

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL MÉTODO DE DETECCIÓN DE HIDRATOS DE
TETRAHIDROFURANO, Y COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE
INHIBIDOR DE QUÍMICA VERDE, RESPECTO AL INHIBIDOR
CONVENCIONAL METANOL.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Chillón F. Diana E.

Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, mayo del 2011.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL MÉTODO DE DETECCIÓN DE HIDRATOS DE
TETRAHIDROFURANO, Y COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE
INHIBIDOR DE QUÍMICA VERDE, RESPECTO AL INHIBIDOR
CONVENCIONAL METANOL.

TUTOR ACADÉMICO: Profa. María Llamedo, Prof. Francisco Yáñez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Chillón F. Diana E.

Para optar al Título de
Ingeniero Químico

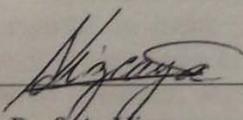
Caracas, mayo del 2011.

Caracas, 24 de mayo del 2011.

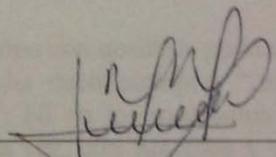
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Diana Edith Chillón Fuentes, titulado:

**ESTUDIO DEL MÉTODO DE DETECCIÓN DE HIDRATOS DE
TETRAHIDROFURANO, Y COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE
INHIBIDOR DE QUÍMICA VERDE, RESPECTO AL INHIBIDOR
CONVENCIONAL.**

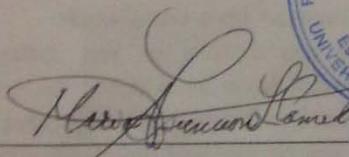
Consideran que la misma cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. A. Mizcaya

Jurado

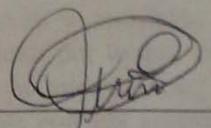

Prof. Lucy Monsalve

Jurado


Prof. María Llamedo

Tutora Académica




Prof. Francisco Yáñez

Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo a Dios por poner a lo largo de toda mi vida eventos, personas, situaciones y oportunidades que me han hecho el ser humano que soy hoy en día. Le agradezco cada día que, a pesar de haber tenido muchas otras oportunidades, me iluminó y me llevó a estudiar en la Gloriosa Universidad Central de Venezuela, definitivamente esta era para mí.

Agradezco a mi gloriosa universidad por darme el apoyo académico y una formación de excelencia como Ingeniero Químico. Además, agradezco también, por sus bellos atardeceres, el cantar de sus guacamayas y ese paisaje multicolor que nutrió mi espíritu con su belleza y armonía a lo largo de mis estudios. ¡No hay sitio como mi universidad!

Agradezco a mi mamá cuyo espíritu abnegado admiro. Ella, desde que tengo uso de razón, ha estado conmigo, levantándose todos los días a las 5 de la mañana por mí, aconsejándome, apoyándome y superando todos los retos que le impuso la vida para que yo fuera quien soy. Valoro enormemente el esfuerzo, los sacrificios, los miedos, la voluntad y el ánimo dirigidos hacia en mi bienestar. No tengo palabras para expresar mi gratitud. Esto es todo tuyo y mi cariño y agradecimiento hacia ti no tiene descripción.

Agradezco a mi papá que en su corto tiempo con nosotros pudo sembrar en mí ese espíritu de lucha y positivismo, como solía decir siempre: “¡mente positiva siempre y para atrás ni para agarrar impulso!”. Ni en los momentos más difíciles pensé en renunciar, seguí adelante, un paso a la vez, con sus altos y sus bajos, con sentimientos de desesperanza en algunas ocasiones pero jamás me rendí y aquí estoy, ¡llegué! Mis metas están siendo cumplidas y sé que esa enseñanza de vida nace de ti. ¡Sé que estarás viéndome orgulloso desde el cielo! ¡Te quiero mucho!

Agradezco a mi hermano por su amistad y su paciencia, por su cariño, por su bondad, por su lealtad, por ser un excelente profesional y apoyarme cuando lo necesité, y por estar a mi lado desde chiquitos sin importar por lo que estuviésemos atravesando dándome fortaleza y ánimo, ocupas un lugar muy especial en mi vida como mi cómplice, mi amigo y como uno de los seres con los sentimientos más lindos que conozco. Eres parte de este logro y te quiero infinitamente.

Agradezco a mi familia por siempre estar conmigo, por aportar en lo que podían, por apoyar a mi mamá cuando los necesitó, por siempre ofrecer una palabra alentadora, un chiste o simplemente un gesto donde me hicieran saber que siempre estarán ahí para mí. Son invaluable.

Agradezco a varias mujeres que estuvieron, están y espero estén conmigo siempre. Ellas cimentaron en mí valores de responsabilidad, amistad, confianza y amor. *Tía Tetes*, mi segunda mamá. Desde que tengo uso de razón has estado conmigo en las buenas y en las malas, ofreciéndome tu cariño y comprensión. Dándome la mano o solo escuchando. Gracias por siempre ser tan especial conmigo. *Cynthia*, mi directora única y especial, gracias a tus primeras enseñanzas crecí amando y respetando al mundo por su esencia y esplendor, valorando la verdad y la justicia, trato seguir esos valores siempre. *Anaisabel*, mi guía y mentora espiritual, compartir contigo ha sido una de las experiencias más llenas de luz que he tenido, tienes esa capacidad de presentar un mundo nuevo de felicidad y además complementarlo con tu esencia de brillo. Siempre pensaré que un ángel fue el que te puso en mi camino y se lo agradezco infinitamente. A todas ustedes gracias por permitirme ser parte de sus vidas y guiarme siempre hasta este momento.

Agradezco a quienes considero mis grandes amigos Vanessa Rendón, Álvaro Gil y Maikel Ordáz. *Vane*, gracias por siempre darme ánimo, por compartir conmigo una sonrisa, un comentario o un café que me hicieran sentir mejor, por tu lealtad y por tu apoyo tanto en momentos felices como en los momentos difíciles. Gracias por entenderme y aceptarme, en fin gracias por ser mi amiga. *Álvaro*, gracias por apoyarme, escucharme, ayudarme y orientarme tanto en lo académico como en lo personal. Tu amistad me acompañó en momentos de soledad y en momentos de alegría. Eres un gran amigo y valoro y agradezco tu lealtad. *Maikel*, has estado ahí siempre, una vez de cerquita, otras veces de lejos pero siempre apoyándome en los buenos momentos y en los no tan buenos, compartiendo conmigo tus experiencias y haciéndome saber todo el cariño y la amistad que tienes para ofrecerme. De verdad, gracias por todo.

Agradezco a mis compañeros y amigos incondicionales Angela Vergano, Jose Luis García, Yimmy Loy, Leonardo Astros, Taslim León, Antonio Bottini, Betsy Araujo, Gonzalo Felix, Karen Villalba, Dalia Bueno, Joanna Dou, Jonathan Godoy, Jose Sabbagh, Karina Nieves, Levin Martínez, Luis Orta, Yaqueline Sarmiento, Carla Trocel, Marinés Martínez, Oscar Manuel entre otros. Tengo grabados en mi memoria momentos de cada uno de ustedes de estudio, alegrías, favores, celebraciones, apoyo, palabras ofrecidas y palabras dadas que recordaré con una sonrisa. Sin ustedes esta experiencia no hubiese sido lo mismo.

Agradezco a los profesores Liz de la escuela básica y Armando Vizcaya por su apoyo y sus consejos en mis inicios como estudiante. A la profesora Olgioy Domínguez, la profesora María Rodríguez y la profesora Johliny Casanova por su disposición a ayudar ante las situaciones más insólitas. Al profesor Humberto Kum, a quien le tengo gran cariño y respeto, por sus enseñanzas, sus consejos y su amistad. A profesores de excelencia como el profesor José Luis Quintero, profesor Nelson Fernández, profesor Francisco Manzano, profesora Marta Mediavilla, profesora Alejandra Meza, profesora Adriana García, profesor Luis García, son para mí un

ejemplo a seguir. A Iraida y a Josmara por su eficiencia y su colaboración, siempre dispuestas a ayudar, gracias.

Finalmente, agradezco a la persona más importante en mi vida, mi amor eterno. Agradezco a Carlos h; González por siempre estar ahí, por sus palabras de aliento, por sus consejos, por su hombro, por su apoyo, por su entrega, por esa capacidad infinita de amarme bajo cualquier situación o circunstancia, por ser un excelente amigo, confidente y compañero de vida. Gracias por compartir tu vida conmigo y hacerme sentir parte esencial de ella. Gracias por tomarme de la mano y caminar junto a mí, gracias por a veces solo escucharme, gracias por ser mi persona.

Gracias a todos.

*A todo aquel que, pese a los obstáculos, se ha
levantado y ha seguido caminando con la
frente en alto...*

Chillón F., Diana E.

ESTUDIO DEL MÉTODO DE DETECCIÓN DE HIDRATOS DE TETRAHIDROFURANO, Y COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBIDOR DE QUÍMICA VERDE, RESPECTO AL INHIBIDOR CONVENCIONAL.

**Tutores Académicos: Prof (a). María Llamedo, Prof. Francisco Yánez.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
2011, n° pág. 91.**

Palabras Claves: Hidratos de gas, clatratos, Tetrahidrofurano, inhibidores, conductimetría, aseguramiento de flujo.

Resumen: Esta investigación se realizó en el módulo III de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, la cual tiene como objetivos principales evaluar la variación de la conductividad, en muestras con formación de Hidratos de Tetrahidrofurano, para la determinación de la formación y disociación de los mismos y estudiar el comportamiento de un inhibidor no convencional y comparar su comportamiento con el metanol en la formación y disociación de hidratos a partir de Tetrahidrofurano. Se elaboraron curvas de comportamiento de conductividad y temperatura en función del tiempo para la formación y disociación de los hidratos en sistemas de tetrahidrofurano-agua. Para la formación: variando la concentración de iones disueltos en el agua utilizada al 0%p/p, 10%p/p y 50%p/p, con una concentración constante de tetrahidrofurano al 20%p/p obteniéndose solo para el primer caso un patrón de comportamiento constante constituido por dos etapas bien definidas de variación súbita de conductividad y temperatura representando las etapas de nucleación, iniciándose en un rango de temperaturas de 0°C hasta -8,33°C, y crecimiento de -5°C hasta -7,78°C; usando agua con 0%p/p de iones presentes y variando la concentración de tetrahidrofurano en el sistema al 10%p/p, donde no se obtuvieron estructuras de hidratos, 30%p/p y 50%p/p, donde en ambas solo se produjo la nucleación sin evolucionar al crecimiento. Se realizaron pruebas de micrografía para cada muestra obtenida en cada sistema y se verificó ó descartó la formación de los hidratos de acuerdo a las características de la estructura para cada caso. Para la disociación: agregando a los sistemas de tetrahidrofurano al 20%p/p en agua con concentración de iones del 0%p/p y 10%p/p, 3 ml del inhibidor metanol previa (preventiva) y posteriormente (correctiva) a la formación del hidrato en el sistema y agregando 1 ml y 3 ml del inhibidor pectina previa (preventiva) y posteriormente (correctiva) a la formación del hidrato. Para esta experiencia se obtuvo que la pectina resultó mejor inhibidor que el metanol en el sistema preventivo de 3 ml y ninguno de los dos inhibidores resultó ser efectivo en el sistema correctivo.

INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS.....	XI
INDICE DE TABLAS.....	xvi
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. INTRODUCCIÓN.....	1
I.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.3. OBJETIVOS.....	3
<i>Objetivos Generales</i>	<i>3</i>
<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>4</i>
CAPÍTULO II.....	5
MARCO TEÓRICO	5
II.1 ESTRUCTURA MOLECULAR	5
II.2 CINÉTICA	8
<i>II.2.1 Nucleación de los hidratos de gas.....</i>	<i>9</i>
<i>II.2.2 Crecimiento de los hidratos de gas.....</i>	<i>11</i>
<i>II.2.3 Disociación de los hidratos de gas</i>	<i>13</i>
II.3 FORMACIÓN DE HIDRATOS.....	14
<i>II.3.1 Formación de hidratos en un ambiente natural.....</i>	<i>14</i>
<i>II.3.2 Formación de hidratos en un ambiente creado por el ser humano.....</i>	<i>18</i>
II.4 ASEGURAMIENTO DE FLUJO	20
<i>II.4.1 Inhibidores Termodinámicos</i>	<i>21</i>
<i>II.4.2 Inhibidores cinéticos.....</i>	<i>25</i>
<i>II.4.3 Inhibidores No-Convencionales.....</i>	<i>30</i>
II.5 HIDRATOS DE THF COMO ALTERNATIVA POTENCIAL EN EL ESTUDIO DE HIDRATOS A ESCALA DE LABORATORIO	32
II.6 MÉTODOS DE DETECCIÓN PARA EL ESTUDIO DE LOS HIDRATOS.....	34
<i>II.6.1 Conductividad.....</i>	<i>34</i>

II.6.2 Micrografía óptica	35
CAPÍTULO III.....	39
MARCO METODOLÓGICO.....	39
III.1. METODOLOGÍA GENERAL.....	39
III.2.1. Montaje del equipo	41
III.2.2. Características de los materiales usados.....	44
III.2.3. Creación de blancos referenciales.....	44
III.2.4. Formación de hidratos de Tetrahidrofurano	46
III.2.5. Inhibición en la formación de los hidratos	47
CAPÍTULO IV.....	50
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
CAPÍTULO V.....	88
CONCLUSIONES.....	88
CAPÍTULO VI.....	91
RECOMENDACIONES	91
BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXOS.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Estructura de hidratos de gas. La molécula de gas, representada por átomos azules y marrones, encerrada por las moléculas de agua, representadas por los átomos rojos y blancos.....	6
Figura N° 2: Estructuras para hidratos de gas.....	7
Figura N° 3: Curva de formación de los hidratos de gas (Sloan, 1998).....	9
Figura N° 4: Nucleación de las moléculas de agua para la formación del hielo.....	10
Figura N° 5: Etapas de la nucleación del hidrato de gas (Sloan, 1998).....	11
Figura N° 6: Etapas del crecimiento del hidrato de gas (Sloan, 1998).....	12
Figura N° 7: Formación de “permafrost” en Alaska.....	15
Figura N°8: Representación del gas contenido en hidratos presentes en suelos oceánicos.....	17
Figura N° 9: Formación de hidratos de gas en las profundidades oceánicas.....	18
Figura N° 10: Formación de hidratos de gas alrededor de las tuberías.....	19
Figura N°11: Taponamiento ocurrido en tuberías de la empresa PETROBRAS (Freitas, A. y otros, 2005).....	20
Figura N° 12: Efecto del taponamiento de tuberías por hidratos de gas.....	21
Figura N° 13: Desplazamiento de la curva de equilibrio ante la presencia del inhibidor termodinámico.....	22
Figura N°14: Modelo conceptual para la inhibición retardada del cristal de hidrato (Sloan, 1998).....	28
Figura N°15: Efecto de los inhibidores anti-aglomerado en sistemas de gas condensado.....	29
Figura N°16: Parte de una molécula de Pectina (Granados, R., 1984).....	31

Figura N°17: Patrones de conductividad en la inhibición de hidratos de Tetrahidrofurano con Metanol y Pectina (Landaeta. F. y Orta, L., 2010).....35

Figura N°18: Esquema de un microscopio de luz reflejada (Gil, F. y Manero, J., 2005).....36

Figura N°19: Fotografía de un cristal de hidrato de Tetrahidrofurano (sII) (Sloan, E., 1998).....37

Figura N°20: Fotografía de un cristal de hidrato (sI). (Larsen, R., 1997).....37

Figura N°21: Cristales de Tetrahidrofurano hidratado al 50% v/v (Landaeta. F. y Orta, L., 2010).....38

Figura N°22: Esquema general de la metodología a utilizar.....39

Figura N°23: Refrigerador FRIGOMIX 1495.....41

Figura N°24: Beaker con chaqueta.....42

Figura N°25a: Equipo de refrigeración para la formación y disociación de hidratos de Tetrahidrofurano.....43

Figura N°25b: Diagrama del equipo de refrigeración para la formación y disociación de hidratos de Tetrahidrofurano.....44

Figura N°26: a) Formación de hielo obtenida de agua pura. b) Formación de un cristal de hidrato a partir de tetrahidrofurano al 20% p/p.....51

Figura N°27: a) Cristal de hidrato de estructura sI (Larsen, R., 1997). b) Cristal de hidrato de tetrahidrofurano (sII) (Sloan, E., 1998). c) Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p d) Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua salada al 10% p/p.....52

Figura N°28: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el agua pura.....54

Figura N°29: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el Metanol.....55

Figura N°30: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el Tetrahidrofurano.....56

Figura N°31: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el agua salada al 20% p/p.....57

Figura N°32: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el agua salada al 50% p/p.....59

Figura N°33: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la primera muestra de THF-Agua al 20% p/p en base de agua con 0% p/p concentración de iones presentes.....61

Figura N°34: Etapas de la nucleación observada.....62

Figura N°35: Curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para todas las experiencias.....65

Figura N°36: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de Agua Salada al 10% p/p con Tetrahidrofurano al 20% p/p.....67

Figura N°37: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de Agua Salada al 50% p/p con Tetrahidrofurano al 20% p/p.....68

Figura N°38: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de THF-Agua al 10% p/p.....70

Figura N°39: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de THF-Agua al 30% p/p.....71

Figura N°40: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de THF-Agua al 50% p/p.....72

Figura N°41: Muestra con exceso de tetrahidrofurano a la concentración óptima...73

Figura N°42: Formación de los cristales de hidratos en forma de espiral alrededor de las paredes de la celda.....74

Figura N°43: Cristales de hidratos constituidos por estructuras poliédricas.....75

Figura N°44: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL de Metanol previa a la formación del hidrato con base de agua destilada.....77

Figura N°45: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL de Metanol previa a la formación del hidrato con base de agua salada.....78

Figura N°46: Adición del extracto de Pectina previa a la formación del hidrato.....79

Figura N°47: Comportamiento de la conductividad con adición de 1 mL del extracto de Pectina posterior a la formación del hidrato.....80

Figura N°48: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL del extracto de Pectina previo a la formación del hidrato con base de agua destilada.....81

Figura N°49: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL de Pectina previa a la formación del hidrato con base de agua salada.....82

Figura N°50: Parte de una molécula de Pectina (Granados, R., 1984).....83

Figura N°51: Comportamiento de la conductividad con adición de Metanol posterior a la formación del hidrato.....85

Figura N°52: Adición del extracto de Pectina posterior a la formación del hidrato.....86

Figura N°53: Comportamiento de la conductividad con adición del extracto de Pectina posterior a la formación del hidrato.....86

Figura N°54: Cristales de hidrato obtenidos con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua destilada.....95

Figura N°55: Cristales obtenidos con tetrahidrofurano al 10% p/p en agua destilada.....96

Figura N°56: Cristales de hidrato obtenidos con tetrahidrofurano al 30% p/p en agua destilada.....96

Figura N°57: Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua salada al 10% p/p.....97

Figura N°58: Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua salada al 50% p/p.....98

INDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Geometría de las cavidades.....8

Tabla N° 2: Valores de K para algunos inhibidores.....23

Tabla N°3: Características generales de los materiales usados.....44

Tabla N°4: Pruebas de formación de hidratos de tetrahidrofurano a realizar.....47

Tabla N°5: Pruebas de inhibición de hidratos de tetrahidrofurano a realizar.....48

Tabla N°6: Pruebas de corrección de hidratos de tetrahidrofurano a realizar.....49

Tabla N°7: Valores obtenidos en las pruebas de conductividad y temperatura en función del tiempo.....64

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1. INTRODUCCIÓN

En Venezuela, como uno de los países líderes en la industria petrolera, existen yacimientos de hidrocarburos livianos, medianos y pesados, donde la explotación de los primeros dos se encuentra en una etapa de madurez. Es por ello que actualmente existe un interés creciente en el desarrollo de información sobre la explotación de reservas de gas natural, la cual abre toda una gama de temas a investigar donde aún se necesita profundizar.

Venezuela, a pesar de tener yacimientos convencionales de gas, presenta en este momento una potencialidad en la explotación de reservas de gas libre Costa Afuera y es aquí donde se centra el objetivo de esta investigación, puesto que, considerando las condiciones de temperatura, presión y composición de fluidos a la que serán sometidas las instalaciones de superficie, existe un riesgo probable de la formación de hidratos de gas y por tanto un potencial riesgo en el aseguramiento de flujo en las tuberías de transporte del fluido y las instalaciones de superficie..

Los hidratos de gas se forman principalmente debido a que las tuberías transportan gas con un contenido de agua, la cual a bajas temperaturas y altas presiones dan lugar a estas estructuras ocasionando taponamientos y poniendo en riesgo la operación y la vida del personal operario. Por ello en el Trabajo Especial de Grado a continuación se plantea el uso de inhibidores como requisito para el aseguramiento de flujo en las condiciones mencionadas y se realiza una comparación entre el uso de un inhibidor convencional con el uso de inhibidores no convencionales de química verde a base de antraquinona, los cuales nos ofrecen la

potencial ventaja de disminuir costos en la concentración aplicada, procesos posteriores de separación y preservación del medio ambiente además de traer consigo un sistema de inhibición con recursos endógenos.

Por otro lado, debido a la importancia del estudio en el área de hidratos de gas para el aseguramiento de flujo y siempre buscando alternativas de economía, facilidad y efectividad se quiere validar el uso de la conductimetría como método de detección de hidratos a nivel de laboratorio para generar una forma sencilla y económica que pueda ser de utilidad a los investigadores en esta área.

I.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los hidratos de gas fueron descubiertos por Sir Humphrey Davey en 1810 pero no fue sino hasta 1934, cuando Hammerschmidt descubrió su efecto en las tuberías, que se convirtió en foco de estudio de alta relevancia, debido al gran riesgo físico que representan hacia el personal operario y tecnológico en la industria (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007).

Los hidratos de gas actualmente se encuentran considerados entre una de las principales fuentes de gas natural a nivel mundial (Collett, T., Lewis, R. y Uchida, T., 2000). Venezuela, a pesar de no orientar su mayor énfasis hacia la explotación de yacimientos no convencionales de gas, presenta una potencialidad que requiere mayor estudio y profundización en la captura y análisis de la información. Esta información se comprende de diferentes áreas, entre ellas el aseguramiento de flujo. Para este se debe considerar que el gas a explotar trae consigo cantidades de agua considerables lo cual genera la problemática de formación de hidratos en los sistemas de transporte de gas producido a partir de los yacimientos Costa Afuera. Este hecho afecta las condiciones óptimas de caída de presión, velocidad y tipo de flujo, puesto a que los hidratos de gas pueden formar, alrededor de las paredes de las tuberías, sólidos que crean un tapón que puede obstaculizar el paso del fluido (Mott, R. 2006).

Los taponamientos ocasionados por hidratos de gas pueden alcanzar grandes longitudes a lo largo de la tubería y su remoción comprende un procedimiento complejo, costoso y de extremo cuidado. Este procedimiento involucra elevados costos de desmontaje de tuberías y remoción de las mismas. Adicionalmente se debe contar con: un tiempo prolongado para la disociación de cada tapón de hidratos y con avanzadas medidas de seguridad, puesto que un taponamiento de hidratos despresurizado puede viajar a velocidades balísticas pudiendo lesionar a trabajadores y ocasionar ruptura de ductos. También es de considerar que el gas contenido en los hidratos de gas es inflamable y puede arder ante cualquier encuentro con una fuente de ignición. Por último, de no tomarse medidas de manejo de efluentes adecuadas, el gas contenido en los hidratos puede ir a la atmósfera y causar graves daños e incrementar el efecto invernadero (Collett, T., Lewis, R. y Uchida, T., 2000).

Todo lo antes expuesto presenta a la formación y disociación de hidratos en tuberías con un alto índice de riesgo a nivel de producción, ambiental y de seguridad e higiene industrial y por ello es imperativo realizar estudios de investigación referidos a métodos preventivos y/o correctivos de estos hidratos de gas en el área de aseguramiento de flujo de gas a instalaciones de superficie por lo que el presente trabajo de grado se enfoca en el estudio de la conductimetría como método de detección de hidratos de gas así como la comparación de inhibidores no convencionales contra inhibidores convencionales para su prevención y/o corrección.

I.3. OBJETIVOS

En el presente trabajo especial de grado se establecieron los siguientes objetivos:

Objetivos Generales

1. Evaluar la variación de la conductividad, en muestras con formación de Hidratos de Tetrahydrofurano, para la determinación de la formación y disociación de los mismos.

2. Estudiar el comportamiento de un inhibidor no convencional y comparar su comportamiento con el metanol en la formación y disociación de hidratos a partir de Tetrahidrofurano.

Objetivos Específicos

1. Identificar la formación de Hidratos de Tetrahidrofurano en un sistema definido mediante la técnica de visualización microscópica.
2. Validar la conductividad como parámetro que permita evaluar la formación y disociación de Hidratos de Tetrahidrofurano determinando y comparando las curvas obtenidas de variación de conductividad del sistema con las pruebas de visualización microscópica.
3. Estudiar el efecto de los inhibidores en el sistema previo y posterior a la formación de hidratos.
4. Comparar la respuesta de cada caso para cada inhibidor presente en el sistema.

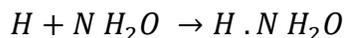
CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

El capítulo a continuación se dedica a introducir los conceptos empleados en el estudio de los hidratos de gas, comenzando con el área de su estructura molecular; cinética de formación y disociación para luego profundizar en el aseguramiento de flujo y los parámetros a considerar y así garantizar una línea de investigación completa y orientada.

II.1 Estructura Molecular

Hidratos de gas se definen como combinaciones de hidrocarburos gaseosos y agua líquida que forman sólidos, parecidos al hielo, a determinadas condiciones de presión y temperatura (Makogon, Y., 1997). Su formación no está asociada a ninguna relación estequiométrica definida pero si al tipo de huésped y las condiciones de presión y temperatura presentes. Aún así, se puede establecer como una ecuación para su formación:



Siendo H la molécula huésped y N el número de moléculas de agua necesarias para formar la cavidad (Sloan, E. y Koh, C, 2008).

En la figura N° 1 se muestra una estructura de hidrato de gas donde la molécula de gas se ve encerrada por moléculas de agua de acuerdo a la definición anteriormente expuesta.

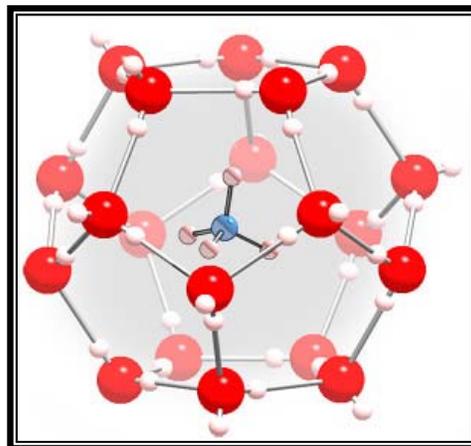


Figura N° 1: Estructura de hidratos de gas. La molécula de gas, representada por átomos azules y marrones, encerrada por las moléculas de agua, representadas por los átomos rojos y blancos (Fuente: http://chem.ps.uci.edu/~kcjanda/Group/Research_hydrates.html).

Los hidratos de gas pertenecen a tres estructuras cristalinas asociadas con el tamaño de la molécula huésped: estructura cúbica I (sI), estructura cúbica II (sII) o estructura hexagonal H (sH) las cuales se definen a continuación:

- a) Hidratos de estructura tipo I, estos son los que presentan la estructura más pequeña, están conformados por moléculas con diámetros menores a 6 Å. Esta se encuentra conformada por cavidades de 5^{12} y $5^{12}6^2$ lo que quiere decir en el primer caso que la cavidad tiene 12 caras de 5 lados (como el mostrado en la figura N° 1). Algunos ejemplos a destacar son los hidratos formados por metano y etano. En el segundo caso se refiere a cavidades de 12 caras de 5 lados unidas con 2 caras de 6 lados (Sloan, E., 1998).
- b) Hidratos de estructura tipo II, estos son los que presentan estructuras con diámetros de $6 \text{ Å} < d < 7 \text{ Å}$. Esta se encuentra conformada por cavidades de 5^{12} y $5^{12}6^4$. Algunos ejemplos a destacar son los hidratos formados por propano e isobutano (Sloan, E., 1998).
- c) Hidratos de estructura tipo H, estos son los que presentan la estructura más grande, están conformados por moléculas con estructuras de diámetros de 7

$\text{\AA} < d < 9 \text{\AA}$. Esta se encuentra conformada por cavidades de 5^{12} , $5^{12}6^8$ y $4^35^66^3$. Algunos ejemplos a destacar son los hidratos formados por isopentano o neohexano (Sloan, E., 1998). Estos son los menos comunes en la naturaleza.

En la figura N° 2 se muestra la agrupación de estas tres tipos de estructuras.

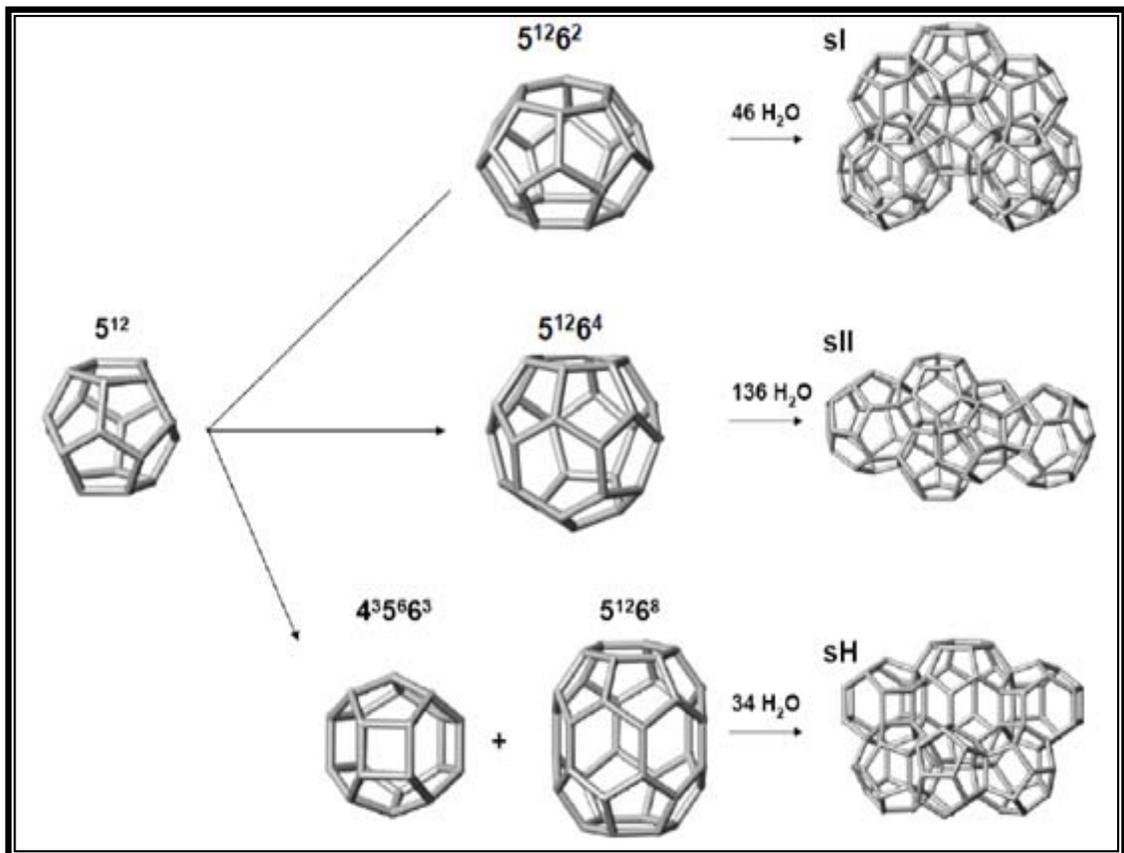


Figura N° 2: Estructuras para hidratos de gas (Hester, K., 2007).

De acuerdo a esta estructura, los hidratos presentan características geométricas y químicas particulares listadas en la Tabla N°1.

Tabla N° 1: Geometría de las cavidades (Sloan, E., 1998).

Estructura del cristal de hidrato	I		II		H		
	Pequeño	Grande	Pequeño	Grande	Pequeño	Mediano	Grande
Descripción	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Número de cavidades	2	6	16	8	3	2	1
Radio promedio de la cavidad [Å]	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 ^c	4.06 ^c	5.71 ^c
Variación del radio ^a [%]	3.4	14.4	5.5	1.73	No disponible		
Número de coordinación ^b	20	24	20	28	20	20	36

- a. Variación de la distancia de los átomos de oxígeno al centro de la cavidad.
- b. Número de oxígenos en la periferia de cada cavidad.
- c. Estimación de valores para la estructura H de acuerdo a modelos geométricos

II.2 Cinética

Uno de los retos más grandes de la ingeniería ha sido tener una comprensión acertada de la cinética de formación de los hidratos de gas. En su estudio se ha determinado que esta se encuentra formada por 3 etapas principales como lo son: la nucleación, el crecimiento y finalmente la disociación de los hidratos (Sloan, 1998). En la figura N° 3, se expone la curva donde se ve denotada una aproximación a la representación de cada una de estas etapas. Posteriormente se explicarán con más detalle cada una de las mismas.

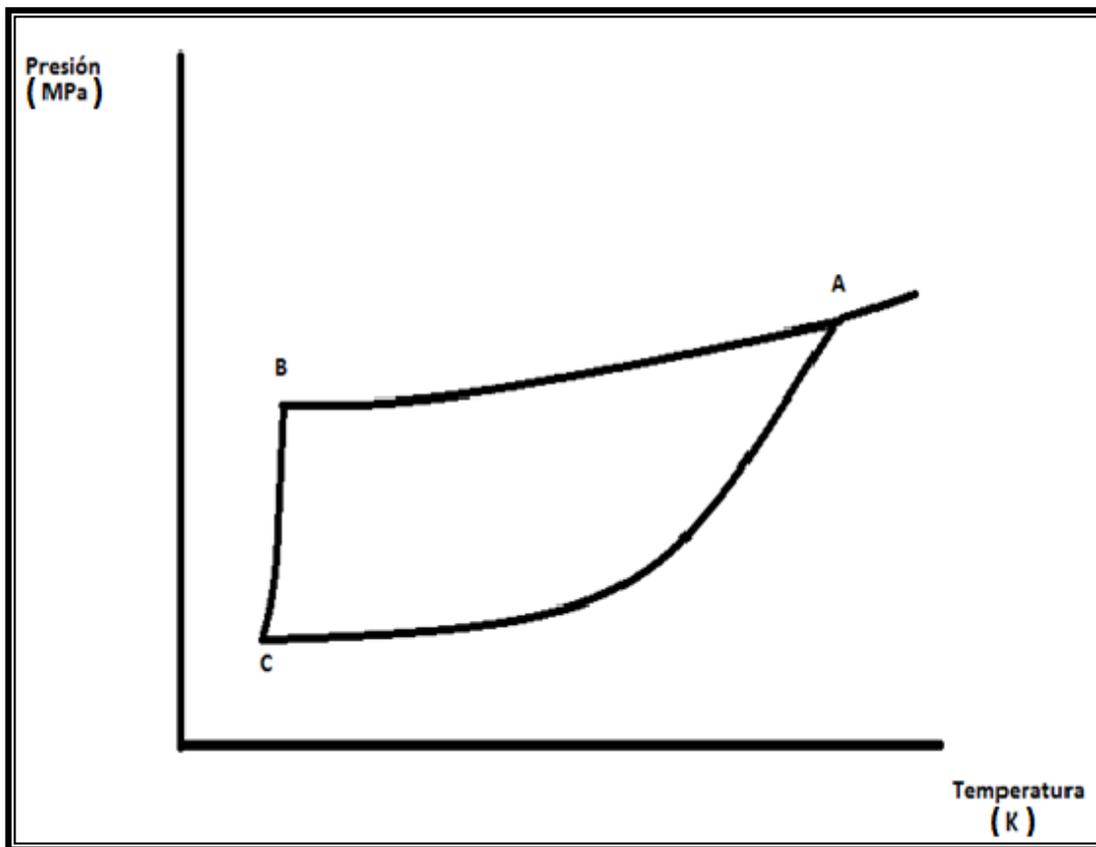


Figura N° 3: Curva de formación de los hidratos de gas; punto A: inicio de la etapa de nucleación, punto B: inicio de la etapa de crecimiento y punto C: inicio de la etapa de disociación (Sloan, 1998).

II.2.1 Nucleación de los hidratos de gas

La nucleación de los hidratos de gas es el proceso donde los pequeños cristales de hidrato de gas se forman y dispersan con la finalidad de alcanzar un tamaño adecuado para iniciar un crecimiento continuo. Esta etapa es perceptible únicamente a nivel de microscopio debido a que las moléculas permanecen tan pequeñas que son imperceptibles al ojo humano. En la figura N° 3 esta comienza en el punto A de la gráfica. Como se demuestra allí, en ese punto, la presión y temperatura comienzan a decaer y se va dando la nucleación hasta llegar al punto B, donde esta se detiene y comienza una nueva etapa detallada en la sección II.2.2.

Para comprender como se lleva a cabo la nucleación se debe considerar inicialmente el mecanismo de nucleación de las moléculas de agua para formar hielo. Este será el comienzo de la nucleación de hidratos y ocurre cuando el agua es sometida a bajas temperaturas y las moléculas comienzan a unirse mediante puentes de hidrógeno (véase figura N° 4) formando caras y posteriormente poliedros sólidos, los cuales debido al ángulo formado entre cada enlace hace que sea termodinámicamente favorable para compartir lados y caras sin aplicar esfuerzo.

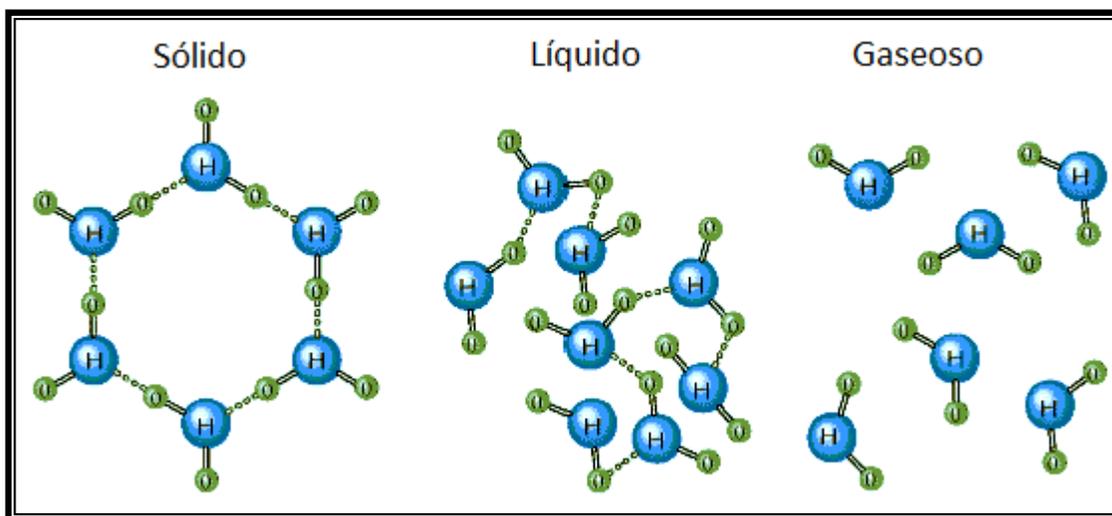


Figura N° 4: Nucleación de las moléculas de agua para la formación del hielo.

Luego comienza el proceso de la solubilización del huésped donde el mismo se caracteriza por estar conformado de moléculas no polares y por ende no solubles en agua. El comportamiento y el proceso completo de solubilización dependen en gran medida del tamaño del soluto. En sí, al encontrarse una molécula no polar frente a los núcleos de agua, estos se reordenan rodeándola y uniéndose entre ellos hasta formar pequeñas cavidades que encierran al huésped quedando cualquier hidrógeno no enlazado apuntando hacia afuera para posteriores uniones con otras cavidades. Los enlaces previamente formados durante la nucleación del agua se fortalecen y hacen que la estructura sea más resistente.

Una vez solubilizada la molécula de gas en el agua, y por ende encerrada en la cavidad, las diferentes cavidades comienzan a agruparse formando inicialmente una estructura frágil para luego alcanzar un tamaño crítico y así promover el crecimiento

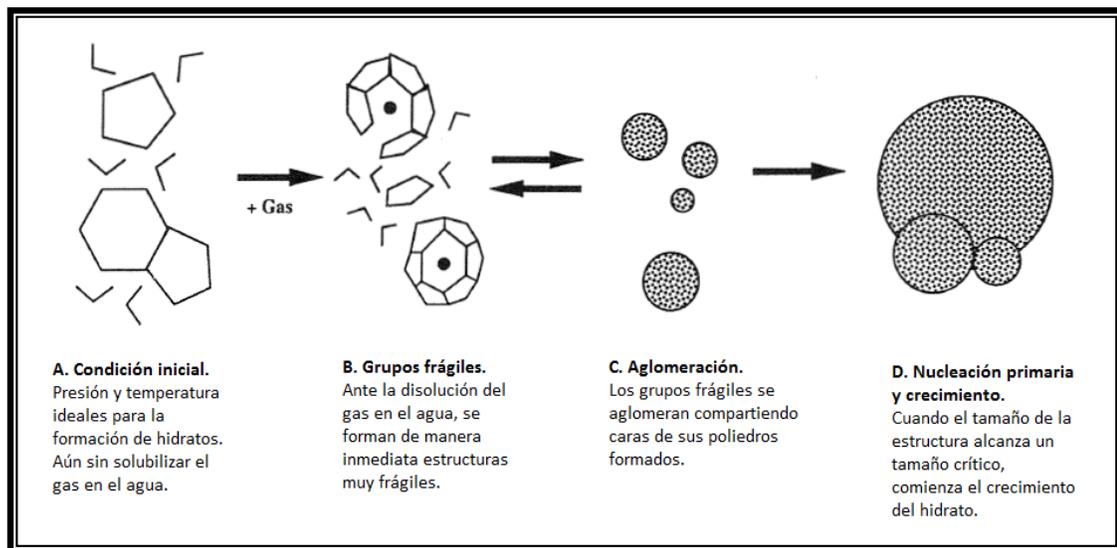


Figura N° 5: Etapas de la nucleación del hidrato de gas (Sloan, 1998).

del hidrato. Esto se produce por la unión entre las caras de las cavidades por medio de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua sólida. Este proceso se resume en la figura N° 5, donde se puede apreciar como comienzan a formarse las cavidades a presión y temperatura específicas para luego aglomerarse hasta llegar a un tamaño donde la nucleación termina y comienza el crecimiento del cuerpo del hidrato (Sloan, 1998).

II.2.2 Crecimiento de los hidratos de gas

El crecimiento del hidrato de gas se asocia a dos factores principales constituidos por: la cinética del crecimiento del cristal del hidrato y la transferencia de masa de los componentes a la superficie cristalizada en crecimiento. De acuerdo con la figura N° 3, esta parte del proceso de formación de hidratos inicia en el punto B, donde los hidratos comienzan a formarse a una temperatura de sistema

aproximadamente constante. La presión es reducida rápidamente hasta el punto C debido a la concentración de gas contenida en las cavidades de los hidratos. Una molécula de gas contenida en el hidrato es mucho más densa que una presente en el vapor.

Para la profundización en el estudio del crecimiento del hidrato a nivel molecular se usará la figura N° 6. En esta se describen gráficamente las etapas del proceso explicado a continuación.

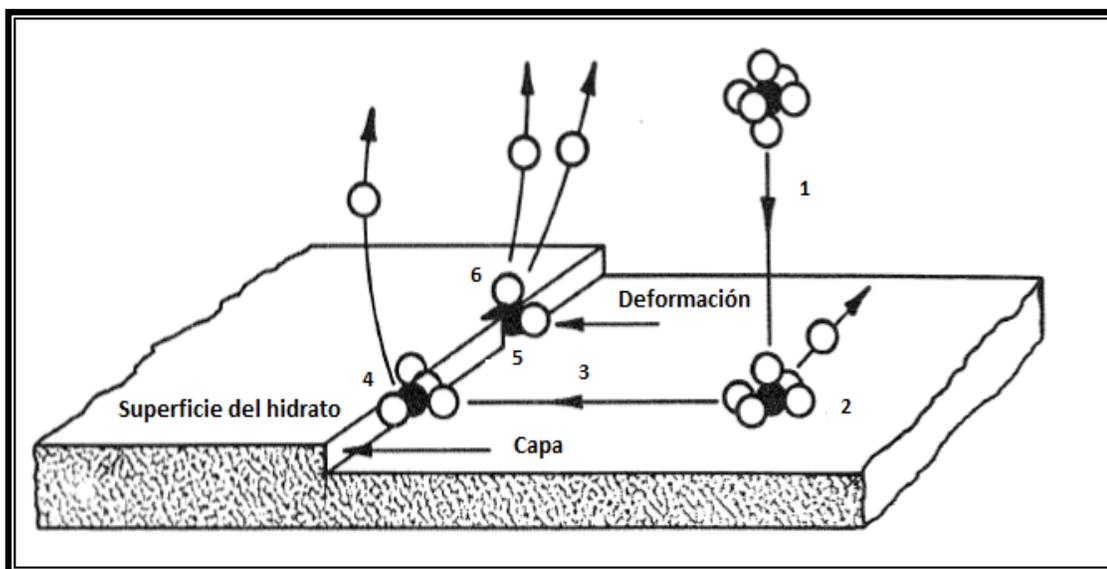


Figura N° 6: Etapas del crecimiento del hidrato de gas (Sloan, 1998).

El crecimiento inicia cuando una molécula del gas huésped es arrastrado mediante una cavidad temporal de agua hacia la superficie en crecimiento del hidrato (véase 1 en figura N° 6). Esta cavidad se absorbe en la superficie del cristal y libera moléculas de solvente circundante. El cristal sólido ejerce un campo de fuerza sobre el fluido, el cual resulta en la adhesión de la estructura a la superficie liberándose así cualquier molécula de agua sobresaliente (véase 2 en figura N° 6). La cavidad adherida es difundida hacia la capa de la superficie del hidrato en crecimiento y como la fuerza ejercida por el sólido es perpendicular a la cara del mismo, solo puede

desplazarse en dos dimensiones (véase 3 en figura N° 6). La cavidad se añade a la capa del cristal liberando moléculas de solvente. Dos caras de la capa de solvente están ahora ejerciendo una fuerza sobre las especies móviles a diferencia de la única fuerza que ejercía la superficie plana (véase 4 en figura N° 6). En este punto la cavidad puede ahora difundirse en una sola dimensión hasta llegar a una deformación o defecto de la capa donde pueda absorberse (véase 5 en figura N° 6). La deformación o defecto en la capa es más atractiva que la capa misma debido a que allí pueden llegar a ser ejercidas, por más de dos caras, fuerzas sobre las caras de la cavidad e inmovilizarla en tres dimensiones. Las moléculas en la deformidad de la capa se reagrupan para integrar a la nueva cavidad en su estructura y el solvente en exceso es liberado (véase 6 en figura N° 6).

Hay que considerar que de acuerdo con el número de Avogadro de moléculas participantes en este proceso sería un error asumir este orden de progreso como determinante. Infinitas combinaciones de él pueden llevar a resultados similares como por ejemplo que las cavidades se absorban directamente en la deformación (Sloan, 1998).

Luego de producirse las dos etapas de nucleación y crecimiento del hidrato y una vez formados los hidratos de gas, sigue la última etapa de explicada en la sección a continuación.

II.2.3 Disociación de los hidratos de gas

En esta sección se parte del hecho de que la disociación de hidratos se lleva a cabo por cambio en las condiciones de temperatura, por tanto ésta comienza cuando la estructura es calentada desde el punto C de la figura N° 3 hasta el punto A, incrementando así la presión, inicialmente de manera lenta para luego incrementar su velocidad a medida que se mueve en la curva C-A. Este incremento de presión se produce por la liberación del gas huésped contenido en el hidrato ocasionando así un

cambio en la presión del sistema. La disociación se da de manera lenta hasta llegar al punto A de la figura N° 3 donde ya los hidratos se encuentran completamente disociados (Sloan, 1998). No existen mayores estudios acerca de esta etapa de la cinética de los hidratos, sin embargo las investigaciones se enfocan en lo que corresponde a la disociación de hidratos mediante la adición de inhibidores para lo cual se dedica una sección posterior.

II.3 Formación de Hidratos

De acuerdo con las condiciones de presión y temperatura que fueron señaladas en la sección anterior, se establece que los hidratos pueden formarse bajo diversas condiciones en el planeta tierra. Esta formación se puede dar tanto en un ambiente natural de manera completamente espontánea como en un ambiente creado por el ser humano. A continuación se hace referencia a ambos casos.

II.3.1 Formación de hidratos en un ambiente natural

Comenzando con la formación de hidratos en ambientes naturales se definen dos situaciones comunes en nuestro planeta: formación en “permafrost”, referente a los suelos permanentemente congelados, y formación en las profundidades oceánicas.

- Formación en suelos permanentemente congelados ó “permafrost”

Para comprender la formación de hidratos en “permafrost” es necesario señalar la definición de “permafrost”. Este se define como aquellos suelos cuya temperatura esta siempre por debajo de 0°C por dos años o más. Esta baja temperatura reduce la tasa media de descomposición de la materia orgánica del suelo, lo que contribuye a su acumulación (Wyngaard, N., 2008).



Figura N° 7: Formación de “permafrost” en Alaska (Fuente: <http://blogueiros.axena.org/2008/07/05/cambio-climatico-y-permafrost-mala-combinacion/>).

El metano es un gas invernadero 32 veces más poderoso que el dióxido de carbono y su concentración en la atmósfera está altamente correlacionada con la temperatura durante los ciclos glaciares.

Pueden diferenciarse dos fuentes de metano: naturales y antrópicas, cada una de ellas representa cerca del 40% y 60% del total respectivamente. Dentro de las naturales, los humedales (zona con suelos en la que la superficie se inunda permanente o intermitentemente) representan el 80 %.

El “permafrost” está incluido dentro de la categoría de humedal y constituye cerca del 25 % de la superficie expuesta del hemisferio norte (Wyngaard, N., 2008).

Vastos depósitos de carbono bajo la forma de turba yacen bajo la superficie del “permafrost” de Alaska y Rusia (véase figura N° 7), evidencia de que durante largos períodos el Ártico actuó como un depósito neto de carbono. En años recientes, el aumento global de temperatura ha producido un cambio: el Ártico parece ser ahora una fuente neta de carbono, ya que cuando el aire es más cálido, la cubierta de nieve que protege los suelos se hace más delgada, exponiendo a la turba a la descomposición microbiana. Este proceso de descomposición se produce en la zona

anaerobia de la capa activa del “permafrost”, que es la capa superior y está sometida a cambios estacionales en su grosor, puesto que si la temperatura ambiental aumenta, la capa superior y más externa del hielo tiende calentarse y por ende a disociarse y a reducir su grosor.

Muchas veces el efecto aislante de la capa de nieve acumulada sobre el suelo, junto con la energía geotermal, permite que la temperatura bajo la cubierta de hielo supere los 0°C, lo que activa a los microorganismos metanogénicos e inicia la conversión de materia orgánica a metano. Si la cubierta de hielo supera los cientos de metros, entonces la presión generada es suficiente para enclaustrar al metano en compuestos llamados hidratos de gas. Pero como el mecanismo de disociación de los clatratos depende de la presión, si el grosor del hielo sobre ellos es reducido no hay limitaciones para que el metano acumulado bajo esta forma difunda hacia la superficie (Wyngaard, N., 2008).

- Formación en las profundidades oceánicas.

El planeta tierra está principalmente compuesto por agua salada, la cual compone a los mares. La concentración de sales en el mar corresponde a valores entre 2% p/p a 40% p/p dependiendo de factores como la ubicación y la profundidad que esté presente (Cognetti, G., Sarà, M. y Magazzù, G., 2001). Los hidratos que más abundan en la Tierra son los de Metano. Se encuentran formando parte de grandes yacimientos de hidrocarburos en el suelo oceánico y en el fondo de lagos profundos. El resultado de la ubicación de estos hidrocarburos encerrados estima que el volumen del gas en hidratos de gas supera en más de la mitad al volumen del resto de yacimientos de hidrocarburos juntos. La diferencia es debido al tipo de empaquetamiento cristalino, ya que los hidratos de gas pueden almacenar alrededor de 160 veces más gas que el mismo espacio ocupado por moléculas libres como se muestra en la figura N° 8 (Prieto, O., 2004).

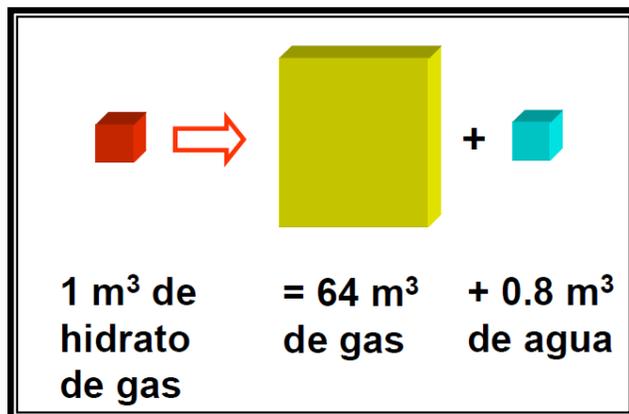


Figura N° 8: Representación del gas contenido en hidratos presentes en suelos oceánicos (Callarotti, R., 2006).

Los hidratos de fondo oceánico suelen encontrarse en dos ambientes sedimentarios bien diferenciados: en los primeros cientos de metros de sedimentos oceánicos relativamente profundos y en zonas adyacentes a los márgenes continentales convergentes (veáse figura N° 9). La porosidad de los sedimentos de estas áreas y el régimen termobarométrico favorable fomenta la nucleación de los hidratos de gas. La mayoría de estos hidratos de gas almacenan el metano asociado a sedimentos con alto contenido de materia orgánica. Aunque en menor cantidad, también se han encontrado hidratos de otros gases. A altas latitudes se pueden formar a partir del aire atmosférico ocluido en el hielo (N_2 y O_2). En el fondo de lagos continentales asociados a emanaciones volcánicas se han descrito la presencia de hidratos de CO_2 y H_2S . La disociación masiva de los hidratos de gas puede ser causa de catástrofes planetarias (Prieto, O., 2004).



Figura N° 9: Formación de hidratos de gas en las profundidades oceánicas (Fuente: <http://www.topnews.in/germany-studying-gas-hydrates-ocean-floor-energy-source-264775>).

II.3.2 Formación de hidratos en un ambiente creado por el ser humano.

Una de las principales fuentes de energía utilizadas por el ser humano es el gas natural. Para ello este es extraído del yacimiento y trasladado para su posterior procesamiento y distribución. El traslado se efectúa mediante extensas líneas de tuberías y es allí donde puede ocurrir la formación de hidratos de gas para este caso, creado por las acciones del ser humano.

La formación de hidratos en una tubería se puede dar de dos maneras: a consecuencia de un enfriamiento lento del fluido, como en una tubería que alcanza las condiciones de presión (altas), temperatura (bajas) y concentración de gas en relación con el agua presente adecuadas para la formación de hidratos, y la segunda por un rápido enfriamiento causado por la disminución de la presión en las válvulas o a través de un cambio de diámetro. Estos hidratos comenzarán a formarse en las paredes de las tuberías, como se muestra en la figura N° 10, lo cual afectará el aseguramiento de flujo y ocasionará graves consecuencias a la operación (Valberg, T., 2006).



Figura N° 10: Formación de hidratos de gas alrededor de las tuberías (Larsen, R., 2009).

Para consolidar la idea de la importancia en el área de aseguramiento de flujo del estudio de hidratos de gas, se menciona uno de los incidentes debido a formación de hidratos más relevantes ocurrido en la historia reportado por la compañía PETROBRAS en el 2004 (Freitas, A. y otros, 2005). La misma se dirige hacia las aguas ultra profundas en Brasil, donde pese a todo el esfuerzo ingenieril en garantizar el aseguramiento de flujo esta compañía se ha enfrentado a grandes taponamientos por formación de hidratos de gas; como el ocurrido durante una operación de pruebas en Gato Salvaje en aguas profundas en la Cuenca de Espírito Santo. La formación de hidratos se produjo a pesar de la inyección continua de un alcohol (inhibidor). El tapón se formó a 1400 m de profundidad de agua (Freitas, A. y otros, 2005). En la figura N° 11 se muestra la imagen del taponamiento mencionado.

Como se puede observar, el conocimiento acerca de la formación y prevención de los hidratos de gas en las tuberías de superficie es de gran importancia y es fundamental para esta investigación, por ello que se le dedica la sección a continuación.



Figura N 11: Taponamiento ocurrido en tuberías de la empresa PETROBRAS (Freitas, A. y otros, 2005).

II.4 Aseguramiento de flujo

El aseguramiento de flujo es una de las acciones más importantes en cualquier industria, debido a que de este depende que se alcance la producción deseada, además de ser un factor determinante en el funcionamiento adecuado de los equipos constitutivos de cada sección de la planta. Este va a depender de varios factores como lo son: la caída de presión, la velocidad de flujo y tipo de flujo presentes en las tuberías. Para garantizar el aseguramiento de flujo adecuado se debe minimizar la caída de presión para alcanzar un régimen de flujo tipo turbulento y con altas velocidades de flujo (Mott, 2006).

La formación de los hidratos de gas afecta directamente cada uno de estos factores, puesto que al formarse pueden generar obstrucción en la tubería, creando un tapón que puede llegar a tener dimensiones elevadas en cuanto a longitud y grosor lo cual ocasiona una alta caída de presión, una disminución en la velocidad y cambios en el patrón de flujo. Este efecto se aprecia en la figura N° 12.

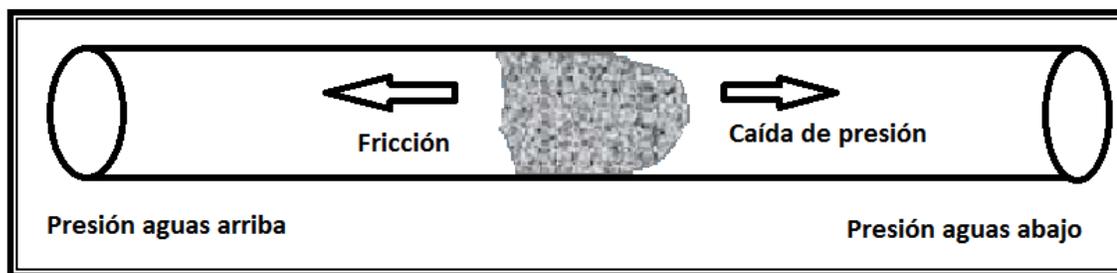


Figura N° 12: Efecto del taponamiento de tuberías por hidratos de gas.

Los fenómenos que ocurren relacionados con estos compuestos, durante la producción, transporte y procesamiento del gas natural pueden ser entendidos, desde un punto de vista fundamental, si se comprenden los mecanismos moleculares que dan origen a las estructuras de compuestos como los hidratos y este conocimiento da lugar al empleo de técnicas adecuadas para la prevención y corrección de los mismos y garantizar un aseguramiento de flujo efectivo.

Entre las técnicas utilizadas para el aseguramiento de flujo en cuanto a materia de hidratos de gas se refiere se tiene la adición de productos químicos llamados inhibidores. Se conocen dos tipos de inhibidores: los inhibidores termodinámicos y los inhibidores cinéticos (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007). A continuación se estudia cada uno de estos conceptos:

II.4.1 Inhibidores Termodinámicos

El estudio de los inhibidores termodinámicos de los hidratos de gas se ha extendido a lo largo del tiempo. Los más utilizados en su clase son algunas sales y una serie de alcoholes como; el metanol, el mono-etilenglicol y el dietilenglicol.

La acción inhibidora de ambos es distinta. Para las sales, la sal se ioniza en la solución e interacciona con los dipolos de las moléculas de agua haciendo que estas sean atraídas a los iones más que a la estructura del hidrato inhibiendo así la formación. Para los alcoholes, se produce puesto que el grupo hidróxilo del alcohol se une mediante puentes de hidrógeno con el agua. Por otro lado, el extremo carbonado

de la cadena del alcohol tiene un efecto de agrupación de moléculas similar al de los formadores del hidrato. Esto hace que las moléculas huésped deban competir con esta cadena carbonada, por lo que la formación del hidrato se encuentra más impedida (Sloan, 1998). Cuando ocurre esta unión entre la molécula del inhibidor y la molécula de agua, cambia el equilibrio termodinámico del agua y la molécula de hidrocarburo (cambiando así el potencial químico de hidratación) y así previene la formación del hidrato de gas modificando las curvas de equilibrio de fase hacia bajas temperaturas y presiones más elevadas. Con ello el hidrato estará más inestable y se descompone, separándose fácilmente (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007). Este efecto se muestra en la figura N° 13. Allí se puede observar como la curva de equilibrio del hidrato se desplaza a una región donde son necesarias menores temperaturas y mayores presiones para que se forme dicha estructura.

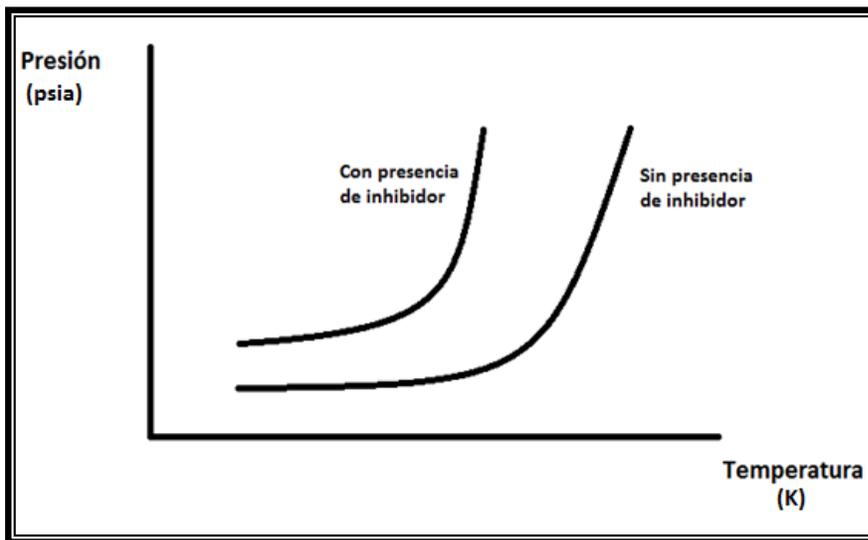


Figura N° 13: Desplazamiento de la curva de equilibrio ante la presencia del inhibidor termodinámico (Sloan, 1998).

Algunas ecuaciones para inhibidores de hidratos de gas se basan en determinar la disminución que sufrirá la temperatura de formación del hidrato al agregar el inhibidor. Hammerschmidt y Piroen establecen 2 ecuaciones para casos

diferentes (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007). Ambas determinan la variación de la temperatura de formación y se presentan a continuación:

Hammerschmidt

$$\Delta T = \frac{K \cdot x}{M \cdot (100 - x)}$$

Ecuación (I)

Donde:

ΔT : representa la variación (disminución) de la temperatura de formación del hidrato de gas.

K: es una constante específica adimensional para cada inhibidor.

M: representa el peso molecular del inhibidor a emplear.

x: representa la concentración másica del inhibidor.

Esta ecuación está limitada por el tipo de inhibidor a utilizar, puesto que este debe ser probado con anticipación. Algunos de los valores para la constante K de los inhibidores más comunes se listan en la tabla N°2 a continuación:

Tabla N° 2: Valores de K para algunos inhibidores (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007).

Inhibidor	Valores de K
Metanol, etanol, 4-Isopropiltolueno (C ₁₀ H ₁₀), amonnia	1228
Cloruro de sodio	1220
Glicol, propilo	2195
Sulfonal	2425

Pieroen

$$\Delta T = \frac{n \cdot R \cdot T_o^2}{\Delta H} X_3$$

Ecuación (II)

Donde:

ΔT : representa la variación (disminución) de la temperatura de formación del hidrato de gas en K.

X_3 : representa la fracción molar de la dilución no electrolítica.

T_o : representa la temperatura de formación del hidrato sin inhibidores presentes en K.

ΔH : representa el calor de formación de un mol de hidrato con n moles de agua a T_o . Se expresa en J/mol.

R: es la constante del gas y su valor es tomado como 1.987/mol.K.

n: representa el número de moléculas de agua en el hidrato de gas.

Esta ecuación se ve limitada puesto que solo es aplicable a diluciones de inhibidor no electrolíticas, es decir, inhibidores donde no exista dilución de iones. Inhibidores formados por sales se verían limitados al uso de esta ecuación.

Finalmente, de acuerdo a las derivaciones termodinámicas, se considera como una ecuación aplicable para todo caso:

$$\Delta T = \frac{n \cdot \lambda'}{\lambda''} \cdot \left(\frac{T_o'}{T_o''} \right)^2 \Delta T'$$

Ecuación (III)

Donde:

ΔT : representa la variación (disminución) de la temperatura de formación del hidrato de gas en K.

$\Delta T'$: representa la variación (disminución) de la temperatura de congelación del inhibidor.

T'_0 : representa la temperatura de congelación del agua pura en K.

T''_0 : representa la temperatura de congelación del inhibidor en K.

λ' : representa el calor de congelación del agua pura en K/Kg.

λ'' : representa el calor de congelación del inhibidor en K/Kg.

Esta ecuación es aplicable a todo inhibidor sin importar su tipo o concentración (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007).

Para que se forme nuevamente el hidrato de gas, luego de la acción inhibidora del compuesto utilizado, es necesario un suministro de energía para provocar un cambio en las condiciones de presión y temperatura de operación.

Sin embargo, los inhibidores termodinámicos presentan ciertas desventajas como lo es la necesidad de grandes cantidades de inhibidor para prevenir la formación de hidratos. También se necesitan grandes equipos de almacenamiento e inyección lo que causa polución ambiental (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007).

II.4.2 Inhibidores cinéticos.

La adición de inhibidores cinéticos limita y/o retrasa el crecimiento del hidrato de gas y previene la formación de los mismos. La cantidad promedio que debe añadirse tiende a ser pequeña en comparación con la cantidad que debe agregarse de inhibidores de carácter termodinámico (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007).

Los inhibidores cinéticos generalmente contienen agentes poliméricos y agentes tensoactivos. La característica principal de esta cadena polimérica es su alto contenido en estructuras solubles en agua y largas cadenas de carbono. Su mecanismo de acción consiste en la formación o adsorción de cristales eutécticos para prevenir el crecimiento del núcleo de hidratación, dispersar las partículas de hidratación y así se previene la formación del hidrato. Estos inhibidores presentan una ventaja muy atractiva en cuanto al mecanismo de acción durante una operación y es que su funcionamiento no se ve afectado por variaciones en la temperatura ya que no tiene dependencia directa con ella (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007).

En base a los mecanismos de acción, los inhibidores de tipo cinético se pueden dividir en tres tipos:

Inhibidor retardador: su función consiste en retrasar el crecimiento del núcleo del hidrato de gas y así retrasar su rápido desarrollo, y cuando el hidrato está suspendido en el fluido, este lo lleva a su deposición.

La inhibición del proceso de crecimiento (mostrado en la figura N°5) consiste en mantener los hidratos como pequeños cristales inhibiendo así el progreso a cristales más grandes representados en el lado derecho de la figura N°5. Los inhibidores retardadores son absorbidos en las caras del cristal de hidrato bloqueando así su crecimiento.

Con este tipo de inhibición el crecimiento del cristal de hidrato se retarda dramáticamente o se paraliza. El objetivo de este método es el de prolongar el período de crecimiento por encima del tiempo de residencia del agua en la tubería. La gran limitación de estos inhibidores es un tiempo muy largo de residencia en la tubería ya que de esta manera los núcleos de hidratos se continuarán formando y uniéndose entre sí hasta que exista una proporción limitada de inhibidor ante la cantidad de hidratos. En este punto el tamaño del cristal será suficientemente grande para crecer continuamente y podría obstruir la tubería (Sloan, 1998).

En la figura N°14 se muestra un modelo conceptual sobre la inhibición retardadora, donde las moléculas de inhibidor (moléculas de color negro) se absorben en las deformaciones o defectos de las capas del cristal de hidrato en cualquiera de sus posibles combinaciones: en la distribución a, distribución b y/o distribución c. Estas especies absorbidas previenen la propagación del cristal mostrada en la figura N°6.

Inhibidor anti-aglomerador: su función consiste en restringir la tendencia que tiene el hidrato de gas a agruparse, es decir, a unir sus caras y alcanzar un tamaño considerable que pueda llegar a formar bloques y posteriormente un tapón. Para ello, este crea emulsiones estables con los pequeños núcleos de hidrato formados previamente y los lleva a la suspensión en el fluido y a su posterior flujo sin depositarse.

Los químicos que tienden a ser efectivos como anti-aglomerantes son los surfactantes, los cuales forman emulsiones estables de agua y aceite. Los hidratos se forman en pequeñas gotas de agua suspendidas en el hidrocarburo líquido y cantidades considerables de gas son consumidas para que ocurra esta transformación. Los surfactantes previenen que las pequeñas partículas de hidrato se aglomeren y formen masas sólidas más grandes, obstruyendo así el paso del fluido en una tubería. Para que este método de inhibición sea efectivo el hidrocarburo debe encontrarse en estado líquido lo que es una limitante en la industria del gas en muchos casos.

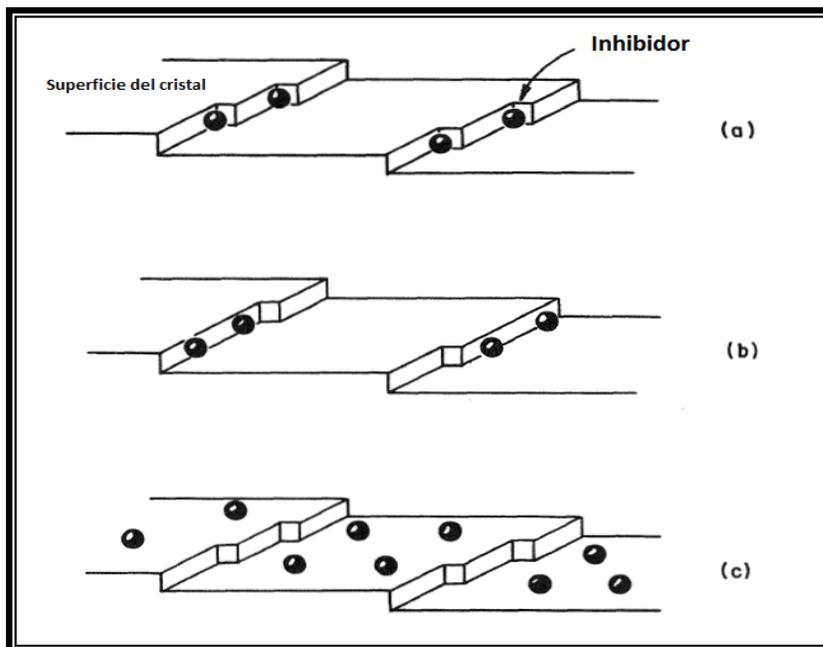


Figura N°14: Modelo conceptual para la inhibición retardada del cristal de hidrato (Sloan, 1998).

En la figura N°15 se puede observar la diferencia entre una tubería con presencia y ausencia de inhibidor. En la parte superior de la figura se observa la aglomeración de las partículas de hidrato cuya consecuencia es la formación de un gran bloque que tiende a obstruir la tubería. Por otro lado en la parte inferior se observa como las pequeñas partículas de hidrato se mantienen suspendidas en el líquido sin que ocurra la obstrucción del primer caso (Sloan, 1998).

Es de gran importancia destacar las cantidades necesarias de surfactante para una alta efectividad puesto que pequeñas cantidades (0,5% p/p a 2% p/p) son requeridas en comparación a los inhibidores tradicionales como el metanol (10% p/p). De acuerdo con esto se puede estimar que 1% p/p de surfactante es equivalente a 25 % p/p de metanol lo cual marca una diferencia económica.

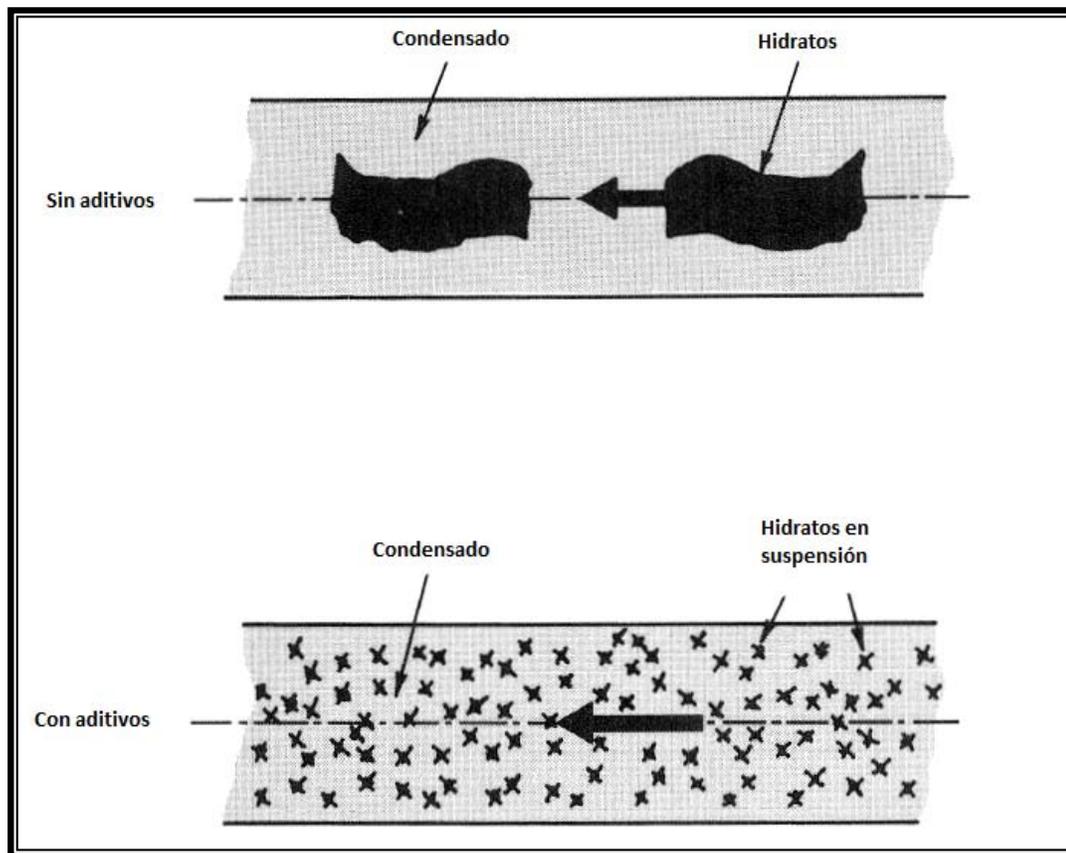


Figura N°15: Efecto de los inhibidores anti-aglomerado en sistemas de gas condensado (Sloan, 1998).

Inhibidor de acción dual: tiene la capacidad de actuar de ambas maneras, tanto como retardador y como de aglomerador.

La adición de inhibidores cinéticos a los fluidos con tendencia a formar hidratos de gas se ha convertido en una gran alternativa industrial en la prevención de formación de hidratos de gas puesto que, además de su alta efectividad en la acción inhibidora, se necesitan pequeñas cantidades del mismo para garantizar el cumplimiento de los objetivos propuestos para el aseguramiento de flujo y la cadena de valor para la producción de gas (Wu, M., Wang, S. y Liu H., 2007).

II.4.3 Inhibidores No-Convencionales

La histéresis térmica se refiere a la habilidad de provocar una diferencia entre la temperatura de congelación y la de fusión en una solución. Por definición, el punto de fusión en el equilibrio y el de congelación son el mismo, sin embargo, existen proteínas que presentan histéresis térmica, presentes en el pescado, insectos, plantas hongos y bacterias; estas tienen la habilidad de disminuir el valor del punto de congelación del punto de fusión así pues, cuando éstas son añadidas en una solución estos valores difieren. Por ello a éstas se le denomina comúnmente como proteínas anticongelantes.

Se estudia el hecho de que el efecto de las proteínas anticongelantes se deba a la adsorción sobre la superficie de pequeños cristales mediante enlaces tipo puente de hidrógeno, puesto que en el interior del hidrato, todos los enlaces químicos entre las moléculas constituyentes están satisfechos, en cambio, la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable unirse con las moléculas de inhibidor, y por ello ocurre de forma espontánea, lo cual intervendrá con la adición de más moléculas de agua y el posterior crecimiento del cristal. Estas proteínas también inhiben la recristalización del hielo, un fenómeno que conlleva al cambio de tamaño y forma de las pequeñas moléculas policristalinas de hielo cuando son sometidas a temperaturas por debajo del punto de fusión por un tiempo prolongado (Walker, V., Ripmeester, J. y Zeng, H., 2005).

Desde alrededor del 2005, investigadores han considerado a las proteínas anticongelantes como objeto de estudio en la inhibición de hidratos de gas integrándolas como parte del grupo de inhibidores no convencionales. Su uso no requiere de separación posterior del fluido y es ambientalmente seguro además de representar un importante ahorro económico puesto que las concentraciones

necesarias son considerablemente menores a las de los inhibidores convencionales (Walker, V., Ripmeester, J. y Zeng, H., 2005).

Además de estas proteínas existe una diversidad de sustancias que están en período de prueba como inhibidor no convencional. Entre estas, el extracto de pectina proveniente del mango. Las cáscaras de mango son una rica fuente de pectina, con un alto grado de esterificación y compuestos fenólicos, como los flavonoles. La pectina está formada esencialmente por largas cadenas de Ácido Galacturónico, las cuales pueden encontrarse como carboxilos libres o como carboxilos esterificados por metanol (metoxilado). En la figura N° 16 se puede apreciar un fragmento de una molécula de pectina. Este metanol se puede perder fácilmente por hidrólisis ácida o enzimática, dejando el grupo ácido libre. En el mango el porcentaje de esterificación es alto, debido a esto la pectina se clasifica como de alto metoxilo. (Landaeta. F. y Orta, L., 2010).

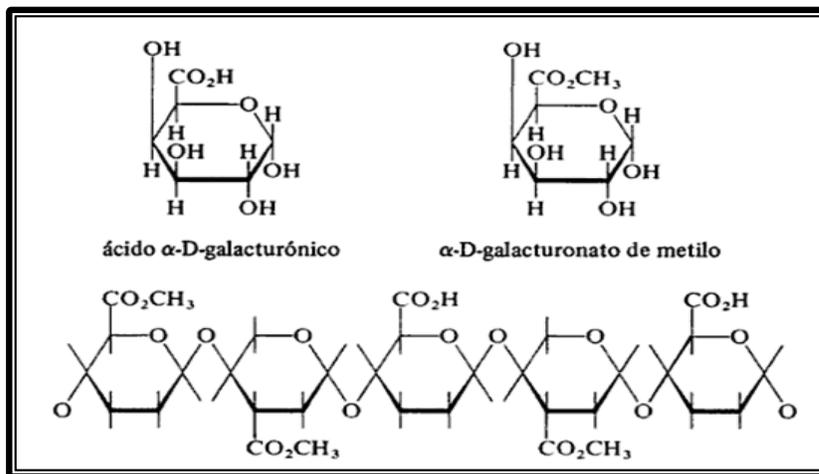


Figura N°16: Parte de una molécula de Pectina (Granados, R., 1984).

Las principales propiedades que posee la pectina son:

- Solubilidad en disoluciones acuosas, necesarios para la formación de geles.
- A mayor grado de esterificación posee mayor solubilidad.
- Insolubilidad en alcohol.

- Ayuda en la formación de soluciones viscosas.
- Formación de puentes de hidrógeno.
- Favorecen las interacciones hidrofóbicas.

Por ello es una de las sustancias consideradas como posible inhibidor de la formación de hidratos (Landaeta. F. y Orta, L., 2010).

II.5 Hidratos de THF como alternativa potencial en el estudio de hidratos a escala de laboratorio

Los hidratos generalmente se relacionan con moléculas de gas encerradas en cavidades de hielo que forman un gran bloque sólido-gaseoso. Sin embargo, la investigadora Cappelen descubrió que podía utilizar un solvente líquido común llamado Tetrahidrofurano a presiones mucho más bajas de las necesarias para la formación de hidratos de gas. Así pues, mientras otros investigadores trabajaban a condiciones de presión alrededor de las 2000 atm, como es el caso de los clatratos de hidrógeno, Cappelen trabajó con hidratos de Tetrahidrofurano a presión atmosférica. Esto revolucionó el estudio de hidratos a escala de laboratorio y permitió a los investigadores desarrollar investigaciones en el área a condiciones más sencillas, seguras y económicas.

A continuación se nombran en orden cronológico algunas de las investigaciones previas realizadas con hidratos de Tetrahidrofurano que apoyaron este trabajo de grado:

Ripmeester, J. y otros, (2006). Effect of Antifreeze Proteins on the Nucleation, Growth and the Memory Effect during Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate Formation.

Se estudiaron las actividades inhibitoras de dos proteínas anticongelantes en la formación de los hidratos de Tetrahidrofurano. Las proteínas anticongelantes presentes en el pescado y las presentes en los insectos cambiaron la morfología del

crecimiento de los cristales del hidrato de Tetrahidrofurano. También ambas mostraron actividades de inhibición superiores a las del inhibidor cinético comercial Polivinilpirrolidona (PVP). También se determinó que ambos evidencian alta capacidad de eliminar el efecto memoria el cual permite que los hidratos se formen más rápidamente luego de su formación inicial. Es necesario destacar que estos son los primeros estudios donde se reporta la eliminación del efecto memoria en los hidratos.

Valberg, T., (2006). Efficiency of thermodynamic inhibitors for melting gas hydrates.

En este trabajo de investigación se consideraron tres inhibidores de hidratos ante estructuras de hidratos de Tetrahidrofurano: los inhibidores convencionales Metanol y Trietilenglicol y una sal inhibidor no convencional llamada Formiato de Potasio (HCOOK). Con ellos se realizaron varias pruebas a diversas concentraciones, 100% de pureza para el Metanol y el Etilenglicol y soluciones de Formiato de Potasio al 10% p/p, 50% p/p, 60% p/p, 70% p/p y 75% p/p, y se estableció la diferencia en la efectividad de cada uno de ellos ante la inhibición de hidratos. Los resultados establecieron que el Formiato de Potasio es, en general, un inhibidor superior en comparación con el Metanol y el Etilenglicol y se recomienda realizar más pruebas para considerar esta sal como un inhibidor de hidratos del futuro.

Landaeta, F. y Orta, L. (2010). Extracción de la pectina de la semilla del mango (*mangifera indica l.*).

Se realizó el estudio de métodos de extracción convencionales y no convencionales de la Pectina de la semilla del mango y se establecieron diferencias entre las diferentes técnicas de acuerdo con el rendimiento de cada experiencia concluyéndose que el mejor método para la extracción es el tipo Soxhlet con un rendimiento del 25,42% p/p. Posteriormente, se dedicó una sección a tratar el uso de

la pectina como inhibidor a la formación de los hidratos de Tetrahidrofurano y se obtuvieron resultados de alta relevancia en los cuales se apoya esta investigación.

II.6 Métodos de detección para el estudio de los hidratos

Para el estudio de los hidratos a escala de laboratorio se han establecido tres métodos a considerar: la conductividad eléctrica, la micrografía óptica y la difracción de rayos X; estas serán tratadas en la sección a continuación.

II.6.1 Conductividad

Una de las funciones principales de la conductividad eléctrica (σ) es especificar el carácter eléctrico de un material, es decir, indica la facilidad con que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica.

Una corriente eléctrica es el resultado del movimiento de partículas eléctricamente cargadas en respuesta a fuerzas que actúan sobre ellas debido a la acción de un campo eléctrico externamente aplicado. Las partículas positivas son aceleradas en función del campo y las negativas en la dirección opuesta. En la mayoría de los materiales se origina una corriente a partir del flujo de electrones, lo cual se denomina conducción electrónica. Además, en los materiales iónicos puede tener lugar un movimiento neto de partículas cargadas que genere una corriente, lo cual se denomina conducción iónica (Callister, W., 1996).

En la detección de la formación y disociación de hidratos se ha venido implementando una técnica innovadora que aun se encuentra en etapa de prueba, y ésta se refiere al empleo de la conductividad eléctrica. En estudios recientes se han obtenido resultados muy prometedores donde se han utilizado patrones de conductividad para determinar las tendencias en las variaciones en la formación y disociación de hidratos (Landaeta, F. y Orta, L., 2010). A continuación en la figura N° 17 se muestra una curva de conductividad generada en laboratorio en una experiencia con formación de hidratos de Tetrahidrofurano:

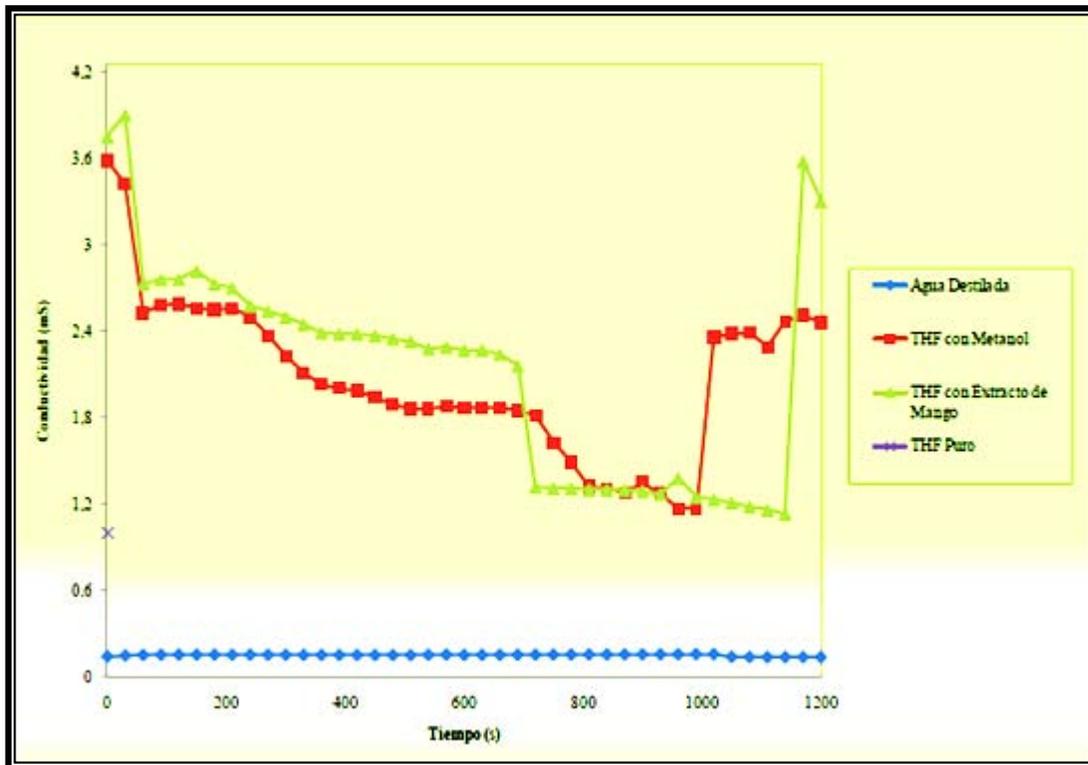


Figura N°17: Patrones de conductividad en la inhibición de hidratos de Tetrahidrofurano con Metanol y Pectina (Landaeta. F. y Orta, L., 2010).

Como se puede apreciar en la figura N° 17, la conductividad sufre variaciones a medida que transcurre el tiempo y disminuye la temperatura, debido a que a medida que esta última decrece las moléculas se van uniendo formando sólidos dando como consecuencia: la imposibilidad de flujo de electrones a través del material (disminución de la conductividad) y posteriormente la formación de los hidratos de Tetrahidrofurano. Estas variaciones son precisamente el enfoque de este estudio para establecer a la conductividad como método de detección de formación y disociación de hidratos.

II.6.2 Micrografía óptica

La micrografía óptica se refiere a la observación de una muestra a nivel molecular a través de un microscopio de luz convencional. El microscopio óptico

puede ser de luz transmitida o luz reflejada. El primero se utiliza para aquellos materiales en los que se pueden realizar cortes de capas muy finas que dejan pasar la luz visible; en el caso de materiales muy opacos se utiliza el de luz reflejada.

El microscopio óptico de reflexión consiste en un haz paralelo de rayos procedentes de una fuente luminosa adecuada, que se refleja en un vidrio plano inclinado para que, a través del objetivo, alcance la probeta. Una fracción de la luz incidente sobre la superficie de la probeta es reflejada por ella, y vuelve a pasar a través del objeto dando una imagen ampliada del área iluminada. La luz continua hacia arriba a través del reflector de vidrio plano y se amplifica una vez más al pasar por el sistema superior de lentes, denominado ocular. En la figura N°18 se muestra el esquema de un microscopio óptico por reflexión (Gil, F. y Manero, J., 2005).

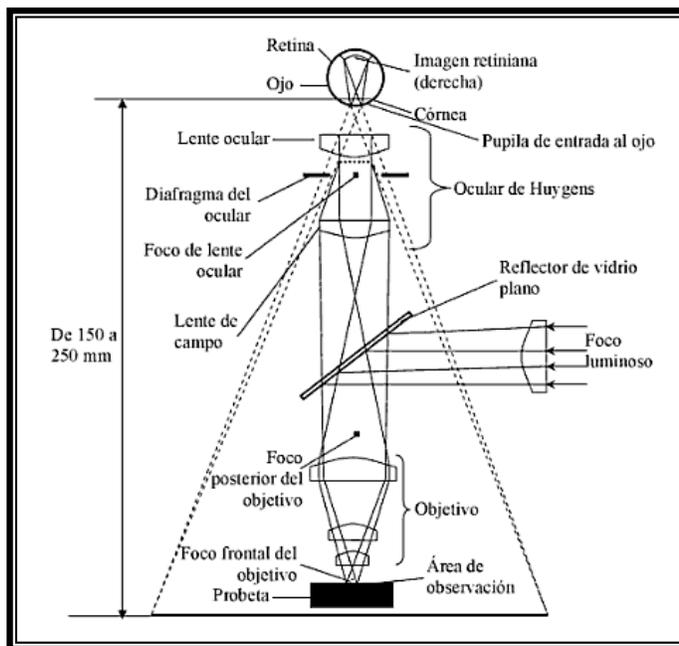


Figura N°18: Esquema de un microscopio de luz reflejada (Gil, F. y Manero, J., 2005).

En el año 1996, en la Escuela de Minas de Colorado, Makogon et. al. formó estructuras de cristales de hidrato (sII) a partir de una solución de Tetrahidrofurano y

tomó muestras que luego fueron fotografiadas y observadas a través de un microscopio y se pueden apreciar en la figura N°19 (Sloan, E., 1998).

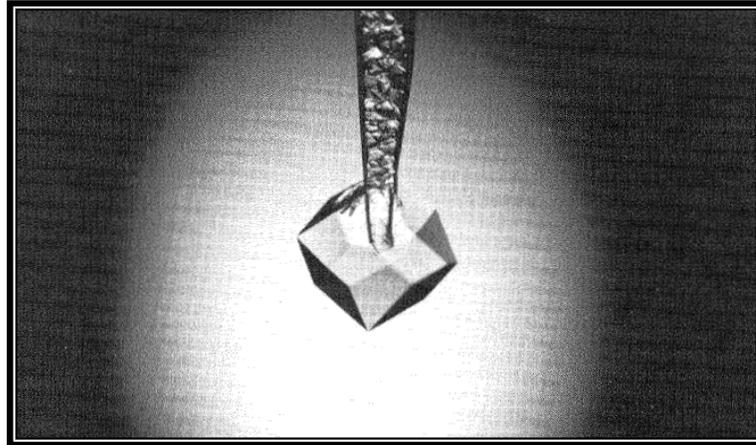


Figura N°19: Fotografía de un cristal de hidrato de Tetrahidrofurano (sII) (Sloan, E., 1998).

Luego en 1997, Roar Larsen realizó un estudio sobre crecimiento e inhibición de hidratos donde se muestra una imagen de una estructura de hidrato (sI) (figura N°20).

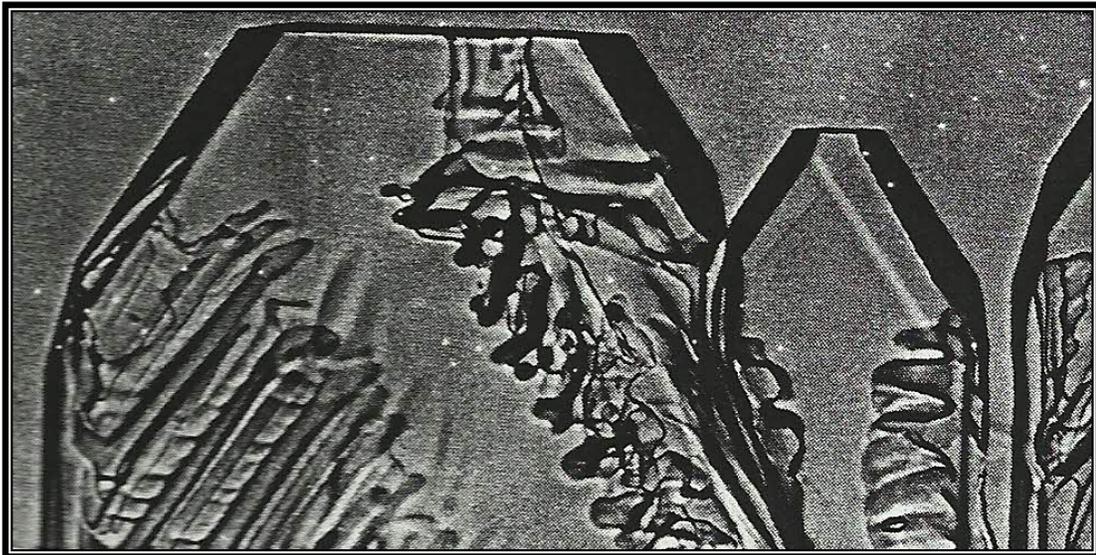


Figura N°20: Fotografía de un cristal de hidrato (sI). (Larsen, R., 1997).

Posteriormente en el 2010 se tomaron muestras de hidratos de Tetrahidrofurano para ser observadas y fotografiadas a través del microscopio óptico. En la figura N°21 se pueden observar cristales de Tetrahidrofurano hidratado al 50% v/v (Landaeta. F. y Orta, L., 2010).

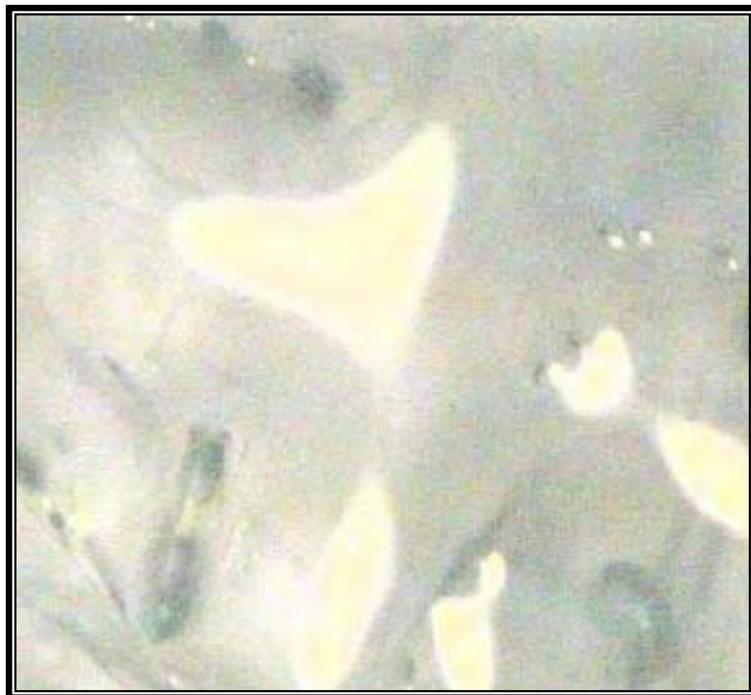


Figura N°21: Cristales de Tetrahidrofurano hidratado al 50% v/v (Landaeta. F. y Orta, L., 2010).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En el capítulo a continuación se propone la metodología a seguir para lograr los objetivos propuestos del presente Trabajo Especial de Grado. En él se da una breve explicación de los equipos a utilizar y se expone de manera detallada el procedimiento experimental que se llevará a cabo.

III.1. METODOLOGÍA GENERAL

A continuación en la figura N°22 se presenta un esquema general de la metodología a utilizar:

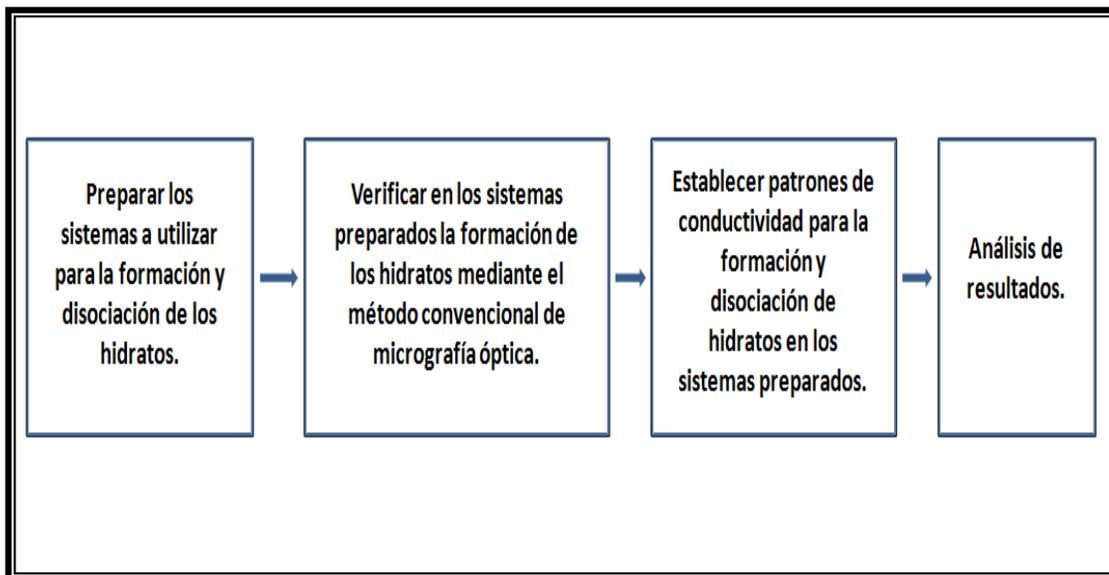


Figura N°22: Esquema general de la metodología a utilizar.

Para el cumplimiento de los objetivos de este trabajo se presenta la siguiente metodología general:

- Realizar una revisión bibliográfica para recaudar la información básica acerca de la formación, disociación e inhibición de los hidratos de gas.
- Determinar la formación de hidratos de tetrahidrofurano mediante el método convencional, estableciendo los patrones de comportamiento de micrografía para: agua, diferentes medios de agua (destilada y salada)-tetrahidrofurano y posteriormente para los sistemas de agua- tetrahidrofurano a diferentes concentraciones de tetrahidrofurano. Para ello se tomarán muestras de los sistemas mencionados y se verán a través de un microscopio, determinando así el tipo de estructura y por tanto su patrón de comportamiento bajo este método.
- Establecer los patrones de comportamiento de conductividad para los sistemas: metanol, tetrahidrofurano, agua y posteriormente a los sistemas de agua- tetrahidrofurano, agua- tetrahidrofurano –metanol y agua-tetrahidrofurano -extracto de pectina. Para ello se tomarán muestras de las soluciones mencionadas y se medirá conductividad a temperaturas determinadas en intervalos de tiempo definidos, determinando así la tendencia de cada caso y por tanto su patrón de comportamiento bajo este método.
- Análisis e interpretación de resultados mediante la comparación e interpretación de las curvas de comportamiento obtenidas para los diferentes sistemas y las reportadas en la bibliografía para: validar la conductividad como técnica de detección de la presencia de hidratos de tetrahidrofurano y evaluar el efecto de la presencia de los inhibidores previa y posterior a la formación de los hidratos de tetrahidrofurano para la disociación de estos.

III.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A fin de cumplir con los objetivos planteados en esta investigación, se plantea realizar el proyecto en las siguientes etapas:

III.2.1. Montaje del equipo

El equipo utilizado para este trabajo especial de grado fue montado en el Módulo III de la Escuela de Ingeniería Química y consiste en un refrigerador como el mostrado en la figura N°23. El mismo está comprendido por una cámara para el refrigerante, un regulador de temperatura y una circulación del refrigerante por medio de una manguera.



Figura N°23: Refrigerador FRIGOMIX 1495.

A esta circulación por manguera se une un beaker con chaqueta como el mostrado en la figura N°24.



Figura N°24: Beaker con chaqueta.

Finalmente, se introduce el conductímetro y el termómetro dentro del beaker para poder realizar el registro de resultados y el montaje del sistema a utilizar queda como en la figura N°25a y la figura N°25b.



Figura N°25a: Equipo de refrigeración para la formación y disociación de hidratos de Tetrahidrofurano.

Básicamente, el funcionamiento del equipo consiste en la recirculación del refrigerante ubicado en la cámara del refrigerante antes mencionada, a través de las mangueras, las cuales se encuentran conectadas al beaker con chaqueta, por tanto el refrigerante, luego de salir de su cámara, pasa a través de la manguera de entrada de la chaqueta del beaker para luego atravesar la chaqueta de enfriamiento (logrando así una disminución en la temperatura del contenido del beaker) y finalmente salir por la manguera de salida del beaker y depositarse de nuevo en la cámara del refrigerante. Este proceso se repite hasta apagarse el equipo. La temperatura a la cual se encuentra el refrigerante puede ser regulada a diferentes valores finales (desde 100 °C hasta -9 °C) y este alcanza dicho valor de manera progresiva.

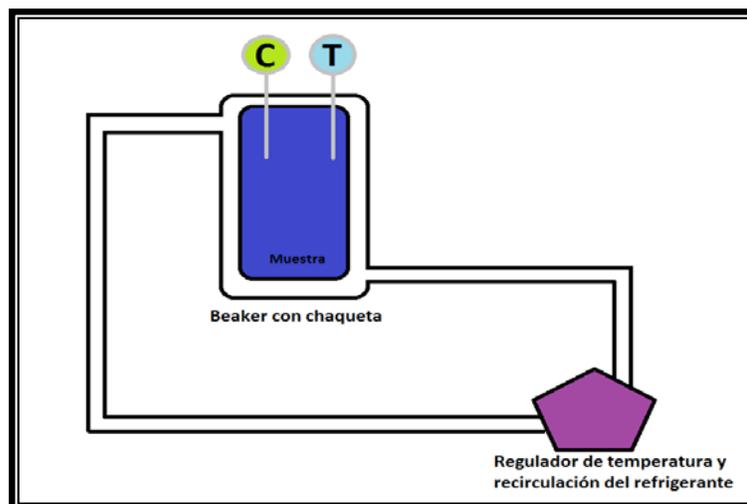


Figura N°25b: Diagrama del equipo de refrigeración para la formación y disociación de hidratos de Tetrahidrofurano.

III.2.2. Características de los materiales usados

A continuación, en la tabla N°3 se encuentran listados los materiales utilizados para esta experiencia con sus características más relevantes.

Tabla N°3: Características generales de los materiales usados.

Nombre	Característica
Tetrahidrofurano	Marca: Fisher Scientific; Pureza: 99,9%
Metanol	Marca: Fluka ; Pureza: 99%
Etilenglicol	Marca: Maia S/A ; Pureza: 90%
Sal	Marca: Didalca.

II.2.3. Creación de blancos referenciales

1. Revisión bibliográfica.

2. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de agua. Esta prueba se realizará de la siguiente manera:
 - a. Montaje de un sistema de refrigeración con una mezcla etilenglicol/agua en una relación de 1/2.
 - b. Incorporación a este sistema de un beaker con chaqueta de 50 ml de capacidad, con el contenido de la muestra de agua destilada.
 - c. Registro continuo de datos de conductividad y temperatura de la muestra de agua mediante un conductímetro y un termómetro.
 - d. Procesamiento de los datos obtenidos.
 - e. Elaboración de la curva conductividad-tiempo y temperatura-tiempo e interpretación de la misma.
3. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de Metanol. Esta prueba se realizará de igual manera al punto número dos (2) pero incorporando en la sub-sección (b) una muestra de Metanol.
4. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de Tetrahidrofurano (THF). Esta prueba se realizará de igual manera al punto número dos (2) pero incorporando en la sub-sección (b) una muestra de Tetrahidrofurano (THF).
5. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de agua salada al 10% p/p. Esta prueba se realizará de igual manera al punto número dos (2) pero incorporando en la sub-sección (b) una muestra de agua salada al 10% p/p.
6. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de agua salada al 50% p/p. Esta prueba se realizará de igual manera al punto número dos (2) pero incorporando en la sub-sección (b) una muestra de agua salada al 50% p/p.

III.2.4. Formación de hidratos de Tetrahidrofurano

7. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de una solución de Tetrahidrofurano (THF) en agua destilada. Esta prueba se realizará de la siguiente manera:
 - a. Preparación de la solución de THF en agua destilada al 20% p/p.
 - b. Montaje de un sistema de refrigeración con una mezcla etilenglicol/agua en una relación de 1/2.
 - c. Incorporación a este sistema de una beaker con chaqueta de 50 ml de capacidad con un contenido de solución de THF.
 - d. Registro continuo de datos de conductividad y temperatura de la muestra mediante un conductímetro y un termómetro.
 - e. Procesamiento de los datos obtenidos.
 - f. Elaboración de la curva conductividad-tiempo y temperatura-tiempo e interpretación de la misma.

8. Repetición del paso 7 por 6 veces con el objeto de establecer reproductibilidad de los resultados.

9. Realización de una prueba experimental de micrografía en una muestra de 50 ml de una solución de Tetrahidrofurano (THF) en agua al 20% p/p. Esta prueba se realizará de la siguiente manera:
 - a. Adquisición de datos de registros micrográficos para este tipo de muestras de fuentes bibliográficas.
 - b. Recolección de una muestra menor del hidrato de THF posterior a su tratamiento en el paso 7.
 - c. Observación de la muestra a través del microscopio óptico con luz fría.
 - d. Comparación de las imágenes obtenidas experimentalmente y las documentadas.
 - e. Interpretación de los resultados.

10. Comparación de los dos resultados obtenidos por los dos tipos de pruebas experimentales: conductividad y micrografía óptica.

11. Interpretación de los resultados.

Este mismo procedimiento se repetirá con distintas muestras a diferentes concentraciones de tetrahidrofurano y a diferentes concentraciones de iones presentes en el agua a utilizar. A continuación se muestra en la Tabla N°4 el resumen de las pruebas a realizar para la formación de hidratos de tetrahidrofurano:

Tabla N°4: Pruebas de formación de hidratos de tetrahidrofurano a realizar.

Muestra	Concentración de Tetrahidrofurano	Concentración de Iones en el agua	Prueba de conductividad	Repetición de la prueba	Prueba de micrografía
Tetrahidrofurano-Agua	20% p/p	0% p/p	Si	6 veces	Si
	10% p/p	0% p/p	Si	3 veces	Si
	30% p/p	0% p/p	Si	3 veces	Si
	50% p/p	0% p/p	Si	3 veces	Si
	20% p/p	10% p/p	Si	6 veces	Si
	20% p/p	50 p/p	Si	6 veces	Si

III.2.5. Inhibición en la formación de los hidratos

12. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de una solución de Tetrahidrofurano (THF), Metanol y agua destilada.

Esta prueba se realizará de la siguiente manera:

- a. Preparación de la solución de THF en agua destilada al 20% p/p.
- b. Adición de 3 ml del Metanol.
- c. Montaje de un sistema de refrigeración con una mezcla etilenglicol/agua en una relación de 1/2.
- d. Incorporación a este sistema de un beaker con chaqueta de 50 ml de capacidad, con un contenido de solución.

- e. Registro continuo de datos de conductividad y temperatura de la muestra mediante un conductímetro y un termómetro hasta que ocurra el primer cambio brusco de conductividad.
- f. Toma de datos de conductividad y temperatura de la muestra mediante un conductímetro y un termómetro de forma continua cada 1 minuto.
- g. Procesamiento de los datos obtenidos.
- h. Elaboración de la curva conductividad-tiempo y temperatura-tiempo e interpretación de la misma.

Este mismo procedimiento se repetirá con distintas muestras a diferentes concentraciones del inhibidor utilizado y a diferentes concentraciones de iones presentes en el agua a utilizar. A continuación se muestra en la Tabla N°5 el resumen de las pruebas a realizar para la inhibición de hidratos de tetrahidrofurano:

Tabla N°5: Pruebas de inhibición de hidratos de tetrahidrofurano a realizar.

Muestra	Concentración de Tetrahidrofurano	Concentración de Iones en el agua	Inhibidor utilizado	Cantidad de Inhibidor	Prueba de Conductividad	Prueba de Micrografía
Tetrahidrofurano - Agua	20% p/p	0 %p/p	Metanol	3 mL	Si	No
	20% p/p	0 %p/p	E. Pectina	3 mL	Si	No
	20% p/p	0 %p/p	E. Pectina	1 mL	Si	No
	20% p/p	10 %p/p	Metanol	3 mL	Si	No
	20% p/p	10 %p/p	E. Pectina	3 mL	Si	No

13. Realización de una prueba experimental de conductividad en una muestra de 50 ml de una solución de Tetrahidrofurano (THF), Metanol y agua destilada. Esta prueba se realizará de la siguiente manera:
- a. Preparación de la solución de THF en agua destilada al 20% p/p.
 - b. Montaje de un sistema de refrigeración con una mezcla etilenglicol/agua en una relación de 1/2.

- c. Incorporación a este sistema de un beaker con chaqueta de 50 ml de capacidad con un contenido de solución.
- d. Registro continuo de datos de conductividad y temperatura de la muestra mediante un conductímetro y un termómetro.
- e. Procesamiento de los datos obtenidos.
- f. Interpretación de los valores obtenidos en el registro.
- g. Luego de producirse el congelamiento total de la muestra, adición de 3 ml del metanol.
- h. Toma de datos de conductividad y temperatura de la muestra mediante un conductímetro y un termómetro de forma continua cada 1 minuto.
- i. Procesamiento de los datos obtenidos.
- j. Elaboración de la curva conductividad-tiempo y temperatura-tiempo e interpretación de la misma.

14. Interpretación de los resultados.

Este mismo procedimiento se repetirá con distintas muestras a diferentes cantidades del inhibidor utilizado y a diferentes concentraciones de iones presentes en el agua a utilizar. A continuación se muestra en la Tabla N°6 el resumen de las pruebas a realizar para la inhibición de hidratos de tetrahidrofurano:

Tabla N°6: Pruebas de corrección de hidratos de tetrahidrofurano a realizar.

Muestra	Concentración de Tetrahidrofurano	Concentración de Iones en el agua	Inhibidor utilizado	Cantidad de Inhibidor	Prueba de Conductividad	Prueba de Micrografía
Tetrahidrofurano - Agua	20% p/p	0 % p/p	Metanol	1 mL	Si	No
	20% p/p	0 % p/p	E. Pectina	1 mL	Si	No
	20% p/p	0 % p/p	Metanol	3 mL	Si	No
	20% p/p	0 % p/p	E. Pectina	3 mL	Si	No

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el capítulo a continuación se presentan los resultados, el análisis y la discusión de los mismos, obtenidos para los diferentes casos de formación y disociación de los hidratos a partir de tetrahidrofurano, se iniciará confirmando la formación de los hidratos en cada uno de los casos, mediante la visualización de microscopía óptica para luego introducir los blancos referenciales correspondientes a las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo, posteriormente se discutirán las mismas en cuanto a la formación del hidrato para finalizar luego con lo obtenido en la disociación del mismo, demostrando así el logro de los objetivos propuestos.

IV.1. Confirmación de la formación del hidrato de tetrahidrofurano mediante la visualización microscópica

En esta sección se utilizó la visualización microscópica para establecer similitudes entre las imágenes correspondientes al hidrato de tetrahidrofurano obtenido en el laboratorio y las imágenes que aparecen en la bibliografía. Se comenzará comparando las estructuras de agua pura y las formaciones de hidratos obtenidas en el laboratorio con la bibliografía disponible, con la finalidad de descartar la formación de hielo en las imágenes obtenidas en la experimentación.

En la figura N°26 se muestran dos imágenes correspondientes a lo observado para el agua pura y para la formación de hidratos al 20% p/p de tetrahidrofurano.

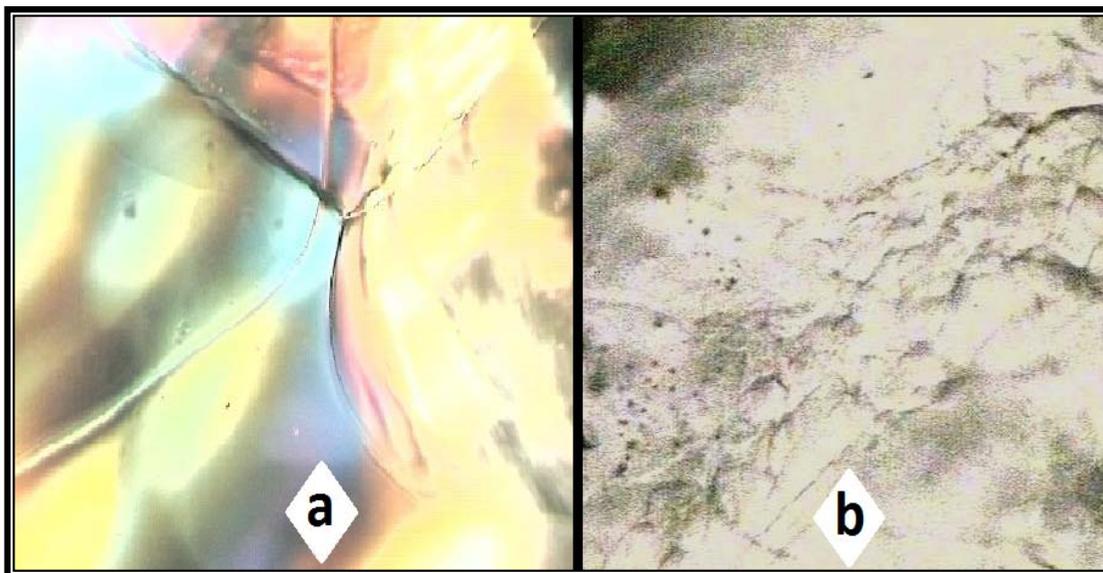


Figura N°26: a) Formación de hielo obtenida de agua pura. b) Formación de un cristal de hidrato a partir de tetrahidrofurano al 20% p/p.

Como se puede observar, ambas imágenes reflejan estructuras diferentes. Nótese en la figura N°26 a) que el hielo se ve representado por una estructura lisa, homogénea cuyas únicas alteraciones son grietas uniformes que no ocasionan relieve alguno sino que forman parte de la placa como tal (Delahaye, A., Fournaison, L. y Guilpart, J., 2010). Por otro lado, en la formación de hidrato de tetrahidrofurano al 20% p/p representado en la figura N°26 b) se aprecia una estructura caracterizada por formaciones de cavidades en relieve con forma poliédrica, por tanto la estructura no es lisa, ni homogénea y en consecuencia se confirma que no se está en presencia de una estructura de hielo como la discutida anteriormente.

En la figura N°27 se muestran imágenes obtenidas de la bibliografía correspondientes a cristales de hidratos sI y sII e imágenes correspondientes a estructuras de hidratos para dos casos diferentes formados a partir de tetrahidrofurano como huésped en el laboratorio.

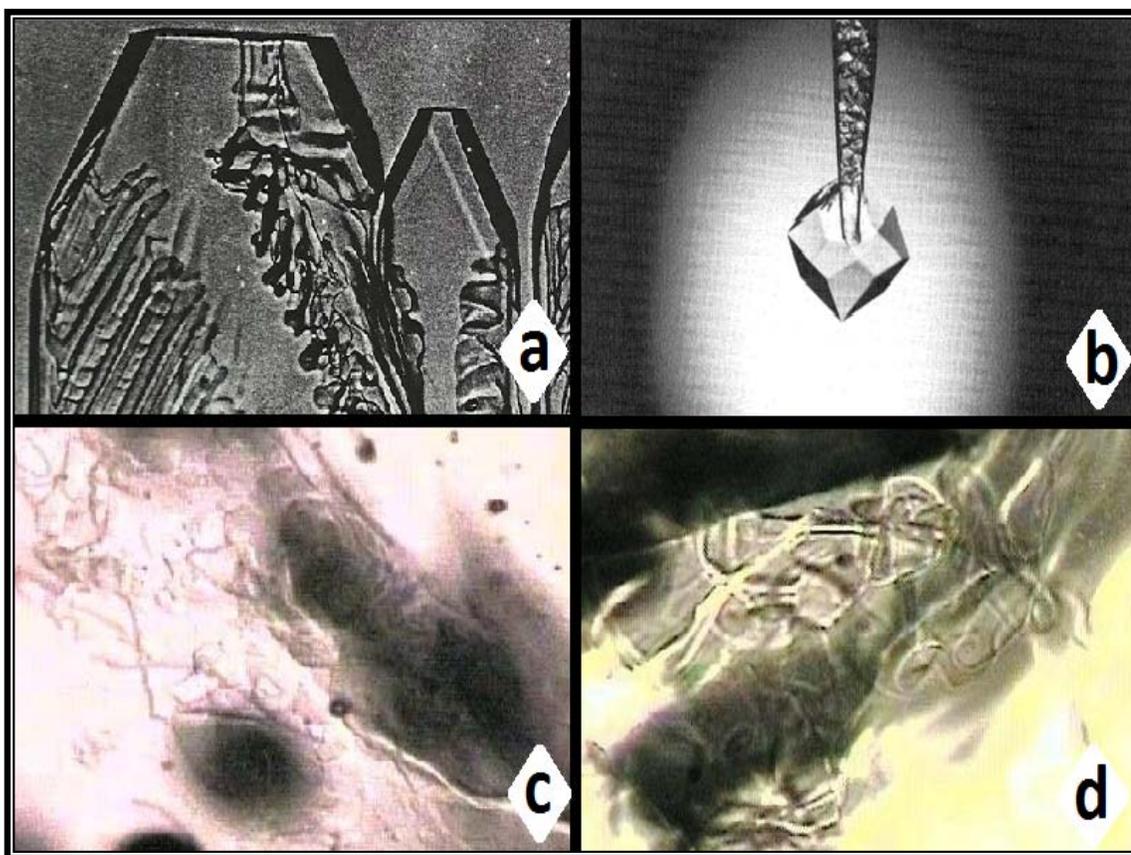


Figura N°27: a) Cristal de hidrato de estructura sI (Larsen, R., 1997). b) Cristal de hidrato de tetrahidrofurano (sII) (Sloan, E., 1998). c) Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p d) Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua salada al 10% p/p.

Al observar los cuatro diferentes casos de la figura N°27, resalta una similitud importante entre todas y es la forma de los cristales elaborados. En los dos primeros casos representados por las letras a y b, a pesar de estar en presencia de estructuras de hidratos diferentes (sI y sII respectivamente), ambas presentan en su forma contornos poliédricos como partes de su estructura. En el caso b se muestra una cavidad de hidrato de tetrahidrofurano y es necesario destacar la forma de la misma, conformada por caras poliédricas. Este hecho es esencial para demostrar lo que se obtuvo en el laboratorio, representado en los casos c y d, donde se aprecia una estructura sólida definida por caras poliédricas al igual que la mencionada anteriormente. También, de acuerdo con lo discutido en el capítulo II, las cavidades se van agrupando, formando

estructuras de hidratos que presentan relieve en su forma, lo que se ve claramente reflejado en los casos c y d de la figura N°27. Finalmente, al terminar estas pruebas de micrografía, el cristal sólido fotografiado se derritió naturalmente a las condiciones ambiente y reveló el olor característico del tetrahidrofurano liberado, lo que indica que éste se encontraba presente dentro de las cavidades sólidas como huésped. En el capítulo de anexos del presente trabajo se pueden apreciar otros ejemplos con la misma estructura descrita para los sistemas de tetrahidrofurano-agua tratados.

Por todo lo antes mencionado, se constata la formación de hidratos en este trabajo especial de grado, por lo que se procede a la discusión de los resultados obtenidos para la segunda prueba realizada de conductividad y temperatura en función del tiempo, comenzando así con los blancos referenciales.

IV.2. Blancos referenciales

Con la finalidad de establecer un punto de referencia se crearon curvas de blancos referenciales, es decir, curvas de conductividad en función del tiempo integradas con su curva de temperatura en función del tiempo respectivamente para el agua pura, metanol y tetrahidrofurano (THF), agua salada al 20% p/p y agua salada al 50% p/p. La primera de ellas se muestra en la figura N°28 correspondiente a la curva del agua pura.

En esta se puede apreciar una disminución continua de la conductividad y de la temperatura a medida que transcurre el tiempo hasta llegar un punto donde ocurre un decrecimiento considerable en la curva de conductividad y paralelamente un aumento en la temperatura. Este fenómeno se debe a que en ese instante el agua alcanza su punto de congelación y la congelación del agua es un proceso exotérmico el cual tiene una entalpía de congelación igual a $-6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, es decir, se liberan 6 kJ de calor cuando se congela 1 mol de agua (Atkins, J., 2007), lo cual genera un aumento en la temperatura del sistema. Por otro lado la conductividad disminuye en ese mismo punto debido a que al producirse la congelación se están formando sólidos

cuyo valor de conductividad es bajo. Luego de esta etapa, la temperatura sigue disminuyendo de manera continua, lo que trae como consecuencia la disminución de

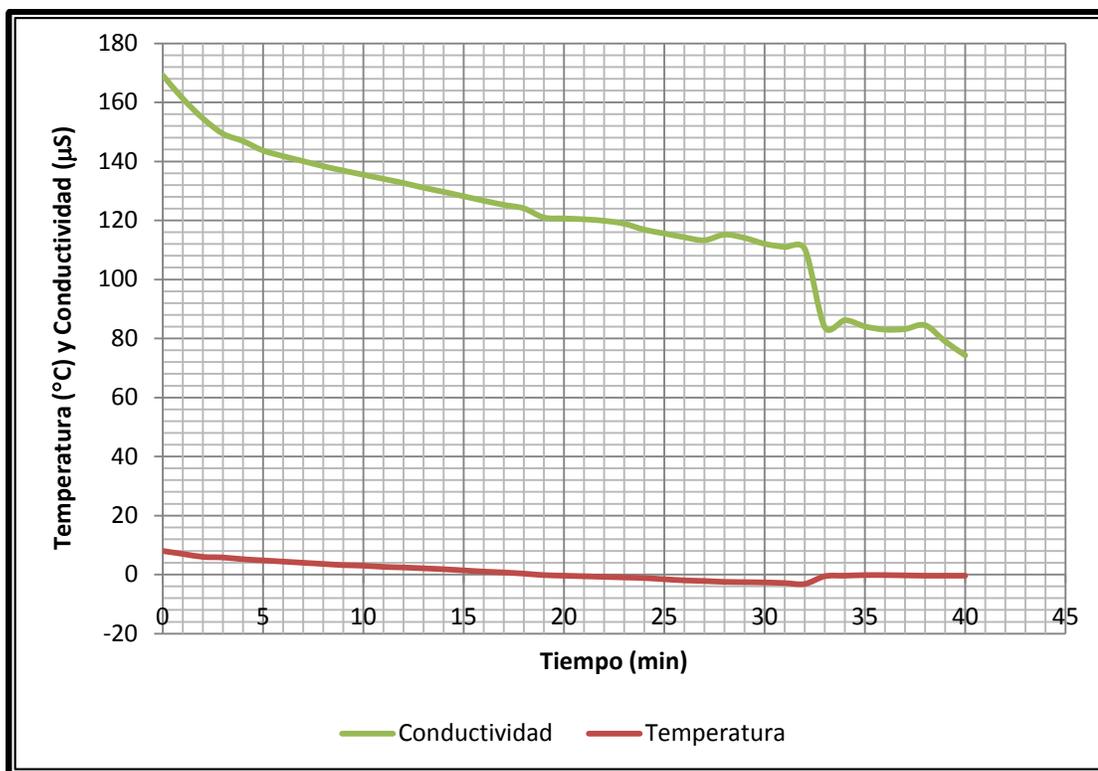


Figura N°28: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el agua pura.

la conductividad hasta que ambas alcancen su valor mínimo para esta experiencia.

La segunda curva a presentar es la generada con una muestra de metanol representada en la figura N°29.

Como se puede apreciar en las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo generadas para el metanol, se mantiene en un comportamiento casi constante, primero de decrecimiento y luego de crecimiento, sin presentar alteraciones considerables que evidencien cambios físicos en la muestra. Esto se debe a que el metanol tiene un punto de congelación de $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Gillespie, R., 1990) y el

sistema de refrigeración alcanza una temperatura mínima de $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo cual solo se produce una refrigeración.

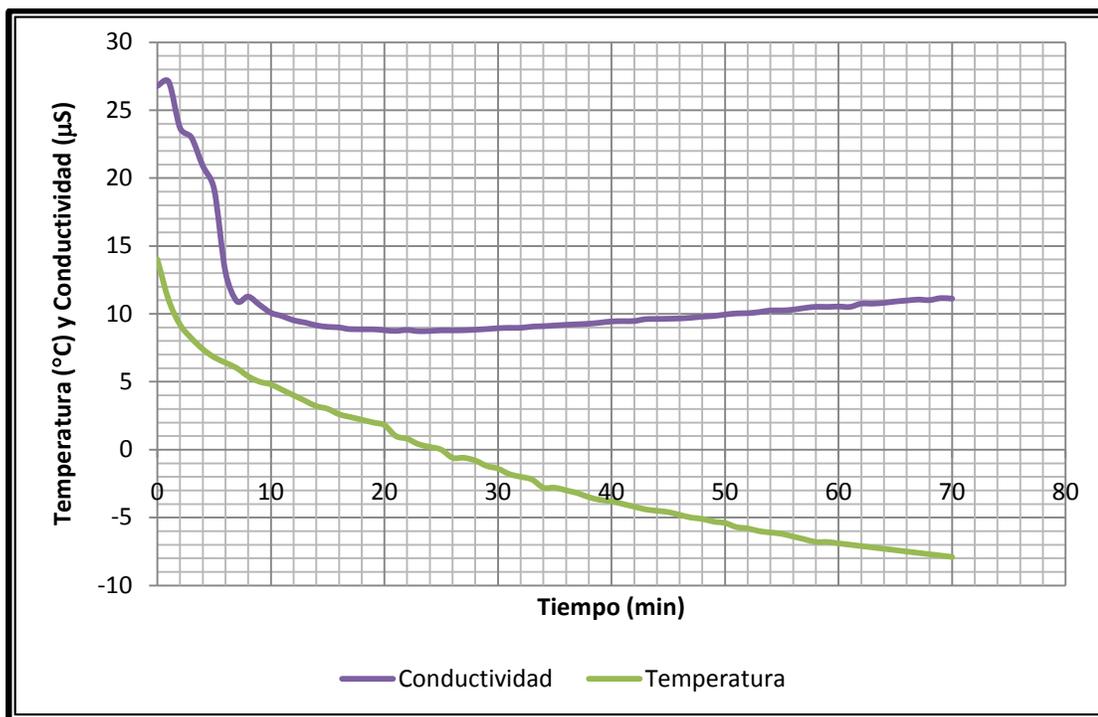


Figura N°29: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el Metanol.

En la tercera curva se presentan las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para el tetrahidrofurano en la figura N°30.

Análogamente al caso del metanol, se observa un comportamiento de decrecimiento y crecimiento casi constante sin presentar alteraciones considerables que evidencien cambios físicos en la muestra. Esto, puesto que el tetrahidrofurano tiene un punto de congelación de $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Mayer, R., 1993) y como se mencionó anteriormente, el sistema de refrigeración alcanza una temperatura mínima de $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A continuación, con el propósito de establecer comparaciones entre las experiencias realizadas en un medio ideal y controlado para agua destilada, se

efectuaron las mismas experiencias en un medio a base de agua salada a una concentración de 10% p/p y 50% p/p de iones presentes. Esto, con la intención de acercar los resultados a una situación más real y establecer diferencias entre lo ya

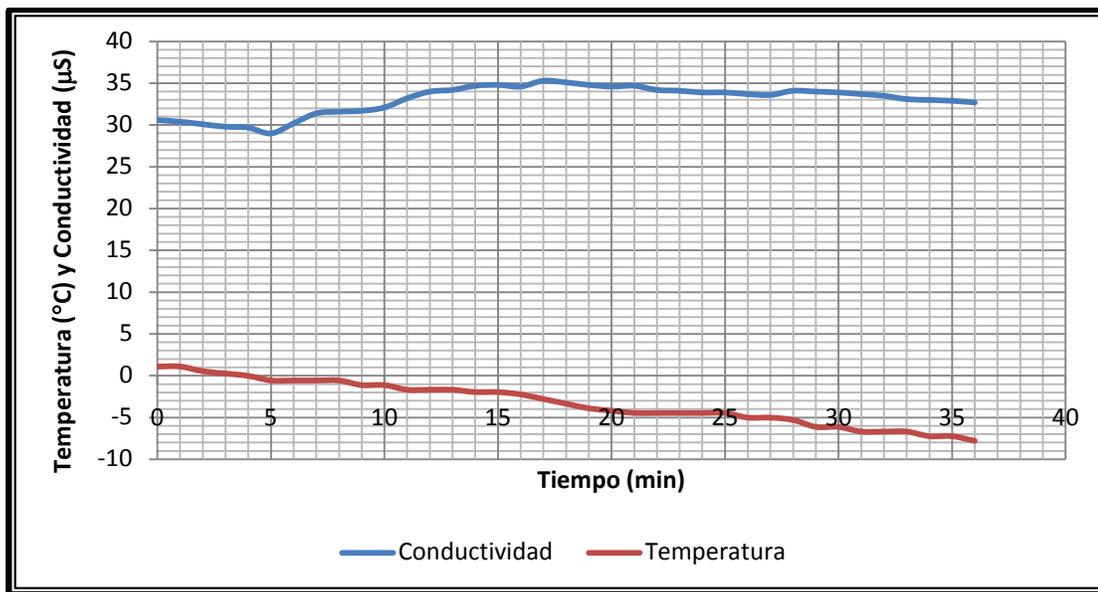


Figura N°30: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el Tetrahidrofurano.

trabajado y este caso. Por ello, se presentan las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para el agua salada al 10% p/p en la figura N°31.

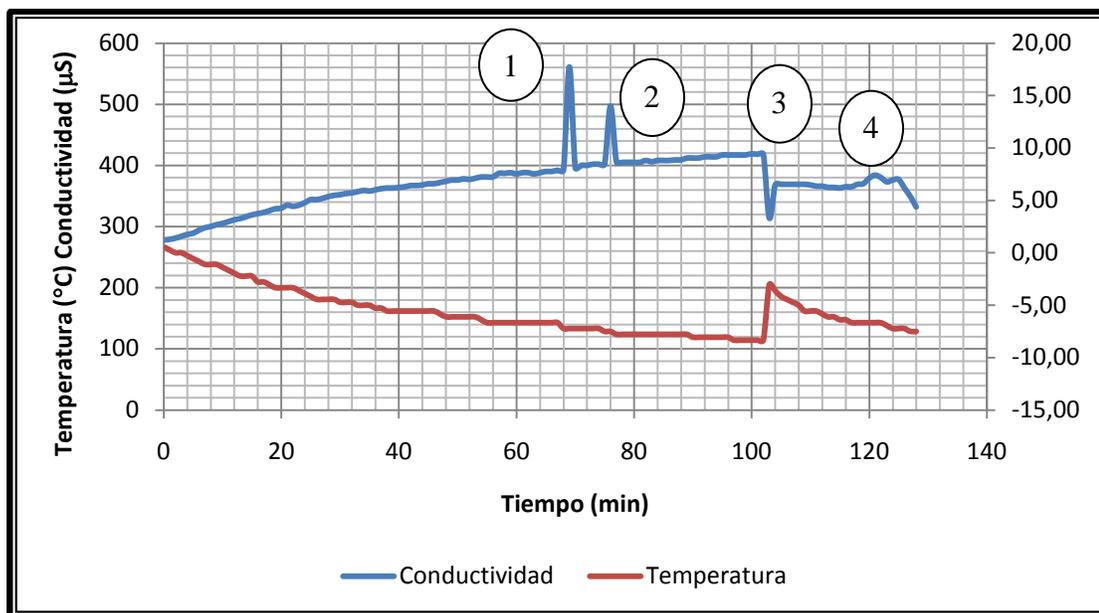


Figura N°31: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el agua salada al 10% p/p.

El hielo producido por agua salada es una sustancia heterogénea y variable. Por ello es difícil establecer un comportamiento absoluto y constante en cuanto a su naturaleza. Sin embargo, el proceso de congelación del agua salada se inicia con una primera etapa de cristalización donde se forma el llamado “hielo de agujas” el cual está constituido por diminutos cristales en forma de agujas a lo largo de toda la celda (Bradshaw, E. y Boosinger, B., 1994). Esta formación da a lugar al primer cambio de conductividad que puede observarse en el punto 1 de la figura N°31, esto puesto que al producirse diminutos cristales, la densidad salina aumenta en la muestra, es decir, hay mayor concentración de iones conductores, lo que da lugar a un cambio brusco en la conductividad que luego disminuye a un valor inferior. Esto podría explicarse debido a que el contenido de cristales en la muestra es tan escaso que valores tan elevados de conductividad no se mantienen constantes en el tiempo. Sin embargo, la conductividad continúa aumentando a medida que disminuye la temperatura por el mismo efecto del aumento de la densidad salina. Luego se da lugar la segunda etapa de congelación, llamada “hielo graso”. Esta no es más que la acumulación de mayor número de los cristales antes formados y se caracteriza por dar a la muestra una

consistencia de masa blanda y un aspecto blanquecino (Bradshaw, E. y Boosinger, B., 1994). En este punto ocurre el segundo cambio en la conductividad, reportado en el punto 2 de la figura N°31, por el aumento en la concentración de iones, pero al haber aun presencia de gran cantidad de líquido, esta no se mantiene en el tiempo, así que disminuye para luego seguir incrementando. Nótese como hasta este momento no han ocurrido cambios significativos en la temperatura más allá de un decrecimiento constante. Esto puede verse de acuerdo a que la cantidad cristalizada de agua ha sido tan pequeña que el calor que puede haberse desprendido es muy pequeño y no ha reportado cambios importantes en la muestra similar a lo observado en la figura N°28.

Una vez que la fracción de hielo excede el 30%-40%, se forma lo que se llamará la tercera etapa de congelación del agua salada, mezcla eutéctica. En esta se encuentran presentes cristales de hielo, sal y salmuera (Bradshaw, E. y Boosinger, B., 1994). En este punto hay una cantidad considerable de hielo presente por lo que ocurre una tercera disminución en la conductividad, representada en el punto 3 de la figura N°31, para luego alcanzar un valor mayor. La conductividad aumenta de nuevo debido a la concentración de sales en movimiento a lo largo de la muestra y como se puede observar, la temperatura presenta un aumento en el momento de la transición. Esto se debe a que la masa que se encuentra transformándose tiene un tamaño considerable y el calor liberado afecta al sistema. Finalmente, debido a la naturaleza de esta mezcla y característico de esta etapa, la conductividad, a pesar de disminuir un poco, tiende a aumentar hasta alcanzar el último pico observado en el punto 4 de la figura N°31 para luego dar lugar a la congelación y por tanto solidificación de la muestra, lo cual causa una disminución continua en la conductividad debido a la resistencia generada por el hielo formado.

Finalmente se presentan las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para el agua salada al 50% p/p en la figura N°32.

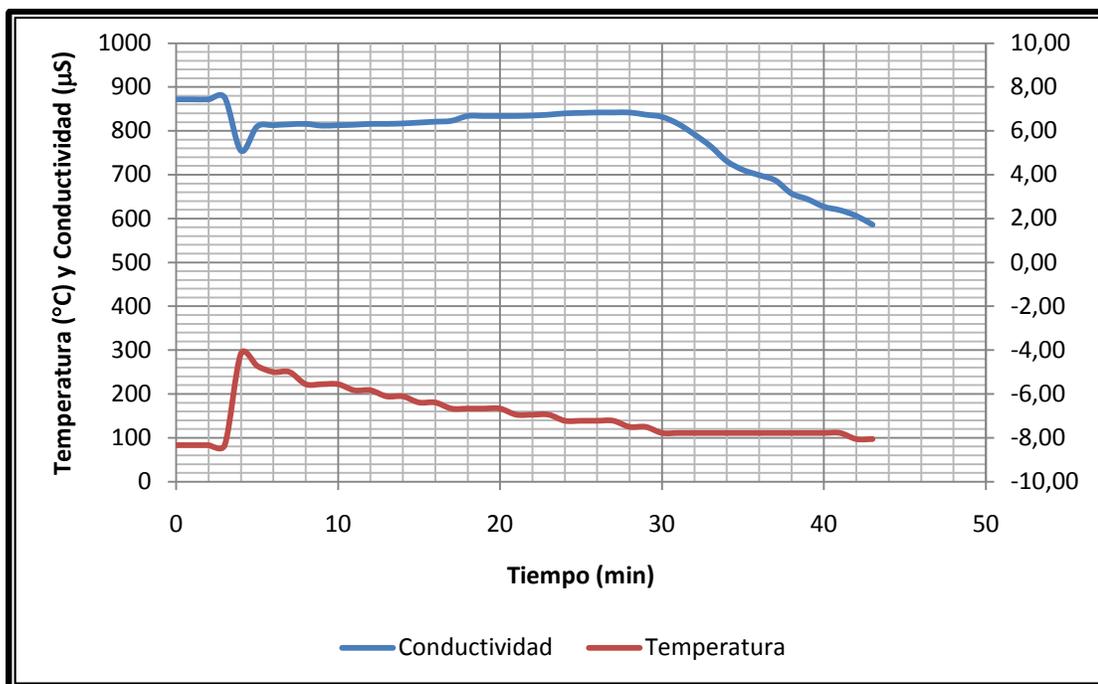


Figura N°32: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para el agua salada al 50% p/p.

Para este caso no se puede establecer de manera absoluta el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura debido a la alta concentración de sal presente en la muestra, lo cual da a lugar un comportamiento inestable a la misma durante el proceso de congelamiento, causando así una variación considerable con respecto al comportamiento mostrado en la figura N°31. Por tanto, la gráfica mostrada en la figura N°32 no es adecuada ni se puede tomar en consideración.

Una vez establecidas las curvas referenciales, sus características y comportamiento, se parte a la formación de los hidratos de tetrahidrofurano para lo cual se dedica la sección a continuación.

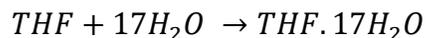
IV.3. Formación de hidratos de Tetrahidrofurano

Esta sección se dividirá en los dos casos tratados para la formación de hidratos. El primero correspondiente a la comparación de los hidratos de tetrahidrofurano formados a partir de agua con diferentes concentraciones de iones

presentes en ella y el segundo correspondiente a la formación de hidratos a partir de diferentes concentraciones de tetrahidrofurano en base de agua con concentración de 0% p/p de iones presentes.

IV.3.1. Comparación de hidratos de Tetrahidrofurano formados a partir de agua 0% p/p, 10% p/p y 50% p/p de iones presentes.

Como se ha mencionado en el presente trabajo de investigación, los hidratos de tetrahidrofurano se forman a partir de sistemas de tetrahidrofurano-agua al 20% p/p. De acuerdo con esto, se discutió el comportamiento de las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para esta relación estequiométrica representada por la ecuación de formación (Sloan, 1998):



con sistemas formados con agua a distintas concentraciones de iones presentes en ella: 0%p/p, 10 %p/p y 50% p/p. Esto con la finalidad de establecer diferencias entre cada uno de ellos.

Se comenzó discutiendo el comportamiento para las muestras al 0% p/p de iones puesto a que en torno a estas gira el cumplimiento de los objetivos planteados.

A continuación se presenta en la figura N°33 las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para la primera muestra de solución de tetrahidrofurano al 20% p/p en base de agua con 0% p/p concentración de iones presentes.

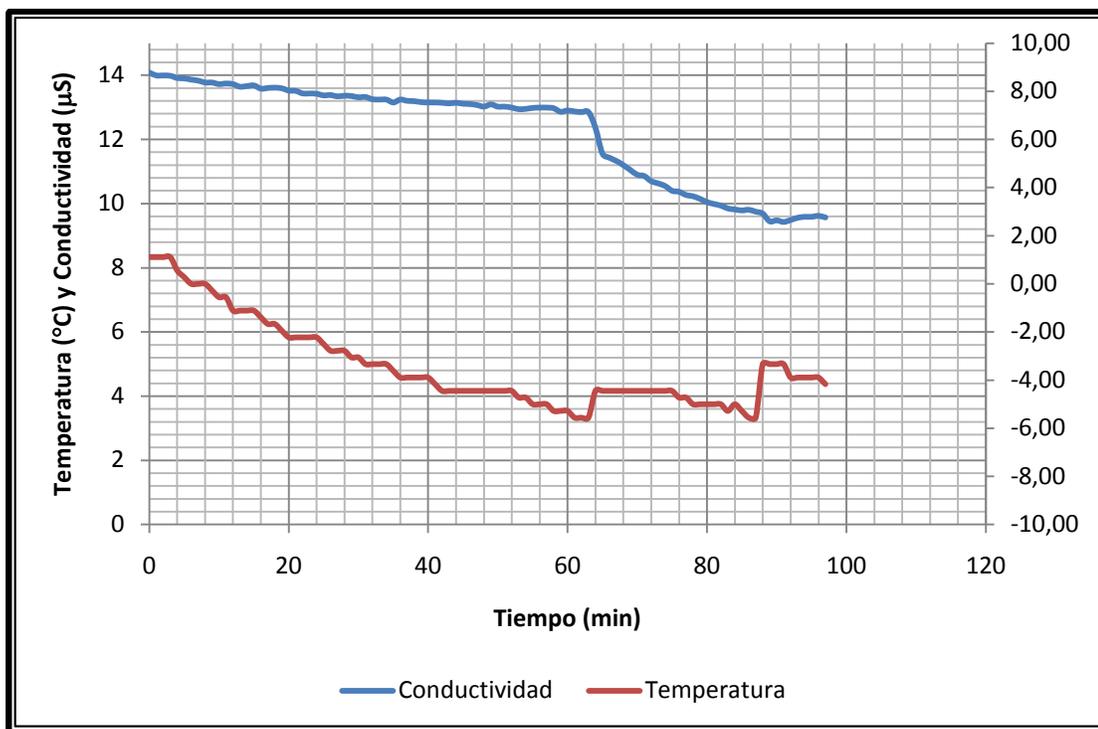


Figura N°33: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la primera muestra de THF-Agua al 20% p/p en base de agua con 0% p/p concentración de iones presentes..

Como se puede observar, las curvas en la figura N°33 presentan variaciones considerables que se pueden explicar de la siguiente manera: en primer lugar se aprecia un decrecimiento continuo en la temperatura y por ende en la conductividad, hasta llegar a un punto donde ocurre un aumento brusco en la temperatura y una disminución importante en la conductividad. Este punto se asocia a la primera etapa de formación del hidrato, la nucleación, donde se forman los primeros cristales y por ende las primeras cavidades. Al momento de la formación de los cristales se produce el proceso exotérmico del que se habló anteriormente en la congelación del agua, y se libera calor lo que ocasiona un incremento en la temperatura. Paralelamente disminuye la conductividad puesto que la solución está compuesta por la solución líquida y pequeñas cavidades sólidas con conductividad reducida lo cual causa una disminución en la conductividad de la solución. También se hace una observación importante en cuanto a la temperatura a la cual se produce esta primera variación, esta

corresponde a un valor de $-5,56\text{ }^{\circ}\text{C}$ y llega a un máximo de $-4,44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, como se verá más adelante, no en todas las muestras la temperatura a la cual se produce la nucleación es la misma. Existen variaciones en estos valores, lo que coincide con estudios tomados como referencia para este trabajo especial de grado como el realizado por Truls Valberg donde la temperatura de nucleación nunca fue la misma (Valberg, T., 2006).

Luego de esta primera variación, la temperatura se mantiene decreciendo continuamente sin mostrar cambios importantes en la curvas. No obstante, sí se evidencian cambios importantes de manera visual, esto debido a que en el comienzo de la nucleación, la celda contenedora de la muestra presenta visualmente un líquido incoloro y homogéneo (ver figura N°34.1). A medida que transcurre el tiempo, se va observando la formación de pequeños cristales (ver figura N°34.2) los cuales van tomando forma y cuerpo (ver figura N°34.3) hasta exponer una masa compuesta por cristales casi en su totalidad y, en muy escasa proporción, solución líquida (ver figura N°34.4).

A continuación, en la figura N°34 se pueden apreciar las diferentes etapas que se visualizan durante el transcurrir del tiempo luego de la nucleación.

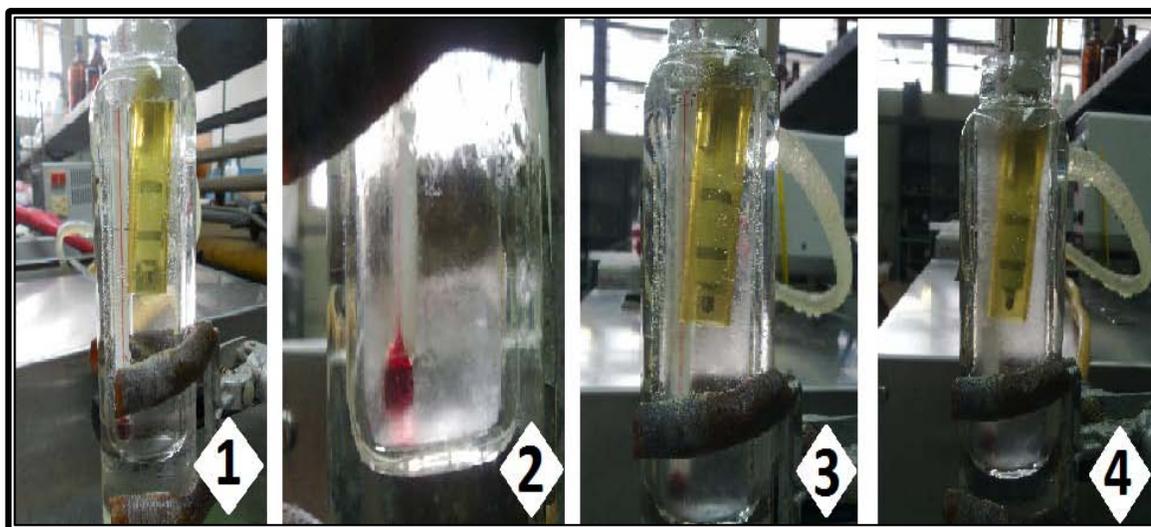


Figura N°34: Etapas de la nucleación observada.

Una vez formada esta masa de cristales, se apreció experimentalmente que la temperatura y la conductividad se mantiene disminuyendo hasta alcanzar el segundo punto crítico en la curva mostrada en la figura N°33, donde ocurre el segundo cambio importante en la temperatura y la conductividad. Aquí el contenido líquido es casi inexistente, y desaparece completamente cuando la masa cristalizada se congela en su totalidad en un proceso exotérmico, este fenómeno se asocia a la etapa de crecimiento del hidrato, formando así una estructura firme y compacta de hidratos de tetrahidrofurano. Al ser un proceso exotérmico, se libera calor y la temperatura del sistema incrementa nuevamente desde un valor de $-5,56\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-3,33\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, al estar en presencia de un sólido que crea resistencia al paso de electrones, la conductividad disminuye como se muestra en la figura N°33 y se mantiene así en el tiempo.

Con la finalidad de garantizar reproducibilidad en los resultados obtenidos, la prueba descrita al principio de esta sección se repitió 6 veces. En cada una de las experiencias se observó la misma tendencia en la curva de temperatura y conductividad, con dos etapas bien definidas asociadas a la nucleación y al crecimiento del hidrato respectivamente. Los valores reportados en cuanto a temperatura de nucleación, temperatura de crecimiento, diferencial de temperatura entre el inicio y el final de cada etapa y tiempo transcurrido entre cada etapa se encuentran de manera puntual en la tabla N°7.

Las gráficas correspondientes a cada una de estas pruebas se encuentran normalizadas para su mayor comprensión e integradas en la figura N°35.

Tabla N°7: Valores obtenidos en las pruebas de conductividad y temperatura en función del tiempo.

Número de prueba	Temperatura de nucleación (°C)	ΔT Luego de la nucleación (°C)	Temperatura de Crecimiento (°C)	ΔT Luego del crecimiento (°C)	Tiempo transcurrido entre nucleación y crecimiento (min)
1	-5,56	1,12	-5,56	2,23	24
2	-3,33	2,22	-5	1,44	38
3	0	1,11	-5,56	2,23	54
4	-0,28	0,83	-6,11	2,78	78
5	-8,33	8,33	-7,22	No se observó aumento de temperatura	22
6	-5,56	4,45	-7,78	3,89	48
7	-1,11	0,55	-7,78	3,89	74

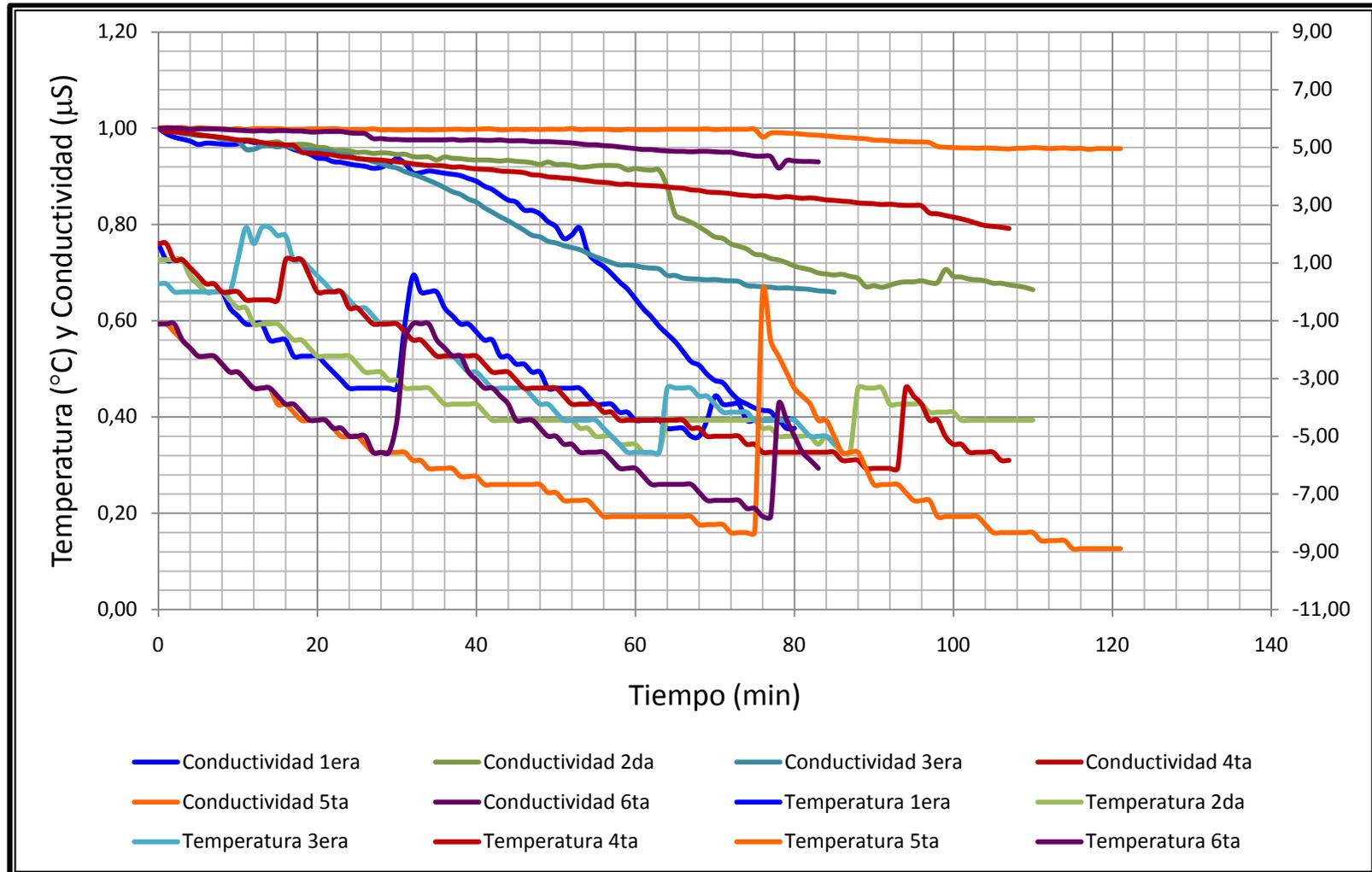


Figura N°35: Curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para todas las experiencias.

Como se puede apreciar en la tabla N°7, los valores en general son muy variables a pesar de que las gráficas mostradas en la figura N° 35 conservan casi en su mayoría la misma tendencia de comportamiento. No existe un valor de temperatura puntual de inicio de la nucleación ni del inicio del crecimiento, por lo que se puede considerar un rango de temperaturas al cual el sistema a escala de laboratorio es propenso a la formación de hidrato. Este rango, de acuerdo con los resultados de la tabla N°7, está representado por valores de temperatura desde 0°C hasta -8,33°C para la nucleación y por los valores de temperatura desde -5°C hasta -7,78°C para el crecimiento del hidrato. Finalmente para este caso, también se observó durante la experiencia, que el proceso de formación de hidratos puede ser acelerado por cualquier perturbación que cause agitación en la mezcla, esto se puede explicar debido a que la agitación causa una rápida unión entre los pequeños núcleos previamente formados para dar paso al proceso de nucleación. Análogamente ocurre con la etapa de crecimiento, puesto que una vez que la nucleación forma una masa crítica de cristales con una pequeña proporción de líquido, la perturbación causa agitación entre las cavidades, lo que promueve que estas se unan más rápidamente y de lugar al crecimiento y a una masa sólida y firme de hidratos.

A continuación se efectúa la discusión de las experiencias realizadas a dos concentraciones de agua salada en un sistema de Tetrahidrofurano al 20% p/p. La primera al 10% p/p y la segunda al 50% p/p de iones presentes.

En la figura N°36 se muestra el comportamiento de la conductividad y la temperatura en función del tiempo para un sistema formado con agua salada al 10% p/p y tetrahidrofurano al 20% p/p.

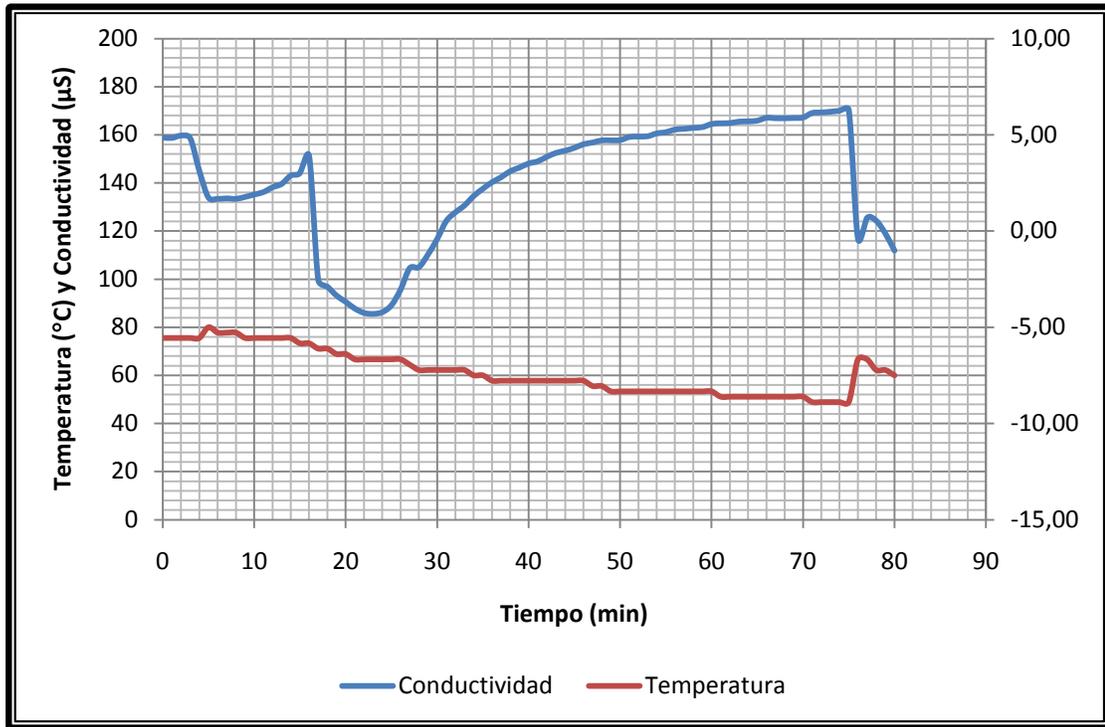


Figura N°36: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de Agua Salada al 10% p/p con Tetrahidrofurano al 20% p/p.

El comportamiento con respecto a la tendencia en la variación de la conductividad y la temperatura en función de tiempo de este caso fue análogo al que se observó en el último proceso realizado con una solución al 20% p/p de tetrahidrofurano en agua salada al 50% p/p. Es por ello que a continuación se mostrará el mismo en la figura N°37 y posteriormente se hará la discusión respectiva.

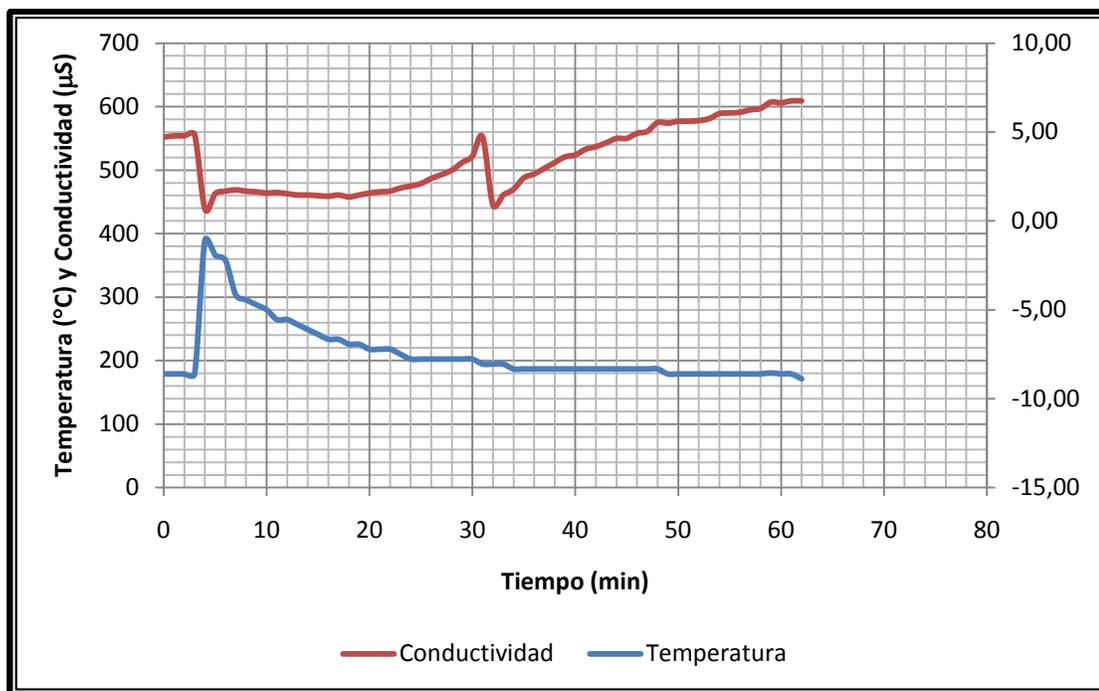


Figura N°37: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de Agua Salada al 50% p/p con Tetrahidrofurano al 20% p/p.

En ambos casos de sistemas de tetrahidrofurano al 20% p/p en agua salada a distintas concentraciones de iones presentes, se determinó que la prueba de conductividad no fue conclusiva y no se recomienda para la determinación de formación y presencia de hidratos. Esto se puede ver en la figura N°36, donde los cambios efectuados tanto en la conductividad como en la temperatura son similares a los obtenidos en el blanco referencial obtenido en la figura N°31, por lo que no hay indicativos significativos gráficamente de la formación de hidratos. Sin embargo, esta formación de hidratos de tetrahidrofurano se evidencia en las pruebas de micrografía realizadas a cada una de las muestras recolectadas. Para el primer caso de agua salada al 10% p/p se puede observar la figura N°26, donde se evidencian estructuras ya definidas anteriormente como formación de hidratos.

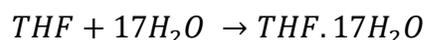
Por otro lado, para el sistema con agua salada al 50% p/p el comportamiento obtenido en la figura N°37 no es conclusivo debido a que no se tiene un comportamiento referencial válido como ha sido explicado anteriormente, y a pesar

de representarse dos etapas en la congelación de la muestra, estas no son naturales de un medio salado y por tanto no se pueden establecer como comportamiento general para la formación de hidratos. Sin embargo, análogo con el caso anterior, se puede evidenciar la formación de hidratos en los resultados de la prueba de micrografía, donde se pueden apreciar estructuras ya definidas como características de los hidratos (ver Anexos, figura N°58). Estas estructuras se caracterizaron por ser más frágiles que las anteriormente formadas lo que se puede explicar por la alta concentración de sal presente en el sistema y la acción inhibidora de la misma a la formación de los hidratos.

Una vez evaluado un sistema en proporción estequiométrica de Tetrahidrofurano – Agua al 20% p/p de Tetrahidrofurano, se realizó la discusión de sistemas con diferentes concentraciones del mismo en la sección a continuación.

IV.3.2. Comparación de hidratos de Tetrahidrofurano formados a partir de sistemas de Tetrahidrofurano-Agua al 10% p/p, 30% p/p y 50% p/p de Tetrahidrofurano.

Como se ha mencionado en el presente trabajo de investigación, los hidratos de tetrahidrofurano se forman a partir de soluciones de tetrahidrofurano-agua al 20% p/p siguiendo la ecuación de formación (Sloan, 1998):



Sin embargo, como se verá a continuación, cuando las proporciones son diferentes a esta relación, la formación de hidratos se ve afectada. Por ello se discutirá el comportamiento de las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo para concentraciones de tetrahidrofurano al 10% p/p, 30% p/p y 50% p/p en agua. Esto con la finalidad de establecer diferencias entre la concentración óptima para la formación de hidratos y concentraciones menores y mayores a la misma.

Se discutirá a continuación el proceso efectuado con una concentración al 10% p/p.

En la figura N°38 se encuentra representada la curva temperatura y conductividad en función del tiempo generada para este caso.

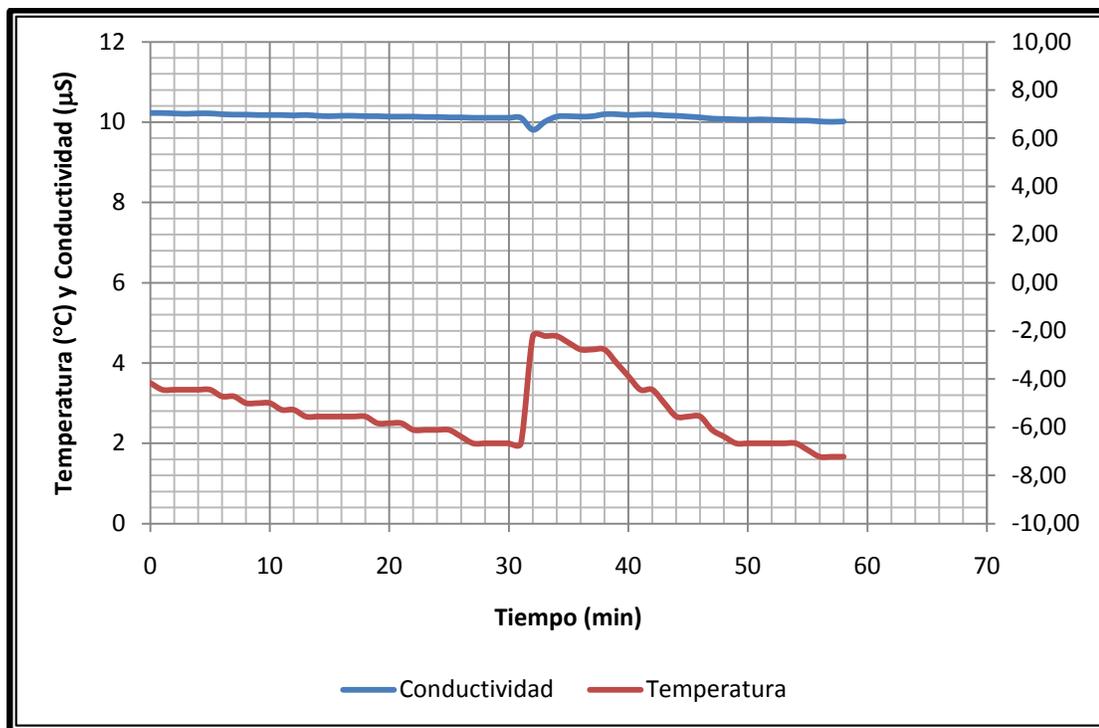


Figura N°38: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de THF-Agua al 10% p/p.

Este proceso tuvo un comportamiento similar al obtenido en la figura N°28 para el agua pura, donde se observa solo un cambio relevante en la temperatura y en la conductividad. Como se puede apreciar, la conductividad disminuye de manera continua a igual que la temperatura, luego llega a un punto donde ocurre el aumento súbito de temperatura. Aquí la conductividad aumenta ligeramente, debido al aumento de temperatura, para luego decaer debido a que se encuentra en presencia de cristales sólidos de hielo. Luego de esto, no ocurre ningún cambio importante, sin embargo se observa que la conductividad se mantiene aumentando y disminuyendo lo que se le atribuye a la pequeña cantidad de tetrahidrofurano líquido presente. Es importante resaltar que el tetrahidrofurano nunca alcanza su temperatura de congelación y tampoco presenta una concentración suficiente para formar hidratos así

pues, esa pequeña cantidad de líquido se mantiene distribuida a los largo de toda la masa de hielo causando alteraciones en la curva de conductividad hasta llegar a un punto donde estos valores se estabilizan y los valores se mantienen constantes como se puede observar al final de la curva en la figura N°38.

Posterior a esta experiencia, se estudió el caso del mismo proceso para una solución al 30% p/p de tetrahidrofurano, lo que representa una concentración ligeramente mayor a la concentración óptima. La curva generada se puede apreciar en la figura N°39.

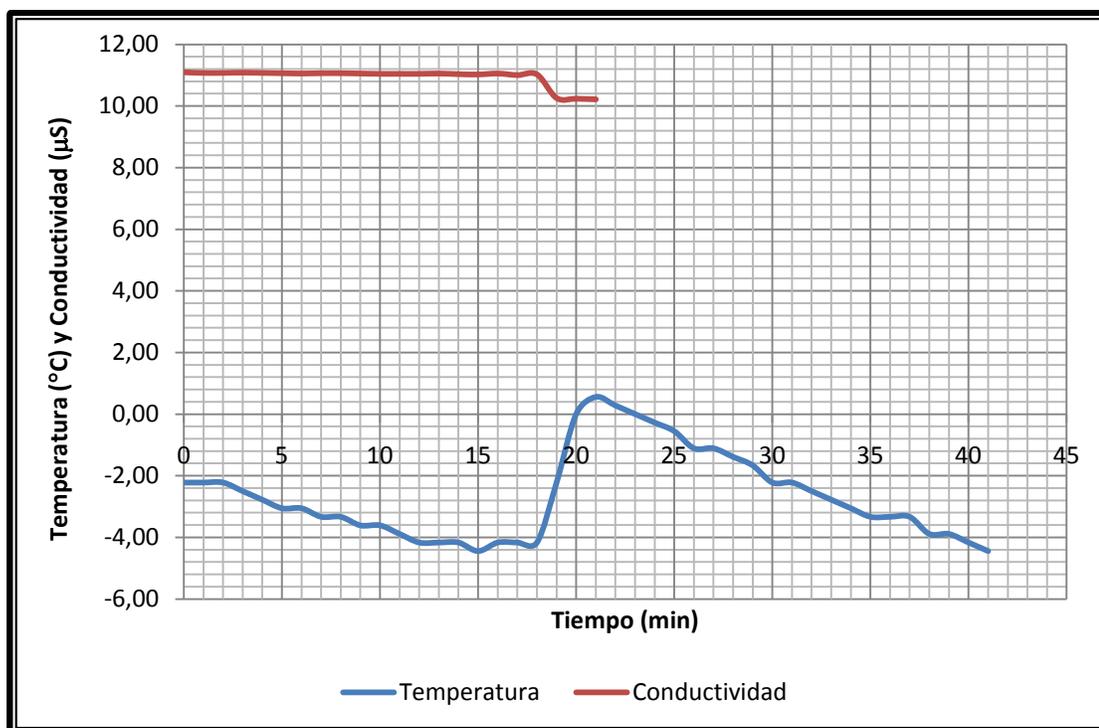


Figura N°39: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de THF-Agua al 30% p/p.

El comportamiento de este caso fue análogo al que se observó en el último proceso realizado con una solución al 50% p/p de tetrahidrofurano. Es por ello que a continuación se mostrará el mismo en la figura N°40 y posteriormente se hará la discusión respectiva.

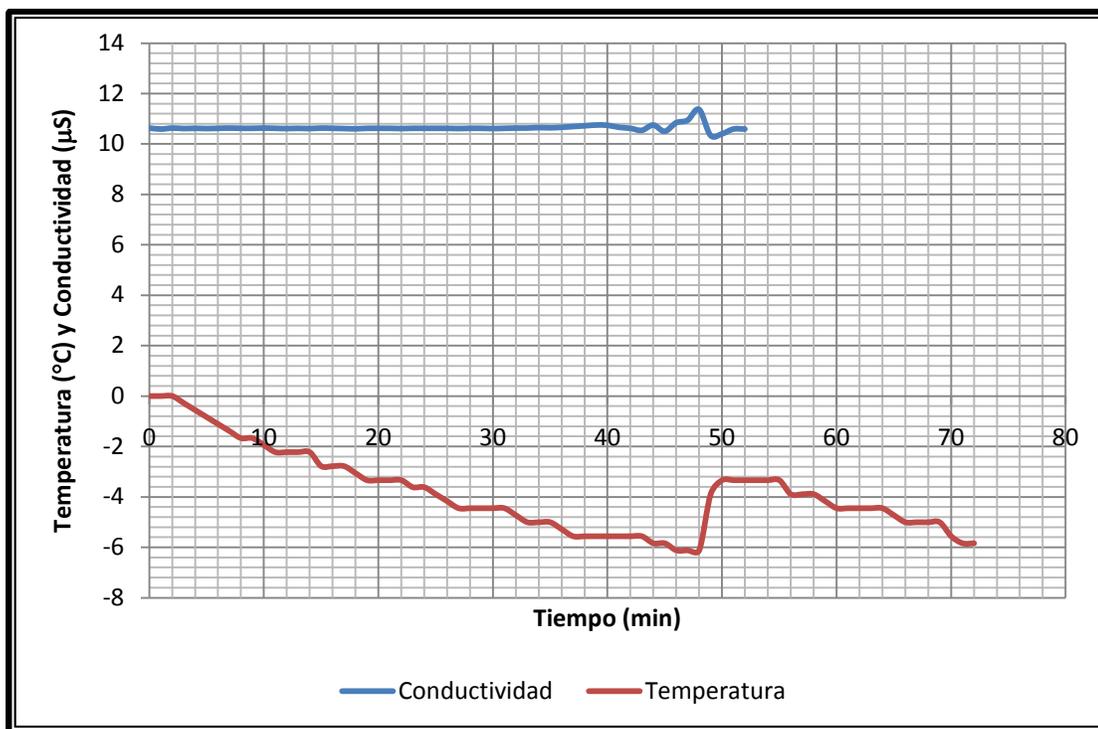


Figura N°40: Curva de Conductividad en función del Tiempo y Temperatura en función del Tiempo para la muestra de THF-Agua al 50% p/p.

Como se puede observar, en ambos casos (figura N°39 y figura N°40) la tendencia de la curva de conductividad y temperatura son similares. Ambas se mantienen descendiendo de manera continua hasta llegar a un punto donde ocurre el incremento súbito de la temperatura y el decrecimiento de la conductividad. Esto se debe a lo explicado en los casos anteriores donde el proceso de congelación del agua es exotérmico, este libera energía al momento de formar los núcleos de hidratos y produce un aumento en la temperatura. Por otro lado, al estar ante una muestra con presencia de sólidos, que a su vez provocan una resistencia al paso de los electrones, la conductividad desciende. Lo importante a resaltar en estos casos es una similitud que comparten gráficamente y una diferencia con respecto a los casos anteriores y es que aquí no se observa un segundo cambio en la temperatura y en la conductividad denotando así la segunda etapa de crecimiento del hidrato. Como se observa en las figuras N°39 y N°40, a pesar de que la curva de temperatura continua reportando valores, la de conductividad se hace imposible de reportar. Esto se produce debido a

que en ambas soluciones previas al proceso, existe un exceso de tetrahidrofurano, entonces el agua presente forma núcleos con el tetrahidrofurano necesario pero el que se encuentra en exceso se mantiene en estado líquido a lo largo de toda la muestra impidiendo el crecimiento del hidrato y ocasionando una inestabilidad considerable en la conductividad, lo cual impide tomar datos más allá de ese punto. Esto se encuentra representado en la figura N°41.1, donde se puede apreciar que la celda contiene una muestra sólida pero no homogénea y, a su derecha, en la figura N°41.2 se capta claramente la separación entre los hidratos sólidos formados y el tetrahidrofurano líquido, el cual permite ver el conductímetro a través del cristal.

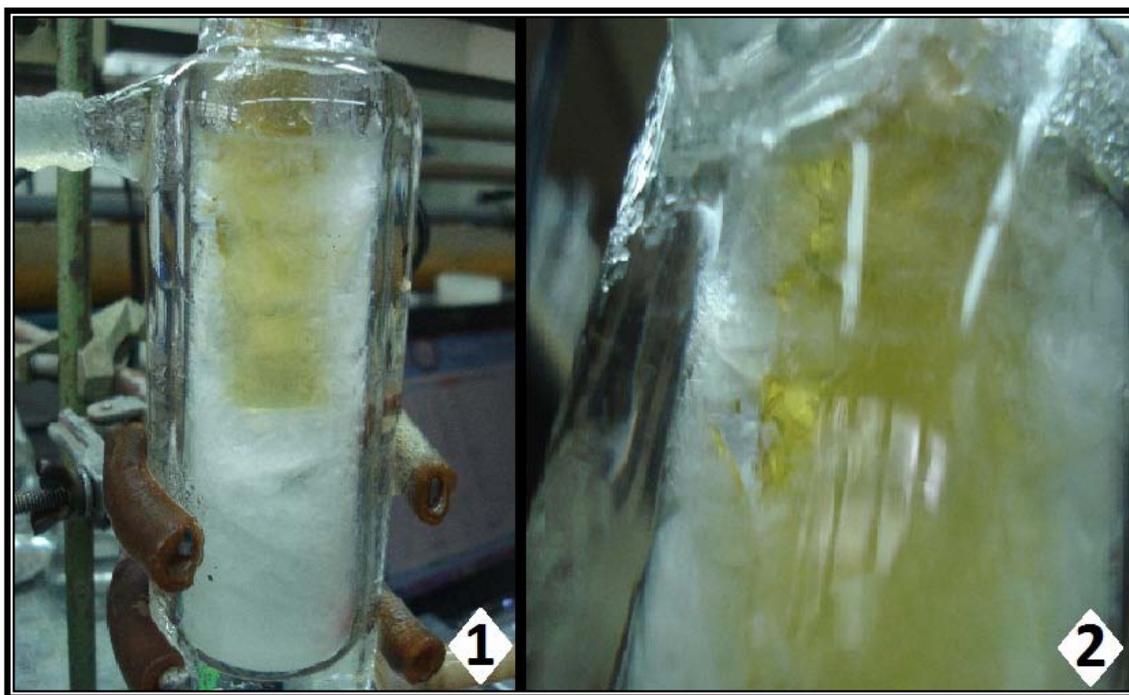


Figura N°41: Muestra con exceso de tetrahidrofurano a la concentración óptima.

La temperatura sí continúa disminuyendo, pero el proceso de formación del hidrato se ve interrumpido y es por ello que, de acuerdo con las experiencias realizadas, se determinó que las concentraciones de 30% p/p y 50% p/p de tetrahidrofurano no son adecuadas para la formación de hidratos.

Por otro lado, las diferencias entre las figuras N°39 y N°40, se aprecian en la temperatura a la cual se produce la nucleación, sin embargo ambos valores están dentro del rango mencionado al inicio de esta sección. Además de esto, también se observa, que la inestabilidad en la conductividad, mencionada anteriormente, inicia primero en la muestra al 50% p/p de tetrahidrofurano, mientras que en la muestra al 30% p/p de tetrahidrofurano existe estabilidad de los datos generados por más tiempo. Esto podría explicarse de acuerdo a la cantidad en exceso del tetrahidrofurano. En la muestra al 30% p/p de tetrahidrofurano existe una cantidad menor que la que se encuentra presente en la muestra al 50% p/p y considerando que es precisamente el líquido en exceso presente en la muestra el que da a lugar a la inestabilidad en la conductividad, para este caso a mayor concentración de líquido presente, menor tiempo de estabilidad en la conductividad luego del inicio de la etapa de nucleación.

Otra observación importante se hizo durante la nucleación en la muestra con 50% p/p de tetrahidrofurano. Esta se ve representada en la figura N°42 mostrada a continuación.

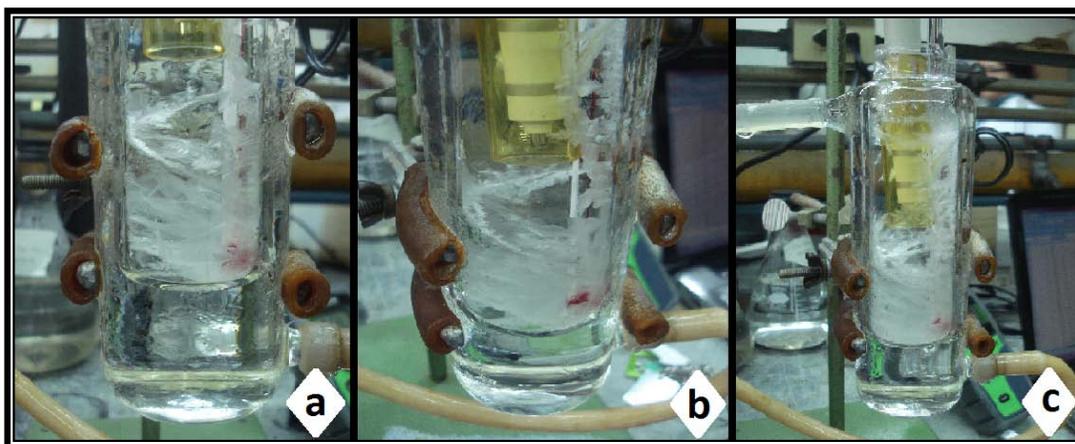


Figura N°42: Formación de los cristales de hidratos en forma de espiral alrededor de las paredes de la celda.

Nótese en las tres secciones a, b y c de la figura N°42 el modo en el que crece el cristal de hidrato en la celda. Este comienza la formación de cristales en forma de espiral como se aprecia en la figura N°42 a) para luego rodear las paredes con la

misma espiral claramente apreciable en la figura N°42 b) y luego dar cuerpo al bloque sólido de cristal de hidrato como el mostrado en la figura N°42 c). Considerando que la celda es un cilindro semejante a una tubería, se podría hacer la analogía del crecimiento del cristal de hidrato en las mismas en la industria donde este, en una fase inicial, tiene la tendencia a crecer alrededor de las paredes de las tuberías en forma de espiral.

Por otro lado, también se observó a través de la celda la naturaleza de los cristales formados. Estos, como se discutió al inicio de este capítulo mediante las pruebas de micrografía, se encuentran constituidos por estructuras poliédricas como se aprecia claramente a la derecha de la figura N°43.

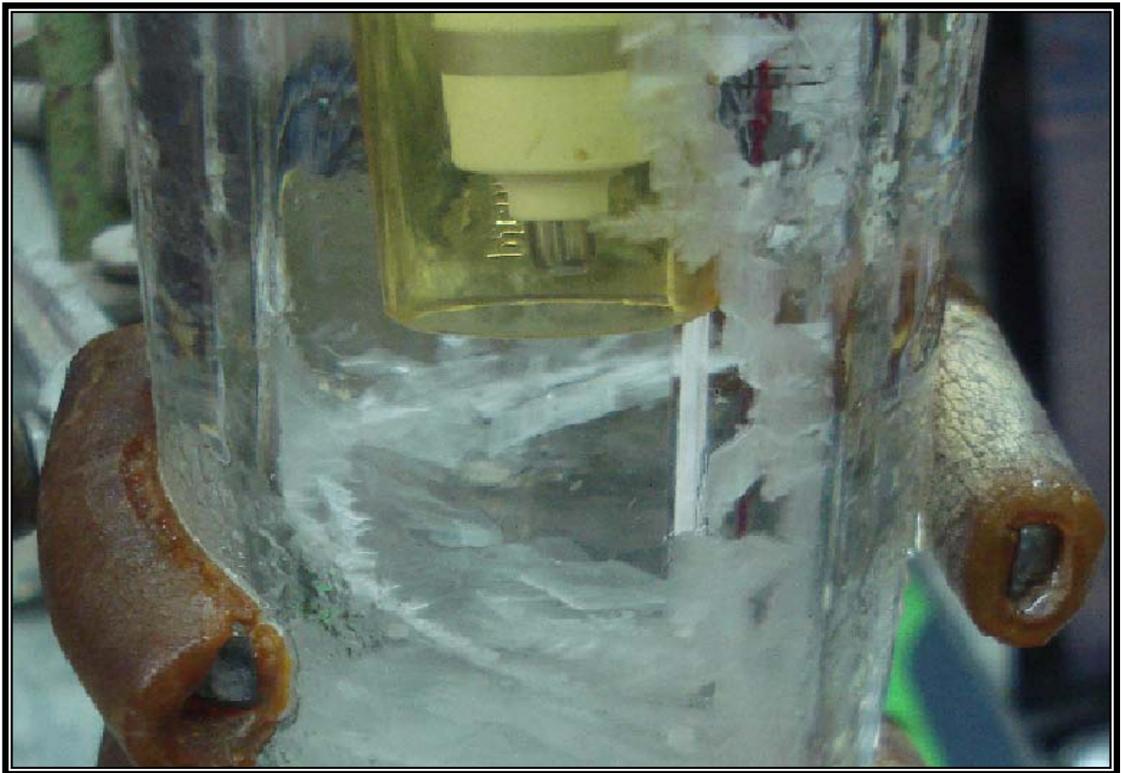


Figura N°43. Cristales de hidratos constituidos por estructuras poliédricas.

Con esto se finaliza la discusión acerca de las experiencias realizadas para la formación de los hidratos de Tetrahidrofurano. A continuación se discute acerca de la disociación de los mismos.

IV.4 Disociación de hidratos de Tetrahidrofurano

Esta sección se dividirá en los dos casos tratados para la disociación de hidratos. El primero correspondiente al uso del inhibidor en forma preventiva y el segundo correspondiente al uso del inhibidor en forma correctiva.

IV.4.1 Uso del inhibidor en forma preventiva a la formación del hidrato

- Inhibición por medio del Metanol

Para el caso de la forma preventiva a la formación del hidrato, se añadió la cantidad estipulada de metanol al momento que se lleva a cabo la nucleación, previa a la etapa de crecimiento, este ha sido agregado y agitado para alcanzar una distribución a lo largo de toda la celda. Se presentan los casos correspondientes a la concentración de iones presentes en el agua utilizada para el sistema tetrahidrofurano-agua: 0%p/p y 10% p/p de iones presentes.

Se partió del hecho que el metanol es el inhibidor termodinámico comercial preventivo por excelencia en la industria química a una concentración del 10% p/p (Sloan, E., 1998), por lo que se usa entonces una concentración inferior a la misma del 6% p/p. Esto con la finalidad de establecer una comparación entre el efecto del metanol y el efecto del extracto de Pectina a una misma concentración.

La primera experiencia se realizó para el sistema con base de agua con 0% p/p de iones presentes, donde la curva de comportamiento de conductividad generada se muestra en la figura N°44.

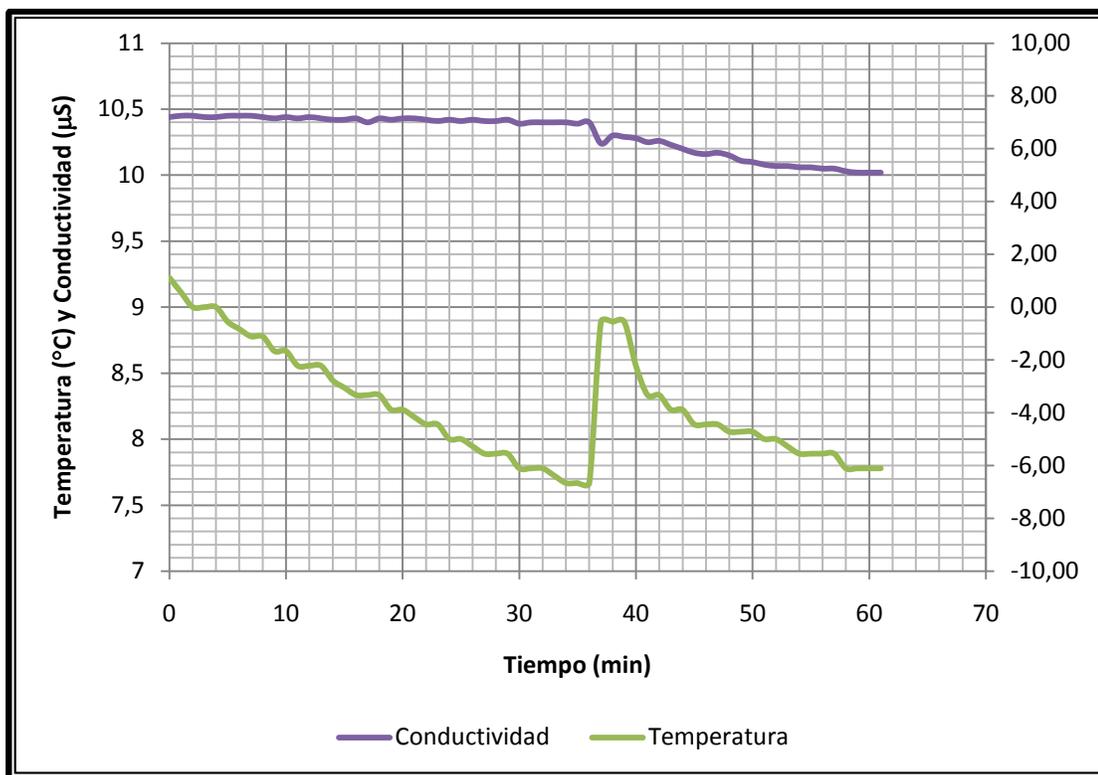


Figura N°44: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL de metanol previa a la formación del hidrato con base de agua destilada.

Al observar la figura N°44, se puede apreciar que una vez agregado el metanol, luego de ocurrida la nucleación, la conductividad tiende a disminuir y luego a estabilizarse. La muestra contenida en la celda no alcanza la congelación y se mantiene en un estado parcialmente cristalizado.

Posteriormente se considera la experiencia realizada con un sistema de tetrahidrofurano – agua, con presencia de iones en el agua al 10% p/p. De esta experiencia se obtuvo la curva de conductividad y temperatura en función del tiempo mostrada en la figura N°45.

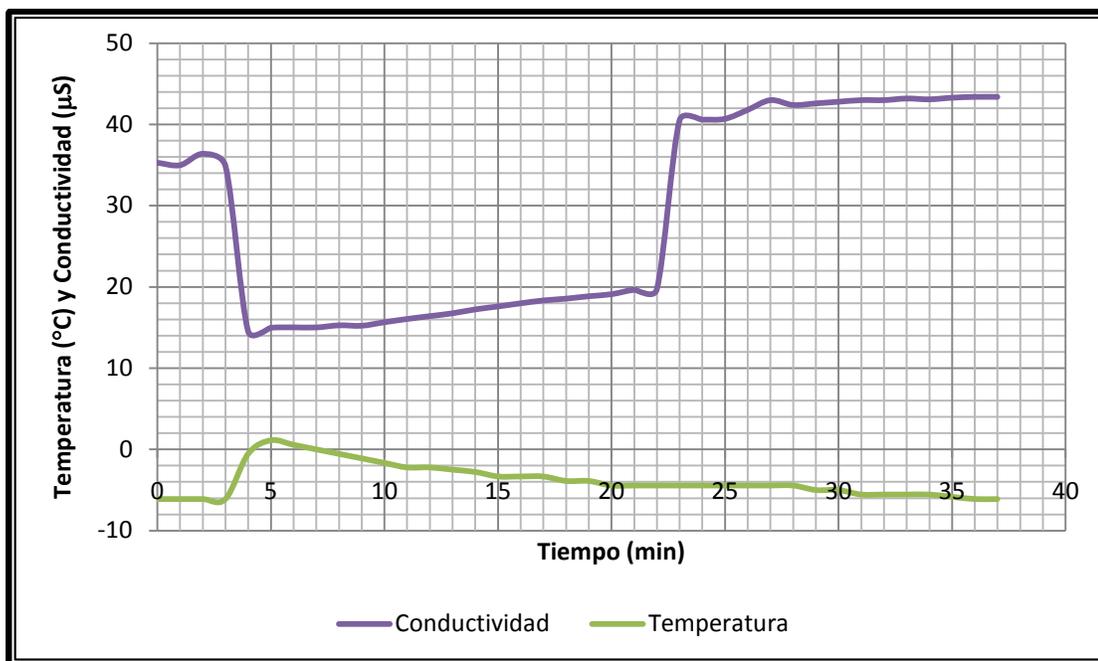


Figura N°45: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL de metanol previa a la formación del hidrato con base de agua salada.

Para este caso se encuentran presentes dos acciones inhibitoras como lo es la presencia de sales en el sistema y la presencia del metanol, allí se puede observar que luego de producida la nucleación, ya denotada anteriormente por el primer cambio brusco en la conductividad, y luego de agregar el metanol, la conductividad se mantiene incrementado de manera constante análogo al caso anterior. Sin embargo, luego de un tiempo, se produce un aumento importante en la misma lo cual indica que la muestra sufrió un cambio considerable en la densidad salina, lo que conduce a un incremento en el número de cristales. La muestra permanece cristalizada pero no llega a solidificarse, es decir no alcanza el crecimiento del hidrato lo que constata el doble efecto inhibitor por parte del metanol y la sal presente en el sistema.

- Inhibición por medio de extracto de Pectina con base de metanol

Al igual que para el caso del metanol, para la inhibición por medio de extracto de Pectina se agregó la cantidad estipulada, de 1mL y 3mL, de la misma y se

presentan los casos correspondientes a la concentración de iones presentes en el agua utilizada para el sistema tetrahidrofurano-agua: 0% p/p y 10% p/p de iones presentes.

Esta adición se hizo luego de ocurrida la nucleación, previa a la etapa de crecimiento, como se muestra en la figura N°46 donde la pectina ha sido agregada y agitada para alcanzar una distribución a lo largo de toda la celda, viéndose por ello en la misma un color turbio tendiendo a amarillo el cual se debe al color amarillo del extracto de Pectina. Se utilizaron dos cantidades diferentes de pectina, la primera de 1 mL y la segunda de 3 mL, con la finalidad de usar una cantidad igual y una aun menor a la usada anteriormente de metanol.

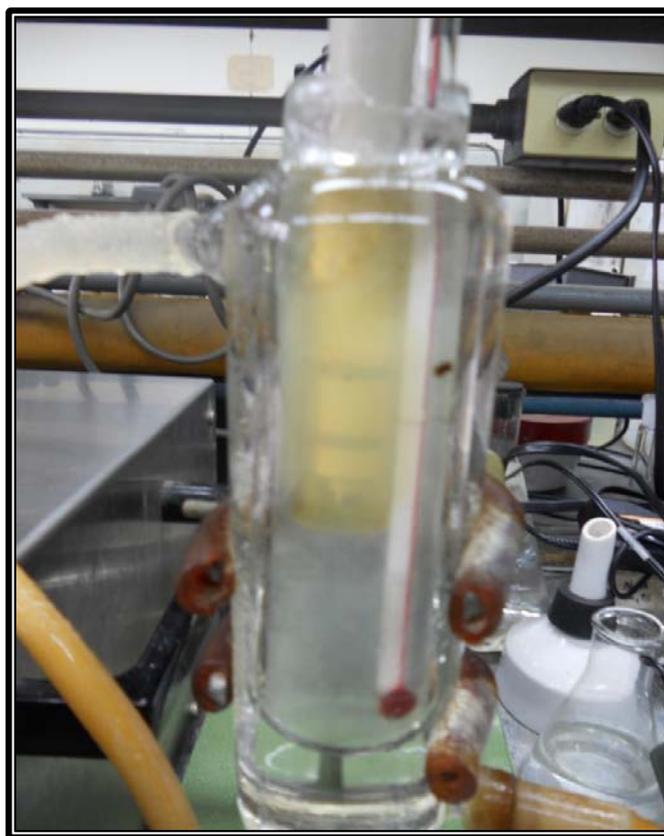


Figura N°46: Adición del extracto de Pectina previa a la formación del hidrato.

Para el primer caso, luego de agregada la pectina, se alcanza la formación del hidrato como se puede observar en la figura N°47. En esta se puede apreciar la

disminución inicial en la conductividad para luego aumentar al incorporarse la pectina al sistema. En este punto, aun con la presencia de la pectina, la temperatura sigue disminuyendo al igual que la conductividad hasta ocurrir la segunda disminución de esta denotando así ambas etapas: nucleación y crecimiento. Finalizada la experiencia se obtiene la masa firme y sólida que caracteriza al hidrato, por lo que se considera entonces esta una concentración insuficiente para la inhibición.

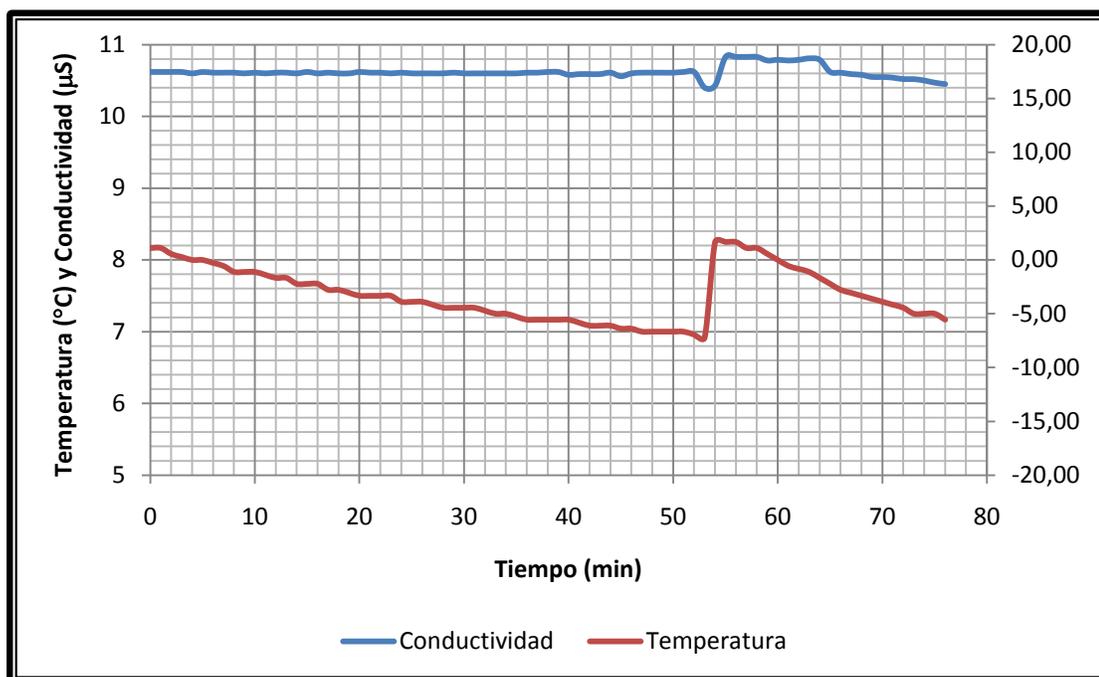


Figura N°47: Comportamiento de la conductividad con adición de 1 mL del extracto de Pectina posterior a la formación del hidrato.

Posterior al caso anterior se repite la experiencia con una concentración mayor de extracto de pectina, correspondiente a 3 mL. El comportamiento del sistema en cuanto a conductividad y temperatura en función del tiempo está representado en la figura N°48.

Como se puede observar, la figura N°48 exhibe una primera etapa de nucleación, denotada por el primer cambio de conductividad y temperatura. En este punto es agregada la pectina y, el efecto que produce esta es el aumento en la

temperatura (debido a la agitación) y el aumento en la conductividad. A medida que la temperatura disminuye de manera continua, la conductividad aumenta para luego disminuir progresivamente y llegar un período de inestabilidad donde se alcanzó un valor máximo de 11,02 μS . Luego, el comportamiento de la conductividad se estabiliza y se mantiene semiconstante. Las observaciones realizadas a través de la celda y una vez finalizada la experiencia evidencian que el sistema permanece en estado líquido con algunos fragmentos sólidos de hielo, y a pesar de alcanzar temperaturas alrededor de los $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se llevó a cabo la solidificación de la muestra como en el primer caso, por lo que se puede establecer la concentración utilizada de Pectina al 6 % p/p adecuada para la inhibición preventiva de los hidratos.

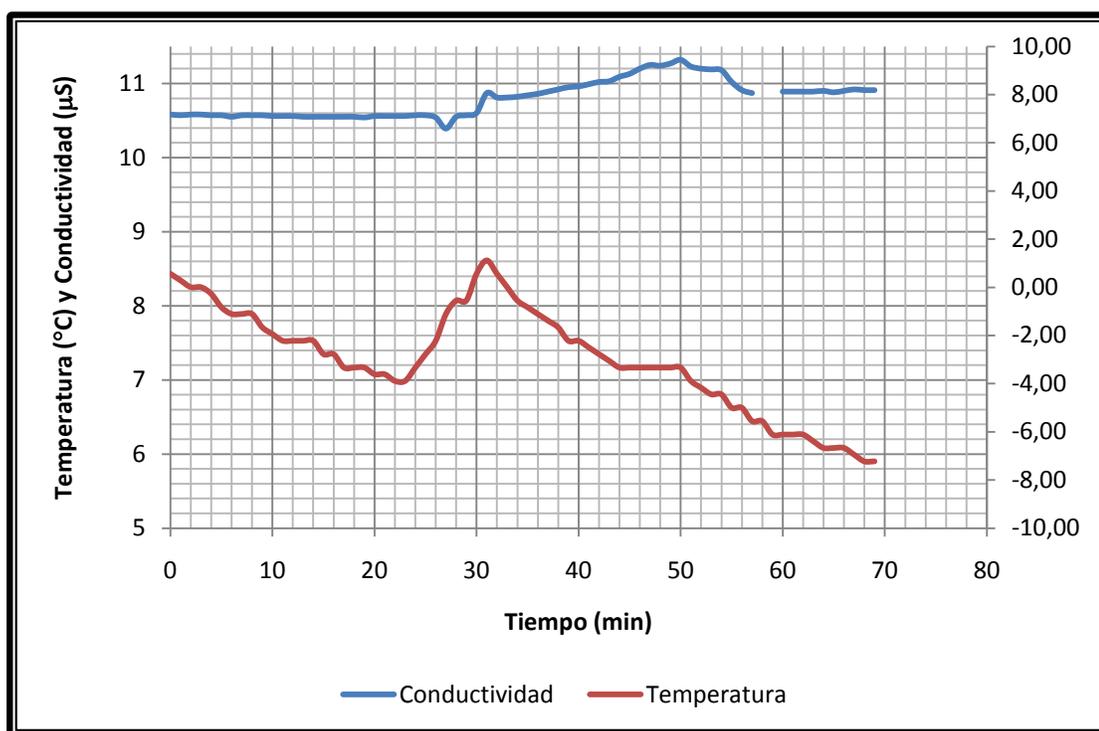


Figura N°48: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL del extracto de Pectina previo a la formación del hidrato con base de agua destilada.

Posterior a esta experiencia se realizó la correspondiente al sistema agua-tetrahidrofurano con presencia de iones en el agua al 10%p/p. Para este caso se agregó la Pectina luego de ocurrida la etapa de nucleación, análogo al mostrado en la

figura N°46. De esta experiencia se obtuvo la curva de conductividad y temperatura en función del tiempo mostrada en la figura N°49.

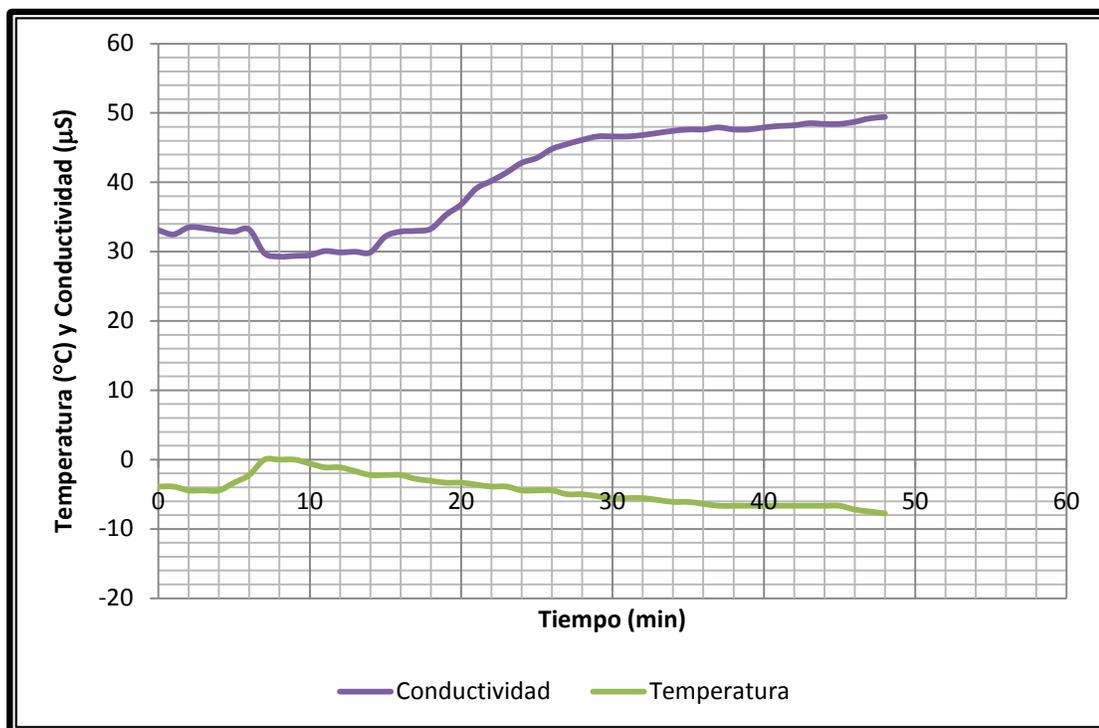


Figura N°49: Comportamiento de la conductividad con adición de 3 mL de Pectina previa a la formación del hidrato con base de agua salada.

Al igual que para el caso anterior, en este sistema se encuentran presentes dos acciones inhibitoras: la sal presente en el agua utilizada y la presencia del inhibidor no convencional. Como se puede observar, el comportamiento de la curva de conductividad y temperatura en función del tiempo mostrada en la figura N°49 sigue una tendencia similar a los observados en la sección anterior, donde solo se aprecia una etapa de nucleación. Esto se puede evidenciar notando que aparece solo una disminución brusca de la conductividad, la cual representa el crecimiento de la estructura de hidrato correspondiente a la etapa de nucleación. Luego de esto, al ser agregado el extracto de Pectina, la conductividad se mantiene incrementando sin presentar cambios importantes en la muestra, puesto que, como ya se dijo anteriormente, al producirse los cristales, la densidad salina aumenta en la muestra y

ocasiona un aumento en la conductividad pero no se produce luego el crecimiento del hidrato, esta no vuelve a decaer y solo mantiene un incremento constante debido a la disminución de la temperatura.

Por otro lado, durante la experiencia, se pudo confirmar de manera visual que la muestra no se congeló coincidiendo así ambos resultados, lo que lleva a evidenciar el efecto inhibitor del extracto de Pectina en hidratos formados con agua salada.

Este comportamiento de inhibición se explicará partiendo de la forma molecular de la Pectina la cual se aprecia en la figura N°50.

La molécula de pectina consiste en un polímero mixto, cuyos monómeros son el ácido α -D-galacturónico y el ester metílico de este ácido (Granados, R., 1984). Como se puede apreciar, ambos monómeros están compuestos por una gran cantidad de átomos de oxígeno e hidrógeno capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua y solubilizarse de manera eficiente en el agua contenida en la muestra. Por otro lado, esta característica combinada a la forma polimérica proporciona una alta

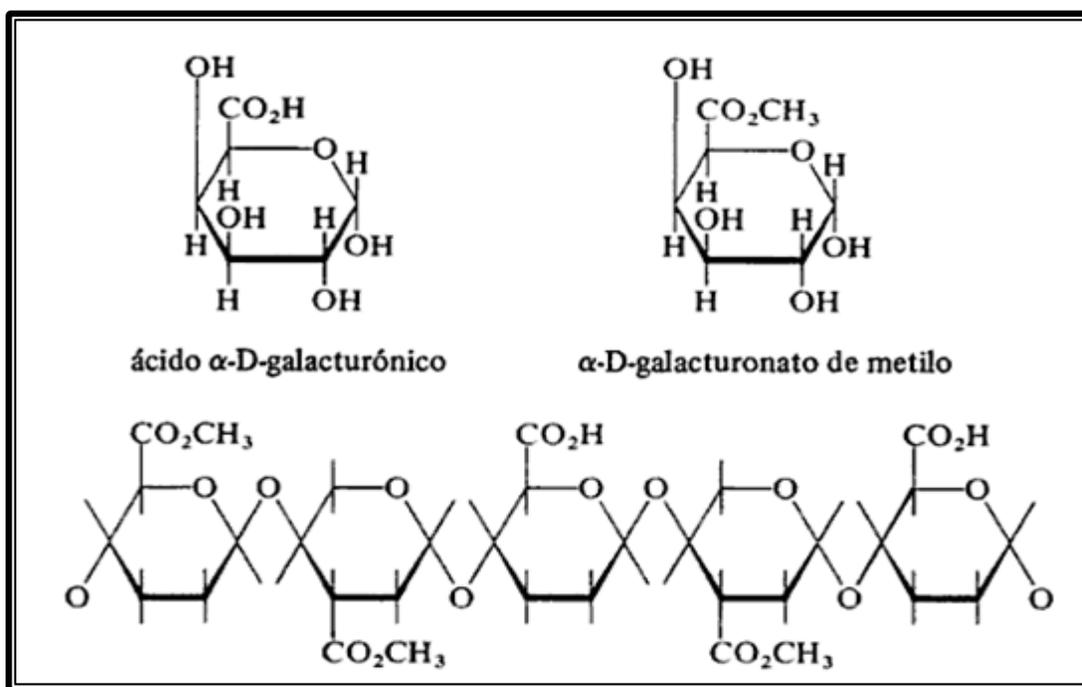


Figura N°50: Parte de una molécula de Pectina (Granados, R., 1984).

capacidad de inhibición, precisamente debido al gran tamaño de la molécula capaz de desplazar al tetrahidrofurano presente lo que implica la inhibición de la formación del hidrato de tetrahidrofurano.

Ahora, pudiese decirse que, dados estos resultados, la base de metanol que contiene el extracto de Pectina es la que está causando este efecto inhibitor en el hidrato, sin embargo es necesario resaltar las diferencias que excluyen esta posibilidad.

Nótese en la figura N°48, correspondiente al comportamiento de la conductividad ante la presencia de la Pectina, el orden en el cual varían los valores de conductividad y el orden en el cual varían los presentes en la figura N°44 para el metanol. En el caso de la Pectina los valores de conductividad (alrededor de 11 μ S) son mayores que en el segundo caso correspondiente al metanol (alrededor de 10 μ S), lo cual marca una diferencia de movilidad de electrones entre ambos y evidencia que el grado congelación es menor para el extracto de Pectina que para el metanol.

Por otro lado, a través de la observación directa en el laboratorio, se reconoce que una vez finalizada la experiencia, la muestra que contenía el extracto de Pectina se encontraba en un estado menos cristalizado que la muestra que contenía el metanol, es decir, había mayor presencia de líquido en la primera muestra.

Ante estos resultados se establece que, más allá del pequeño contenido de metanol que pueda tener el extracto de Pectina como base, es la Pectina misma y su estructura molecular la que dan a lugar al efecto inhibitor para la formación de hidratos por lo cual se considera el extracto de Pectina con base de Metanol un buen inhibitor de agregación previa, ante la formación de hidratos.

IV.4.2. Uso del inhibitor en forma correctiva a la formación del hidrato

Para todos los casos tratados en esta sección se obtuvieron resultados análogos por lo cual se procede a discutir el caso con mayor cantidad de inhibitor agregado.

- Inhibición por medio del metanol

Los resultados obtenidos para la adición posterior a la formación del hidrato se encuentran representados en la figura N°51.

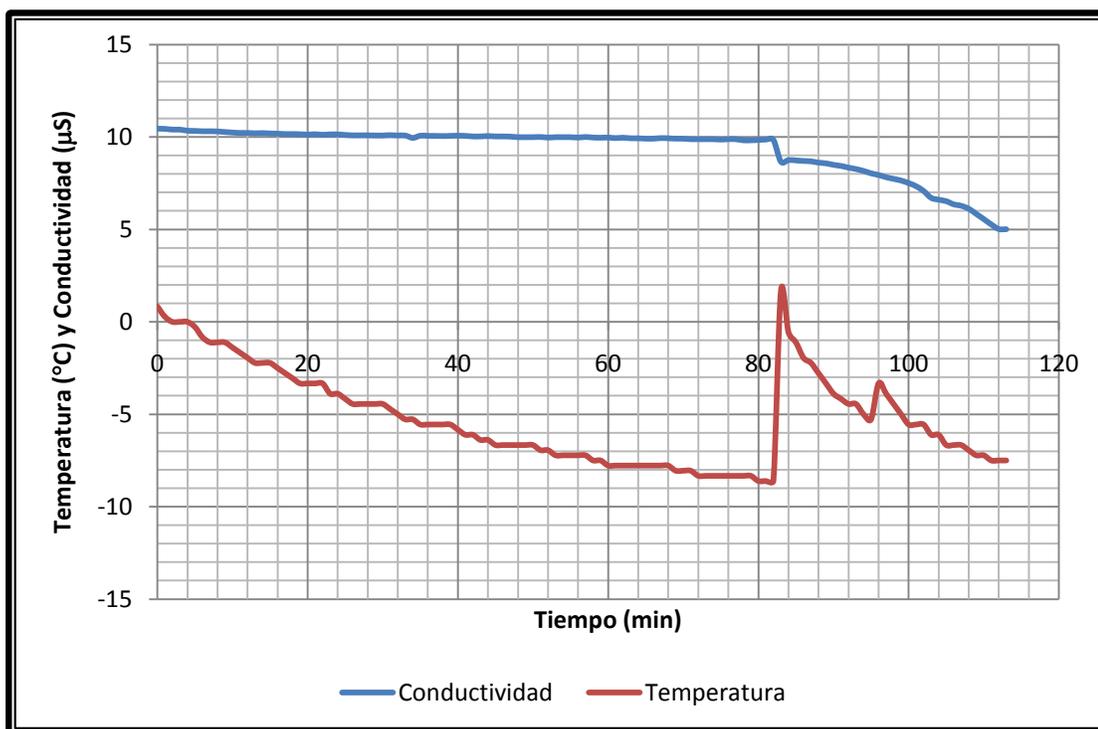


Figura N°51: Comportamiento de la conductividad con adición de metanol posterior a la formación del hidrato.

Como se puede observar, la presencia del metanol no afecta en medida alguna al hidrato una vez que se encuentra ya formado por lo cual se descarta como un inhibidor de acción correctiva.

- Inhibición por medio de extracto de Pectina

Al igual que para el caso del metanol, para la adición del extracto de Pectina posterior a la formación del hidrato se procedió a la formación del hidrato y una vez formada la masa sólida se agregó el extracto de Pectina como se muestra en la figura N°52.



Figura N°52: Adición del extracto de Pectina posterior a la formación del hidrato.

Para este caso se obtuvo la curva de conductividad y temperatura en función del tiempo mostrada en la figura N°53.

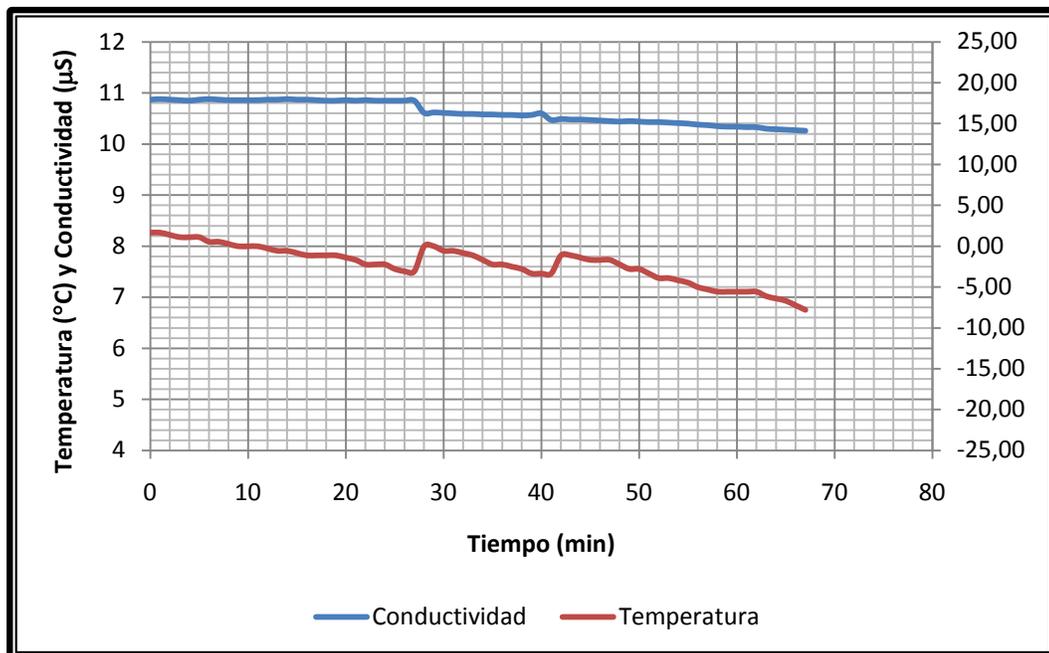


Figura N°53: Comportamiento de la conductividad con adición del extracto de Pectina posterior a la formación del hidrato.

Como se puede observar en la Figura N°53, el hidrato de tetrahidrofurano, previamente formado, no presentó cambios luego de agregada la cantidad estipulada de extracto de Pectina debido a que tanto la temperatura como la conductividad siguieron disminuyendo de manera continua a medida que transcurría el tiempo. Esto descarta a dicho extracto como un inhibidor capaz de proporcionar inhibición correctiva ante un caso de taponamiento por hidratos.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En el capítulo a continuación se presentan las conclusiones obtenidas mediante el análisis y la discusión de los resultados de este trabajo especial de grado:

- Al someter a un sistema de tetrahidrofurano y agua destilada al 20% p/p a temperaturas muy bajas, entre un rango de 1°C y -9 °C, se dió a lugar la formación de una estructura firme y sólida de hidrato de tetrahidrofurano.
- Al someter a un sistema de tetrahidrofurano al 20% p/p y agua salada (al 10% de iones) al a temperaturas muy bajas, entre un rango de 1°C y -9 °C, se dará a lugar la formación de una estructura firme y sólida de hidrato de tetrahidrofurano.
- Al someter a un sistema de tetrahidrofurano al 20% p/p y agua salada (al 50% p/p de iones) a temperaturas muy bajas, entre un rango de 1°C y -9 °C, se dará lugar la formación de una estructura frágil de hidrato de tetrahidrofurano debido a la acción inhibidora de la sal presente en el sistema.
- Al someter a un sistema de tetrahidrofurano al 10% p/p y agua destilada a temperaturas muy bajas, entre un rango de 1°C y -9 °C, no se dará a lugar la formación de una estructura de hidrato de tetrahidrofurano.
- Al someter a un sistema de tetrahidrofurano y agua destilada al 30% p/p y 50% p/p a temperaturas muy bajas, entre un rango de 1°C y -9 °C, se dará a lugar la formación de una estructura frágil núcleos de hidrato de tetrahidrofurano.
- Las curvas referenciales para agua salada al 50% p/p no son conclusivas y por tanto no son adecuadas para utilizar como medio de comparación.

- La prueba de conductividad y temperatura en función del tiempo para sistemas de tetrahidrofurano-agua con concentración de iones presentes en el agua que van desde 0% p/p a 50% p/p solo son conclusivas y adecuadas para evidenciar la formación de hidratos en el sistema donde existe 0% p/p concentración de iones en el agua.
- La formación de hidratos de tetrahidrofurano a partir de agua salada se evidencia al realizar la prueba de microscopía óptica, puesto que se observa una estructura con relieve y con cavidades que presentan forma poliédrica y al disociarse de manera natural a temperatura ambiente se reconoce el olor característico del tetrahidrofurano liberado que se encontraba como huésped.
- En las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo, para el sistema tetrahidrofurano-agua destilada al 20% p/p, se aprecian claramente representadas las dos etapas correspondientes a la formación del hidrato: nucleación y crecimiento.
- Las etapas correspondientes a la formación del hidrato en un sistema de tetrahidrofurano-agua destilada al 20% p/p inician dentro de un rango de temperaturas, donde el correspondiente a la nucleación es de 0°C hasta -8,33°C y el correspondiente al crecimiento es de -5°C hasta -7,78°C.
- Las perturbaciones externas aceleran el proceso de formación de hidratos de tetrahidrofurano porque promueven la nucleación.
- En los sistemas de tetrahidrofurano-agua destilada al 30% p/p y 50% p/p las curvas de conductividad y temperatura en función del tiempo no generan datos suficientes para concluir que forman parte del método de detección de hidratos de tetrahidrofurano.
- La formación del hidrato de tetrahidrofurano se produce alrededor de las paredes de la celda, iniciándose en forma helicoidal para luego promover la formación del bloque sólido a lo largo de toda la celda.
- El extracto de pectina con base de metanol a una concentración del 2% p/p en el sistema tetrahidrofurano-agua no presenta efecto inhibitorio de carácter preventivo a la formación del hidrato de tetrahidrofurano.

- El extracto de pectina con base de metanol a una concentración del 6% p/p en el sistema tetrahidrofurano-agua (destilada o salada) presenta efecto inhibidor de carácter preventivo a la formación del hidrato de tetrahidrofurano.
- El extracto de pectina con base de metanol no presentan efecto inhibidor de carácter correctivo a la formación del hidrato de tetrahidrofurano.
- Con este trabajo especial de grado se logra un aporte invaluable en el estudio de los hidratos de gas ofreciendo un método de detección de hidratos, como la conductimetría, y un inhibidor no convencional de los mismos, como la pectina. Ambos caracterizados y atractivos por su sencillez, economía y practicidad en su uso y obtención.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

En el capítulo a continuación se presentan las recomendaciones de este trabajo especial de grado:

- ✓ Realizar la misma experimentación en un lugar seco para evitar la formación de hielo en las paredes externas de la celda con chaqueta.
- ✓ Usar un equipo de refrigeración que permita la utilización de un rango de temperaturas más amplio.
- ✓ Trabajar con sulfuro de hidrógeno para provocar una variación de pH y evaluar los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Atkins, J. (2007). **Principios de Química**. Buenos Aires. 3ra edición. Editorial Médica Panamericana. pp. 736.
2. Bradshaw, E. y Boosinger, B. (1994). **Atmosphere-ocean interaction**. Nueva York. Editorial Oxford University Press Inc.. pp 365.
3. Delahaye, A., Fournaison, L. y Guilpart, J. (2010). **Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation method, International Journal of Refrigeration**. International Journal of Refrigeration XXX. (I-9, 2010). pp 9.
4. Callarotti, R. (2006, noviembre 3-5). **Los hidratos de Metano: una fuente potencial de energía**. CIEMADES Segunda conferencia internacional. Turabo (Puerto Rico): Universidad de Turabo.
5. Callister, W. (1996). **Introducción a la ciencia en ingeniería de los materiales 2**. Barcelona. Editorial Reverte. pp 614.
6. Cognetti, G., Sarà, M. y Magazzù, G. (2001). **Biología Marina**. Barcelona. Editorial Ariel S.A.. pp 625.
7. Collett, T., Lewis, R. y Uchida, T. (2000). **El creciente interés en los hidratos de gas**. Obtenido el 2 de marzo del 2010 de: http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish00/aut00/p42_57.ashx.
8. Del Villano, L. y Kelland, M., (2009). **Tetrahydrofuran hydrate crystal growth inhibition by hyperbranched poly (ester amide)s**. Chemical Engineering Science. Vol. 64: 3197-3200.

9. Freitas, A. y otros. (2005, mayo 2 -5). **Formation And Removal Of A Hydrate Plug Formed In The Annulus Between Coiled Tubing And Drill String**. Offshore Technology Conference. Houston (USA).
10. Gil, F. y Manero, J., (2005). **Metalografía**. Barcelona. Edicions UPC. pp. 117.
11. Gillespie, R. y otros. (1990). **Química**. Barcelona. Editorial Reverte. pp. 1145.
12. Granados, R., (1984). **Química Avanzada Nuffield**. Barcelona. Editorial Reverte. pp. 173.
13. Hester, K. (2007, abril 18). **Gas Hydrates in Energy Recovery, Transportation & Storage**. Energy Seminar. Stanford (USA).
14. Landaeta, F. y Orta, L., (2010). **Extracción de la pectina de la semilla del mango (mangifera indica L.)**. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
15. Larsen, R., (1997). **Clathrate Hydrate Single Crystals: Growth and Inhibition**. Trabajo especial de grado no publicado. NTNU. Trondheim.
16. Larsen, R., (2009, junio 19). **“Natural Gas Hydrates – the “Mother of all Flow Assurance Challenges””: Gas Hydrate Basics”**. Short Course. Caracas (Venezuela).
17. Makogon, Y. (1997). **Hydrates of Hydrocarbons**. Texas. Editorial Penn Well Publishing Company. pp. 336.
18. Mayer, R. (1993). **Materiales y Técnicas del Arte**. 2da edición. Editorial Tursen Hermann Blume Ediciones. pp. 775.
19. Mohit, J. (2008). **Germany studying gas hydrates as ocean-floor energy source**. Obtenido el 1 de octubre del 2010 de: <http://www.topnews.in/germany-studying-gas-hydrates-ocean-floor-energy-source-264775>.
20. Mott, R. (2006). **Mecánica de fluidos**. 6ta edición. México. Editorial Pearson Prentice Hall. pp 628.
21. Pickering, W. (1980). **Química Analítica Moderna**. España. Editorial Reverté. pp. 667.

22. Prieto, O. (2004). **Aproximación a las Ciencias Planetarias**. Salamanca, Ediciones Universidad Salamanca. pp. 313.
23. Ripmeester, J. y otros, (2006). **Effect of Antifreeze Proteins on the Nucleation, Growth and the Memory Effect during Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate Formation**. JACAS Articles. Vol. 128 (9): 2844-2850.
24. Scoog, D. y otros, (2005). **Fundamentos de Química Analítica**. 8va edición. Ciudad de Mexico. Editorial International Thomson Editores S.A.. pp 1065.
25. Sin autor (2008). **Cambio climático y permafrost: mala combinación**. Obtenido 1 de octubre del 2010 de:
<http://blogueiros.axena.org/2008/07/05/cambio-climatico-y-permafrost-mala-combinacion/>.
26. Sin autor. **Gas Hydrates**. Obtenido 2 de marzo del 2010 de:
http://chem.ps.uci.edu/~kcjanda/Group/Research_hydrates.html.
27. Sloan, E. y Koh, C. (2008). **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3era edición. Estados Unidos de América. Taylor & Francis Group I.I.C. pp. 721.
28. Sloan, E. (1998). **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 2da Edición. Nueva York. Editorial Marcel Dekker, Inc.. pp 718.
29. United States Patent Application Publication. (2005). **Antifreeze Proteins for Inhibition of Clathrate Hydrate Formation and Reformation**. New Jersey: Virginia K. Walker, John A. Ripmeester y Huang Zeng.
30. Valberg, T., (2006). **Efficiency of thermodynamic inhibitors for melting gas hydrates**. Trabajo especial de grado no publicado. NTNU. Trondheim.
31. Wu, M., Wang, S. y Liu H. (2007). **A study on inhibitors for the prevention of hydrate formation in gas transmission pipeline**. Science Direct, (16-2007), pp 81-85.
32. Wyngaard, N. (2008). **Permafrost: ¿agente de calentamiento global?**. Obtenido el 29 de abril del 2010 de:
[http://www.google.co.ve/search?hl=es&rlz=1G1GGLQ_ESVE352&q=permafrost%2Bclatratos&meta=&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=\[2008\]](http://www.google.co.ve/search?hl=es&rlz=1G1GGLQ_ESVE352&q=permafrost%2Bclatratos&meta=&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=[2008]).

ANEXOS

Esta sección estará dedicada a presentar las fotos obtenidas mediante la prueba de micrografía de muestras de hidratos de tetrahidrofurano, las cuales no fueron mostradas anteriormente.

ANEXO A IMÁGENES DE MICROGRAFÍA

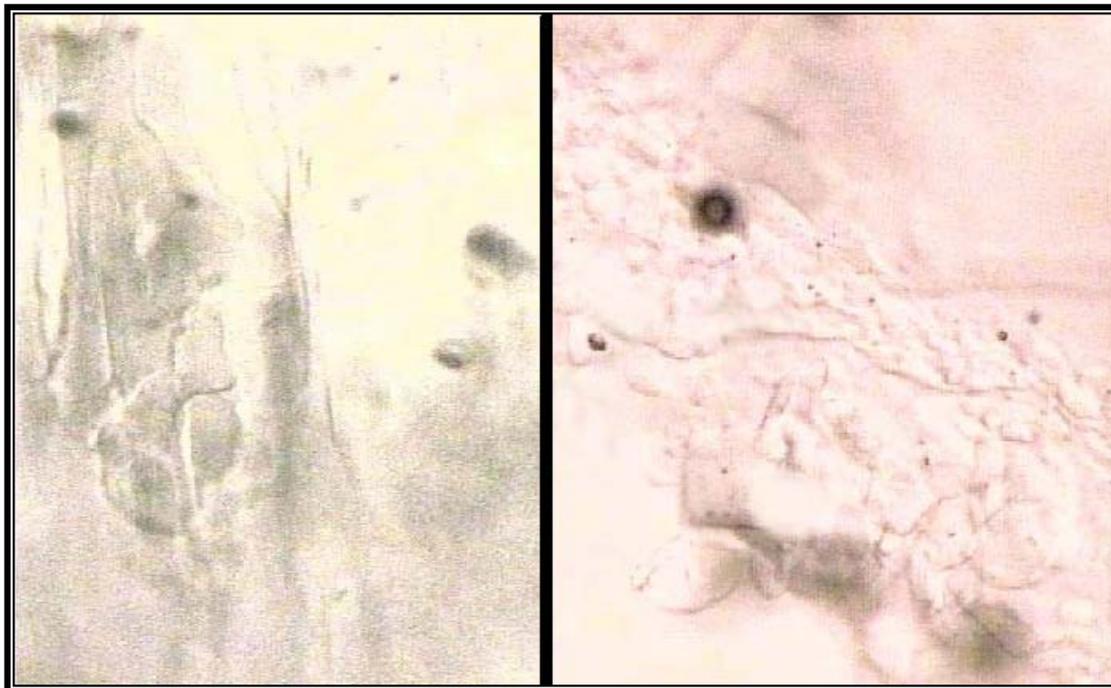


Figura N°54: Cristales de hidrato obtenidos con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua destilada.

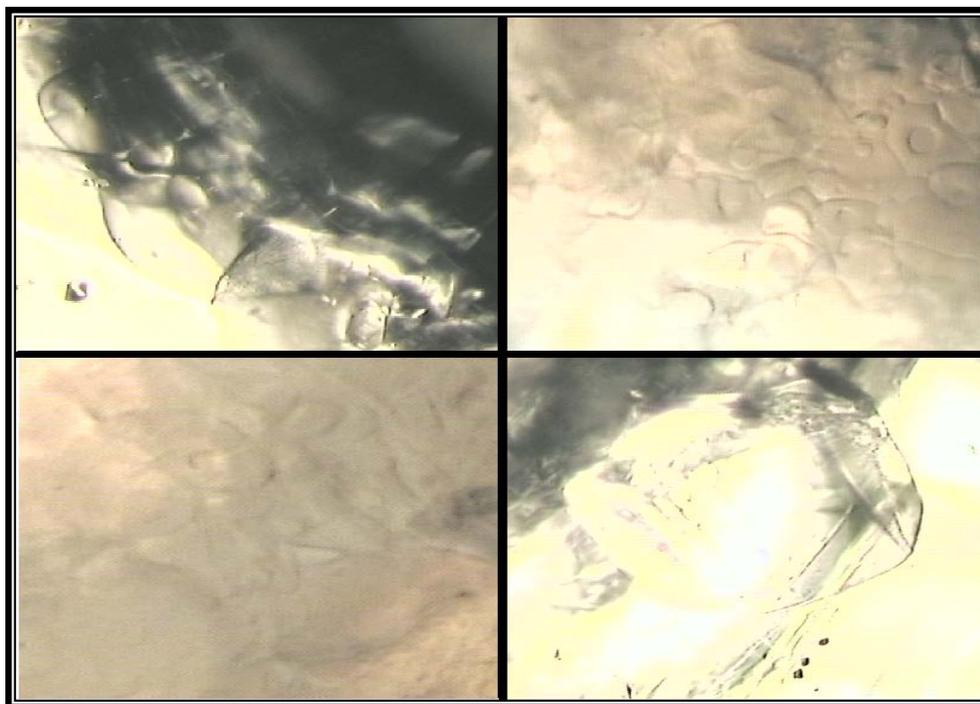


Figura N°55: Cristales obtenidos con tetrahidrofurano al 10% p/p en agua destilada.

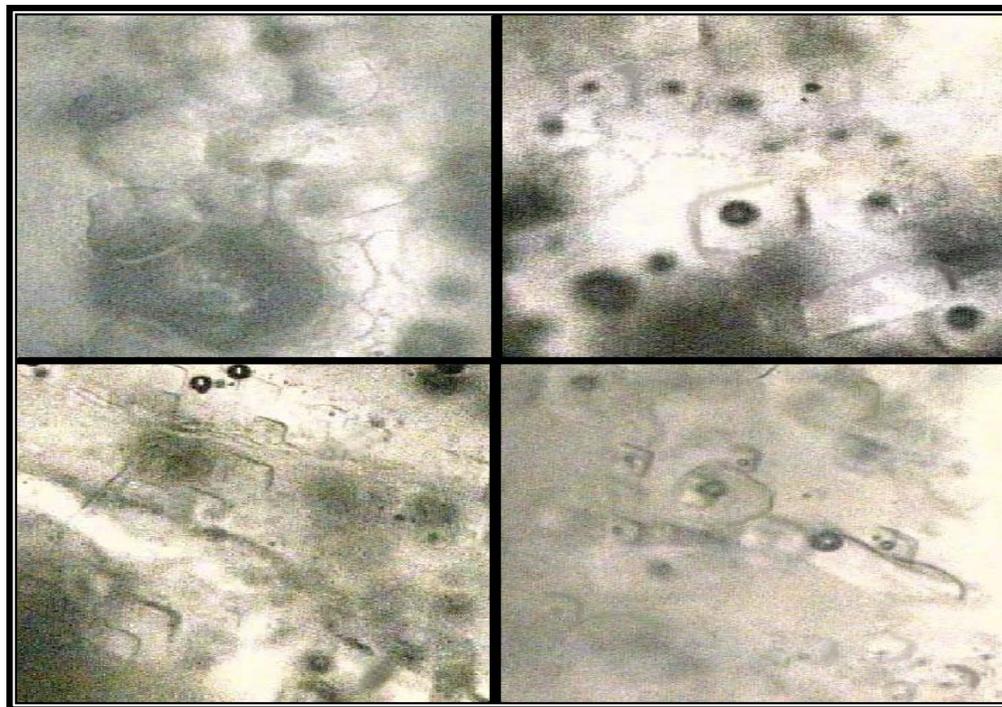


Figura N°56: Cristales de hidrato obtenidos con tetrahidrofurano al 30% p/p en agua destilada.



Figura N°57: Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua salada al 10% p/p.

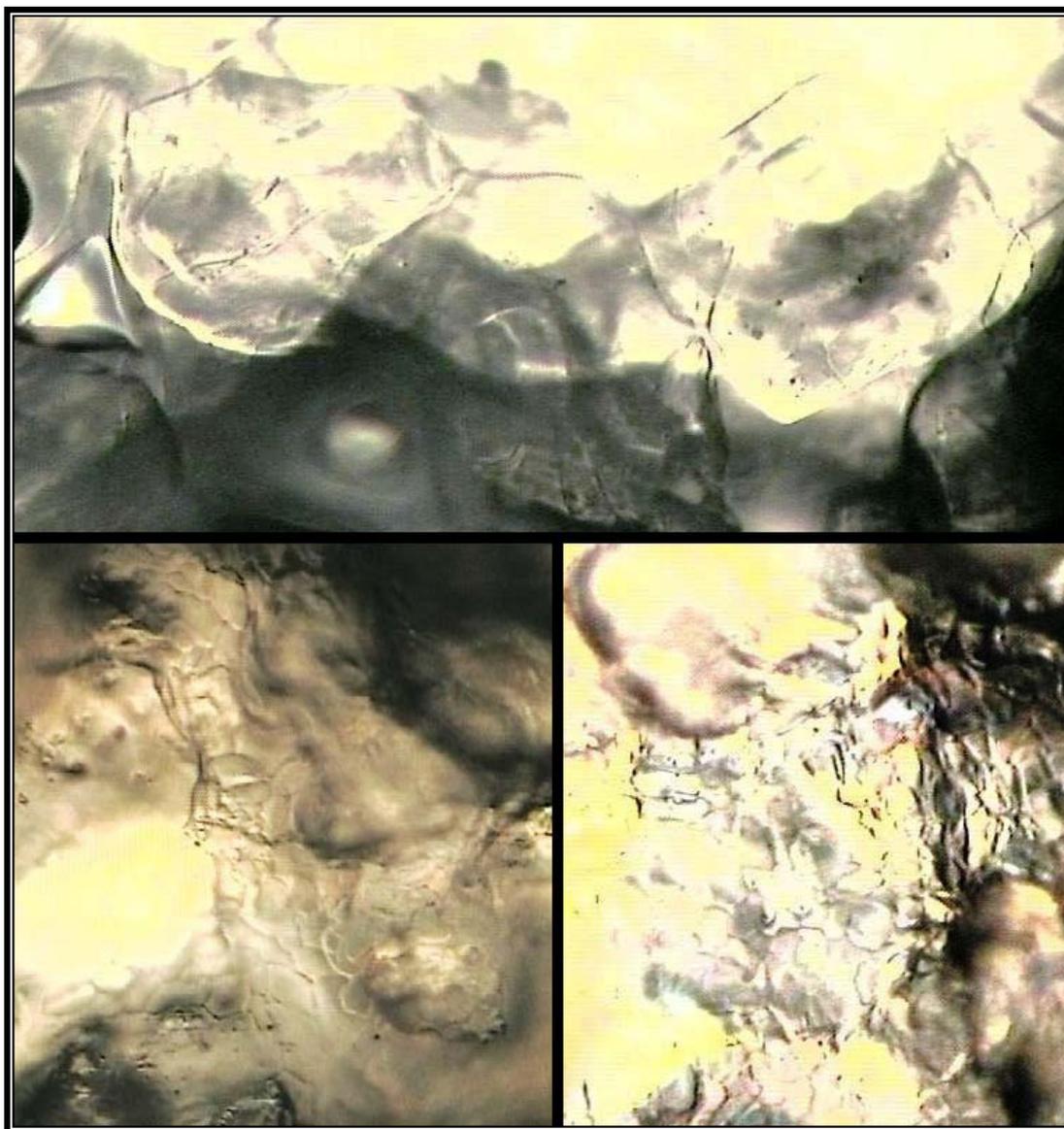


Figura N°58: Cristal de hidrato obtenido con tetrahidrofurano al 20% p/p en agua salada al 50% p/p.