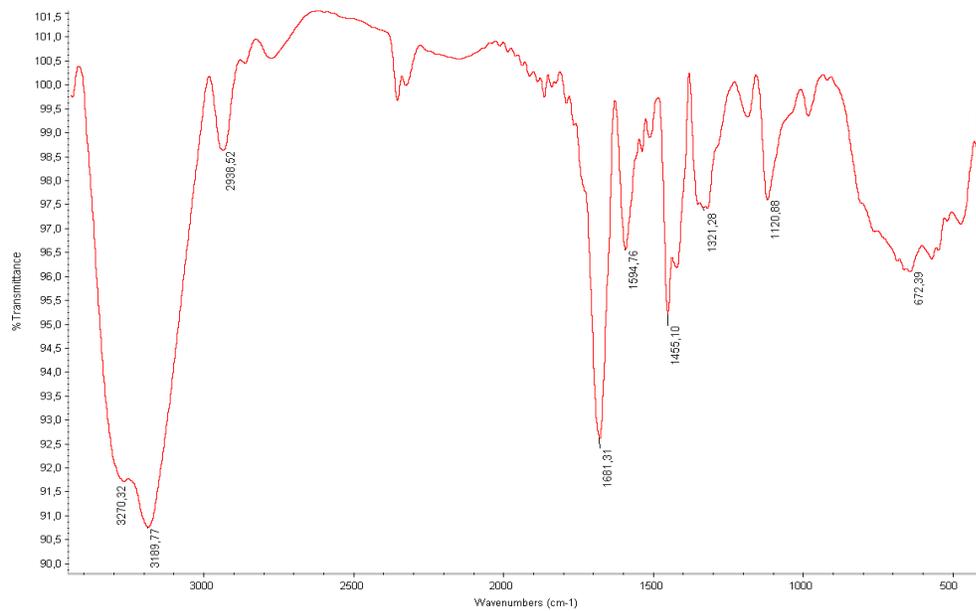


Figura 27. Espectro IR de la Poliacrilamida 0,5%

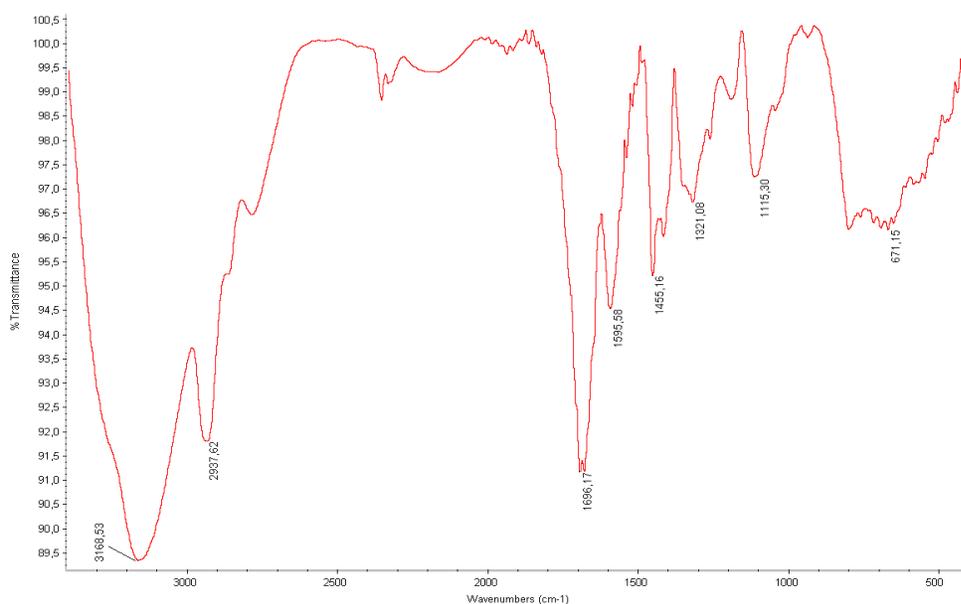


Figura 28. Espectro IR de la Poliacrilamida 1%

VIII.2. Análisis de la técnica de Viscosimetría.

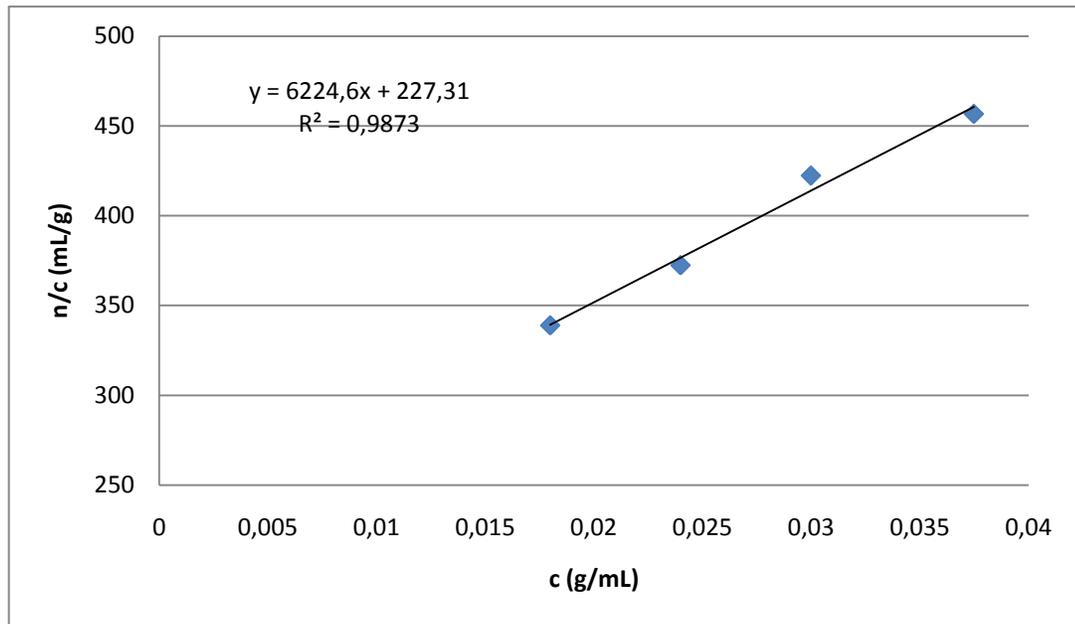


Figura 29. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA comercial.

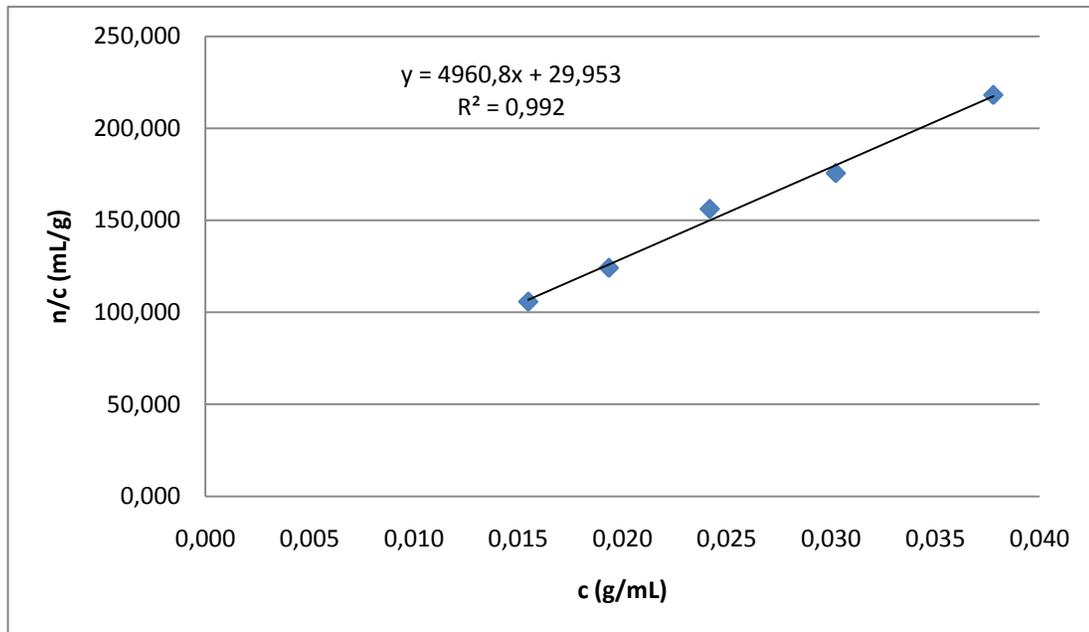


Figura 30. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA 0,2%.

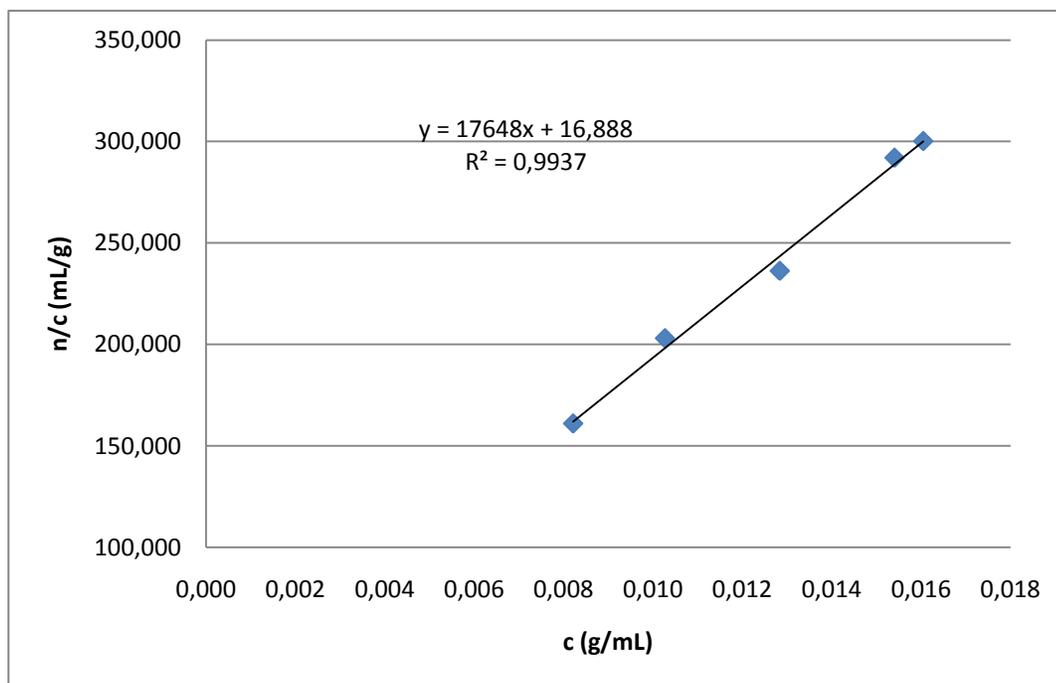


Figura 31. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA 0,5%

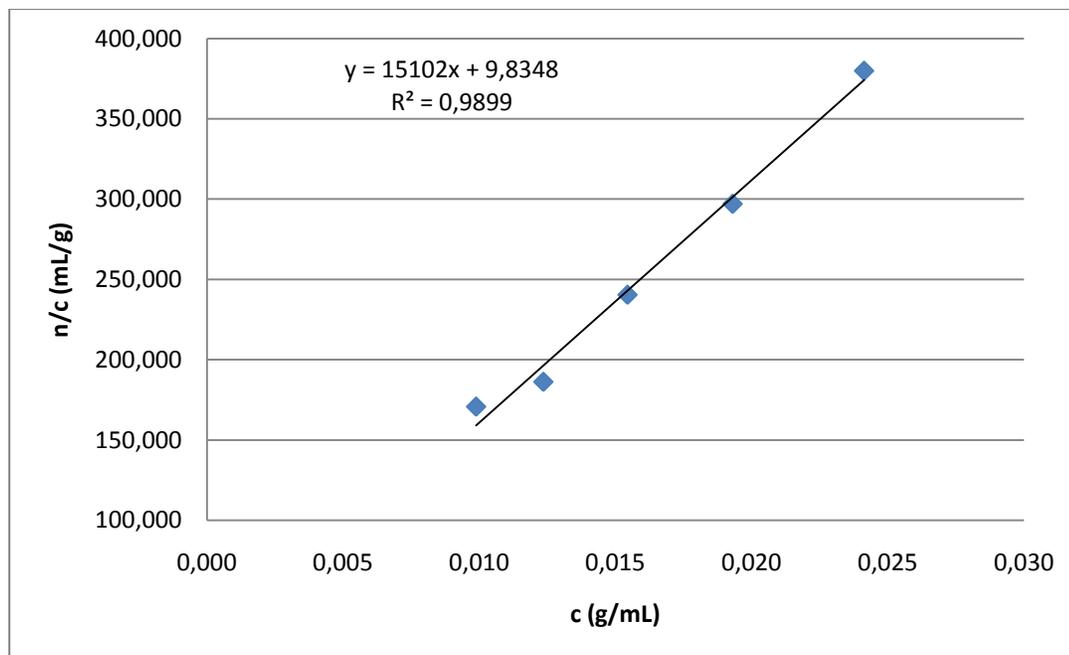


Figura 32. Determinación del Peso molecular viscosimétrico de la PAA 1%

VIII.3. Análisis de la técnica de Calorimetría Diferencias de Barrido (DSC)

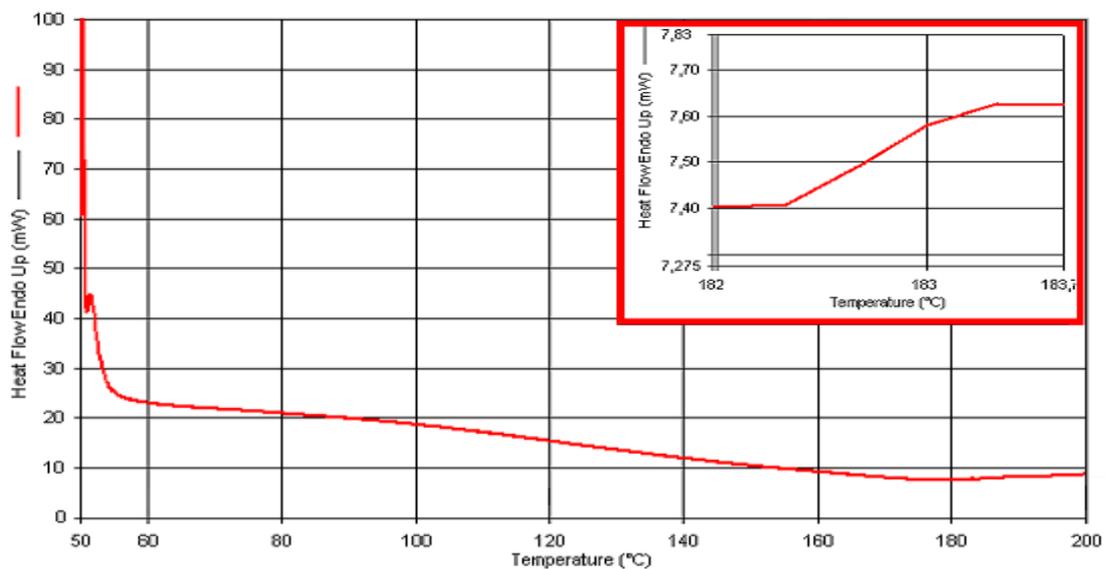


Figura 33. DSC obtenido para la Poliacrilamida comercial.

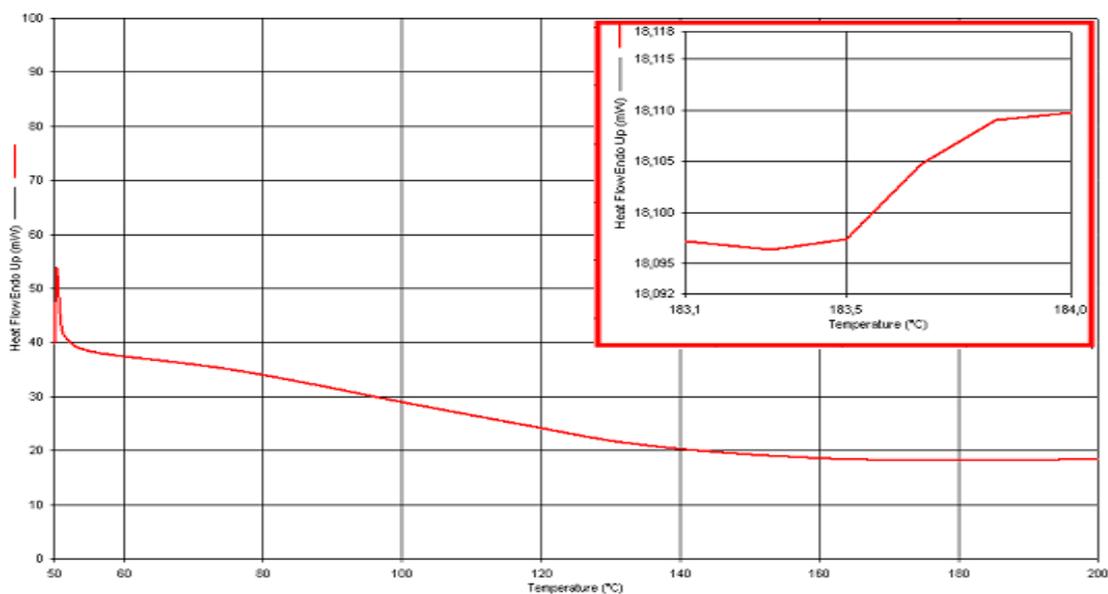


Figura 34. DCS obtenido para la Poliacrilamida al 0,2%

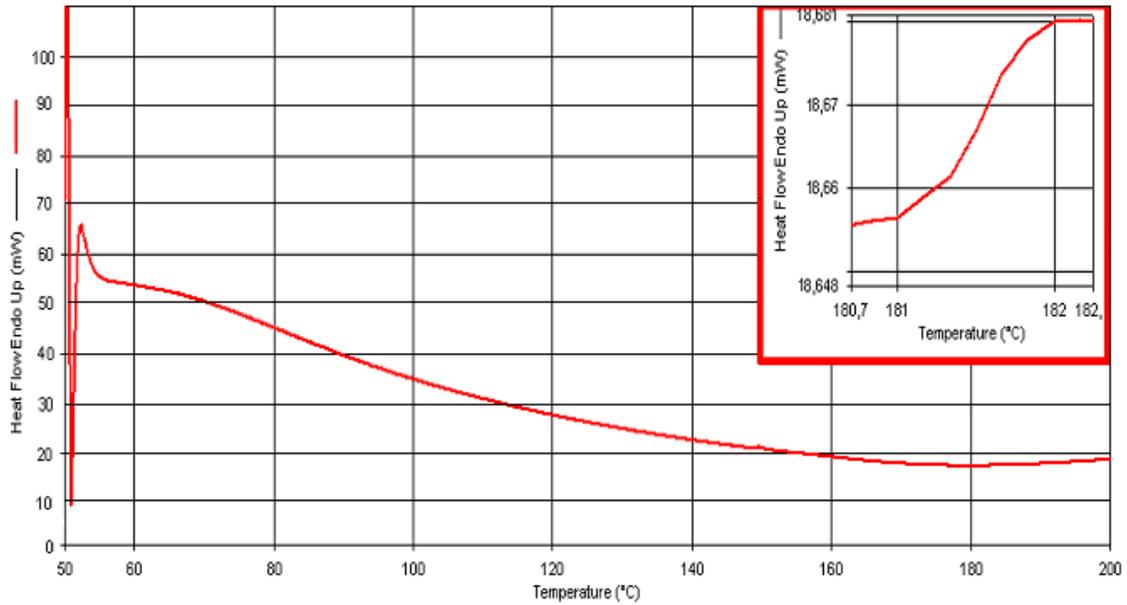


Figura 35. DCS obtenido para la Poliacrilamida al 0,5%

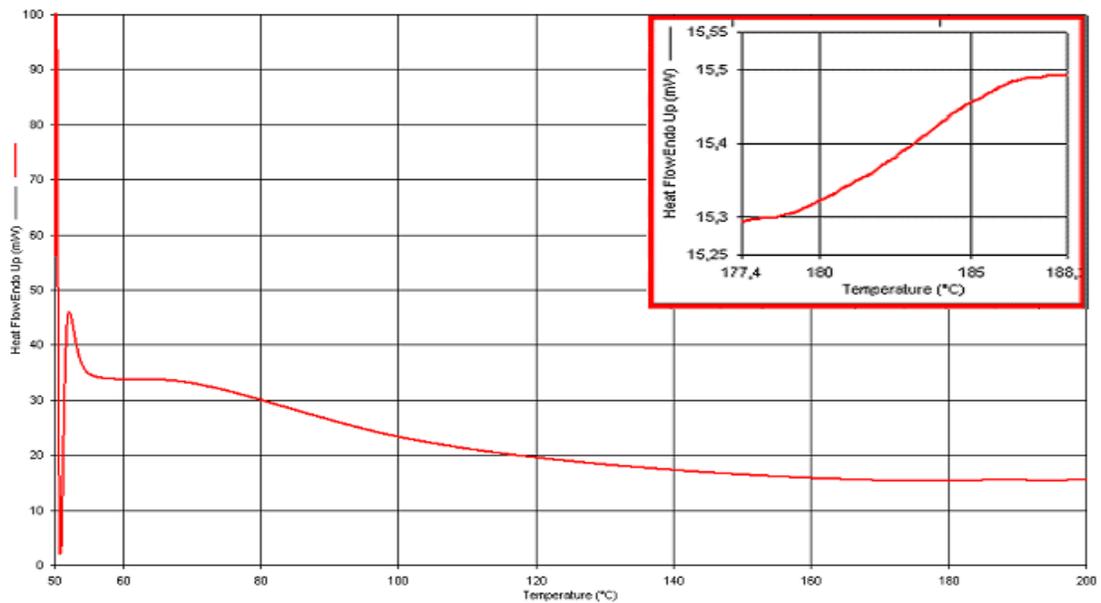


Figura 36. DCS obtenido para la Poliacrilamida al 1%

VIII.4. Análisis de la técnica Análisis Termogravimétrico

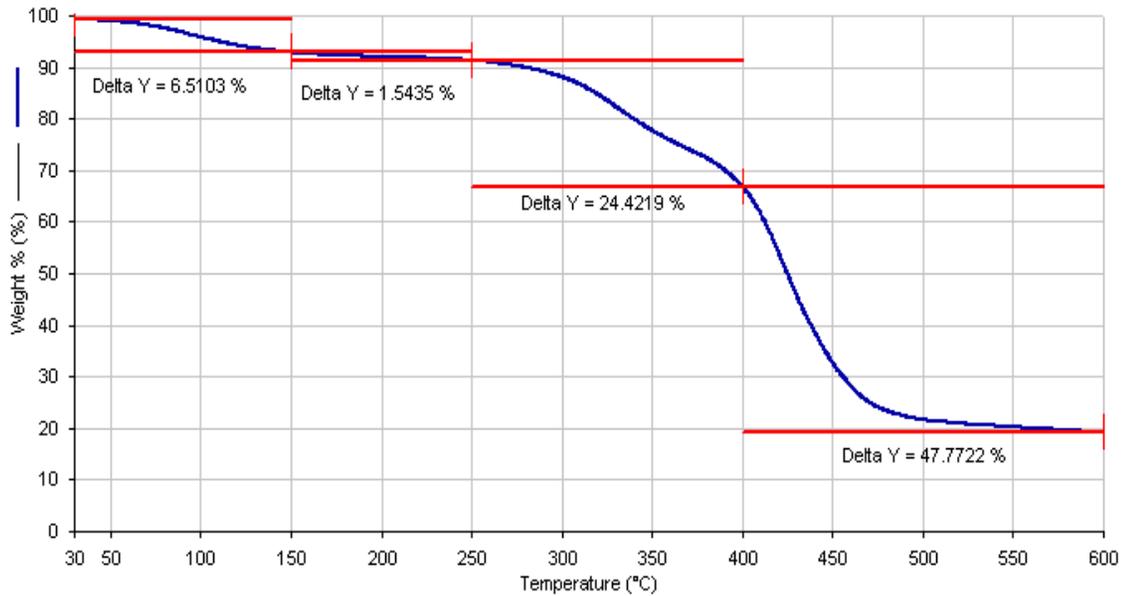


Figura 37. Termograma obtenido para la Poliacrilamida al 0,2%

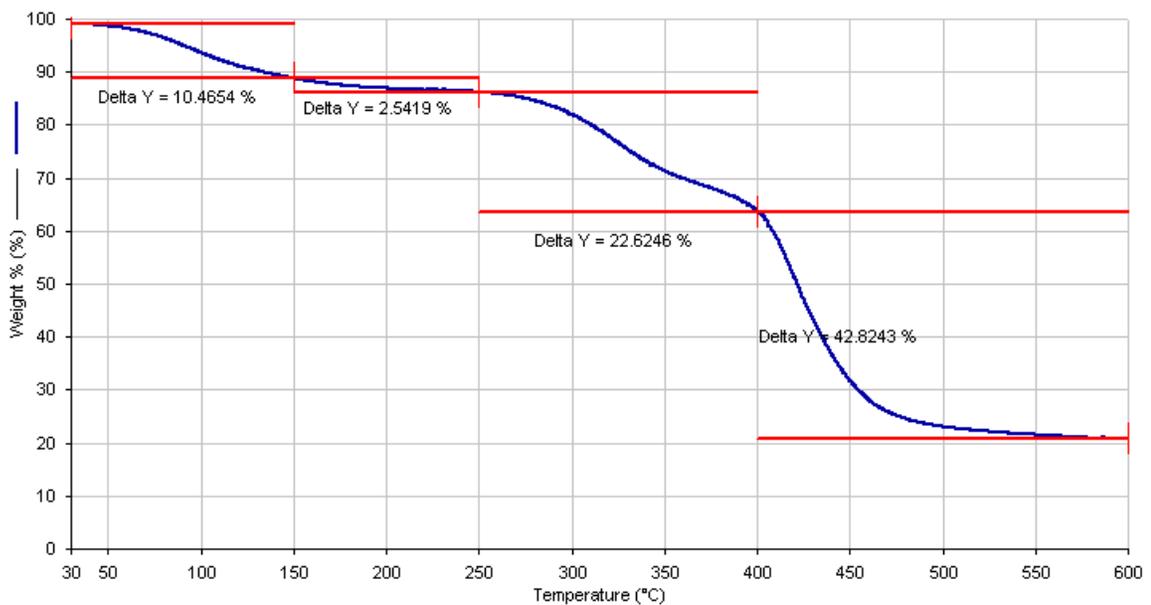


Figura 38. Termograma obtenido para la Poliacrilamida al 0,5%

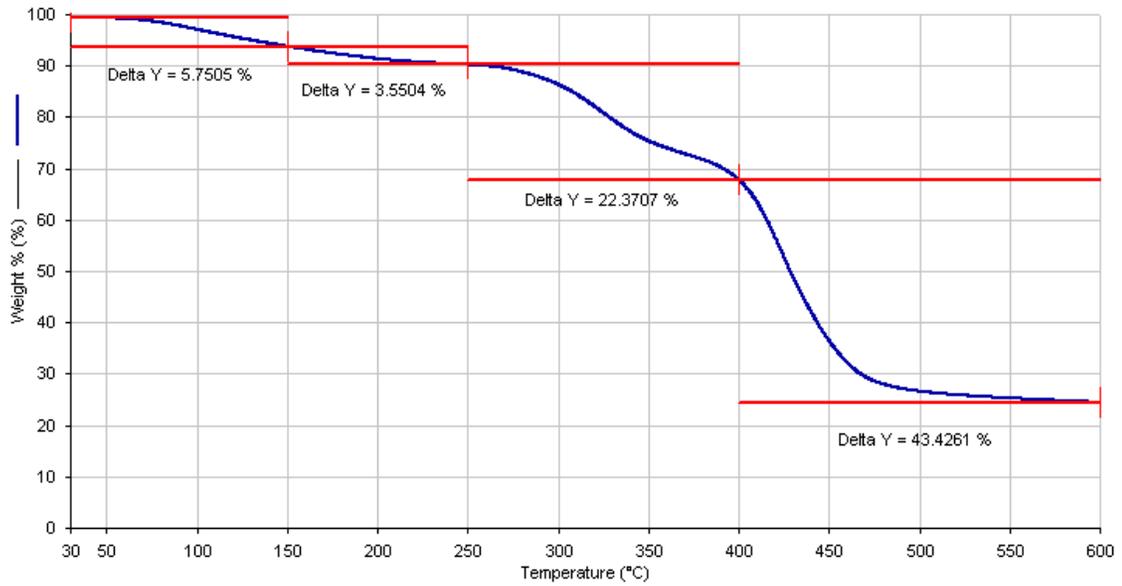


Figura 39. Termograma obtenido para la Poliacrilamida al 1%

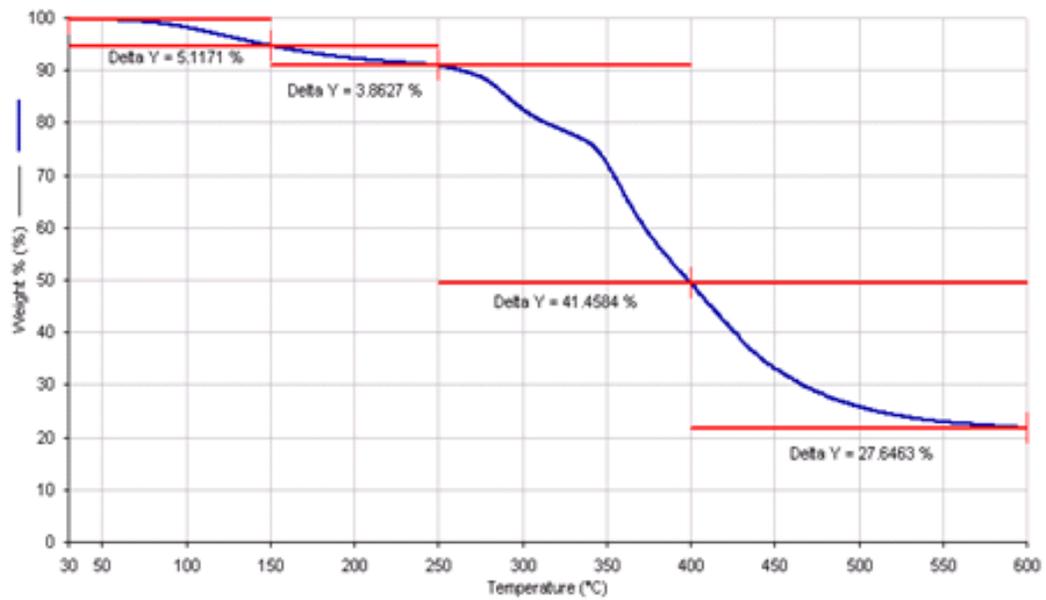


Figura 40. Termograma obtenido para la Poliacrilamida comercial.

VIII.5 Análisis de Ensayos de Inversión.

Tabla 19. Efecto de la Poliacrilamida 1% iniciador/monómero, en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras, al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas, a 25°C y pH neutro (pH=7).

PAA en H ₂ O (m/V)	Efecto de la poliacrilamida en el crudo en función del tiempo
0,5%	 <p data-bbox="899 898 982 932">0min</p>
1,0%	   <p data-bbox="654 1234 737 1268">0min</p> <p data-bbox="886 1234 969 1268">5min</p> <p data-bbox="1154 1234 1237 1268">10min</p>
1,5%	    <p data-bbox="501 1518 584 1551">0min</p> <p data-bbox="769 1518 852 1551">5min</p> <p data-bbox="1037 1518 1120 1551">10min</p> <p data-bbox="1305 1518 1388 1551">15min</p>     <p data-bbox="495 1780 594 1814">20min</p> <p data-bbox="760 1780 859 1814">25min</p> <p data-bbox="1024 1780 1123 1814">30min</p> <p data-bbox="1312 1780 1378 1814">24h</p>

Tabla 20. Efecto del pH en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas con una solución al 1,5% m/V de poliacrilamida 1% iniciador/monómero, a 25°C.

pH	Efecto del pH en el crudo en función del tiempo				
4	 0min	 5min	 10min	 15min	
7	 0min	 5min	 10min	 15min	
	 20min	 25min	 30min	 24h	
10	 0min	 5min	 10min	 15min	 20min

Tabla 21. Efecto de la temperatura en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas con una solución al 1,5%*m/V* de poliacrilamida 1% iniciador/monómero, a pH 7.

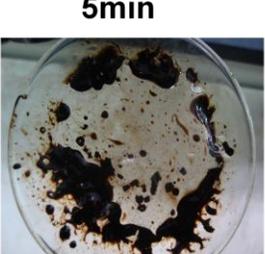
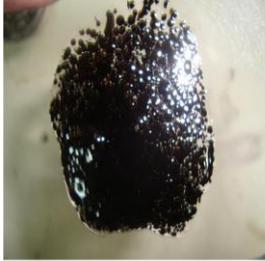
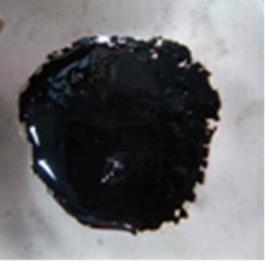
T (°C)	Efecto de la temperatura en el crudo en función del tiempo			
25				
				
45				
65				

Tabla 22. Efecto de la mezcla PVA/PAA al 10% m/m, en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras, usando la poliacrilamida 1% iniciador/monómero, al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas, a 25°C y pH neutro (pH=7).

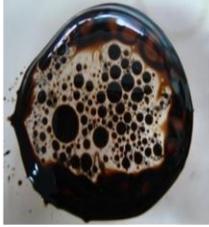
PVA-PAA en H ₂ O (m/V)	Efecto de la mezcla PVA-PAA en el crudo en función del tiempo				
1,5%					
					
					
					

Tabla 24. Efecto de la temperatura en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas con una solución al 1,5%*m/V* de la mezcla PVA-PAA al 10% *m/m*, a pH 7.

T (°C)	Efecto de la temperatura en el crudo en función del tiempo				
25					
					
45					
65					

Tabla 25. Comparación del efecto en la PAA y la mezcla de PAA-PVA en las muestras de crudo provenientes de las fosas petroleras, al ser sometidas a una agitación de 1000rpm por 3 horas, a 25°C y pH neutro (pH=7).

Surfactante	Efecto de surfactante en el tiempo
PAA	
PAA-PVA	

IX. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Culshaw, Fabiana. "Fosas tóxicas en Venezuela: ¿Es factible una limpieza total?". VenEconomía. Petróleo. Vol. 23, N°4. Venezuela (2006). En: http://www.veneconomy.com/site/files/articulos/artEsp3479_2411.pdf. (Fecha de acceso: 07/04/2010)
- [2] Madrid, Miguel y Aldo Cataldi. "Caracterización de fosas Petroleras y Sitios Contaminados por Crudo a través de Métodos Geofísicos y Sensores Geoquímicos In Situ". XI Congreso Venezolano de Geofísica. Sociedad Venezolana de Ingenieros Geofísicos. Caracas-Venezuela (2002). En: <http://www.dynabizvenezuela.com/geofisica/pfdpapers/16839.pdf> (Fecha de acceso: 07/04/2010)
- [3] Kaai. "Síntesis Sobre la Problemática de las Fosas Petrolizadas en Venezuela". Qpasa, química petróleo y ambiente. UNA SOLUCIÓN ACERTADA. Zulia-Venezuela (2009). En: http://www.qpasa.com.ve/index.php?option=com_content&view=section&layout=blog&id=1&Itemid=34&lang=es (Fecha de acceso: 07/04/2010)
- [4] Aranberri I., B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher. "Elaboración y Caracterización de Emulsiones Estabilizadas por Polímeros y Agentes Tensioactivos" Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 7(3), (2006).
- [5] Salager, Jean-Louis. "Emulsiones, Propiedades y Formulación". Universidad de los Andes. Ingeniería Química. Mérida - Venezuela (1993).

- [6] Henríquez, Magaly T. "Efecto de las Variables de Formación y Formulación de Emulsiones de Bitumen en Agua". Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela (2000)
- [7] Pasquali, Ricardo C. "Seminario sobre Emulsiones". Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. En: <http://www.slideshare.net/zinzita/emulsiones>. (Fecha de acceso: 11/03/2010)
- [8] Muñoz, Marta y colaboradores. "Formación de Microemulsiones Inversa de Acrilamida". Universidad Alfonso X Sabio. Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente. Vol. III (2005)
- [9] "Definición y Propiedades de las Emulsiones". Textos Científicos. (2005). En: <http://www.textoscientificos.com/emulsiones/introduccion>. (Fecha de acceso: 11/03/2010)
- [10] Sajjadi, S y colaboradores. "Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Span 20/Tween 20)". COLLOIDS AND SURFACES A. Reino Unido (2001)
- [11] Fernández, Patrick y colaboradores. "Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion". COLLOIDS AND SURFACES A. Alemania (2004)
- [12] Bailey, Alton E. "Aceites y Grasas Industriales". Editorial Reverté S.A. España (1984)
- [13] Becher, Paul. "Emulsiones, Teoría y Práctica". Editorial Blume. Madrid-España (1972).

- [14] Marquéz, Ronald y colaboradores. "Emulsiones Parenterales". Cuaderno FIRP S485-A. Mérida-Venezuela (2007).
- [15] Clowes, G. "Action of Antagonistic Electrolytes on Emulsions". Protoplasmic Equilibrium.
- [16] Rondón, Mariana. "Inversion de Phase d'Émulsions Induite Par Agitation". Institute National Polytechnique de Lorraine. Lorraine-Francia (2007)
- [17] Salager, Jean-Louis. "Surfactantes, Tipos y Usos". Cuaderno FIRP S300-A. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela (2002)
- [18] Acuña Mujica M.S, Montes Atenas. "Elementos Introductorios sobre Tensoactivos en Solución y la Fabricación de Emulsiones". Universidad Católica de Chile.
- [19] "Metilcelulosa". En:
http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Metilcelulosa&lang=2.
(Fecha de acceso: 03/04/2010)
- [20] "Diversas Aplicaciones de la Carboximetilcelulosa (CMC)". Quiminet. (2006) En:
http://www.quiminet.com/ar6/ar_zgtzgtzgt-las-diversas-aplicaciones-de-la-carboximetilcelulosa-cmc.htm (Fecha de acceso: 03/04/2010)
- [21] Salager, Jean-Louis. "Surfactantes en Solución Acuosa". Cuaderno FIRP S201-A. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela (1993).
- [22] Velazquez C, Josmary A. "Caracterización del Estudio y Comportamiento de Fase de Surfactantes Estirados con Cabeza Polar de Sulfato de Sodio". UCV. Caracas – Venezuela (2008)

- [23] Rosen, Miton J. "Surfactants and Interfacial Phenomena". Wiley-Interscience. Tercera edición (2004)
- [24] Salager, Jean-Louis. "Formulación: HLB, PIT y R de Winsor". Cuaderno FIRP S210-A. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela (1998).
- [25] Salager, Jean-Louis. "Recuperación Mejorada del Petróleo". Cuaderno FIRP S357-C. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela (2005).
- [26] Salager, Jean-Louis. "Uso de los Surfactantes en la Industria Petrolera". Cuaderno FIRP S350-A. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela (1991).
- [27] Fernández, Iraima J. "Polímeros en Solución y Aplicación de los Polímeros en la Industria Petrolera" PDVSA-Intevep. Venezuela
- [28] J.L. Rodríguez y colaboradores. "Un Polímero Anfifilo con Propiedades de Colector de Derrames de Petróleo". Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 6(4), Argentina (2005)
- [29] Somasundaran, P. "Behavior of Surfactant Mixture at Solid/Liquid and Oil/Liquid Interface in Chemical Flooding Systems". Office of Projects and Grants Columbia University. New York – USA (2002)
- [30] Bär, Nora. "Nuevo Método para extraer petróleo". Programa Panamericano de Defensa y Desarrollo de la Diversidad biológica, social y cultural. Buenos Aires-Argentina (2006) En: <http://www.prodiversitas.bioetica.org/prensa92.htm>. (Fecha de acceso: 11/03/2010)

- [31] Rivas, Hercilio y Xiomara Gutiérrez, “Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas de sus Aplicaciones en la Industria Petrolera”. Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento No. 1, 54-65 1999. PDVSA Intevep, Departamento de Exploración y Producción. Venezuela (1999)
- [32] Delgado, Nacarid. “Evaluation of oil-in-water emulsions with non-ionic and anionic surfactants mixtures for potential use in the oil industry” Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia. Zulia – Venezuela (2007)
- [33] Larota, Jairo. Constituyente Petrolera II: PDVSA Nacional”. (2004). En: <http://www.aporrea.org/tiburona/a9219.html>. (Fecha de acceso: 15/03/2010)
- [34] Billmeyer, Fred. “Ciencia de los Polímeros”. Editorial Reverté, S.A. 2ª edición. España (1975).
- [35] Salager, Jean-Louis. “Surfactantes: Surfactantes Catiónicos y Otros Surfactantes”. Cuaderno FIRP S304-PP. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela (2004)
- [36] “¿Qué es la Acrilamida?”. En: <http://www.uprm.edu/biology/profs/velez/acrilamida.htm>. (Fecha de acceso: 05/04/2010)
- [37] Ortiz Lucio, Eliza y otros. “Síntesis y Caracterización de Hidrogeles a Partir de Acrilamida y Metilcelulosa”. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 7 (4). México (2006)

- [38] "Poliacrilamida, Floculante, PAM". Características y Especificaciones de Poliacrilamida, floculante, PAM. En: <http://spanish.alibaba.com/product-gs/polyacrylamide-flocculant-pam-218692101.html>. (Fecha de acceso: 05/04/2010)
- [39] Menter, Paul. "Acrylamide Polimerization – A Practical Approach". Bio-Rad Laboratories, 2000 Alfred Nobel Drive, Hercules, CA 94547 USA. En: <http://www.biocompare.com/technicalarticle/1089/Acrylamide-Polimerization---A-Practical-Approach-from-Bio-Rad.html>. (Fecha de acceso: 05/04/2010)
- [40] Seymour, Raimond B. y Charles Carreher. "Introducción a la Química de los Polímeros". Editorial Reverté, S.A. 2º Reimpresión. Barcelona-España (2002)
- [41] "Persulfato del Sodio. Características y Especificaciones de Persulfato del Sodio". Características y Especificaciones del Persulfato de Sodio. En: <http://spanish.alibaba.com/product-gs/sodium-persulphate-231955804.html> (Fecha de acceso: 05/04/2010)
- [42] Inchausti, Irene y colaboradores. "Floculantes Poliméricos No-Iónicos Obtenidos en Emulsión Inversa: Síntesis y Caracterización". Revista Iberoamericana de Polímeros (2003)
- [43] Bernabé, Wilson y Julio Santiago Contreras. "Caracterización de Hidrogeles de Quitosano-Alcohol Polivinílico Obtenidos por Radiación Gamma". Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen. 6(4). (2005)
- [44] Cabrera, Julieta y colaboradores. "Preparación y Caracterización de Películas de Alcohol Polivinílico Conteniendo Nanopartículas De TiO_2 ". Revista iberoamericana de Polímeros. Volumen 8(4), (2007).

- [45] Conesa F. Juan A. "Métodos de Análisis Térmico". Editorial Club Universitario. Universidad de Alicante. España
- [46] Matteini, Mauro y Arcangelo Moles. "Ciencia y Restauración". Método de investigación. Junta de Andalucía. Consejería de cultura. Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. España (2001)
- [47] Gutiérrez E. y N. Fernández. "Tratamiento Anaeróbico de las Aguas de Formación". Universidad del Zulia. Edo. Zulia-Venezuela.
- [48] "Polymer Data Handbook". Editado por James E. mark, Universidad de Cincinnati. Publicado por Oxford University Press.

X. APÉNDICE

X.1 Cálculo de rendimiento de la Poliacrilamida sintetizada a 2 temperaturas (25 y 60°C):

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{masa}_{\text{experimental}}}{\text{masa}_{\text{monómero}} + \text{masa}_{\text{iniciador}}} * 100$$

$$\text{Rendimiento (25°C)} = \frac{0,6478g}{1,0009g + 0,0104g} * 100 = 64,06\%$$

$$\text{Rendimiento (60°C)} = \frac{0,9656g}{1,0079g + 0,0116g} * 100 = 94,71\%$$

X.2. Cálculo de Poliacrilamida sintetizada variando la relación iniciador/monómero.

$$\text{Relación} \frac{\text{iniciador}}{\text{monómero}} = \frac{\text{masa}_{\text{iniciador}}}{\text{masa}_{\text{monómero}}} * 100$$

$$\text{Relación} \frac{\text{iniciador}}{\text{monómero}} = \frac{0,0086g}{4,1158} * 100 = 0,21\%m/m$$

$$\text{Relación} \frac{\text{iniciador}}{\text{monómero}} = \frac{0,0210g}{4,0078g} * 100 = 0,52\%m/m$$

$$\text{Relación} \frac{\text{iniciador}}{\text{monómero}} = \frac{0,0412g}{4,0364g} * 100 = 1,02\%m/m$$

X.3 Cálculo de rendimiento de Poliacrilamida a diferente relación iniciador/monómero.

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{masa}_{\text{experimental}}}{\text{masa}_{\text{monómero}} + \text{masa}_{\text{iniciador}}} * 100$$

$$\text{Rendimiento PAA 0,2\%} = \frac{3,7690g}{4,1158g + 0,0086g} * 100 = 91,383\%$$

$$\text{Rendimiento PAA 0,5\%} = \frac{3,9015g}{4,0078g + 0,0210g} * 100 = 96,840\%$$

$$\text{Rendimiento PAA } 1,0\% = \frac{3,9011g}{4,0364g + 0,0412g} * 100 = 95,671\%$$

X.4. Cálculo del peso molecular de la PAA empleando la ecuación de Mark-Houwink, a 25°C y utilizando agua como solvente. (K = 0,0183, a = 0,72, para pesos moleculares entre 3000 – 800000 g/mol)

$$M_v = 10^{\frac{\log[\eta] - \log k}{a}}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}, \quad \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

donde K y a son constantes, $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, η_{sp} es la viscosidad específica, c es la concentración (g/mL) y t y t_0 es el tiempo que tarda en recorrer la solución y el solvente el viscosímetro, respectivamente.

Según la Ecuación de la Recta: $Y = mX + b = \frac{\eta_{sp}}{c} = mC + [\eta] \rightarrow [\eta] = b$

➤ **Para PAA comercial:**

C (g/ml)	t (seg)	η_{sp}	η_{sp}/c (mL/g)
0,030	145,560	12,662	422,350
0,024	105,820	8,932	372,420
0,018	75,613	6,097	338,947
0,037	193,000	17,115	456,696

$$Y = 6224,6X + 227,31 ; [\eta] = 227,31$$

$$M_v = 10^{\frac{\log 227,31 - \log 0,0183}{0,72}} = 485673g/mol$$

➤ Para PAA 0,2%:

C (g/ml)	t (seg)	η_{sp}	η_{sp}/c (mL/g)
0,038	98,783	8,242	218,117
0,030	67,437	5,310	175,631
0,024	51,063	3,778	156,197
0,019	36,370	2,403	124,192
0,015	28,193	1,638	105,815

$$Y = 4960,8X + 29,953 ; [\eta] = 29,953$$

$$M_v = 10^{\frac{\log 29,953 - \log 0,0183}{0,72}} = 29099 \text{ g/mol}$$

➤ Para PAA 0,5%:

C (g/ml)	t (seg)	η_{sp}	η_{sp}/c (mL/g)
0,016	60,873	4,819	300,22
0,015	57,537	4,500	292,022
0,013	42,200	3,034	236,259
0,010	32,283	2,086	203,049
0,008	24,307	1,323	161,032

$$Y = 17648X + 16,888 ; [\eta] = 16,888$$

$$M_v = 10^{\frac{\log 16,888 - \log 0,0183}{0,72}} = 13129 \text{ g/mol}$$

➤ Para PAA 1,0%:

C (g/ml)	t (seg)	η_{sp}	η_{sp}/c (mL/g)
0,024	103,617	9,166	379,910
0,019	68,623	5,733	297,013
0,015	48,023	3,712	240,376
0,012	33,627	2,299	186,126
0,010	27,383	1,687	170,675

$$Y = 15102X + 9,8348 ; [\eta] = 9,8348$$

$$M_v = 10^{\frac{\log 9,8348 - \log 0,0183}{0,72}} = 6196 \text{ g/mol}$$

X.5. Cálculo de la densidad de la muestra de crudo.

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

$$\text{Densidad}_{\text{agua no emulsionada}} = \frac{555 \text{ g}}{500 \text{ mL}} = 1,11 \text{ g/mL}$$

$$\text{Densidad}_{\text{crudo}} = \frac{1165 \text{ g}}{1200 \text{ mL}} = 0,97 \text{ g/mL}$$

$$\text{Densidad}_{\text{muestra}} = \frac{1720 \text{ g}}{1700 \text{ mL}} = 1,01 \text{ g/mL}$$

X.6. Cálculo de la concentración de sedimentos, agua no emulsionada y crudo en la muestra.

➤ Para Réplica 1:

$$[\text{Sedimentos}] = \frac{\text{masa}_{\text{sedimentos}}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}}} * 100 = \frac{1,4383 \text{ g}}{30 \text{ mL}} * 100 = 4,79 \% \text{ m/V}$$

$$[\text{Agua emulsionada}] = \frac{\text{masa}_{\text{agua emulsionada}}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}}} * 100 = \frac{4,1003 \text{ g}}{30 \text{ mL}} * 100 = 13,67 \% \text{ m/V}$$

$$[\text{Crudo}] = 100 - ([\text{Sedimentos}] + [\text{Agua emuls.}]) = 100 - (4,79 + 13,67) = 81,54 \% \text{ m/V}$$

➤ **Para Réplica 2:**

$$[\text{Sedimentos}] = \frac{\text{masa}_{\text{sedimentos}}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}}} * 100 = \frac{0,1260g}{30\text{mL}} * 100 = 0,42\%m/V$$

$$[\text{Agua emulsionada}] = \frac{\text{masa}_{\text{agua emulsionada}}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}}} * 100 = \frac{2,7991g}{30\text{mL}} * 100 = 9,33\%m/V$$

$$[\text{Crudo}] = 100 - ([\text{Sedimentos}] + [\text{Agua emuls.}]) = 100 - (0,42 + 9,33) = 90,25\%m/V$$

➤ **Para Réplica 3:**

$$[\text{Sedimentos}] = \frac{\text{masa}_{\text{sedimentos}}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}}} * 100 = \frac{0,3239g}{30\text{mL}} * 100 = 1,08\%m/V$$

$$[\text{Agua emulsionada}] = \frac{\text{masa}_{\text{agua emulsionada}}}{\text{Volumen}_{\text{muestra}}} * 100 = \frac{3,4978g}{30\text{mL}} * 100 = 11,66\%m/V$$

$$[\text{Crudo}] = 100 - ([\text{Sedimentos}] + [\text{Agua emuls.}]) = 100 - (1,08 + 11,66) = 87,26\%m/V$$