

Universidad de Carabobo Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología Dirección de Postgrado Doctorado en Química Tecnológica



OBTENCIÓN DE SURFACTANTES NO IÓNICOS PROVENIENTES DE MATERIA PRIMA NATURAL RENOVABLE CON APLICACIONES EN LA DESHIDRATACIÓN DE PETRÓLEO

Tutor: Dr. Juan Carlos Pereira **Autor** MSc. Iris M. Silva P. C.I.: 7.184.085

Trabajo de Grado para optar al título de Doctor

Valencia, julio 2023



Universidad de Carabobo Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología Dirección de Postgrado



ACTA DE VEREDICTO

Hoy 14 de marzo de 2024, a las 8:00 a.m., reunidos en el Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, presentes los ciudadanos: Dra. Ingrid Velásquez, Dr. Freddy Ocanto, Dra. Alírica Suárez, Dra. Shirley Marfisi y Dr. Juan Carlos Pereira A., de nacionalidad venezolana, mayores de edad, hábiles en derecho, identificados con las cédulas de identidad números 10.230.195, 5.580.398, 4.813.260,10.301.828 y 11.183.899, respectivamente, docentes/investigadores de la Universidad de Carabobo, Universidad Central de Venezuela y Universidad de Oriente, con domicilio en Venezuela, se levanta la presente Acta de Constitución del Jurado designado por el Consejo de Postgrado en sesión N° 05/2023 de fecha 07/11/2023 y notificados formalmente el 15/11/2023 para evaluar la Tesis Doctoral, presentada por la ciudadana Iris Miguelina Silva Pérez, cédula titulada: "Obtención de Surfactantes No Iónicos de identidad No. V-7.184.085, Provenientes de Materia Prima Natural Renovable con Aplicaciones en la Deshidratación de Petróleo", se levanta la presente Acta de Veredicto del Jurado para dejar constancia de los siguientes particulares: PRIMERO: El Presidente del Jurado ciudadano Dr. Juan Carlos Pereira A., plenamente identificado, después de oír los planteamientos hechos por los miembros del Jurado sobre la evaluación de la precitada Tesis Doctoral, ya identificada, y estando dentro del lapso legal establecido en el artículo 150 del Reglamento de los Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo, se acuerda por unanimidad: APROBAR, la Tesis Doctoral, titulado: Obtención de Surfactantes No lónicos Provenientes de Materia Prima Natural Renovable con Aplicaciones en la Deshidratación de Petróleo", presentada por la ciudadana Iris Miguelina Silva Pérez, cédula de identidad No. V-7.184.085, SEGUNDO: Notifíquese al Consejo de Postorado y de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, de la presente decisión. No habiendo más nada que tratar, se da por terminado a los 14 días del mes de marzo del año 2024. Es todo, se leyó y conformes firman.

Dra. Ingrid Velasquez Cl.10.230.195 Miembro del Jurado

Dra. Alírica Suárez Cl.4.813.260 Miembro del Jurado



Dr. Freddy Ocanto C.I.5 580.398 Miembro del Jurado

Dr. Shirley Marfisi C.I.10.301.828 Miembro del Jurado

Df. Juan Garlos Fereira A. Cl./11.183,899 Presidente del Jurado

Scanned with





CARTA ACEPTACIÓN DEL TUTOR

Bárbula, 20 de enero del año 2017

Ciudadano Prof. Dr. Henry Labrador, Coordinador del Programa de Doctorado en Química Tecnológica

Por medio de la presente le informo que he aceptado asesorar la Tesis Doctoral cuyo autor es: Iris Miguelina Silva Pérez, C.I. 7184085

La cual lleva por título: OBTENCIÓN DE SURFACTANTES NO IÓNICOS PROVENIENTES DE MATERIA PRIMA NATURAL RENOVABLE CON APLICACIONES EN LA DESHIDRATACIÓN DE PETRÓLEO

Y está enmarcado en la línea de investigación: Fenómenos Interfaciales del Programa Doctoral en Química Tecnológica

Atentamente,

Prof. Dr. Juan Carlos Pereira C.I. 11183899 e-mail: jcpereir@uc.edu.ve



Universidad de Carabobo Facultad Experimental de Ciencios y Tecnología Dirección de Postgrado Doctorado en Química Tecnológica



ACTA DE APROBACIÓN

DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Quienes suscriben:

Prof.(a). (Coordinador(a)	Juan Carlos Pereim
Miembro Principal Prof.:	Henry Labrador
Miembro Principal Prof:	Pablo Baricelli

En nuestra condición de miembros del Jurado Evaluador del proyecto de Trabajo de Grado o de

Tesis Titulado (a): Obtención de Surfactantes no iónicos provenientes de materia prima

natural rend	wable con aplic	aciones en la	i deshidratación	del petróleo.		
De la Especi Ouímica Te	alización en: senológica	N	laestría en:	Doctors	ulo esc 🔀	3
Cuyo Autor	es: Iris Miguelin	a Silva Pérez	C.I	7.184.085		
Certificamos APROBAD	que hemos evab	ado el referid N	o Projecto con el IO APROBADO	siguiceste resulta	do:	
Firmas y Céc Prof. (Coord	lulas de identidas linador)	de las mient	tos del Jurado Ex	aluador: C	1118 1118	83899
Miembro Pri	incipal PME	RE	A	CL N	325	260
En Valencia	-Venezuela a los	20 .	el mes FEBRE	RD del año	207	7

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor Dr. Juan Carlos Pereira por su valioso y constante apoyo, y por permitirme ser parte del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD).

A todos y cada uno de los integrantes del Laboratorio PHD, por su compañerismo, apoyo y hermandad.

A la Universidad de Carabobo por darme la oportunidad de cumplir esta etapa de mi desarrollo profesional.

A la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Carabobo, a su personal administrativo, en especial a la Sra. Nexi Peraza y al Dr. Henry Labrador Coordinador del Programa Doctoral en Química Tecnológica.

A PDVSA- INTEVEP, al Dr. Javier Hernández por los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido y TGA

A la Lic. Josimar Reyes por los ensayos de Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).

Al Dr. Pal Lokendra y al Dr. Nelson Barrios, de la Universidad de Raleight (Department of Forest Biomaterials, North Carolina State University, Raleigh, NC 27607, USA) por su valiosa colaboración en los análisis espectroscópicos, en particular por la espectrometría de masas de ion secundario con tiempo de vuelo (TOF-SIMS).

Al Ing. Miguel Ángel Puebla por su constante e invariable apoyo y su infinita paciencia





OBTENCIÓN DE SURFACTANTES NO IÓNICOS PROVENIENTES DE MATERIA PRIMA NATURAL RENOVABLE CON APLICACIONES EN LA DESHIDRATACIÓN DE PETRÓLEO

RESUMEN

La presente investigación da aportes al desarrollo de derivados químicos provenientes de la celulosa bajo criterios de sustentabilidad. La idea central del trabajo era la obtención de surfactantes no iónicos a partir de celulosa para ser aplicados en la deshidratación de crudo. Mediante la metilación de fibra de celulosa, extraída de la planta Megathyrsus maximus, se obtuvieron surfactantes no iónicos. Los derivados metilados fueron obtenidos de la fibra original y de la fibra hidrolizada con HCl al 20 % v/v a 70 °C durante 45 y 90 min. La fibra original y las hidrolizadas fueron metiladas utilizando NaOH al 50% para producir el alcóxido y como agente metilante se usó yoduro de metilo en isopropanol a 60 °C con 22 h de reacción. Las muestras metiladas una vez se les denomino 1X y las que fueron sometidas a dos procesos de metilacion se denominaron 2X. Estas dos condiciones de reacción se llevaron a cabo para ensayar situaciones donde se pueda lograr niveles adecuados en la metilación de la celulosa. Se evaluó la actividad interfacial de todos estos materiales. Fue ensayada la actividad de formación de espumas, estabilidad de emulsiones, se midió la tensión superficial de soluciones acuosas y la solubilidad en diferentes solventes polares y no polares. El mejor desempeño en la actividad interfacial y la solubilidad lo presentaron los surfactantes provenientes de la fibra original. Estos surfactantes denominados CM 1X (metilado una vez) CM 2X (metilado dos veces) fueron analizados por espectroscopia FTIR, TGA, se midió el HLB y se ensayó la actividad deshidratante de crudo mediante la prueba de la botella. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: El valor del HLB de CM 1X fue de 10,2 y de CM 2X de 12,7. La técnica de espectrometría de ion secundario con tiempo de vuelo (TOF-SIMS) se aplicó a la fibra (como referencia) y a las muestras metiladas (CM 1X y CM 2X) con el fin de detectar la presencia de los grupos de éter metílico en estas muestras. El ion H_5CO^+ fue detectado como el fragmento característico de las muestras metiladas. De esta forma se tiene una evidencia estructural de la metilación. Las pruebas de deshidratación fueron realizadas con crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco de 8 ⁰API con 11% de asfaltenos. Las concentraciones de asfaltenos ensayadas estuvieron entre 400 y 1.000 ppm disueltos en ciclohexano y las concentraciones de surfactantes entre 5 y 100 ppm en agua. Las emulsiones se prepararon con igual proporción de agua y aceite (WOR = 1) y con agitación de 11.000 rpm por 30 s. Se determinó la concentración de desemulsionante para la mínima estabilidad de las emulsiones. Los surfactantes ensayados mostraron actividad deshidratante de crudo en las condiciones descritas. El surfactante CM 2X mostró mejor desempeño que el CM 1X.

Palabras clave: celulosa, desemulsionantes, metilación, actividad interfacial.





OBTAINING NON-IONIC SURFACTANTS FROM RENEWABLE NATURAL RAW MATERIALS WITH APPLICATIONS IN PETROLEUM DEHYDRATION

SUMMARY

Non-ionic surfactants were obtained from the methylation of cellulose fiber from the Megathyrsus maximus plant. The methylated derivatives were obtained from the original fiber and from the fiber hydrolyzed with 20% v/v HCl at 70 0C for 45 and 90 min. The original fiber and the hydrolyzed ones were methylated using 50% NaOH to produce the alkoxide and methyl iodide in isopropanol was used as a methylating agent at 60 0C with a 22 h reaction. Samples methylated once were called 1X and those that were subjected to two methylation processes were called 2X. These two reaction conditions were carried out to obtain different degrees of substitution. The interfacial activity of all these materials was evaluated. The foam formation activity, emulsion stability, the surface tension of aqueous solutions and the solubility in different polar and non-polar solvents were measured. The best performance in interfacial activity was presented by the surfactants from the original fiber. These surfactants called CM 1X (methylated once) CM 2X (methylated twice) were analyzed by FTIR spectroscopy, TGA, the HLB was measured and the crude oil dehydrating activity was tested by the bottle test. The HLB value of CM 1X was 10 and that of CM 2X was 12.7. The time-offlight secondary ion spectrometry (TOF-SIMS) technique was applied to the fiber (as reference) and to the methylated samples (CM 1X and CM 2X) in order to detect the presence of methyl ether groups in these samples. The H_5CO^+ ion was detected as the characteristic fragment of the methylated samples. In this way there is structural evidence of methylation. The dehydration tests were carried out with crude oil from the Orinoco Oil Belt of 8 0API with 11% asphaltenes. The concentrations of asphaltenes tested were between 400 and 1,000 ppm dissolved in cyclohexane and the concentrations of surfactants between 5 and 100 ppm in water. The emulsions were prepared with an equal proportion of water and oil (WOR = 1) and with stirring at 11,000 rpm for 30 s. The concentration of demulsifier for the minimum stability of the emulsions was determined. The surfactants tested showed crude oil dehydration activity under the conditions described. The CM 2X surfactant showed better performance than CM 1X.

Keywords: cellulose, demulsifiers, methylation, interfacial activity.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	vi
INDICE GENERAL	viii
INDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE TABLAS	xiii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Objetivos de la Investigación	4
1.2.1 Objetivo General	4
1.2.2 Objetivos Específicos	5
1.3 Justificación de la investigación	5
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	7
2.1 Antecedentes	7
2.2 Marco Teórico	10
2.2.1 Surfactantes	10
2.2.2 Surfactantes Poliméricos	14
2.2.3 Surfactantes Naturales presentes en los crudos	15
2.2.4 Emulsiones agua en crudo y uso de desemulsionantes para deshidratación	18
2.2.5 Formulación Fisicoquímica de Sistemas Surfactante-Agua-Aceite	21
2.2.6 Obtención de surfactantes no iónicos a partir de la celulosa	24
2.2.7 Celulosa. Fuentes Naturales	25
2.2.8 Estructura de la celulosa:	26
2.2.8.1 Estructura Primaria:	26
2.2.8.2 Estructura secundaria:	28
2.2.9 Propiedades de la celulosa. Reactividad Química	33
2.2.9.1 Esterificación:	33
2.2.9.2 Eterificación:	34
2.2.10 Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)	42
2.2.11 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	43
2.2.12. Análisis Termogravimetrico (TGA)	44
2.2.13 Análisis de espectrometría de masas de iones secundarios con tiempo de vuelo (To	oF-
SIMS)	44
CAPITULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
3.1 Materiales y Reactivos	49
3.2 Descripción de las metodologías experimentales	49
3.2.1 Obtención de las muestras de material vegetal (Megathyrsus maximus):	49
3.2.2 Extracción de celulosa	50
3.2.3 Despolimerización de la celulosa	51
3.2.4 Análisis morfológico	52
3.2.5 Síntesis de metilcelulosa	53
3.2.6 Estudio del comportamiento interfacial y solubilidad	54
3.2.6.1 Pruebas de solubilidad	54
3.2.6.2 Medidas de tensión superficial	54
3.2.6.3 Pruebas de espumabilidad	55

3.2.6.4 Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones	55
3.2.7 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)	55
3.2.8 Estabilidad Térmica por Análisis Termogravimétrico (TGA)	55
3.2.9 Análisis de espectrometría de masas de iones secundarios tiempo de vuelo (ToF-SIMS	5)
	56
3.2.10 Determinación del Balance Hidrofilico-Lipofilico (HLB)	56
3.2.11 Evaluación de la actividad deshidratante de crudos	58
CAPÍTULO IV PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	61
4.1 Extracción de fibra de celulosa	61
4.2 Análisis morfológico de celulosa hidrolizada	62
4.3 Comportamiento interfacial y solubilidad de celulosa sometida a metilación	64
4.3.2 Medidas de tensión superficial	68
4.3.3 Ensayos de Producción de espuma	72
4.3.4 Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones	74
4.3.5 Consideraciones sobre el comportamiento interfacial de la fibra de celulosa original y	la
hidrolizada de M. maximus sometida a metilación	79
4.4 Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)	80
4.5 Análisis Termo gravimétrico (TGA)	82
4.6 Análisis espectrometría de masas de iones secundarios tiempo de vuelo (TOF-SIMS)	84
4.7 Determinación del Balance Hidrofilico-Lipofilico	92
4.8 Ensayos de deshidratación de crudos	95
CONCLUSIONES	102
RECOMENDACIONES	103
REFERENCIAS	104
ANEXOS	114

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Representación de surfactantes no iónicos	.11
Figura 2.2. Representación de micelas en solución	.12
Figura 2.3. Tensión superficial versus el logaritmo de la concentración en el seno de la	
solución acuosa de un surfactante	.13
Figura 2.4. Representación de las moléculas de asfalteno	.16
Figura 2.5. Representación de agregación de las moléculas de asfaltenos	.17
Figura 2.6. Muestra las interacciones de un surfactante adsorbido en la interfase con las	
moléculas de agua y de aceite incluyendo la terminología de Winsor	.22
Figura 2.7. (Izquierda) Estabilidad como el tiempo que toma separarse el 50% del agua de	
diferentes emulsiones, como función de tres variables diferentes de formulación (HLB; EON	I;
y salinidad). (Derecha) Estabilidad de la misma emulsión como una función de HLD	.24
Figura 2.8. Representación esquemática de la estructura molecular de celulosa, se observa la	
numeración de los átomos de carbono del anillo	.27
Figura 2.9. Representación esquemática de los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares	de
la celulosa	.28
Figura 2.10. Representación de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa	.29
Figura 2.11. Representación de la celulosas Ia y IB .La figura representa las hojas de celulosa	a
unas sobre otras. La estructura de la izquierda es la celulosa Ia y la de la derecha es la celulo	osa
Ιβ	.29
Figura 2.12. Representación de la macromolécula de celulosa en la pared celular	.31
Figura 2.13. Forma de obtener los diferentes alomorfos de la celulosa	.32
Figura 2.14. Representación de la molécula de triacetato de celulosa	.33
Figura 2.15. Diagrama que muestra los pasos en la obtención de CMC	.34
Figura 2.16. Representación de una molécula de etilhidroxietil celulosa (EHEC)	.35
Figura 2.17. Representación de la reacción de metilación de la celulosa	.37
Figura 2.18. Metilcelulosa de grado de sustitución (DS)	.38
Figura 2.19. Representación esquemática que muestra la interacción en la interfase del	
polímero metilcelulosa en función de la distribución de los grupos hidrofílicos (color negro)	у
de los grupo hidrófobos (color blanco)	.41
Figura 2.20. Efectos del bombardeo de iones primarios sobre la superficie de la muestra en la	a
espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)	.45
Figura 2.21. Técnica de ToF-SIMS con el espectro de masas	.46
Figura 3.1. Tratamiento material vegetal: (A) Material vegetal recolectado (B) picado, (C) se	200
y molido	.49
Figura 3.2. Tratamiento del material vegetal: (A) Deslignificación (B) Blanqueado	.50
Figura 3.3. Hidrólisis química de la fibra de celulosa	.52
Figura 3.4. Síntesis de metilcelulosa a partir de fibra de celulosa.	.53
Figura 3.5. Determinación del balance hidrofílico-lipofílico	.57
Figura 3.6. Procedimiento para la obtención de CD, concentración de desemulsionante para l	la
mínima estabilidad de las emulsiones	. 59
Figura 4.1. Material vegetal recolectado (arriba izquierda), seco y pulverizado (arriba derech	ıa),
fibra de celulosa extraída (abajo)	.61

Figura 4.2. Imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) (A) celulosa hidrolizada con
HCl 20 % v/v por 45 min y 70 0 C. (B) celulosa hidrolizada con HCl 20 % v/v por 90 min y 70
^o C. Magnificación 500x
Figura 4.3. Fibra de celulosa extraída de <i>Megathyrsus maximus</i> , sin tratamiento posterior a la
deslignificación v blanqueo. Magnificación 300x (C'). 500X (C)
Figura 4.4. Características de las condiciones de solubilidad presentadas por las muestras
analizadas (A) Insoluble (B) Poco soluble (C) Soluble 66
Figura 4.5. Diagrama que muestra el efecto de la sustitución de grupos metilos en la
solubilidad y comportamiento interfacial de los derivados de celulosa 70
Figura 4.6. Prueba de producción de espuma: de izquierda a derecha CM 1X, CM 2X, muestra
de fibra CF sin metilar
Figura 4.7 Representación de surfactante con esqueleto hidrofílico con cadenas laterales
hidrofóbicas (Holmberg et al. 2003)
Figura 4.8. Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones de izquierda a derecha CE90
CM90 1X y CM90 2X. Se observa la gelación de fase en CM90 2X.
Figure 4.0. Pruebes de obtención y estabilización de emulsiones de izquierde e dereche CE45
CM45 1X y CM45 2X
CM45 IX y CM45 2X
Figura 4.10. Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones A) CM 2A, B) CM 1A y C) CE se sharres la seleción en la face experience A) es P)
CF, se observa la gelación en la fase superior en A) y B)
Figura 4.11. Micrografia de microscopio optico que muestra el aspecto gelificado de la fase
aceite en CM 2X
Figura 4.12. Espectro FTIR CF fibra de celulosa, CM 1X y CM 2X80
Figura 4.13. TGA y DTGA para CF90(A) CF45 (B)82
Figura 4.14. TGA y DTGA para CM 1X (A) CM 2X (B)83
Figura 4.15. Espectro de masas de fibra de celulosa original (CF), (A) espectro completo. (B)
primer segmento 0-50 m/z (C) segundo segmento 50-100 m/z (D) tercer segmento 100-150
m/z. La escala en el eje de las abscisas fue ajustada para observar la presencia de los picos
característicos
Figura 4.16. Espectro de masas de fibra de celulosa metilada (CM 1X), (A) espectro completo.
(B) primer segmento 0-50 m/z (C) segundo segmento 50-100 m/z (D) tercer segmento 100-150
m/z. La escala en el eje de las abscisas fue ajustada para observar la presencia de todos los
picos característicos
Figura 4.17. Espectro de masas de fibra metilada (CM 2X), (A) espectro completo. (B) primer
segmento 0-50 m/z (C) segundo segmento 50-100 m/z (D) tercer segmento 100-150 m/z91
Figura 4.18. Barrido de referencia para determinación de HLB. La estrella indica la
formulación óptimaFigura 48
Figura 4 19 Tubos provenientes de los barridos de las muestras problema. Los valores indican
el punto donde se observa la formulación óptima
Figura 4 20 Concentraciones de asfaltenos que producen emulsiones estables baio las
condiciones del ensavo (sin desemulsionantes) (A) 100 ppm (B) 200 ppm (C) 400 ppm (D)
800 ppm
Figure 4.21. Pruebas de deshidratación de crudos por el mátodo de la botella: A) 400 ppm
asfaltance con CM 2X, B) 800 npm asfaltance con CM 1X, C) 600 npm asfaltance con CM 1X
astancinos con Civi 2A. D) obo ppin astancinos con Civi 1A. C) obo ppin astancilos con Civi 1A
Figure 4.22 Esferes acumuladas dentro de la emulción en los tubos con más elte
rigura 4.22. Esteras acumutadas demos de la emuision en los tudos con mas alta
CONCENTRACION DE SUITACIANE CIVI 1A

Figura 4.23. Esferas en la emulsión agua/crudo con CM1X como desemulsionante
Figura 4.24.Estabilidad de las emulsiones versus concentración de desemulsionantes (CM 1X)
para diferentes concentraciones de asfaltenos (CA: 400, 600, 800 y 1.000 ppm)99
Figura 4.25. Figura 61. Estabilidad de las emulsiones versus concentración de
desemulsionantes (CM 2X) para diferentes concentraciones de asfaltenos (CA: 400, 600, 800 y
1.000 ppm)
Figura 4.26. Montaje para barrido de Referencia para determinación de HLB114
Figura 4.27 Montaje para barrido de la muestra problema para determinación de HLB114
Figura 4.28. Barrido de formulación para la referencia (A), Barrido muestra CM 1X (B),
Barrido muestra CM 2X (C)115

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Dependencia de la solubilidad del grado de sustitución de metil y etilcelulosa	
(Klemm et al 1998)	.39
Tabla 4.1. Resultados de las pruebas de solubilidad en las muestras de celulosa	.66
Tabla 4.2. Tensión superficial de soluciones y dispersiones de celulosa 0,1 % m/v en agua	
destilada, medidas con tensiómetro de anillo	.68
Tabla 4.3. Determinación del volumen de espuma producido de suspensiones de muestra de	
fibra original, hidrolizada y celulosa sometida a metilación	.72
Tabla 4.4. Prueba de formación y estabilidad de emulsiones.	.74
Tabla 4.5. Concentración de desemulsionante (CM 1X y CM 2X) para la mínima estabilidad	1
(CD) de las emulsiones a diferentes concentraciones de asfaltenos (CA)1	100

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La presente investigación pretende dar aportes en el desarrollo de derivados químicos provenientes de la celulosa. Existe una inmensa cantidad de trabajos que tienen a la celulosa como el material de partida para sus investigaciones, y aun siendo así, todavía quedan muchas posibilidades de generar aplicaciones de la celulosa. Es indiscutible las ventajas que tiene trabajar con la mayor fuente de biomasa renovable del planeta.

La idea central del trabajo era la obtención de surfactantes no iónicos provenientes de la celulosa que puedan ser aplicados en la deshidratación de petróleo. Esto representa un reto dada las características estructurales de la compleja organización de la pared celular de las plantas. Lo que condujo la investigación, al desarrollo de procesos que permitan la obtención de fibra de celulosa blanqueada, es decir, donde se ha extraído los componentes que integran la pared celular, principalmente hemicelulosas y lignina.

También significó concederle a la celulosa un mayor carácter hidrofóbico a través de la obtención de derivados alquílicos para poder lograr la naturaleza anfifílica propia de los surfactantes. Tal vez lo más interesante que se desprende del trabajo es la diversidad del material celulósico, no solo en cuanto a su grado de polimerización, sino también en el grado de sustitución de sus derivados químicos.

Una de las principales inquietudes en esta investigación era trabajar bajo los postulados de la química verde. El objetivo de la química verde es la utilización de un conjunto de principios que reduce o elimina el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de productos químicos. La celulosa es un recurso renovable y biodegradable lo que hace mucho más acertado el enfoque desarrollado.

En función de estas ideas, se planteó el uso de una planta anual como fuente de celulosa. Esta planta crece en todo el territorio nacional, es decir tiene una gran propagación y distribución en el país y no tiene una aplicación industrial conocida. Al contrario, esta planta es podada en todos los espacios

donde crece. Se trata del Megathyrsus maximus, o gamelote, como popularmente es conocida en Venezuela.

El *Megathyrsus maximus* representa una fuente de celulosa adecuada por el gran potencial para su explotación: rápido crecimiento, amplia propagación y adaptación climática. Todas estas condiciones se traducen en bajos costos de producción de la celulosa derivada del gamelote. Además, no se interfiere en la producción de otros rubros, dado que el gamelote no tiene aplicación industrial actualmente.

De acuerdo a todo lo planteado, se ha obtenido surfactantes no iónicos a partir de fibra de celulosa, mediante la metilación del polímero proveniente de *Megathyrsus maximus*. Los surfactantes obtenidos muestran un comportamiento interfacial interesante en la formación de espuma, estabilización de emulsiones y disminución de la tensión superficial del agua.

Considerando la aplicación que inicialmente fue propuesta para estos surfactantes, que es la deshidratación de crudos, se determinó que los derivados metilados de la fibra de celulosa de *M. maximus,* son capaces de romper emulsiones de agua en crudo (W/O), utilizando la prueba de la botella. De esta forma se concluyó que tales derivados tienen aplicaciones en la deshidratación de crudos.

Este trabajo representa un desarrollo de investigación que da sustento para empresas de base tecnológica, orientadas a crear valor en potenciales fuentes de biomasa. Además, de proveer tecnologías que dan respuestas a requerimientos de las operaciones de otras industrias, dentro del marco de la sustentabilidad y la biodegradabilidad.

1.1 Planteamiento del problema

El uso de surfactantes está muy extendido en la industria petrolera, puesto que es conocida la gran versatilidad que tienen estas sustancias químicas que permite su uso en múltiples procesos. De esta forma, se observa la aplicación de surfactantes en casi todas las actividades de producción petrolera (Nelson, 1982; Schramm y Marangoni, 2000).

Una de los procesos en los que es útil el uso de surfactantes, es durante la recuperación mejorada de crudo, que consiste en aumentar la permeabilidad de la roca de un pozo con el fin de mejorar la producción (Schramm y Marangoni, 2000). El procedimiento consiste en inyectar surfactantes formulados para reducir la tensión interfacial, y de esta forma eliminar o reducir las fuerzas capilares y poder recuperar el crudo atrapado en los poros de las rocas (Mungan, 1982; Todd y Wilkes, 2000; Johansen y Berg, 1979; Rivas y Gutiérrez, 1999).

Por otra parte, como resultado del contacto del crudo con el agua, ya sea al inicio de la extracción del crudo, si hay presencia de aguas subterráneas o si hay penetración de agua al pozo por inyección en el proceso de recuperación secundaria, se producen emulsiones. Estas emulsiones son producto del efecto de la agitación y cizallamiento durante el bombeo, empuje con gas y expansión en las válvulas de alivio.

Las emulsiones en el crudo son el resultado de la dispersión de gotas de agua en la fase externa oleosa (W/O), considerando las proporciones de ambas fases y debido a la presencia de surfactantes naturales en el crudo de carácter lipofílico. Estas emulsiones son viscosas y muestran una notable estabilidad (Schramm y Marangoni, 2000; Mungan, 1982; Rivas y Gutiérrez, 1999; Kilpatrick, 2012).

Los agentes emulsionantes comúnmente encontrados en las emulsiones de crudos (denominados surfactantes naturales) incluyen asfaltenos, resinas, ácidos orgánicos solubles en aceites y algún otro material finamente dividido que es más soluble o dispersable en aceite que en agua, por ejemplo: hierro, zinc, y sulfatos de aluminio, carbonato de calcio, sílice y sulfuro de hierro (Kilpatrick, 2012; Chandra, 2001).

El agua emulsionada en los crudos produce problemas operacionales en el procesamiento de los mismos. Para poder comercializar el crudo debe poseer menos de 1 % v/v de agua (Chandra, 2001). Debido al agua y a los electrolitos, las emulsiones W/O se traducen en gastos de energía por mayor requerimiento de calor, problemas de corrosión e incremento en costos de transporte (Chandra, 2001).

Para optimizar las condiciones del crudo en cuanto a su contenido de agua se utiliza el proceso de deshidratación, en el cual se agrega una sustancia química que actúa como deshidratante. Es en esta

etapa donde se centra el interés de la presente investigación, es decir, en la obtención de surfactantes hidrofílicos que contrarresten el efecto de los surfactantes naturales lipofílicos y que son los responsables de la estabilidad de las emulsiones W/O.

Con todo lo mencionado, se puede apreciar la creciente demanda de nuevas fuentes de surfactantes para ser aplicados en la industria petrolera. Dadas las condiciones económicas actuales del país, se hace cada vez más necesaria la producción con tecnología nacional para ser incluidos en el proceso de sustitución de importaciones. Para ello existen enfoques hacia el uso de nuevas fuentes de materia prima que posean la condición de ser renovables.

En relación a nuevas fuentes de materia prima renovable, la celulosa de fibras naturales alternativas a la pulpa de madera, está tomando importancia para aliviar la demanda de productos derivados de la madera y reemplazar productos no biodegradables (Khan et al., 2020).

A partir de la celulosa es posible la obtención de derivados con actividad interfacial (surfactantes) que pudieran cubrir necesidades crecientes de este tipo de producto. Por ello, este trabajo va dirigido a la obtención de celulosa de una fuente alterna, una planta herbácea que constituye un desecho en las zonas urbanas de Venezuela, *Megathyrsus maximus* (Gamelote).

Este tipo de plantas tienen un gran potencial para su explotación debido a su rápido crecimiento, propagación y adaptación climática. Se trata de especies vegetales que abarcan grandes extensiones de terreno y crecen durante todo el año (Khan et al., 2020). En Venezuela se encuentra ampliamente diseminada por todo el país.

1.2 Objetivos de la Investigación

1.2.1 Objetivo General

Obtener surfactantes no iónicos a partir de celulosa extraída de la planta gamelote (Megathyrsus maximus) con aplicaciones en la deshidratación de petróleo.

1.2.2 Objetivos Específicos

1.-Obtener fibra de celulosa del Megathyrsus maximus.

2.-Modificar químicamente la celulosa, mediante la eterificación con grupos metilos bajo diferentes condiciones de reacción, con el fin de obtener diferentes grados de sustitución para cada grupo de celulosa obtenido en el objetivo anterior, y de esta forma obtener grupos de surfactantes de diferente HLB.

3.-Estudiar el comportamiento interfacial de los diferentes grupos de surfactantes.

4.-Evaluar el desempeño como deshidratantes de crudo de los diferentes grupos de surfactantes.

1.3 Justificación de la investigación

El planteamiento central de esta investigación es la producción de químicos con propiedades interfaciales a partir de una fuente natural renovable. Se plantea como fuente natural el uso de celulosa obtenida de una planta gramínea (*Megathyrsus maximus*) que crece en terrenos baldíos y es considerada un desecho.

Es conocida la visión de la química verde como la utilización de un conjunto de principios que reduce o elimina el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de productos químicos (Anastas y Warner., 1998). En la presente investigación se tiene el propósito de poner en práctica estos planteamientos.

El principio de prevención que postula que es mejor prevenir la generación de desperdicios que tratar de limpiar el desperdicio una vez que ha sido creado. El diseño de químicos seguros, donde se plantea que los productos químicos deberían ser diseñados para que cumplan su función mientras se minimiza su toxicidad (Anastas y Warner., 1998).

La biodegradabilidad, que postula la obtención de productos químicos que al cumplir con sus funciones, puedan ser degradados en productos inocuos y no persistan en el ambiente. Además, el uso de fuentes de materia prima renovable (Anastas y Warner., 1998).

5

Existe otro aspecto de mucha relevancia que se desprende de la presente propuesta, tiene que ver con la generación de tecnologías propias para la producción de los insumos químicos que demanda la primera industria del país. Al respecto, debe considerarse los planes presentados por Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA) para el periodo 2013-2030, en los cuales se presenta la necesidad de promocionar la capacidad productiva nacional de sus insumos químicos como se manifiesta en la página web de Petróleos de Venezuela:

1.- El Proyecto de promoción de empresas de Base Tecnológica que pretende fomentar la investigación y desarrollo nacional, a fin de atender los requerimientos de las operaciones medulares de la industria petrolera para formular y obtener insumos químicos con altos contenidos nacionales (Petróleos de Venezuela, 2016).

2.- Identificación y/o promoción de capacidades nacionales para la producción de componentes activos para control de agua, deshidratación de crudos y dispersantes de asfaltenos, con el fin de desarrollar un plan progresivo de sustitución de importaciones de estas materias primas (Petróleos de Venezuela, 2016).

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Daiyong, Y.; Farriol, X. (2007) Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps. Industrial Crops and Products.26, 54–62

En esta investigación se extrae celulosa de plantas anuales, blanqueadas con un procedimiento libre de cloro. Luego las fibras son metiladas utilizando yodometano en un sistema heterogéneo con isopropanol a 60 °C por 22 h, antes la pulpa es mercerizada con un exceso de NaOH al 50 %. Se logra mayor metilación repitiendo la reacción con yodometano. Las fibras metiladas fueron caracterizadas con espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, el espectro muestra la existencia de grupos metoxilos. Se determinó grado de sustitución con espectroscopia de RMN de ¹³C. Los pesos moleculares se obtuvieron por cromatografía de exclusión por tamaño. A partir de esta data se discute como los factores relacionados a la extracción de las pulpas afectan las características de estos derivados, también se discute lo relacionado a la accesibilidad y reactividad de las pulpas.

Nasatto, P.; Pignon, F.; Silveira, J.; Duarte, M.; Noseda, M.; Rinaudo, M. (2014) Interfacial Properties of Methylcelluloses: The Influence of Molar Mass. Polymers 6, 2961-2973; doi: 10.3390/polym6122961

Se estudia las interacciones interfaciales de metilcelulosas que tienen el mismo grado de sustitución promedio y distribución de grupos metilos pero diferentes masas molares. Se realiza un estudio de la concentración de agregación crítica. Las gráficas describen que la influencia del polímero en la tensión superficial es independiente de la masa molar en el equilibrio. Se investiga la adsorción de celulosa sobre partículas de sílice. Se observa un incremento del grosor de la capa adsorbida a medida que es mayor el peso molecular y se concluye que la metilcelulosa se adsorbe en forma plegada sobre la superficie.

Feng, X.; Xu, Z.; Masliyah, J. (2009) Biodegradable Polymer for Demulsification of Water-in-Bitumen Emulsions. Energy & Fuels. 23, 451–456

En el caso de esta investigación se logró la remoción de agua en emulsiones de agua en bitumen diluido con nafta usando etilcelulosa. Se estableció que una dosis 130 ppm removió el 90 % del agua emulsificada en el bitumen diluido. Micrografías mostraron que la etilcelulosa produce la

ruptura de la emulsión por floculación y coalescencia. Se establecen las observaciones iniciales sobre la efectividad de la celulosa modificada como agente deshidratante de crudo.

Feng, X.; Mussone, P.; Gao, S.; Wang, S.; Wu, S.; Masliyah, j.; Xu, Z. (2010) Mechanistic Study on Demulsification of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions by Ethylcellulose. Langmuir, 26(5), 3050–3057

En este trabajo se investiga el mecanismo de ruptura de las emulsiones de agua en bitumen diluido, mediante experimentos *in situ* usando una micropipeta. Estas experiencias dan evidencia directa de la floculación y coalescencia de las gotas de agua en bitumen diluido, cuando son puestas en contacto con la etilcelulosa. Se determinó como la adición de etilcelulosa ocasionó una disminución de la tensión interfacial entre el agua y el bitumen. Con el uso de microscopio de fuerza atómica se observó la ruptura de la película interfacial causada por la etilcelulosa. Estas evidencias indican que el mecanismo se da por una adsorción competitiva de la etilcelulosa en la intefase agua-aceite con la ruptura de la película protectora producida por los surfactantes naturales del bitumen. De esta forma, esta investigación confirma efecto deshidratante de la etilcelulosa sobre las emulsiones de agua-bitumen y establece el mecanismo de este proceso.

Feng, X.; Wang, S.; Hou, J.; Wang, L.; Cepuch, C.; Masliyah, J.; Xu, Z. (2011) Effect of Hydroxyl Content and Molecular Weight of Biodegradable Ethylcellulose on Demulsification of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions. Ind. Eng. Chem. Res., 50, 6347–6354

Se estudió el desempeño de la etilcelulosa con diferentes contenidos de grupos hidroxilo, en el proceso de deshidratación, lo que permitió establecer las condiciones óptimas de trabajo en cuanto al contenido de estos grupos y a su vez el grado de sustitución de la eterificación. Además se muestra la influencia que tiene el peso molecular del surfactante en el proceso de deshidratación en conjunto con el grado de sustitución, dado que ambos factores afectan las interacciones moleculares en la interfase. La etilcelulosa de mayor peso molecular resultó más efectiva en la deshidratación.

Hou, J.; Feng, X.; Masliyah, J.; Xu, Z. (2012) Understanding Interfacial Behavior of Ethylcellulose at the Water–Diluted Bitumen Interface. Energy Fuels, 26, 1740–1745

En este estudio se investigó el efecto de la adición de etilcelulosa sobre la compresibilidad, composición, grosor, propiedades superficiales de la película interfacial formada en la interfase por los componentes activos en la superficie del bitumen y agua. Los resultados muestran una

transformación de una rígida película interfacial formada por los agentes activos del bitumen a una película más compresible en presencia de etilcelulosa. Se pudo determinar por el análisis de la película interfacial Langmuir-Blodgett usando espectroscopia polarizada del infrarrojo que hay adsorción de etilcelulosa en la interfase, mientras que medidas del grosor de la películas indican que hay desplazamiento de materiales activos por la etilcelulosa de manera irreversible. Estos efectos conducen a la coalescencia de las gotas de la emulsión agua-bitumen diluida. Estas evidencias explican en profundidad el mecanismo de acción de la etilcelulosa en la interfase agua-bitumen.

Rondon, M.; Bouriat, P.; Lachaise, J.; Salager, J. L. (2006) Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. Energy Fuels, 20, 1600–1604

La importancia de esta investigación está en que explica la fenomenología del proceso de ruptura de emulsiones de agua en crudo mediante la definición de la formulación óptima, en la cual la estabilidad de la emulsión es mínima. De esta forma se establecen los fenómenos fisicoquímicos de la acción desemulsionante. Se determina que la formulación óptima está relacionada con la hidrofilicidad y concentración de los desemulsionantes adicionados a la mezcla interfacial. Es interesante que el estudio de las condiciones óptimas para lograr la mínima estabilidad de emulsiones, usando desemulsionantes, se ha dado en sistemas de composición conocida. Esto ha permitido lograr la determinación de ciertas condiciones que conducen a la sistematización de estos sistemas que pueden llevar a establecer la formulación óptima para lograr los efectos esperados en la actividad desemulsionante.

Pereira, J. C.; Delgado, J. G.; Scorzza, C.; Rodriguez, S.; Salager, J. L. (2011) Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 4. Estimation of the Demulsifier Surfactant Performance to Destabilize the Asphaltenes Effect. Energy Fuels, 25, 1045–1050

En esta investigación se propone el concepto de desempeño del desemulsionante con base a la concentración requerida para contrarrestar el efecto de una determinada cantidad de asfaltenos y se relaciona este desempeño a la hidrofilicidad y peso molecular de los desemulsionantes. Se prueban moléculas de surfactantes como desemulsionantes en emulsiones agua en crudo para establecer la rapidez en la separación de las fases. De esta forma se pone en evidencia las características del desemulsionantes más deseables para la deshidratación de crudos.

Silva, I.; Borges, B.; Blanco, R.; Rondón, M.; Salager, J.; Pereira, J. (2014) Breaking of Waterin-Crude Oil Emulsions. 5. Effect of Acid-Alkaline Additives on the Performance of Chemical Demulsifiers. Energy Fuels, 28 (6), 3587–3593

El objetivo de esta investigación es entender el efecto de aditivos orgánicos de naturaleza acida y básica en el desempeño de los desemulsionantes comerciales en la ruptura de las emulsiones agua en crudo. Se observó un efecto de estabilización de las emulsiones por los aditivos ácidos hidrofóbicos y una reducción de la estabilidad en presencia de aditivos básicos hidrofóbicos. Los aditivos básicos y ácidos hidrofílicos no mostraron ningún efecto. Este trabajo muestra como el desempeño de los desemulsionantes puede verse modificado mediante el uso de compuesto que tiene la capacidad de interaccionar en la interfase con los componentes de la mezcla interfacial produciendo efectos favorecedores de la acción desemulsionante o efectos retardadores que conllevan a una mayor estabilidad de la emulsiones.

2.2 Marco Teórico

2.2.1 Surfactantes

Son moléculas orgánicas constituidas por una porción de naturaleza polar (hidrofílica), iónica o no y otra porción apolar (hidrofóbica), esta última normalmente se trata de largas cadenas hidrocarbonadas entre 12 y 20 carbonos. De allí que se les atribuya un carácter anfifílico, debido a esta doble afinidad. Según la naturaleza química del grupo hidrofílico puede catalogarse como aniónico, catiónico, no iónico e inclusive anfotérico (con comportamiento catiónico y aniónico a la vez) (Rosen, 2004; Tadros, 2005).

Para los surfactantes no iónicos el tamaño de la cabeza polar puede ser muy variable, a diferencia de los surfactantes iónicos. El tamaño relativo del grupo hidrofóbico y el grupo polar determina el comportamiento fisicoquímico de un surfactante en agua (Holmberg et al, 2003).

La Figura 2.1 muestra la estructura de varios tipos de surfactantes no iónicos. Como puede observarse se tiene una gran diversidad en cuanto a la naturaleza química de los surfactantes, en todos los casos prevalece su carácter anfifílico.



Alquil fenol etoxilado y Ácido graso etoxilado

Figura 2.1. Representación de surfactantes no iónicos (Rosen, 2004)

Debido a esa estructura molecular los surfactantes poseen propiedades particulares, son sustancias que reducen la tensión superficial en una solución, de allí se deriva su nombre como agentes activos en las superficies. Dado su carácter anfifílico son capaces de adsorberse en las interfases de las emulsiones, donde atendiendo a su doble afinidad, la porción polar entra en contacto con la fase acuosa y la porción apolar entra en contacto con la fase aceite. La adsorción es un fenómeno mediante el cual las moléculas del surfactante se desplazan desde el seno del líquido hasta la interfase (Tadros, 2005).

Tomando en cuenta la naturaleza de las interacciones, los grupos polares del surfactante y la fase polar (agua) muestran interacciones mucho más fuertes que las interacciones apolares (en las cuales prevalecen las interacciones tipo London) entre el grupo apolar y la fase aceite. Como consecuencia de esto se observa que estructuralmente los grupos apolares son siempre de mayor tamaño que los grupos polares (Holmberg, 2019; Pereira, 2009).

Otra propiedad de los surfactantes en solución es que tienden a auto asociarse en diversas estructuras dentro del seno de la solución. Este proceso de agregación da como resultado la disminución de la energía libre y por lo tanto, es espontáneo. Estos agregados se conocen como micelas (Figura 2.2) y el proceso de agregación se le llama micelización (Rosen, 2004; Tadros, 2005).



Figura 2.2. Representación de micelas en solución (Pereira, 2009)

Como consecuencia del fenómeno de adsorción que sufren las moléculas de surfactantes en una solución, se produce una concentración de moléculas de surfactantes en la superficie o interfase. La diferencia en la concentración de surfactante entre el seno del líquido y la interfase, se denomina concentración superficial de exceso. Esta última está relacionada a la tensión interfacial por la ecuación llamada isoterma de adsorción de Gibbs, como sigue (Rosen, 2004; Holmberg, 2019).

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{dLnC} \qquad (2.1)$$

Donde Γ es el exceso superficial, que expresa la concentración de moléculas de surfactante adsorbidas por unidad de área, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura (en Kelvin), γ es la tensión superficial y C es la concentración en el seno de la solución. Se determina Γ a partir de la pendiente de la curva de variación de tensión en función de la concentración de surfactante en escala logarítmica (Figura 2.3) (Rosen, 2004).

La concentración relativa de surfactante en el seno del líquido y en la zona interfacial puede servir como indicador de la eficiencia de la adsorción de un determinado surfactante y en consecuencia como una medida cuantitativa de la actividad del material en la interfase (Pereira, 2009; Rosen, 2004)



Figura 2.3. Tensión superficial versus el logaritmo de la concentración en el seno de la solución acuosa de un surfactante (Rosen, 2004)

Como puede observarse hay una disminución de la tensión superficial a medida que se aumenta la concentración del surfactante en la solución, hasta un punto, donde a pesar de que se incremente la concentración del surfactante, no hay variación de la tensión superficial. Este punto está señalado con las siglas CMC y significa concentración micelar crítica. Esta es una etapa en la cual está saturada la superficie o interfase y se alcanza el estado de equilibrio dinámico entre la adsorción y la desorción del surfactante. Una vez alcanzado este equilibrio, la concentración de moléculas en la interfase es constante al igual que la tensión interfacial y el surfactante en el seno del líquido comienza a agregarse en micelas (Rosen, 2004; Pereira, 2009).

Las micelas se forman cuando las colas hidrofóbicas del surfactante dejan de interaccionar con el agua y se dirigen al interior de la micela mientras que las cabezas hidrófilicas quedan en contacto con el agua (Figura 2.2). Esta fuerza motriz que impulsa la formación de micelas se llama efecto hidrofóbico y se opone al libre movimiento termo molecular y a las fuerzas repulsivas (para los surfactantes iónicos) entre las cabezas polares en un agregado (Rosen, 2004).

Es importante señalar la naturaleza de las fuerzas que determinan la tensión superficial o interfacial de un líquido. Al respecto, la tensión superficial está relacionada a la fuerza de las interacciones intermoleculares, ya sea las fuerzas cohesivas entre moléculas en el seno de un líquido del tipo puentes de hidrógeno, interacciones de van der Waals y fuerzas adhesivas entre moléculas diferentes que están entre dos fases (Holmberg et al., 2003). La tensión superficial depende de la naturaleza del líquido, si la atracción entre las moléculas del líquido es fuerte es mayor la tensión superficial.

El fenómeno se manifiesta cuando se produce un desbalance de fuerzas, ya que las moléculas en el seno del líquido están sometidas a las fuerzas de interacción de las moléculas vecinas de forma equivalente, no sucede lo mismo con las moléculas en la superficie, las cuales están sometidas a fuerzas desiguales las provenientes del seno del líquido y las provenientes de las moléculas de la otra fase, las moléculas de aire. De esta forma se produce una resultante de fuerza en dirección al seno del líquido que produce la contracción de la superficie del mismo, este resultado es la tensión superficial (Holmberg et al., 2003).

La tensión superficial (o interfacial) se reduce en presencia de un surfactante debido a que interfiere en las fuerzas intermoleculares en el líquido lo que resulta en la dispersión de las moléculas. La diferencia entre tensión interfacial y tensión superficial tiene que ver con el tipo de sistema que se trate, así se tiene, que una superficie se conoce como la zona de contacto entre un gas y una fase condensada (como un líquido) y una interfase es la zona de contacto entre dos fases condensadas (ejemplo, líquido-líquido). De acuerdo al tipo de sistema se denomina tensión superficial o interfacial (Holmberg et al., 2003).

2.2.2 Surfactantes Poliméricos

Aquellas macromoléculas que poseen naturaleza anfifílica, es decir, tienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica (polar y no polar, respectivamente), son denominadas surfactantes poliméricos. Si la parte polar está cargada se encuentran en la categoría de poli electrolitos (Raffa et al., 2015).

Al comparar los surfactantes poliméricos con los de bajo peso molecular, los primeros presentan una alta complejidad estructural, con respecto al número y distribución de los grupos polares y no polares a lo largo de la cadena polimérica. Esta complejidad da como resultado que tengan un comportamiento interfacial diferente (Holmberg et al., 2003; Tadros, 2009). Existen muchos ejemplos de surfactantes poliméricos en la naturaleza, cabe mencionar las proteínas, en otros casos, los mejores ejemplos lo constituyen macromoléculas hibridas donde se unen polímeros hidrofílicos (mediante síntesis química), como la celulosa, con moléculas orgánicas que le confieren cierto carácter hidrofóbico (Holmberg et al., 2003). Este tipo de surfactante se distingue por su

14

particular comportamiento reológico y la formación de estructuras de auto ensamblaje (Raffa et al., 2015; Tadros, 2009).

En cuanto al proceso de adsorción, este es influenciado por la estructura, longitud, concentración y topología de los bloques de diferente afinidad. Para surfactantes poliméricos es importante considerar como se pliega la cadena en la interfase (Raffa et al., 2015; Tadros, 2009).

Se han establecido condiciones óptimas de peso molecular y HLB, las cuales afectan parámetros importantes del comportamiento interfacial como la tensión interfacial, coeficiente de partición, grosor de la capa adsorbida y estabilidad estérica (Tadros, 2009).

Es de interés en esta investigación los polisacáridos modificados para aumentar su carácter hidrofóbico. Es decir aquellos polisacáridos (como el caso de la celulosa) obtenidos de fuentes naturales que son usados como material de partida para la producción de polijabones (Raffa et al., 2015), dado la fácil modificación de los grupos hidroxilos que pueden ser usados para introducir grupos hidrofóbicos en la cadena polimérica. Se han establecido sus propiedades interfaciales y aplicaciones. Los grupos hidrofóbicos son introducidos por la reacción del grupo hidroxilo con un halogenuro orgánico (mecanismo de sustitución), epóxidos (adición) o esteres (transesterificación) (Raffa et al., 2015). Los productos de la reacción tienen una distribución aleatoria de los sustituyentes y el grado de sustitución puede llegar hasta el 25 %, aunque por encima del 10 % de sustitución, el polímero no es soluble en agua (Dai et al., 2006).

2.2.3 Surfactantes Naturales presentes en los crudos

Se trata de los surfactantes presentes en los crudos y que son responsables de diversos fenómenos interfaciales (formación de emulsiones, precipitación de coloides). Los agentes emulsionantes comúnmente encontrados en las emulsiones de crudos incluyen asfaltenos, resinas, ácidos orgánicos solubles en aceites y algún otro material finamente dividido que es más soluble o dispersable en aceite que en agua, por ejemplo: hierro, zinc, y sulfatos de aluminio, carbonato de calcio, sílice y sulfuro de hierro. Cada uno de estos agentes actúa como una fina capa sobre las gotas

de agua dispersas en aceite cuando se producen las emulsiones W/O durante el procesamiento de los crudos (Yaranton et al., 2000).

En términos generales se considera que los surfactantes naturales de los crudos son los asfaltenos, a los cuales se les atribuye la estabilización de las emulsiones agua-crudo (Kilpatrick, 2012). Se les define como la fracción del crudo soluble en tolueno e insoluble en n-heptano y npentano. Así, se les considera como una clase de solubilidad y por tanto, entre los asfaltenos se cuentan cientos de miles, sino millones de moléculas químicamente distintas (Speight, 1981).

La composición funcional y molecular de las fracciones de los asfaltenos sugiere que al menos una porción sustancial de las moléculas en tales fracciones son altamente aromáticas, poseen heteroátomos (N, S, O) en cantidades que varían desde 2-10 % p/p, poseen grupos funcionales polares capaces de formar puentes de hidrógeno (incluyendo pirroles, piridinas, quinonas, tiofenos, carboxílicos, sulfidrilos, sulfonilos y grupos funcionales relacionados) poseen trazas (ppm) de vanadio, hierro y níquel, porfirinas y grupos relacionados a las porfirinas. Esta composición molecular puede ser modelada con moléculas características únicamente para proveer un sentido del tipo de moléculas probable que pudiera estar presente en los asfaltenos (Speight, 1981).

De la descripción anterior se establece que los asfaltenos son los componentes de mayor polaridad y son mezclas de moléculas aromáticas policíclicas de estructura compleja con cadenas alifáticas y alicíclicas de hidrocarburos de diferente peso molecular, combinados con heteroátomos (Speight, 1981). Una representación del tipo de molécula presente en los asfaltenos se muestra en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Representación de las moléculas de asfalteno (Speight, 1981)

El peso molecular reportado para asfaltenos se encuentra en un rango de 500 a 1.000.000 g/mol. Algunas de las diferencias en estos resultados de peso molecular de los asfaltenos puede ser atribuida a que estás moléculas fueron obtenidas de diferentes fuentes. Sin embargo, este rango tan amplio solo puede ser explicado considerando algún grado de agregación en las mezclas asfaltenos-solventes. Se ha establecido que los asfaltenos existen en fase coloidal (Oh y Deo, 2007).

Se ha observado la formación de agregados coloidales de asfaltenos en algunos solventes orgánicos. En el caso de solventes aromáticos, los asfaltenos forman agregados a partir de una determinada concentración, algo que recuerda la concentración micelar critica, típica del comportamiento de agregación de los surfactantes (Andreatta et al., 2007).

Se postula que la formación de agregados de asfaltenos es por etapas, donde inicialmente hay interacción de moléculas a baja concentración que luego derivan en nanoagregados, los cuales pueden formar asociaciones más complejas en forma de racimos a mayor concentración. Todo el proceso conlleva a una floculación que viene seguida de una precipitación cuando se forman agregados macroscópicos (Andreatta et al., 2007) (Figura 2.5).



Figura 2.5. Representación de agregación de las moléculas de asfaltenos (Kilpatrick et al., 2003)

2.2.4 Emulsiones agua en crudo y uso de desemulsionantes para deshidratación

Las emulsiones son combinaciones de dos líquidos que no se mezclan en condiciones normales, se dice que tales líquidos son inmiscibles o incapaces de mezclarse entre sí. En una emulsión uno de los líquidos está disperso en el otro en forma de gotas. Estas gotas pueden ser de diferentes diámetros.

Al respecto, se tiene que la mejor descripción de una emulsión es a través de su distribución de tamaño de gota, el cual ofrece una idea estadística de cuan dispersa se encuentra una fase en la otra. Esta información es muy valiosa puesto que la estabilidad y la viscosidad de una emulsión dependen, entre otros factores, de la distribución del tamaño de gota (Salager, 2000; Chanamai y Clements, 2000; Ramirez et al., 2002).

Una emulsión estable es aquella que no se altera en un periodo de tiempo determinado, a menos que se le aplique algún tratamiento. La condición de las emulsiones llamada estabilidad, mencionada anteriormente, se refiere a la resistencia a la coalescencia de las gotas de la sustancia dispersa³⁰. Esto puede producirse por la lenta coalescencia entre las gotas o por la presencia de una barrera a la coalescencia. De esta forma una emulsión es termodinámicamente inestable pero cinéticamente estable (Kilpatrick, 2012).

Tres condiciones son importantes para que haya una emulsión estable (Petroleum Extension Service, 1990): a) Los líquidos deben ser inmiscibles, b) Deben ser sometidos a suficiente agitación para lograr la dispersión de un líquido en el otro en forma de gotas, y c) Un agente emulsionante debe estar presente (un compuesto con actividad interfacial).

De igual manera, para formar una emulsión estable de agua en crudo (W/O), un agente emulsionante debe estar presente (surfactantes naturales). En una emulsión agua-crudo (W/O) el agua está dividida en gotas y constituye la fase discontinua, dispersa o fase interna; el líquido que rodea las gotas, en este caso, el crudo constituye la fase continua o fase externa.

Pueden distinguirse las emulsiones de W/O y de O/W en función de las interacciones del surfactante en la interfase (Rosen, 2004). De acuerdo a esto, cuando las interacciones del surfactante

con la fase oleosa son mayores que con la fase acuosa, la porción lipofílica del surfactante será más solvatada por las moléculas de aceite que la porción hidrofílica por las moléculas de agua. De esta forma, se tiene una emulsión tipo W/O. En el caso de una emulsión O/W las interacciones se dan en forma contraria, es decir las moléculas de surfactantes en su porción hidrofílica estarán más solvatadas por las moléculas de agua, que la porción hidrofóbica por las de aceite (Pereira et al., 2011). De acuerdo a lo expuesto, se tiene que las emulsiones W/O están estabilizadas por surfactantes lipofílicos y las emulsiones O/W son estabilizadas por surfactantes hidrofílicos.

Las emulsiones formadas en los crudos durante las operaciones de extracción son usualmente macroemulsiones agua en crudo (W/O) ($\geq 0,1$ a 100 µm en diámetro de gotas) (Klipatrick, 2012; Pereira, 2009). Estas macroemulsiones son cinéticamente estables. Algunas emulsiones pueden existir por unos minutos y otras pueden permanecer por años. El periodo de vida de una emulsión está determinado por el tamaño de las gotas y la rigidez de la película interfacial. Esta estabilidad es vista como el periodo de tiempo en el cual las gotas no coalescen sin ayuda mecánica, eléctrica o química (Klipatrick, 2012).

En una emulsión de agua en crudo (W/O), dos fuerzas actúan en forma opuesta. Una fuerza la produce la capa del agente emulsionante que rodea las gotas de agua, esta fuerza tiende a prevenir la ruptura de la gota, de allí su efecto estabilizador de la emulsión. La otra fuerza es la tendencia opuesta de las gotas que tienden a coalescer para formar gotas más grandes. Las gotas más grandes decantan por efecto de la gravedad. Por lo tanto, para romper una emulsión de W/O, las propiedades del agente emulsionante deben ser contrarrestadas para que las gotas de agua tiendan a unirse y por efecto de la gravedad se separen en una fase distinta a la del crudo (Salager, 1990). Una de las formas para contrarrestar el efecto de los agentes emulsionantes naturales del crudo, es agregar compuestos químicos que puedan romper este efecto, en este caso el compuesto químico estaría actuando como un agente desemulsionante.

Existen explicaciones de cómo actúan los desemulsionantes químicos sobre las emulsiones W/O, se sugiere que el desemulsionante hidrofílico debilita la capa del emulsionante natural lipofílico que rodea cada gota de agua en la emulsión (Salager, 1990). Los desemulsionantes son agentes activos en la interfase agua-crudo (o agentes surfactantes), al igual que los surfactantes naturales. Luego, ellos

tienen la propiedad de migrar a través de la fase continua hasta la interfase agua-crudo. Una vez en la interfase el desemulsionante compite con el emulsionante natural para rodear las gotas de agua dispersas. De esta forma el desemulsionante debilita la acción del emulsionante natural. Una vez que más gotas de agua sufren este efecto su tendencia a coalescer se maximiza y se pierde la dispersión. Como consecuencia se observa una fase acuosa aparte de la del crudo (Salager, 1990).

Por muchas décadas se ha establecido que los asfaltenos, contenidos en los crudos, y que están relacionados con los crudos pesados, se combinan con el agua para producir emulsiones estables de agua en crudo (W/O) y esto ha conducido a la idea de que los asfaltenos son la primera causa de la estabilidad de las emulsiones en las mezclas de petróleo y agua (Chandra, 2001).

En las emulsiones W/O los asfaltenos parecen ser los componentes claves junto con las resinas en la formación de una película frecuentemente descrita como estructuralmente rígida o viscoelástica que forma una barrera a la coalescencia. Muchas de las investigaciones sobre la estabilidad de estas emulsiones se han enfocado en la resistencia de la película interfacial en términos de su comportamiento mecánico y reológico (Chandra, 2001).

Las características de los compuestos usados como desemulsionantes en los procesos de deshidratación de crudos deben ser tales que (Speight, 1981):

- Deben adsorberse en la interfase por lo que tienen que ser adicionados a concentraciones adecuadas.
- En su mayoría son hidrofílicos por lo que tienen que atravesar la fase continua aceitosa (fase externa de la emulsión), esto significa que deben estar acompañados de un solvente orgánico.
- Dados los costos de este tipo de desemulsionante deben usarse en las cantidades más pequeñas posibles.

Las formulaciones de desemulsionantes comerciales van dirigidas a contrarrestar el efecto de los surfactantes naturales. Estos últimos se caracterizan por ser compuestos complejos que varían en su comportamiento de acuerdo a cada tipo de crudo. Por lo tanto, la formulación adecuada de desemulsionante puede llegar a ser una tarea compleja, puesto que deben reunir características fisicoquímicas específicas dependiendo de los surfactantes naturales que van a contrarrestar. Esto

dificulta la sistematización de un procedimiento que permita la obtención de formulaciones adecuadas para la deshidratación en cada caso. Las formulaciones de desemulsionantes comerciales terminan elaborándose mediante métodos muy empíricos (Pereira, 2009).

Es difícil estudiar las propiedades interfaciales de los asfaltenos, ya que éstos forman coloides dentro del crudo además de su adsorción en la interfase en forma de multicapa o de gel tridimensional. Solo una ínfima fracción de los asfaltenos es susceptible de adsorberse en la interfase y no hay forma de saber cuál es ésa fracción. No es posible saber la naturaleza y concentración de las sustancias que participan en la mezcla interfacial (Pereira, 2009).

El estudio de las condiciones óptimas para lograr la mínima estabilidad de emulsiones usando desemulsionantes se ha concretado en sistemas de composición conocida. Estos han permitido lograr la determinación de ciertas condiciones que conducen a lo que se podría entender como la formulación óptima para lograr los efectos esperados en la actividad desemulsionante. Por lo tanto, los resultados obtenidos, se han podido extrapolar a sistemas más complejos como los que constituyen emulsiones W/O con surfactantes naturales como los asfaltenos (Rondón et al., 2006; Pereira et al., 2011; Silva et al., 2014; Pereira, 2009).

Las aproximaciones más interesantes que se han realizado en este sentido tienen que ver con trabajos de investigación que han encontrado condiciones experimentales particulares que permite tratar los surfactantes naturales y los desemulsionantes como una mezcla binaria que se comporta de acuerdo a la misma regla de los sistemas simples (Rondón et al., 2006; Pereira et al., 2011; Silva et al., 2014; Pereira, 2009).

2.2.5 Formulación Fisicoquímica de Sistemas Surfactante-Agua-Aceite

La formulación fisicoquímica es la combinación de ciertas condiciones como la temperatura, naturaleza y composición de las sustancias en la interfase de un sistema surfactante-agua-aceite (Salager y Anton, 1999). Existen diferentes parámetros que se han establecido con el fin de poder establecer las formulaciones físico-químicas.

La relación de Winsor (Salager,1990; Salager y Anton, 1999), propuesta hace más de 50 años es uy útil porque muestra lo que está sucediendo cualitativamente en la interfase (Figura 2.6), se crea un balance entre las interacciones que favorecen la presencia del surfactante en la interfase (A_{LCO} para el lado lipofílico y A_{HCW} para el lado hidrofílico) y aquellas interacciones que tiende a rechazar la presencia del surfactante (A_{OO} , A_{HH} , A_{WW} , A_{LL}) de esta forma se establece un balance de afinidad que se denota con la letra R y se representa mediante la ecuación (2.2):

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} = \frac{A_{LCO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH}}$$
(2.2)



Figura 2.6. Muestra las interacciones de un surfactante adsorbido en la interfase con las moléculas de agua y de aceite incluyendo la terminología de Winsor (Salager, 1990; Salager y Anton, 1999)

De acuerdo a la intensidad de las interacciones el valor de R resultante indicará las características del comportamiento del surfactante en relación a las dos fases. De esta forma se tiene: Si R>1 las interacciones lipofílicas son las más fuertes, el surfactante tiene mayor afinidad por el aceite que por el agua y es por tanto lipofílico. Si R<1 las interacciones hidrofílicas son las más fuertes, hay mayor afinidad hacia el agua que hacia el aceite, el surfactante es hidrofílico. Si R=1 hay equilibrio entre las afinidades lipofílicas e hidrofílicas, la afinidad hacia el agua y el aceite es la misma (Salager, 1990).

Otra relación que se basa en los mismos principios es la regla de Bancroft que establece que la fase externa de la emulsión contiene la mayoría del surfactante, por lo tanto, una emulsión W/O u O/W resulta del uso de surfactante lipofílico o hidrofílico, respectivamente. Es una regla muy cualitativa (Salager y Anton, 1999).

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB), es una escala empírica que intenta describir los efectos relativos de los grupos hidrofílicos y lipofílicos de una molécula de surfactante (Salager y Anton, 1999; Griffin, 1949). El HLB fue definido para los surfactantes polietoxilados como 20 veces el peso de la fracción de polioxietileno y viene determinado por una escala de 0 al 20. Se establece como regla empírica que un HLB \leq 10 indica un surfactante lipofílico y un HLB \geq 10 indica una hidrofílico y por lo tanto, la emulsión resultante será W/O u O/W aplicando la regla de Bancroft mencionada anteriormente. Se establecieron dos máximos de estabilidad para HLB \leq 10 y para HLB \geq 10 y un mínimo de estabilidad con HLB aproximado a 10 (diez) (Salager y Anton, 1999). Esta es una escala empírica que solo es aplicable para comparar surfactantes de la misma familia (Salager y Anton, 1999).

La Diferencia de Afinidad del Surfactante (SAD) es un parámetro de formulación físico-químico que considera la diferencia de afinidad de un surfactante y se relaciona con el potencial químico (Salager y Anton, 1999).

La desviación hidrofílica-lipofílica (HLD), podría considerarse un equivalente numérico del HLB, pero toma en cuenta no solamente al surfactante sino también otras variables de la formulación como la naturaleza de la fase aceite, salinidad de la fase acuosa, la presencia de alcohol, así como la temperatura y presión (Salager, 1990).

Una típica expresión para HLD para un surfactante polietoxilado no iónico puede ser escrita como la ecuación (2.3)

$$HLD = k\beta - kACN + bS + mC_A + c_T(T-25^{\circ}C) \qquad (2.3)$$

Si HLD es positivo o negativo el tipo de emulsión será O/W o W/O, respectivamente. Dónde:

 β es un parámetro característico del surfactante

ACN número de átomos de carbono del aceite usado

S es la salinidad (% p/p NaCl)

C_A Concentración del alcohol (cosurfactante)

T es la temperatura.

 $k, b, m, y c_T$ son constantes cuyo valor depende de la naturaleza de los componentes.
En la Figura 2.7 puede observarse el comportamiento de las variables EON (número de grupos de óxido de etileno), salinidad y HLB en relación a la estabilidad de emulsiones agua en crudo (Rondón et al., 2006).



Figura 2.7. (Izquierda) Estabilidad como el tiempo que toma separarse el 50% del agua de diferentes emulsiones, como función de tres variables diferentes de formulación (HLB; EON; y salinidad).(Derecha) Estabilidad de la misma emulsión como una función de HLD (Rondón et al., 2006).

De acuerdo a lo que muestra la Figura 2.7 existe un claro comportamiento del sistema que es muy parecido en sus tendencias independiente del tipo de variable que se trate (salinidad, HLB del surfactante, número de óxido de etileno por molécula (EON)). La estabilidad mínima se encuentra en HLD=0, es aquí donde se encuentra la formulación óptima para la separación de las fases.

Se puede pensar que las emulsiones agua en crudo son estabilizadas por surfactantes lipofílicos naturales, y estarían localizadas en la parte de la gráfica de HLD>0, aquí el proceso desemulsionante consistiría en agregar un surfactante hidrofílico para llevar la formulación a HLD=0.

2.2.6 Obtención de surfactantes no iónicos a partir de la celulosa

Una de las razones principales por las que se usa la celulosa como material de partida para la obtención de derivados químicos con diversas aplicaciones, es que constituye la más abundante fuente de biomasa renovable. Sin embargo, hay muchas otras razones relacionadas con su estructura única que permite el diseño de derivados y por lo tanto, la generación de propiedades químicas deseables. De acuerdo a lo que plantean algunos autores la modificación química de la celulosa es la forma de

adaptar las propiedades para aplicaciones específicas y para el desarrollo de novedosos polímeros funcionales y materiales avanzados basados en biomasa (Heinze et al., 2013).

Los abundantes grupos hidroxilos en la molécula de celulosa presentan las reacciones típicas de los alcoholes de bajo peso molecular, ellos pueden formar esteres y éteres. También es posible la oxidación de los grupos OH a cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos (Nakagawa et al., 2012).

La obtención de surfactantes a partir de la celulosa implica conferir a la molécula mayor carácter hidrofóbico para conseguir un comportamiento anfifílico. Esta condición puede ser lograda mediante reacciones de esterificación y eterificación. Por ejemplo, es posible sintetizar éteres de celulosa con diferente grado de sustitución que permiten generar derivados de celulosa con variaciones en su carácter hidrofóbico, por lo tanto con diferencias en sus propiedades interfaciales (Feng et al., 2009).

Se propone obtener derivados de celulosa del tipo metilcelulosa mediante la eterificación con grupos metilos. Por otra parte, se desea que el efecto hidrofobizante en la celulosa sea moderado, dado que se quiere obtener surfactantes hidrofílicos para poder contrarrestar la acción de los emulsionantes lipofílicos naturales del crudo. Ese efecto moderado se considera puede lograrse con sustituyentes de uno o dos carbonos. Podría pensarse que la eterificación con grupos alquílicos más grandes conduciría a una condición hidrofóbica extrema de la celulosa.

2.2.7 Celulosa. Fuentes Naturales

La celulosa se encuentra distribuida en todo el reino vegetal, sirve como elemento estructural dentro de la compleja arquitectura de la pared celular de las plantas. En la madera se encuentra en un porcentaje de 40-50 % y usualmente está acompañada con hemicelulosa y lignina, mientras que el algodón es una fuente de celulosa pura ya que contiene más del 90 % de ella (Hon, 1996).

Por otra parte, existen grupos de bacterias del género Gluconacebacter, Agrobacterium, Pseudomonas, Rhizobium y Sarcina que pueden sintetizar celulosa a partir de glucosa y otras fuentes de carbono (Jonas y Farah, 1998; Vandamme et al., 1998). La celulosa bacterial se presenta como una red fibrosa que no contiene lignina, ni hemicelulosa, es altamente cristalina y posee un alto valor de grado de polimerización (DP) (Jonas y Farah, 1998).

En la presente investigación se propone obtener la celulosa de una gramínea perenne forrajera de nombre científico *Megathyrsus maximus* Fue renombrada en 2003 como *Megathyrsus maximus* a partir de su basónimo *Panicum* máximum (Simon y Jacobs 2003).

En Venezuela esta planta es llamada comúnmente gamelote. Es utilizada como alimento para el ganado, por lo que es cultivada para estos fines y puede ser usada para henificación (Homen et al., 2010). Sin embargo, el gamelote crece abundantemente en terrenos baldíos, a orillas de carreteras y zonas urbanas donde no hay construcciones. Tiene un crecimiento en grandes macollas (conjunto de vástagos nacidos de un mismo pie), es considerada una maleza en las zonas urbanas y agrícolas, dado su crecimiento exitoso y extensivo (Homen et al., 2010).

Es llamada pasto guinea o pasto Tanzania en otros países, es una gramínea de porte alto y puede alcanzar hasta 3 m de altura (de allí su nombre de maximus). Es una especie con poder de adaptación desde el nivel del mar hasta los 1.800 metros sobre el nivel del mar, crece bien en suelos de alta fertilidad y soporta niveles moderados de sequía por su eficiente sistema de raíces (por eso se ha llamado "siempre verde") (Holm et al, 1979).

2.2.8 Estructura de la celulosa:

2.2.8.1 Estructura Primaria:

La celulosa es un polímero no ramificado formado por unidades de glucosa, en este caso la glucosa está conformada como unidades de D-glucopiranosa conectadas por enlaces glicosidicos β (1-4) (Figura 2.8)



Figura 2.8. Representación esquemática de la estructura molecular de celulosa, se observa la numeración de los átomos de carbono del anillo (Wondraczek y Heinze, 2015)

La glucopiranosa está en la forma del anómero β y esto hace que la cadena de celulosa sea muy estirada, aunque se sabe que es más bien una hélice estirada, porque cada segunda unidad de glucosa gira 180° para formar enlace con su vecina colocada en posición anterior (Wondraczek y Heinze, 2015) (Figura 2.8). Por lo tanto, la unidad repetitiva del polímero celulosa es la celobiosa, más que sólo la glucopiranosa (Figura 2.8) (Wondraczek y Heinze, 2015; French et al., 2003).

Es importante observar que los anillos de D-glucopiranosa en la cadena de celulosa presentan dos grupos hidroxilos secundarios libres en los carbonos 2 y 3 y un grupo hidroxilo primario libre en el carbono 6. Los extremos de la cadena son químicamente diferentes, uno de los extremos tiene el carbono anomérico como parte del enlace glicosídico y este extremo tiene un grupo hidroxilo adicional en el carbono 4, el otro extremo de la cadena es una unidad de D-glucosa, en la cual, se encuentran en equilibrio la forma de hemiacetal cíclico con la forma del aldehído de cadena abierta. Como el grupo aldehído tiene propiedades reductoras, se llama a este extremo de la cadena grupo terminal reductor y al otro extremo grupo terminal no reductor (French et al., 2003; Henriksson y Lennholm, 2009).

Las cadenas de celulosa tienen muchas posibilidades de formar puentes de hidrogeno entre los tres grupos hidroxilos de las unidades de D-glucopiranosa, así como, con los oxígenos del enlace glicosídico y el del anillo. Se entiende que estas interacciones tanto intramoleculares como intermoleculares tiene una fuerte influencia en las propiedades de la celulosa y en la estructura en tres dimensiones que puede tomar esta molécula (Tashiro y Kobayashi, 1991) (Figura 2.9).



Figura 2.9. Representación esquemática de los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares de la celulosa (Henriksson y Lennholm, 2009)

La limitada solubilidad en la mayoría de los solventes, la reactividad de los grupos hidroxilos y la estructura cristalina de las muestras de celulosa están influenciadas por el fuerte sistema de enlaces de hidrógeno (Kondo, 1998). La versatilidad para la formación de enlaces de hidrógeno genera varias estructuras en tres dimensiones en las fibras de celulosa (Tashiro y Kobayashi, 1991).

Medidas de resonancia magnética nuclear de carbono-13 en estado sólido (¹³C-NMR) (Kamide et al., 1985) y espectroscopia de infrarrojo (Liang y Marchessaault, 1959; Michell, 1998) revelan enlaces intramoleculares entre el OH de C3 y el oxígeno del éter adyacente de la D-glucopiranosa, así como un enlace entre el oxígeno del grupo hidroxilo en C6 y el OH adyacente en posición C2. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares son los responsables de la alta firmeza y rigidez de las cadenas de celulosa en combinación con los enlaces glicosídicos (Krassig, 1993). Esta firmeza de las cadenas de celulosa da como resultado soluciones altamente viscosas, una alta tendencia a la cristalización y la formación de estructuras fibrilares (Wondraczek y Heinze, 2015).

2.2.8.2 Estructura secundaria:

Por otra parte, los enlaces de hidrógeno intermoleculares, en particular entre el grupo OH del C6 y el oxígeno del C2 de una molécula de glucopiranosa de una cadena de celulosa adyacente, pueden ser los principales enlaces estabilizantes de una red de celulosa (Nishiyama et al., 2003). Existen enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa que forman hojas (Figura 2.10). Las cadenas de celulosa paralelas unidas lado y lado forman una hoja de celulosa.



Figura 2.10. Representación de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa. (Henriksson y Lennholm, 2009).

Las hojas de celulosa se encuentran colocadas unas sobre otras, conectadas por fuerzas de van der Waals e interacciones hidrofóbicas, y con enlaces de hidrógeno. Como se sabe, la parte superior e inferior del anillo de la D-glucopiranosa en su conformación de silla se considera relativamente apolar (Henriksson y Lennholm, 2009).

Cuando las hojas de celulosa interaccionan una con otra se pueden formar dos diferentes tipos de cristales de celulosa I α y I β . Esto es debido a que las unidades de glucosa de las diferentes hojas no calzan directamente una sobre otra, sino que existe un desplazamiento en la posición de la cadena en las hojas de celulosas adyacentes. La tercera capa de celulosa puede ser desplazada en la misma dirección de la segunda formando celulosa I α o en la posición opuesta, formando celulosa I β . Existe también diferencias en el patrón de los enlaces de hidrógeno entre celulosa I α y I β . (Henriksson y Lennholm, 2009). (Figura 2.11).



Figura 2.11. Representación de la celulosas Ια y Ιβ .La figura representa las hojas de celulosa unas sobre otras. La estructura de la izquierda es la celulosa Ια y la de la derecha es la celulosa Ιβ (Henriksson y Lennholm, 2009)

Como indican otros autores se ha podido determinar este polimorfismo de la celulosa por difracción de rayos X, cada una de estas formas cristalinas se denominan alomorfos (Wondraczek y Heinze, 2015). La celulosa I α se caracteriza por una unidad de célula de una cadena triclínica con todos los enlaces glicosídicos y el grupo hidroximetil idénticamente orientado y la cadena organizada en hojas empacadas de una forma "paralela". La estructura I β difiere de la I α por tener dos únicas hojas con cadenas conformacionalmente distintas con diferentes enlaces de hidrógeno en una unidad de celda monoclínica (French et al., 2003), la celulosa de las plantas es celulosa I β (Schubert, 2011).

Entendiendo la explicación anterior se podría pensar que la celulosa sería un material continuo que consiste en amplias hojas colocadas una sobre otras. En realidad, las hojas de celulosa son largas y angostas y forman manojos altamente organizados llamados fibrillas. El tamaño de las fibrillas varía entre los diferentes organismos y entre diferentes tejidos, como en una hoja y el tronco de un árbol, también pueden variar entre las diferentes capas de la pared celular (Henriksson y Lennholm, 2009).

A medida que se va haciendo más compleja la estructura de la celulosa se van generado diferentes formas de enlace de las estructuras de la celulosa. La primera dimensión está dada por el enlace covalente (reforzado por los enlaces de hidrógeno) a lo largo de la cadena de celulosa, lo que da la longitud final de la fibrilla.

Dado que la celulosa tiene un alto grado de polimerización, las fibras resultan muy largas. La segunda dimensión constituye los enlaces de hidrógenos entre las cadenas de celulosa conformando la red en forma de hojas. Las fuerzas de Van der Waals y las interacciones hidrofóbicas enlazan las hojas de celulosas unas sobre otras, para conformar la fibrilla y constituye la tercera dimensión (Henriksson y Lennholm, 2009). (Figura 2.12).

La celulosa contiene estructuras cristalinas altamente ordenadas y estructuras menos ordenadas, denominadas semicristalinas o zonas amorfas. Las zonas menos ordenadas de la celulosa están localizadas en la superficie fibrilar o en los segmentos amorfos de la fibrilla. En relación a estos segmentos amorfos, se sabe que la celulosa que se somete a hidrolisis acida produce celulosa cristalina de bajo grado de polimerización, esto indica que hidrolisis degrada las zonas amorfas y se mantienen las zonas cristalinas de menor tamaño.



Figura 2.12. Representación de la macromolécula de celulosa en la pared celular (Schubert, 2011)

Además de la celulosa I, pueden ser obtenidos otros polimorfismos de la celulosa nativa por diferentes tratamientos. El más importante desde el punto de vista técnico es la celulosa II, la cual es obtenida cuando la celulosa I es, ya sea, disuelta y precipitada (regeneración) o tratada con hidróxido de sodio acuoso de más de 18% en peso y lavada con agua (mercerización). La transformación de celulosa I a celulosa II es irreversible puesto que la celulosa II es termodinámicamente más estable.

La estructura del cristal de celulosa II es caracterizado por una unidad de célula de dos cadenas monoclínica con una orientación anti paralela de las cadenas (Wondraczek y Heinze, 2015; Henriksson y Lennholm, 2009; Schubert, 2011).

También existen otras formas cristalinas de la celulosa denominadas celulosa III y IV, las cuales pueden ser obtenidas por diferentes tratamientos como lo muestra la Figura 2.13. Celulosa I es convertida a celulosa II por tratamiento con álcali fuerte (mercerizacion). Tratamiento de celulosa I y

II con amonio liquido forma celulosa III, la cual se transforma a celulosa IV por tratamiento con glicerol a altas temperaturas (Henriksson y Lennholm, 2009).



Figura 2.13. Forma de obtener los diferentes alomorfos de la celulosa. (Wondraczek y Heinze, 2015).

Además, de las cadenas de celulosa, la compleja estructura de la pared celular de las plantas tiene otros componentes moleculares como hemicelulosas y lignina. La biomasa esencialmente está constituida de celulosa (35-50 %), hemicelulosa (15-35 %) y lignina (10-35 %), el porcentaje de cada una de estas especies varía con el tipo de planta (Schuber et al, 2011).

Altos contenidos de lignina son encontrados en las plantas superiores mientras que un contenido menor está presente en las plantas anuales. La celulosa, hemicelulosa y la lignina tienen interacciones muy cercanas entre sí en las células vegetales. Esto resulta en una estructura tridimensional única de la pared celular (Henriksson y Lennholm, 2009).

La presencia de los grupos hidroxilos en la cadena de celulosa hace que este biopolímero forme puentes de hidrógeno. Esto conduce a la formación de microfibrillas altamente cristalinas en la pared celular. Las microfibrillas de celulosa están rodeadas por hemicelulosa (heteropolímeros de azucares de cinco y seis carbonos) y lignina (un complejo polimérico de compuestos fenólicos). Estos componentes además protegen a la celulosa de los ataques químicos y microbianos, además de ayudar a dar consistencia a la estructura. La lignina es el polímero más abundante en las plantas después de la celulosa (Wondraczek y Heinze, 2015; Henriksson y Lennholm, 2009; Schubert, 2011).

2.2.9 Propiedades de la celulosa. Reactividad Química

2.2.9.1 Esterificación:

Es posible la acilación (unión de un grupo carbonilo a un grupo alquilo) de la celulosa usando cloruros o anhídridos de ácidos carboxílicos (reacción heterogénea). El método más usado es la reacción de la celulosa en una mezcla de ácido acético y anhídrido de ácido acético, con exceso del derivado de ácido para la formación del triacetato de celulosa (Figura 2.14), en presencia de un ácido mineral fuerte (H₂SO₄, HClO₄), como catalizador; se usa como medio de reacción cloruro de metileno que permite el control de la temperatura de la reacción y de la cantidad de catalizador (Schubert, 2011).



Figura 2.14. Representación de la molécula de triacetato de celulosa (Schubert, 2011).

Dependiendo del grado de sustitución (DS) el producto acetato de celulosa es insoluble en el solvente (Krassig, 1993). Se ha estudiado la influencia del tamaño de la cadena del compuesto que produce la acilación en dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado (DMSO /TBAFX3H₂O). Se encontró poca variación en el grado de sustitución (DS) de los esteres de celulosa cuando se usaron compuestos de C₁ a C₅, a partir de aquí, al usar cadenas más largas se observa aumento del DS (Nagel y Heinze, 2012).

Un aspecto muy importante en este estudio es la solubilidad de los esteres de celulosa obtenidos (Nagel y Heinze, 2012). Al respecto se tiene que la solubilidad de los esteres de celulosa depende de la longitud de la cadena (del agente que produce la acilación) y del DS. El acetato, propionato, butirato, valerato y caproato de celulosa con un DS por encima 1.6 son solubles en DMSO, NN-dimetilformamida (DFM), N, N-dimetilacetamida (DMAc), piridina, N-metilpirrolidona

(NMP), no se solubilizaron en cloroformo. El palmitato y estereato de celulosa con DS de 1.30 y 2.2 fueron insolubles en todos los solventes probados. Los solventes ensayados son solventes polares apróticos. Todos los esteres de celulosa mencionados fueron insolubles en solventes no polares como el hexano (Nagel y Heinze, 2012).

Para lograr cambiar propiedades de las moléculas de glucosa que constituyen las cadenas de celulosa, con el fin de introducir o mejorar las propiedades interfaciales de estas moléculas, se han llevado a cabo investigaciones donde, a través de esterificación, es posible aumentar el carácter hidrofóbico de la celulosa soluble en agua (*O*-(2-hidroxietil) celulosa (HEC)), usando una esterificación no convencional (Sorokova et al., 2003). Por una parte, con anhídridos preparados "in situ" a partir de ácidos grasos saturados y anhídrido acético y por la otra con una re-esterificación con laurato de vinilo. El primer método dio origen a una mezcla de esteres de ácido grasos de HEC, mientras que el otro método resultó en laurato de HEC. Los derivados obtenidos con bajo grado de sustitución presentaron excelente actividad emulsionante (Sorokova et al., 2003).

2.2.9.2 Eterificación:

Los éteres de celulosa son preparados principalmente bajo condiciones heterogéneas usando el proceso de conversión de la celulosa alcalina hinchada en NaOH y un líquido orgánico que contiene el agente eterificante (cloruro de metilo, ácido cloro acético, óxido de etileno y oxido de propileno) (Gellerstedt, 2009). La Figura 2.15 muestra un diagrama del proceso completo de eterificación de celulosa para obtener carboximetil celulosa (CMC). La CMC es un éter iónico de la celulosa.



Figura 2.15. Diagrama que muestra los pasos en la obtención de CMC (Gellerstedt, 2009)

Otro éter de la celulosa es el etilhidroxietil celulosa (EHEC) (no iónico), el cual es manufacturado después de tener la celulosa mercerizada, se hace reaccionar con óxido de etileno para formar éteres hidroxi-polietoxi a lo largo de la cadena de celulosa (Figura 2.16). Se obtiene un DS de alrededor de 1.2. Se usa un segundo paso de eterificación con cloruro de etilo para introducir grupos etil éter (Gellerstedt, 2009).

Una de las características de este derivado de celulosa es que forma soluciones coloidales que son usadas para retener el agua en el cemento. Otras aplicaciones como agente espesante y dispersante y como estabilizador de pinturas de agua con base de látex (Gellerstedt, 2009).



R= H, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₃, -[CH₂CH₂OCH₂CH₂O]n CH₂CH₃, -[CH₂CH₂OCH₂CH₂O]_nH Figura 2.16. Representación de una molécula de etilhidroxietil celulosa (EHEC) (Gellerstedt, 2009)

También se han investigado estrategias de síntesis donde se ha practicado la funcionalización regio selectiva mediante la protección de ciertos grupos en la molécula de celulosa y obteniendo de esta manera derivados con grupos sustituidos en puntos elegidos y de esta manera poder estudiar las relación estructura-función (Wang et al., 2012; Nakagawa et al., 2012, Carter et al., 2011). Esta metodología da acceso a derivados de la celulosa de difícil elaboración (Wang et al., 2012; Nakagawa et al., 2012, Carter et al., 2012; Nakagawa et al., 2012, Carter et al., 2011).

Continuando con el proceso de generación de éteres de celulosa, producto de la alquilación, es importante mencionar la etilcelulosa, sobre la cual se han desarrollado numerosas investigaciones que muestran sus propiedades interfaciales. Se ha estudiado la recuperación de agua de emulsiones de agua en bitumen, los resultados muestran un 90% de remoción de agua emulsionada usando la etilcelulosa como desemulsionante (Feng et al, 2009).

En otros estudios se ha pretendido establecer el mecanismo que presenta la actividad desemulsionante de la etilcelulosa, se ha podido determinar que la etilcelulosa se adsorbe en la película interfacial transformándola en una capa altamente compresible que puede sufrir rompimiento con facilidad, propiciando la coalescencias de las gotas de la emulsión (Hou et al., 2012).

Por otra parte, se ha determinado la importancia del contenido de grupos hidroxilo en la etilcelulosa, dado que estos grupos controlan los puentes de hidrógeno intra e inter moleculares y por lo tanto, la conformación de etilcelulosa en la interfase W/O. Al respecto, se tiene que etilcelulosa con un 4,5 % en m/m de grupos hidroxilos es la más efectiva en la remoción de agua en emulsiones de W/O en bitumen (Feng et al., 2011).

Otro éter derivado de la celulosa que es de mucho interés en la presente investigación es la metilcelulosa. La metilcelulosa (MC) es un derivado comercial de celulosa que tiene múltiples aplicaciones industriales. La MC es el derivado más simple de la celulosa donde el grupo $-CH_3$ se sustituye en los hidroxilos como un éter, el sustituyente se puede ubicar en los carbonos C-2, C-3 y/o C-6 de las unidades de anhidro-D-glucosa (Figura 2.17) (Coffey et al., 1995).

A continuación se puede observar, la reacción de eterificación de la celulosa con cloruro de metilo:

Celulosa-OH + Na⁺ OH
$$\longrightarrow$$
 Celulosa-O⁻ Na⁺ + H₂O (A)
Celulosa-O⁻ Na⁺ + CH₃ - CI \longrightarrow Celulosa-O-CH₃ + Na⁺ CI⁻ (B)

El hidróxido de sodio activa los grupos hidroxilos de la celulosa, esta activación consiste en conferirle carácter nucleofílico a estos grupos (ver reacción A). En el siguiente paso, se da un ataque

nucleofílico de los grupos activados en la celulosa al metilo con carga parcial positiva en el haluro de alquilo, con el ion cloruro como grupo saliente (ver reacción B).



Figura 2.17. Representación de la reacción de metilación de la celulosa (Klemmm et al., 1998)

La reacción para la metilación sigue una reacción de Williamson con Cloruro de metilo, una sustitución nucleofílica tipo SN2, heterogénea con 40 % NaOH y produce de 1,5-2,0 de grado de sustitución para el producto comercial (Figura 2.17) (Klemm et al., 1998; Brandt, 1986).

Las primeras síntesis de metilcelulosa fueron realizadas con dimetil sulfato. Luego, fueron realizadas con cloruro de metilo como agente metilante e inclusive fueron publicadas como patentes (Lilienfeld, 1912; Leuchs, 1912; Dreyfus 1912).

También se ha metilado la celulosa mediante reacciones homogéneas en hidróxido de trietilbencilamonio, en hidróxido de trimetilbencilamonio LiCl/N, N dimetil acetamida, SO2dietilamina-metil sulfoxido (Isogai et al., 1985) y LiCl/dimetil sulfoxido (Petrus et al., 1995). Las reacciones químicas de la celulosa están influenciadas por su naturaleza polimórfica. Las regiones de las microfribillas más desordenadas, llamadas zonas amorfas, son más reactivas que las zonas más ordenadas que forman cristales. Inicialmente, las reacciones químicas se llevan a cabo en las superficies menos ordenadas de las fibrillas. La estructura cristalina es menos penetrada durante una reacción química.

Las soluciones altamente alcalinas penetran la celulosa por hinchamiento y por capilaridad, lo cual permite entrar en zonas cristalinas. Este proceso se la denomina mercerización y es usado para preparar la celulosa para las reacciones de eterificación. El tratamiento de celulosa con soluciones alcalina cáusticas rompe los puentes de hidrogeno entre las cadenas poliméricas, esto produce una

mayor exposición de los grupos hidroxilos para la reacción, con el C2 y el C6 más reactivos que el C3 (Samaranayake y Glasser, 1993).

En las metilaciones heterogéneas se merceriza la celulosa con hidróxido de sodio y la metilcelulosa es sintetizada en un medio de reacción denominado lechada que puede formarse con tolueno (Steele y Pacsu, 1949) o isopropanol (Tapia et al., 1996). También fue sintetizada la metilcelulosa con yodometano como agente metilante, en dimetilsulfato, con lechada de isopropanol a $60 \, {}^{0}$ C (Tapia et al., 1996), a partir de pulpa de madera.

Actualmente la metilcelulosa es producida, industrialmente, por metilación de celulosa alcalina con clorometano (agente metilante) bajo alta presión (Brandt, 1986). Comercialmente se tienen dos tipos de metilcelulosas: Las metilcelulosas solubles en agua con grados de sustitución (DS) entre 1,4 y 2.0 (usualmente 1,8) y las metilcelulosas solubles el soluciones de álcali con grados de sustitución entre 0,25 a 1 (Brandt, 1986) (Figura 2.18).



Figura 2.18. Metilcelulosa de grado de sustitución (DS) dos (Brandt, 1986)

De acuerdo a lo que se presenta en la bibliografía, la Tabla 2.1 muestra la dependencia que tiene la solubilidad del derivado de celulosa con el grado de sustitución. La solubilidad en agua se muestra a grados de sustitución menores a 2, ya para mayores grados de sustitución la metilcelulosa es soluble en solventes orgánicos. Esta situación indica que a medida que la metilcelulosa se encuentra más sustituida por grupos metilos, prevalece la condición hidrofóbica de estos grupos alquilos.

Éter de Celulosa	Solvente donde es soluble	Grado de sustitución (DS)
Metilcelulosa	NaOH acuoso	0,25-1,0
Metilcelulosa	Agua	1,4-2,0
Metilcelulosa	Etanol	>2,1
Metilcelulosa	Acetona	>2,4
Metilcelulosa	Tolueno	>2,7
Etilcelulosa	Agua	0,7-1,7
Etilcelulosa	Solventes orgánicos	>1,5 preferiblemente >2,0

Tabla 2.1. Dependencia de la solubilidad del grado de sustitución de metil y etilcelulosa (Klemm et al 1998)

En la MC los grupos hidroxilos de la celulosa están parcialmente eterificados. La MC es un material fibroso o granular de color blanco o levemente de color beige. Las propiedades de la MC son influenciadas por sus características moleculares, como el grado de sustitución (DS), peso molecular, distribución del peso molecular, grado de polimerización (DP) y la distribución de los grupos metoxilos en la molécula de glucosa y en la cadena del polímero. Estas propiedades dependen fuertemente de las condiciones de la metilación y de las características de la celulosa, las cuales, a su vez, dependen de las condiciones del blanqueo y de la extracción, la especie de planta que dio origen a la pulpa de celulosa, la edad del vegetal, condiciones de cosecha e inclusive las partes de la planta utilizadas para la obtención de la celulosa (Brandt, 1986; Heinze, 1998).

Las soluciones de MC sufren un especial fenómeno de gelación que se produce cuando se calientan y que luego desaparece cuando se enfría el sistema, es decir es un fenómeno reversible (Haque y Morris, 1993; Hirrien et al., 1996). Las soluciones de MC pura forman geles entre 50-65 °C, lo cual depende de la estructura de la metilcelulosa (Brandt, 1986; Haque y Morris, 1993). Las MC de 1,8 grados de sustitución (DS) forman gel a 54-56 °C (Hirrien, et al, 1996). Cuando se agregan solventes polares solubles en agua, tales como alcohol o glicol, la solución es estabilizada, la metilcelulosa forma puentes de hidrogeno con estos solventes que incrementa la temperatura de gelacion (Brandt, 1986; Kundu et al., 2003).

La gelación térmica es afectada por varias características que dependen del polímero. El factor que determina la fuerza de la gelación es la concentración de grupos metilos en el polímero. A medida que hay mayor nivel de sustitución de grupos metilos, el gel que se forma es más firme (Coffey et al., 2006). El mecanismo de formación del gel se ha descrito como un fenómeno de dos etapas, comienza con un aumento de turbidez, seguida de una separación de fases macroscópica a alta temperatura (por encima de los 60 0 C) (Ruta et al., 2014; Arvidson et al., 2013).

La explicación de este fenómeno de gelación térmica tiene que ver con la deshidratación de las cadenas metiladas en la celulosa, la cual es seguida de asociaciones hidrofóbicas entre ellas. A temperaturas más altas, las energías vibracionales y rotacionales de las moléculas de agua aumentan, lo que dificulta la orientación del dipolo del agua alrededor de la cadenas del polímero. Las moléculas de agua energizadas se liberan de la frágil envoltura alrededor de la cadena. Los segmentos del polímero hidrofóbicos y deshidratados empiezan a asociarse unos con otros. A medida que la temperatura se incrementa las interacciones hidrofóbicas también crecen en número y producen un gel más firme debido a un mayor número de enlaces cruzados (Coffey et al; 2006; Kobayashi et al., 1999).

El comportamiento interfacial de los polímeros anfifílicos muestran diferentes características si se comparan con moléculas de bajo peso molecular, estas diferencias se traducen a mayores ventajas en la estabilización de emulsiones y espumas: se incrementa la viscosidad del medio y el grosor de la capa adsorbida en la interfase es mayor también, aumentan las interacciones de van der Waals, dependiendo de la estructura del polímero. Las propiedades mecánicas de la interfase son mejores (Nasatto et al., 2014).

Sobre la metilcelulosa los resultados experimentales muestran una clara y positiva adsorción en las interfaces y un muy buen desempeño en la estabilización de emulsiones y espumas. Debido, no solamente, a su carácter anfifílico, el cual depende del grado de sustitución y la distribución de los sustituyentes a lo largo de la cadena, sino también, a su habilidad de atrapar el agua y a las ventajas del aumento de viscosidad (Nasatto et al., 2014).

La metilcelulosa se obtiene por eterificación heterogénea de celulosa semi cristalina, es decir, la fibra de celulosa presenta zonas amorfas y cristalinas y se predice que la reacción de metilación se va a dar en las zonas amorfas, por lo tanto, las zonas metiladas se corresponden con las áreas hidrofóbicas, y se encuentran distribuidas al azar, de forma heterogénea, no uniforme. Podría presentarse zonas muy metiladas que conforman bloques hidrofóbicos mezclados con zonas desprovista de sustituyentes metilos, que tendrían mayor carácter hidrófilo. Sarkar, (1984), mediante ensayos con degradación enzimática pudo determinar la uniformidad de la distribución de los grupos metilos en metilcelulosa comercial. Los resultados indican que para el mismo nivel de sustitución de grupos metilos, la muestra con mayor tensión interfacial (sistema agua/octano) muestra una degradación enzimática más rápida, que es indicativo de una distribución no uniforme. Esto sugiere que la sustitución no uniforme conduce a una mayor tensión interfacial, al comparar con metilcelulosa que muestra una degradación enzimática más lenta (lo cual es indicativo de una distribución de una distribución de metilos más uniforme) que dan resultados más bajo de tensión interfacial.

Al respecto, se plantea una explicación que trata de mostrar cómo se maximiza las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas en la interfase, en función de las distribución de los grupos sustituyentes en la metilcelulosa (Ver Figura 2.19).





La representación en la Figura 2.19 muestra cómo puede maximizarse las interacciones del polímero anfifílico con las dos fases cuando se adsorbe en la interfase, estas interacciones de las partes hidrofílicas e hidrofóbicas pueden maximizarse en la medida que el polímero pueda acomodarse en la interfase, logrando la mayor interacción de cada una de sus afinidades a la fase correspondiente. Por supuesto, que dicho acomodo va a depender de la distribución de grupos sustituidos.

Según Nasato et al (2014) la masa molar no tiene influencia en la actividad de superficie de metilcelulosa, esa misma conclusión ha sido dada por otros autores con respecto a la

hidroxipropilmetilcelulosa. La actividad superficial de metilcelulosa es principalmente influenciada por la sustitución química que sufre el polímero y la distribución de los grupos hidrófobos a lo largo del polímero.

De acuerdo a lo planteado por otros autores, los polímeros se pueden adsorber en las interfaces formando rizos o bucles en función de los grupos hidrófobos, buscando orientarlos hacia el aire, en las interfaces agua/aire (Sarkar, 1984).

Por otra parte, se plantea que la adsorción del polímero implica un cambio conformacional, dado que solo segmentos del polímero están involucrados en este proceso. Se trata de la fracción de las zonas hidrofóbicas, lo cual permite explicar la independencia de la masa molar que se ha observado en el proceso (Nasato et al., 2014).

2.2.10 Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo se basa en las vibraciones de los enlaces, los cuales pueden generar estas vibraciones por estiramientos, flexión, tensión, etc. La frecuencia de estas vibraciones depende de las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Las diferencias en las frecuencias de vibración producen una diferencia en la absorción en el infrarrojo. Los fotones de luz infrarroja pueden hacer que grupos de átomos vibren respecto a los enlaces que los conectan, estas transiciones vibracionales corresponden a distintas energías, las moléculas absorben radiación infrarroja solo a ciertas longitudes de onda y frecuencias.

La posición de una banda infrarroja en el espectro se especifica por su longitud de onda (λ), y se mide en micras (μ m), sin embargo, una unidad más común es el número de onda, que corresponde al número de ciclos (longitudes de onda) contenidos en un centímetro, corresponde al reciproco de la longitud de onda en centímetros.

Es improbable que dos compuestos diferentes tengan las mismas frecuencias de vibración; por este motivo el espectro de infrarrojo es como si fuera una huella dactilar. De hecho, a la región de infrarrojo que contiene la mayoría de las vibraciones (600 a 1400cm⁻¹) se le conoce como región de la

huella dactilar del espectro. La técnica permite conocer los grupos funcionales presentes en una molécula.

Un espectrómetro de infrarrojo mide las frecuencias de la luz infrarroja que son absorbidas por un compuesto. Un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier tiene un interferómetro para medir un espectro y crea un modelo de interferencia, llamado interferograma, del cual, se dice que está en el dominio de tiempo. Un algoritmo computacional estándar, llamado transformada de Fourier convierte el dominio de tiempo en el espectro de dominio de frecuencia, el cual permite ver la intensidad de la absorción como una función de la frecuencia. El espectrofotómetro FTIR tiene ventajas, más sensibilidad, se necesita una fuente de luz de menor energía y menos tiempo de ensayo (Wade, 2004).

2.2.11 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En este tipo de microscopia electrónica se produce la imagen de la muestra a partir de electrones emitidos por la superficie de un objeto, a diferencia de la imagen producida por los electrones transmitidos de la microscopia electrónica de transmisión.

El microscopio realiza un barrido con un estrecho haz de electrones en forma de prisma de adelante hacia atrás de la muestra. Cuando el haz incide sobre la muestra, los átomos de la superficie emiten una nube tenue de electrones, denominados electrones secundarios, que son atrapados por un detector. El número de electrones secundarios que alcanzan el detector depende de la naturaleza de la superficie de la muestra. Cuando el haz incide sobre una zona elevada, entra en el detector un número mayor de electrones; por el contrario, en una depresión o valle son pocos los electrones secundarios que se dirigen al detector. En consecuencia, las áreas elevadas aparecen más claras en la pantalla y las depresiones, más oscuras. Se produce una imagen tridimensional realista de la superficie de la muestra con una gran profundidad de campo (Postek et al, 1980).

2.2.12. Análisis Termogravimetrico (TGA).

Es una técnica utilizada para estudiar la estabilidad térmica de un material. Se monitorea el peso de una sustancia mientras se calienta a una velocidad constante. Se miden los cambios en el peso de una muestra y se atribuye esto a una respuesta específica del material a un estrés térmico.

El método se usa para caracterizar las propiedades químicas y físicas de los materiales en función de la temperatura en una atmosfera controlada de forma precisa. Esto permite estudiar la descomposición de productos y materiales, para luego, sacar conclusiones sobre sus componentes individuales. Es un proceso de descomposición donde los enlaces químicos se rompen y los compuestos orgánicos complejos o polímeros se descomponen para formar productos gaseosos como vapor de agua, dióxido de carbono o hidrocarburos (Widman, 2001)

El análisis termo gravimétrico de la celulosa ofrece información sobre composición química, la pureza del material y la presencia de contaminantes. También permite determinar la estabilidad térmica de un material, que corresponde a la temperatura en la cual el material comienza a descomponerse, y es determinada como el punto en la curva del TGA donde se observa la primera desviación de la línea base inicial antes de la mayor pérdida de masa.

2.2.13 Análisis de espectrometría de masas de iones secundarios con tiempo de vuelo (ToF-SIMS)

Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) es el proceso de pulverización de partículas secundarias desde la superficie de una muestra mediante el bombardeo de la superficie con un haz de iones primarios de alta energía, que hace que los átomos o grupos de átomos en la superficie absorban energía, y estas partículas cargadas pasan a través de un analizador de masas para obtener un mapa de la superficie de la muestra y un espectro de masas. Las especies expulsadas pueden incluir átomos, grupos de átomos y fragmentos moleculares (Figura 2.20).



Figura 2.20. Efectos del bombardeo de iones primarios sobre la superficie de la muestra en la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) (Abian et al, 2008)

El analizador de masas puede ser un analizador de masas cuadrupolo (con resolución de masa unitaria), pero a menudo también se usan analizadores de masa de sector magnético o analizadores de tiempo de vuelo (TOF) y estos pueden proporcionar una sensibilidad y resolución de masa sustancialmente más alta, y un rango de masa mucho mayor (aunque a un costo mayor). En general, los analizadores TOF son los preferidos para los SIMS estáticos, mientras que los analizadores cuadrupolares y de sector magnético son los preferidos para los SIMS dinámicos (Abián et al., 2008).

Los iones incidentes más comúnmente empleados, utilizados para bombardear la muestra son iones de gas noble (por ejemplo, Ar⁺) pero otros iones (por ejemplo, Cs⁺, Ga⁺ u O²⁺) se prefieren para algunas aplicaciones. Con TOF-SIMS, el haz de iones primario es pulsado para permitir que los iones secundarios se dispersen a lo largo del tiempo desde el instante del impacto, y se requieren duraciones de pulso muy cortas para obtener una alta resolución de masa.

El analizador TOF se basa en el hecho de que los iones acelerados por un campo eléctrico adquieren distintas velocidades según el valor de su relación m/z y por tanto tardan distinto tiempo en recorrer una determinada distancia. Considerando constantes la carga y la energía cinética de los iones formados en la fuente. El analizador TOF separa y detecta en una escala de tiempo (tiempo de vuelo) el paquete completo de iones procedente de la fuente (Figura 2.21) (Abián et al., 2008).





Ventajas de la espectrometría de masas de iones secundarios (Mou et al., 2016; Abián et al., 2008):

1. El espectrómetro de masas de iones secundarios es capaz de analizar todos los elementos, incluido el hidrógeno, y puede monitorear isótopos (m diferentes).

2. Los espectrómetros de masas de iones secundarios pueden obtener información sobre la capa más superficial de una muestra de 1 a 3 átomos de profundidad.

3. SIMS puede analizar compuestos y obtener información sobre su peso pueden, detectar los átomos más superficiales de una sola capa molecular.

4. El espectrómetro de masas de iones secundarios tiene una alta sensibilidad para muchos componentes, y algunas impurezas se detectan hasta niveles de ppm (10-6) y ppb (10-9), que es uno de los más sensibles para el análisis de superficie.

5. La espectrometría de masas SIMS se puede utilizar para el análisis de composición de micro áreas y perfiles de profundidad, y también puede obtener un cierto grado de información de red. La aplicación de ToF-SIMS al análisis de biomasa ha sido introducido para estudiar los componentes de la madera (Tokareva et al, 2010). A través del ion secundario característico (TOF-SIMS), emitido de la superficie de la madera, pueden ser identificados la lignina, carbohidratos, extractivos e iones inorgánicos y puede ser determinada la distribución de estos componentes en tejidos y pared celular (Tokareva 2007, Saito et al. 2008, 2014). También ha sido utilizado para análisis de la pulpa y el papel (Orblin y Fardim 2010).

Una aplicación interesante de la técnica de análisis de TOF-SIMS es que se puede demostrar la presencia de grupos químicos en la fibra de celulosa modificada (Baiardo et al. 2002, Zafeiropoulos et al. 2003).

. En el caso de los materiales basados en biomasa ToF-SIMS podría detectar el producto de una reacción en la superficie de la fibra, asignando el pico de un grupo químico específico en el espectro. Como ejemplo se puede citar el trabajo de Freiré et al. 2006, en un estudio de fibra esterificada con ácidos grasos. En el ToF-SIMS pudo observarse el producto de la reacción de esterificación por la dominancia del ion secundario CH_3 (CH_2) n CO^+ , que se origina de la ruptura del grupo éster, el cual aparece en una posición específica en el espectro de masa resultante.

En el estudio de la superficie de celulosa trifluoroacetilada, obtenida de la pulpa blanqueada de Eucaliptos. Después de la excitación con iones primarios, el ion secundario $[CF_3]^+$ originado de la reacción fue observado y apareció en m/z 69. Además de los iones secundarios de $[CF_3CO]^+$ y [CF3COO]+ en m/z 97 y 113 fueron observados en el espectro de ToF-SIMS, lo cual indica que ocurrió la reacción de esterificación (Cunha et al. 2007).

Por otra parte, se ha podido establecer la interacción de polielectrolitos de xilano con fibra de pulpa de pino, al observar dos señales intensas provenientes de fragmentos iónicos del polielectrolito, estas señales están asociadas a los iones $[H_2CN^+(CH_3)_2]$ y $[HOOC (CH_2)_3N^+(CH_3)_3]$ observados en el ToF-SIMS (Vega et al. 2012). En otro trabajo de Vega et al. 2013, fibra de celulosa fue modificada con polisacáridos funcionales. En el espectro de masas de las fibras tratadas fueron registrados los iones secundarios asociados a los polímeros que se usaron en la modificación. No se observaron estas señales en el espectro de la fibra no tratada. Por lo tanto, la técnica puede ser usada para demostrar el

éxito de la modificación de la fibra. En conclusión, ToF-SIMS ha probado ser una técnica muy adecuada para análisis químico de la superficie de materiales poliméricos modificados (Mou et al.2016).

En esta investigación se aplicó la técnica de ToF-SIMS sobre las muestras de fibras de celulosa no metiladas y sobre las muestras de fibras metiladas CM 1X y CM 2X, con el fin de detectar la presencia de fragmentos de la metilación en las muestras CM 1X y CM 2X y compararlo con la fibra sin metilar. Debe considerarse que el análisis es realizado sobre la superficie de la fibra, por lo que no implica el fraccionamiento completo de la muestra. Esto significa que la técnica permite observar si hay metilación o no, pero no permite establecer cuantitativamente el grado de la metilación, dado que solo es un análisis de superficie. El resultado es cualitativo.

CAPITULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Reactivos

Los reactivos utilizados en esta investigación fueron de grado analítico, suministrados por casas comerciales como Sigma-Aldrich, Riedel de Haen, Merck, Baker Analyzed etc. Se usó agua destilada para la preparación de soluciones.

3.2 Descripción de las metodologías experimentales

3.2.1 Obtención de las muestras de material vegetal (Megathyrsus maximus):

Las muestras de las plantas fueron recolectadas en las zonas aledañas al Laboratorio de Petróleos, Hidrocarburos y Derivados (PHD). Esta zona comprende toda el área verde en la falda de la montaña ubicada en la parte posterior del Edificio de Química de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT).

La recolección fue manual utilizando tijeras como herramienta de corte. Sólo fueron recolectados las hojas y los tallos de la planta, sin espigas ni raíces (Figura 3.1 (A)). Las plantas que fueron colectadas, eran plantas adultas, considerando que tenían alturas alrededor de metro y medio de alto. A esa altura se consideran plantas adultas (Holm et al, 1979)



Figura 3.1. Tratamiento material vegetal: (A) Material vegetal recolectado (B) picado, (C) seco y molido

3.2.2 Extracción de celulosa

El proceso de extracción de la celulosa a partir del tejido vegetal comienza por la molienda y pulverización del tejido. En este caso, se pican en trozos de menos de un centímetro las hojas y los tallos de la planta (Figura 3.1 (B)), los trozos son deshidratados, colocando el material vegetal ya cortado a 105 °C durante toda la noche, esto con la finalidad de deshidratar y pulverizar, posteriormente, el tejido vegetal.

Luego de secado, el tejido se pulveriza con una licuadora. La muestra pulverizada se pasa por una malla de 0,833 mm para asegurar un menor tamaño de partícula con una distribución homogénea. El material que no pasa el tamiz es recogido y se vuelve a colocar en el procesador, para lograr mayor pulverización y se vuelve a pasar por el tamiz. Este procedimiento se repite hasta que todo el material pase por el tamiz (Figura 3.1 (C)).

Finalmente se procedió a la extracción de lignina en condiciones de pH básico. El procedimiento para deslignificación y blanqueado descrito a continuación fue desarrollado en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) (González et al., 2022).



Figura 3.2. Tratamiento del material vegetal: (A) Deslignificación (B) Blanqueado

La biomasa preparada como se describió en los párrafos anteriores, fue sometida a condiciones alcalina, solución NaOH 10 % m/v a 70 ^oC con agitación por 2 h para remover la mayoría de la lignina, Figura 3.2(A). El licor fue filtrado con filtros de tela (licor de color oscuro) y las fibras en el

filtro fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro. La muestra deslignificada fue blanqueada usando el método del peróxido alcalino, con una solución de H_2O_2 al 25 % v/v y una solución de NaOH al 10 % m/v, agitación y calentamiento por 2 h a 70 0 C, Figura 3.2 (B). La celulosa obtenida fue lavada con agua destilada hasta pH neutro y secada en una estufa a 60 0 C hasta peso constante (González et al., 2022).

3.2.3 Despolimerización de la celulosa

La hidrólisis de la celulosa puede ser catalizada por ácidos, bases y enzimas. La hidrólisis ácida y la enzimática dan altos rendimientos de azucares simples, mientras que la hidrólisis alcalina tiene pobres rendimientos. Las soluciones concentradas de álcalis hinchan la celulosa (Venrendel, et al 2011).

El tratamiento químico-mecánico de la celulosa es aplicable a sustancias de alto peso molecular y da como resultado, dependiendo de la concentración de catalizador y la intensidad de la molienda, oligómeros de diferentes grados de polimerización promedio (Meine et al., 2012; Zhang y Jerome., 2013; Boissou et al., 2015).

El método más usado para la despolimerización de celulosa es la hidrólisis ácida, bajo condiciones controladas de concentración de ácido, tiempo de exposición y temperatura. Durante la hidrólisis las regiones desordenadas o paracristalinas de la celulosa pueden verse afectadas por la hidrólisis, mientras que las regiones cristalinas recalcitrantes pueden permanecer intactas. El resultado será una mezcla de partículas de celulosa cristalinas más pequeña e insolubles, glucosa, oligómeros solubles, etc. (Thielemans et al., 2022; Trache et al., 2016; Liu et al., 2018).

El tratamiento aplicado en esta investigación fue una hidrolisis controlada, puesto que el objetivo era reducir el tamaño de la fibra original, y disminuir las posibilidades de una hidrolisis extrema que pudiera afectar la estructura fibrilar y generar oligómeros en cantidades no deseables.

Se describe el procedimiento a continuación: Se agregó 5 g de fibra de celulosa con 100 mL de solución de ácido clorhídrico 20 % v/v en un balón y se colocó en agitación y calentamiento hasta

alcanzar 70 0 C. Una vez alcanzada la temperatura se mantuvo por 90 min con agitación. Cumplido el tiempo se detuvo el calentamiento, se dejó enfriar. Se colocó la masa de celulosa en un filtro de tela y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Se dejó escurrir y se secó en estufa a 60 0 C (ver Figura 3.3).



Figura 3.3. Hidrólisis química de la fibra de celulosa

En esta investigación se aplicó la hidrolisis ácida a la fibra extraída del material vegetal de acuerdo al procedimiento antes expuesto, pero utilizando dos tiempos de hidrólisis 45 min y 90 min. La idea es tratar de tener condiciones donde se preserven parte de las zonas amorfas en esta hidrólisis controlada, por eso se emplean dos tiempos de reacción para aumentar las posibilidades de obtener fibras de menor tamaño y con zonas reactivas en las fibrillas.

3.2.4 Análisis morfológico

La morfología de la fibra original y la fibra hidrolizada fue observada usando un microscopio electrónico de barrido (marca PHILIPS, modelo XL-30 con filamento de tungsteno) con un voltaje de

aceleración de 10 kV. Las muestras fueron esparcidas en una cinta conductora de carbono que está adherida a un porta muestra, luego fueron recubiertas con un película de oro de aproximadamente 12 nm (Au 99.99 %) realizado por 6 min con una presión de argón (alta pureza) de 0,01 mbar, para mejorar la conducción de los electrones.

3.2.5 Síntesis de metilcelulosa

Se llevó a cabo la metilación en condiciones heterogéneas, comenzando con una mercerización con 120 g de NaOH al 50 % m/v para 5 g de celulosa, se agitó por 1 h a temperatura ambiente. Luego la pulpa de celulosa mercerizada se filtró y se le extrajo líquido hasta que quedó una relación en peso de solución de NaOH a celulosa de 3. A continuación se agregó 300 ml de isopropanol y se agitó por 1 h a temperatura ambiente para formar el slurry (lechada). Se le agregó 50 mL de yodometano, se siguió la agitación por 1 h a temperatura ambiente. Luego se instaló un sistema de reflujo con agitación y calentamiento a 60 0 C por 22 h. (Ye y Farriol, 2005)

Al finalizar, la mezcla de reacción es neutralizada con ácido acético glacial y se filtró. La metilcelulosa en el filtro se lavó con etanol tres veces, y fue secada en estufa a 60 0 C (Ver Figura 3.4).



Figura 3.4. Síntesis de metilcelulosa a partir de fibra de celulosa.

A este proceso de metilación fue sometida la fibra de celulosa extraída del material vegetal y las fibras hidrolizadas por 45 y 90 min. Estos materiales fueron sometidos a metilación una vez, y se les dio la denominación 1X y también, fueron sometidos a metilación dos veces y se les denominó 2X.

3.2.6 Estudio del comportamiento interfacial y solubilidad

El estudio del comportamiento interfacial de los diferentes muestras de celulosa fue aplicado a las muestras sin metilar, como la fibra, la fibra hidrolizada 45 min y la hidrolizada 90 min (estas muestras son las referencias) y a las muestras sometidas a metilación pertenecientes a los grupos mencionados anteriormente, incluyó la evaluación de la capacidad de disminuir la tensión superficial del agua utilizando un tensiómetro de anillo.

También se evaluó la propiedad de producir emulsiones, para las cuales se prepararon sistemas surfactante-agua-aceite con agitación adecuada. A las emulsiones obtenidas se les midió la estabilidad en el tiempo. Se evaluó la capacidad de producir espumas. Se incluyeron pruebas de solubilidad.

3.2.6.1 Pruebas de solubilidad

Se pesaron 0,01 g de la muestra de celulosa (fibra de celulosa original, fibra hidrolizadas 45 y 90 min y las metiladas 1X y 2X) y se le agregó 2 mL del solvente se agitó por inversión del tubo y con varilla de vidrio. Las pruebas son observadas a las 24 h para registrar el resultado. Tomando en cuenta que se debe dar tiempo al proceso de hinchamiento y disolución. Se utilizaron cuatro solventes: agua destilada, solución acuosa de NaOH al 4 % m/v, heptano y aceite mineral.

3.2.6.2 Medidas de tensión superficial

Se prepararon suspensiones de las muestras a ensayar de 0,1 % m/v en agua. Esta concentración fue usada en función de la disponibilidad de la muestra. Se usó la misma solución al 0,1% para realizar todos los ensayos de actividad interfacial. De esta forma se realizaron las comparaciones de la actividad interfacial a las mismas condiciones de concentración del surfactante. Se midió la tensión superficial con un tensiómetro de anillo, las medidas fueron realizadas por

triplicado. Un volumen de 50 mL de las suspensiones se colocó en una placa de petri y se introdujo el anillo (previamente lavado y flameado) en la suspensión. Luego el anillo se comenzó a elevar utilizando un medio mecánico y manteniendo el nivel, bajando, a su vez, la placa con la muestra hasta que se desprendió el anillo del líquido. El equipo da la fuerza de tensión producida en una escala, en dyn/cm.

3.2.6.3 Pruebas de espumabilidad

Se colocó 10 mL de la sustancia a ensayar en un tubo de 20 o 30 mL de capacidad graduado. Se ensayaron suspensiones de 0,1 % m/v de la celulosa metilada y de fibra sin metilar, así como las muestras hidrolizadas. Se agitó manualmente manteniendo el tubo en posición vertical subiendo y bajando con fuerza y velocidad, por 1 min. Se dejó en reposo 1 min. Se midió el volumen total (líquido y espuma) y luego se midió la altura del líquido, por diferencia se obtuvo el volumen de la espuma (Karim y Wai, 1999), se registró el tiempo de persistencia de la espuma.

3.2.6.4 Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones

A 10 mL de las suspensiones de celulosa (0,1 % m/v) en un beaker de 30 mL se le agregó 10 mL de aceite mineral. Se somete a agitación con un Ultraturax por 30 s a 11.000 rpm. Se coloca la emulsión en un tubo graduado de 20 mL y se observa la separación de agua en el tiempo. Se registró la separación de agua (en mL) cada 5 min hasta que se separó toda la fase acuosa.

3.2.7 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales fueron identificados a través de FTIR usando un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer. Los espectros fueron obtenidos en modo de reflexión entre la región 4000-500 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹.

3.2.8 Estabilidad Térmica por Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras de celulosa metilada fue estudiada por análisis termo gravimétrico (TGA). Usando un equipo Júpiter NETZSCH STA 449 F3. Las medidas fueron hechas bajo atmosfera de argón, calentadas desde 25 °C a 1.000 °C con un incremento de 10 0 C min ⁻¹.

3.2.9 Análisis de espectrometría de masas de iones secundarios tiempo de vuelo (ToF-SIMS)

Se utilizó ToF-SIMS (ION-TOF, Inc. Chestnut Ridge, NY) para llevar a cabo la espectrometría de masas de iones secundarios con tiempo de vuelo (ToF-SIMS). El instrumento está equipado con una pistola de inundación de electrones para compensación de carga, una pistola de pulverización catódica de Cs+ y un contenedor m+ (n = 1 – 5, m = 1, 2) cañón de iones metálicos líquidos. Se utilizó un haz de iones Bi3⁺ de 25 keV para obtener imágenes de alta resolución (área de 500 × 500 μ m²) que trazan la distribución de moléculas y la detección de los fragmentos.

3.2.10 Determinación del Balance Hidrofilico-Lipofilico (HLB)

A la celulosa metilada bajo dos condiciones de reacción, se le evaluó su carácter anfifílico, en función de conocer su hidrofilicidad relativa y su valor de HLB.

Se determinó el HLB (Balance hidrofílico-lipofílico) siguiendo el método de la mezcla lineal (Pereira, 2009). Mediante un barrido unidimensional, es decir, el sistema incluyó una serie de tubos con las mezclas surfactante-aceite-agua con la misma composición y lo único que se varió fue el HLB de la mezcla de surfactantes (ver anexo, Figura 4.27). La composición del barrido debió ser tal que pudo observarse las tres R de Winsor (R<1, R=1, R>1) (ec. 2.1) a lo largo de la serie de tubos y se asignó el valor de HLB a cada tubo de acuerdo a la mezcla de surfactantes de HLB conocidos. Se identificó el HLB del tubo con la formulación óptima (sistema trifásico). Ver Figura 3.5.



Figura 3.5. Determinación del balance hidrofílico-lipofílico

Los tubos se prepararon de acuerdo a lo que se indica en la Figura 4.27 en el anexo. Se hizo una leve agitación invirtiendo cada tubo suavemente y se mantuvieron tapados. Se permitió que se equilibraran a temperatura constante, según la experiencia debería dejarse dos o tres días en esta etapa, para lograr el equilibrio. Finalmente se recogieron las observaciones del comportamiento de fase, visualmente. Con este sistema se ubicó la formulación óptima que permite establecer el HLB_{referencia} de la mezcla de surfactante conocidos.

La caracterización del surfactante de HLB desconocido se hizo de la siguiente forma: Se preparó la batería de tubos de acuerdo a lo que indica la Figura 4.28, en el anexo. De acuerdo a esto, se le agregó a la mezcla de surfactantes una cantidad determinada del surfactante desconocido (20%) manteniendo la concentración total del surfactante. En función de la composición del tubo con formulación optima (sistema trifásico), se obtiene el HLB* (este es el HLB del barrido que contiene la muestra problema). En las determinaciones de HLB realizadas en este trabajo se utilizó 20 % de la muestra problema en el barrido de formulación (Ver anexo Figura 4.28). Se calcula el HLB del problema siguiendo la regla de la mezcla (ecuación 3.1):

HLB*= 0,20 HLB problema + 0,80 HLB referencia (3.1)

Considerando 20 % de la muestra problema, el HLB del surfactante problema se calcula por la ecuación (3.2) (Pereira, 2009):

$HLB \text{ problema} = \frac{HLB^* - 0,80 \text{ HLB referencia}}{0.20}$ (3.2)

3.2.11 Evaluación de la actividad deshidratante de crudos

Descripción de la metodología de la prueba de botella

La prueba de la botella permite determinar la formulación óptima, es decir, la concentración de desemulsionante donde se observa la mínima estabilidad de la emulsión (Silva et al., 2014).La actividad deshidratante de crudo fue ensayada en las muestras de CM 1X y CM 2X, con crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco (División Ayacucho) de 8 ⁰API con 11 % de asfaltenos y 3 % v/v de contenido de agua.

Es necesario establecer el rango de concentraciones de asfaltenos en el que se va a trabajar, es decir, se debe establecer las concentraciones de asfaltenos que producen emulsiones estables bajo las condiciones del ensayo. Para ello, se mezcló 5 mL de agua destilada con 5 mL de solución de crudo en ciclohexano. Las soluciones de crudo fueron de 100, 200, 400 y 800 ppm de asfaltenos diluido en ciclohexano, se agitaron las mezclas con un agitador tipo IKA Ultra-Turrax® a 11.000 rpm por 30 s. La emulsión se colocó en un tubo de ensayo graduado y se deja en reposo a temperatura ambiente. Se observaron los tubos por 7 d y se obtuvo emulsiones estables a partir de 400 ppm de asfaltenos. De acuerdo a este resultado se ensayaron diluciones del crudo en ciclohexano con 400, 600, 800 y 1.000 ppm de asfaltenos en las pruebas de deshidratación.

Descripción de la metodología para determinar la formulación óptima (concentración de desemulsionante para la minina estabilidad de la emulsión, CD)

- Las soluciones de crudo en ciclohexano con distintas concentraciones de asfaltenos fueron preparadas en el rango de concentración de 400– 1.000 ppm, a partir de una solución madre de 10.000 ppm.
- Las soluciones de desemulsionante de 5 100 ppm en agua destilada a partir de una solución madre de 1.000 ppm.

- Se prepararon las diferentes mezclas con 5 mL de cada fracción (WOR=1) en un tubo de ensayo. Los sistemas agua/crudo se agitaron por inversión del tubo, y luego se dejaron en reposo por 24 horas a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio.
- Las mezclas se transfirieron a beakers de 30 mL. Las emulsiones se prepararon con un agitador tipo IKA Ultra-Turrax® a 11.000 rpm por un tiempo de 30 s.
- Luego, la emulsión se colocó en un tubo de ensayo graduado y se dejó en reposo a temperatura ambiente. La persistencia de la emulsión se midió monitoreando el volumen de agua separado en función del tiempo. El tiempo (en minutos) necesario para separar el 50 % del volumen total de agua se tomó como una medida de la estabilidad de la emulsión.
- Para cada concentración de asfaltenos se hizo un barrido de formulación variando la concentración de desemulsionante en el rango establecido y determinando la estabilidad en cada caso. Con estos resultados se elaboraron las curvas de estabilidad para cada concentración de asfaltenos y de aquí se determina el CD (la concentración óptima de desemulsionante) que es la concentración de desemulsionante donde se observa la mínima estabilidad (Figura 3.6)



A continuación se presenta este procedimiento de forma gráfica:

Figura 3.6. Procedimiento para la obtención de CD, concentración de desemulsionante para la mínima estabilidad de las emulsiones.

Se sabe que la variación general de la estabilidad de las emulsiones con formulaciones, no depende de la cantidad seleccionada de fase separada empleada para definir la estabilidad, ni de la
relación agua/crudo. En estos ensayo la proporción usada de fase separada es de 50 % de la fase acuosa y se usó WOR= 1 (Pereira, 2009).

La dilución del crudo permite reducir la viscosidad y obtener una mayor velocidad de separación del agua, pero el objetivo principal es variar la concentración de asfaltenos. Se notará que este procedimiento es diferente al método en el cual se emplean soluciones de asfaltenos que han sido precipitados del crudo, y luego redisueltos en algún solvente como por ejemplo tolueno. La presente metodología permite garantizar que están incluidos todos los componentes del crudo con actividad en la interfase agua – crudo (Pereira, 2009).

En el contexto de este trabajo el término de asfaltenos se emplea en forma genérica para todos los componentes susceptibles de tener una actividad interfacial, incluyendo resinas, ácidos nafténicos y otros surfactantes naturales (Silva et al., 2014).

También es importante resaltar, que estos ensayos no siguen la forma de proceder que se emplea en el campo, en la cual se añade una solución orgánica de "química" deshidratante a la emulsión ya formada, lo que implica que los desemulsionantes tienen que desplazarse por convección y por difusión hasta la interfase agua-crudo.

En el presente procedimiento el desemulsionante está disuelto en la fase agua y por tanto está inmediatamente disponible para adsorberse a la interfase cuando se produce la emulsión. Eso permite eliminar aspectos cinéticos incontrolables como es la difusión del desemulsionante a través del seno de la fase crudo hasta las gotas de agua. De esta forma, el tiempo que se mide refleja mejor el efecto de la formulación sobre la coalescencia (Pereira, 2009).

CAPÍTULO IV PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Extracción de fibra de celulosa

El resultado de rendimiento de fibra de celulosa deslignificada y blanqueada en base seca fue de 37,0 % (Figura 4.1 abajo). Este resultado está de acuerdo con lo presentado en las referencias que tratan sobre la extracción de celulosa a partir de *Megathyrsus maximus*, González et al, (2022) que reportan 38,0 % de rendimiento en base seca.



Figura 4.1. Material vegetal recolectado (arriba izquierda), seco y pulverizado (arriba derecha), fibra de celulosa extraída (abajo)

La Figura 4.1 muestra el proceso de transformación desde el material vegetal recolectado hasta la fibra de celulosa extraída. Esto pone de manifiesto la valorización de un material vegetal que no tiene una aplicación productiva actualmente, hasta la producción de una fibra de celulosa, con múltiples aplicaciones industriales. El aspecto de la fibra de celulosa al compararlo con el material vegetal pulverizado, muestra la efectividad del proceso de extracción y blanqueado (Figura 4.1).

Al comparar el contenido de celulosa de *M. maximus* con otras fuentes como la madera, Heinze., et al, 2018, reporta 66 - 67 % para maderas de Norte América (hardwood), para otros tipos de madera (softwood) el contenido de celulosa reportado está entre 40 - 44 %, las fuentes convencionales de celulosa muestran un mayor contenido del polímero.

El contenido de celulosa de *M. maximus* es comparable a los obtenidos con otras fuentes alternas de celulosa, como lo reportado para pulpa de manzana (residuo de las productoras de jugos de manzana) de alrededor de 30 % (Melikoglu., et al 2019), para la palmera datilera se reporta 33% (Galiwango., et al, 2019), los desechos del procesamiento del arroz (paja de arroz) muestran alrededor del 40 % (Chen., et al, 2011), 45 % reportado para los desechos del procesamiento de la avena (paja de avena) (Asghar., et al, 2014). También el contenido de celulosa de otras herbáceas de la misma familia de *M. maximus*, para la grama elefante con un 47 % (Reddy, et al, 2018), el junco gigante, una planta anual herbácea oriunda de Algeria, 35,5 % (Tarchoum., et al, 2019), esta última comparable al contenido de *M. maximus*.

4.2 Análisis morfológico de celulosa hidrolizada.

Los análisis morfológicos presentados a continuación corresponden a las fibras hidrolizadas por 45 y 90 min (Figura 4.2) y son comparadas con la fibra original obtenida del material vegetal directamente (Figura 4.3). Las imágenes de la fibra sin hidrolizar corresponden a González et al (2022).

Las imágenes son presentadas con una magnificación de 500X para efectos de comparar las estructuras microscópicas de las fibras sin hidrolizar y las hidrolizadas. También están presentadas a la misma escala de 50 µm.



Figura 4.2. Imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) (**A**) celulosa hidrolizada con HCl 20 % v/v por 45 min y 70 0 C. (**B**) celulosa hidrolizada con HCl 20 % v/v por 90 min y 70 0 C. Magnificación 500x.



Figura 4.3. Fibra de celulosa extraída de *Megathyrsus maximus*, sin tratamiento posterior a la deslignificación y blanqueo de acuerdo a González et al, (2022). Magnificación 300x (**C**), 500X (**D**).

Las imágenes de la Figuras 4.2 muestran fibras de longitud de alrededor de 100 a 300 μ m, considerando la escala de las micrografías de 50 μ m, (Figura 4.2 A y B), el diámetro de este material es comparable a medidas de menos de 10 μ m, con aspecto de filamentos alargados, con excepción de trozos de mayor diámetro Figura 4.2A. Son fragmentos de fibras individuales sin ordenamiento alguno

(Figura 4.2 A y B). La celulosa aquí mostrada fue sometida a hidrólisis ácida, por lo que se pudo observar que las superficies de las fibras no son lisas, se observaron las capas superficiales marcadas. Al comparar con las imágenes que presenta González et al (2022) Figura 4.3C, se tiene que en esta referencia se presenta la fibra extraída de *Megathyrsus maximus* sin tratamiento adicional, se observa mayor longitud y grosor de las fibras de superficie lisas al compararlas con las presentadas en la presente investigación a 500 x.

La estructura supramolecular de la celulosa, ha sido afectada, es decir, efectos sobre las microfibrillas, (Figura 4.2 A y B). Puesto que, ya no se observan estructuras de mayor longitud y grosor, como en las imágenes de González et al (2022) de la fibra no hidrolizada. Es clara la evidencia de la despolimerización de la fibra de celulosa producto de la hidrólisis.

De acuerdo a lo que se reporta en la bibliografía, el grado de polimerización de celulosa sometida a condiciones de hidrolisis semejantes a las utilizadas en esta investigación se encuentra en un rango de 70 a 400 unidades AGU (unidades de glucosa anhidra) (Thielemans et al, 2022), otros autores reportan un rango de grado de polimerización de 25 a 300 (Rojas, 2016).

Cuando se investiga la morfología de materiales celulósicos obtenidos de la Grama Elefante (*Pennisetum purpureum*) y de vástago de rosas (*Rosa spp.*), los cuales se han sometidos a hidrólisis ácida controlada, en condiciones comparables a las utilizadas en esta investigación (imágenes obtenidas por SEM), las superficies de la fibra hidrolizada se presentan más rugosas con aspecto poroso, al compararlo con el aspecto de la fibra sin hidrolizar, lo cual puede ser atribuido a la pérdida de las zonas amorfas y que conducen a la ruptura de la fibra original a fragmentos de menor tamaño. El diámetro de las partículas, producto de la hidrolisis, en la Grama Elefante se encuentran entre 15 a 48 μ m, con un promedio aproximado de 29 μ m. En los vástagos de rosas el diámetro de las partículas hidrolizadas se encuentran entre 7 y 9 μ m. Mientras que las fibras de celulosa sin hidrolizar muestran una mayor longitud, superficies lisas no porosas. (Debnath, et al., 2022; Ventura et al., 2020).

4.3 Comportamiento interfacial y solubilidad de celulosa sometida a metilación.

De acuerdo al procedimiento experimental, la fibra original y las fibras hidrolizadas fueron sometidas a la reacción de metilación. La celulosa sometida a un proceso de metilación es denominada

1X y la que fue sometida dos veces a la metilación es denominada 2X. A continuación se presentan los resultados de las pruebas de solubilidad, formación de espuma, formación de emulsiones y disminución de la tensión superficial del agua de muestras de la fibra original, fibra hidrolizada y las muestras de estos materiales que fueron sometidos a metilación.

Para la presentación de los resultados se van a identificar las muestras a continuación:

- CF: Fibra de celulosa sin metilar
- CF45: Fibra de celulosa sin metilar hidrolizada por 45 min
- CF90: Fibra de celulosa sin metilar hidrolizada por 90 min

CM 1X: Muestra de fibra sometida a metilación una vez

CM45 1X: Muestra de fibra hidrolizada 45 min y sometida a metilación una vez

CM90 1X: Muestra de fibra hidrolizada 90 min y sometida a metilación una vez

CM 2X: Muestra de fibra sometida a metilación dos veces

CM45 2X: Muestra de fibra hidrolizada 45 min y sometida a metilación dos veces

CM90 2X: Muestra de fibra hidrolizada 90min y sometida a metilación dos veces

4.3.1 Pruebas de solubilidad.

A continuación los resultados de solubilidad de las muestras presentadas anteriormente. La Figura 4.4 presenta las características de cada condición de solubilidad registradas en los resultados (Tabla 4.1). Las pruebas de solubilidad fueron realizadas a temperatura ambiente y los resultados se registraron alrededor de 12 horas después de haber montado el ensayo. Los resultados son cualitativos.

De acuerdo a lo que presenta la Figura 4.4., las muestras catalogadas como insolubles generan un precipitado abundante como indica la Figura 4.4 (A), es una característica de las fibras (Tabla 4.1). La Figura 4.4 (B) muestra una condición de turbidez obvia y se considera una muestra poco soluble. La Figura 4.4 (C) muestra una solución transparente y se atribuye a las muestras solubles.



Figura 22 4.4. Características de las condiciones de solubilidad presentadas por las muestras analizadas. (A) Insoluble. (B) Poco soluble (C) Soluble

Muestra	Agua destilada	NaOH 4 % m/v	Heptano	Aceite
CF	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
CF45	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
CF90	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
CM 1X	Poco soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
CM45 1X	Poco soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
CM90 1X	Poco soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
CM 2X	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
CM45 2X	Poco soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
CM90 2X	Poco soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble

Tabla 4.1. Resultados de las pruebas de solubilidad en las muestras de celulosa.

La Tabla 4.1 muestra la solubilidad en cuatro solventes de las distintas muestras de celulosa. Los solventes son dos polares como el agua y una solución acuosa de NaOH 4% m/v y dos no polares como el heptano y aceite mineral. El heptano fue usado por ser un solvente alifático, el aceite mineral, por ser la fase oleosa que se usó en las pruebas de formación de emulsiones. Además el aceite mineral es usado en fórmulas cosméticas y farmacéuticas, así que es interesante observar la interacción que pudiera tener con las muestras sometidas a metilación.

Las fibras sin metilar fueron insolubles en todos los solventes ensayados, como es de esperarse de este tipo de fibra. Las muestras sometidas a metilación mostraron poca solubilidad en el agua, con excepción de la muestra CM 2X que mostró solubilidad en agua. Todas las muestras sometidas a metilación fueron solubles en NaOH 4 % m/v.

En cuanto a los solventes no polares, ninguna de las muestras fue soluble en estos solventes. La solubilidad en solventes no polares se ha observado cuando la metilcelulosa tiene valores de grado de sustitución por encima de 2,7 (Klemm et al., 1998). Es decir, cuando la celulosa está casi totalmente sustituida. Para esta investigación no se requiere que las muestras sometidas a metilación sean solubles en solventes no polares porque se plantea obtener un surfactante hidrofílico.

Dada la solubilidad en agua y en NaOH, de la celulosa CM 2X, lo cual indica que estas muestras fueron metiladas, si se comparan con la fibra sin metilar que no se disuelve en agua. Este resultado sugiere, que CM 2X, tiene una distribución de grupos metilos que propicia la separación de grupos OH entre las cadenas en la fibra (que impide la formación de puentes de hidrogeno) y permite la interacción de los hidroxilos de la fibra de celulosa con el agua, conduciendo de esta forma a la solubilización en agua del polímero. Al comparar con el resto de las muestras sometidas a metilación, que son poco solubles en agua, indica que éstas poseen un menor nivel de metilación y no se produce el efecto descrito.

La solubilidad en NaOH 4 % m/v que presentan todas las muestras sometidas a metilación indica que NaOH ayuda al rompimiento de los puentes de hidrogeno y permite que los grupos OH queden expuestos para la interacción con el agua (solvente de la solución). Este efecto del hidróxido de sodio en conjunto con el efecto de los grupos metilos hace que estas muestras se disuelvan en la solución de NaOH. La solubilidad en NaOH y en agua indica que hubo un cambio químico en la celulosa y que se ha sometido a metilación, puesto que las muestras no metiladas no se solubilizan en ninguno de los solventes.

La celulosa metílica con sustitución de 1,4 y la etílica con 1,2 forman excelentes soluciones en agua. La celulosa etílica se vuelve hidrosoluble con menor grado de sustitución que la metílica, porque el grupo etilo es de mayor tamaño y logra mantener las cadenas de celulosa separadas más eficientemente, es decir, contrarresta más fácilmente la tendencia a formar puentes de hidrogeno. Esta explicación no puede aplicarse a la celulosa propílica. El propilo es tan hidrofóbico que no produce un derivado de celulosa hidrosoluble (Klug, 1982)

Corresponde presentar los análisis del comportamiento interfacial de las muestras de fibra, fibra hidrolizada sometida a metilación y no metiladas. En primer lugar, se obtuvieron las medidas de tensión superficial de dispersiones de todas las muestras usando un tensiómetro de anillo.

4.3.2 Medidas de tensión superficial

La Tabla 4.2 muestra la tensión superficial del agua en soluciones y dispersiones de fibra de celulosa original e hidrolizada y de las muestras de celulosa sometidas a metilación. Los resultados indican que la fibra original y las fibras hidrolizadas no afectan la tensión superficial del agua. En cambio, las muestras sometidas a metilación produjeron efectos de disminución de la tensión superficial del agua, con excepción de la muestra CM45 1X.

Muestra	Tensión superficial				
	(+/- 0.1 dyn/cm)				
Agua destilada	72,0				
CF	72,4				
CF45	72,7				
CF90	72,6				
CM 1X	63,9				
CM45 1X	71,0				
CM90 1X	67,2				
CM 2X	59,0				
CM45 2X	68,7				
CM90 2X	61,1				

Tabla 4.2. Tensión superficial de soluciones y dispersiones de celulosa 0,1 % m/v en agua destilada, medidas con tensiómetro de anillo

La celulosa sometida a metilación CM 2X produjo una mayor disminución de la tensión superficial (59,0 dyn/cm) que el resto de las celulosas sometidas a metilación. La CM90 2X (61,1 dyn/cm) muestra también una reducción de la tensión superficial comparable a la CM 2X, le sigue la CM 1X (63,9 dyn/cm).

Probablemente en estas muestras que lograron una mayor diminución de la tensión, cuando se produce la adsorción en la superficie, se da un arreglo más efectivo de la molécula de surfactante, que en el resto de las muestras metiladas. Se menciona un arreglo más efectivo, porque se está haciendo referencia a que el surfactante puede ubicar las zonas hidrofóbicas orientadas hacia el aire y las zonas hidrofílicas hacia el agua, de forma que logre maximizar las interacciones del surfactante con la fase acuosa. De esta manera, rompe con más eficiencia la cohesión de las moléculas de agua en la superficie, por lo tanto, produce la disminución de la tensión superficial (Sarkar, 1984).

La disminución de la tensión superficial se debe principalmente al fenómeno de adsorción, en el cual las moléculas de la MC, al poseer un carácter anfifílico, es decir los grupos alquilos con carácter hidrofóbico (no afines al agua) y grupos hidrofílicos como los grupos hidroxilos no sustituidos (más afines al agua). Los grupos hidrófobos al ser repelidos por el agua migran hacía la superficie, ubicando estas regiones o bloques hidrofóbicos hacía el exterior. Por supuesto, ellos van acompañados de los grupos hidrofílicos, que forman parte de la misma molécula, estos últimos son grupos hidroxilos que se sitúan, de tal forma, que puedan interaccionar con las moléculas de agua, este proceso busca disminuir la energía libre del sistema (Rosen, 2004). Esta situación afecta la interacción de las moléculas del agua entre si y afecta la cohesión de las mismas en la superficie del líquido disminuyendo de esa manera la tensión superficial del líquido.

De acuerdo a lo planteado por otros autores (Nasatto et al., 2014), los polímeros se pueden adsorber en las interfaces formando rizos o bucles en función de los grupos hidrófobos. Por lo tanto, se plantea que la adsorción del polímero implica un cambio conformacional, dado que solo segmentos del polímero están involucrados en este proceso. Se trata de la fracción de las zonas hidrofóbicas.

Nasatto et al., 2014, ha reportado la disminución de la tensión superficial de metilcelulosas comerciales de 55 a 57 dyn/cm, en la determinación de la concentración de agregación critica (CAC)

Considerando que estos valores de tensión superficial son los más bajos que pueden alcanzar estos surfactantes, puesto que son los correspondientes a la CAC.

El valor de 59 dyn/cm de la muestra CM 2X se encuentra entre el rango de disminución de la tensión obtenido en estas metilcelulosas comerciales e indica que la muestra CM 2X da un valor de la tensión superficial que es comparable a otras metilcelulosas.

A continuación una representación gráfica (Figura 4.5) que muestra de manera resumida los efectos, a nivel de las fibrillas de celulosa, que tiene la sustitución de grupos metilos.

De hecho, pueden explicarse el efecto que tiene niveles bajo de metilación en la solubilidad de los derivados de celulosa en agua y NaOH, también como puede afectar la tensión superficial.



Figura 4.5. Diagrama que muestra el efecto de la sustitución de grupos metilos en la interacción de los grupos hidroxilos vecinos en los derivados metílicos de celulosa (Elaboración propia)

La Figura 4.5 es una representación de una fibrilla de celulosa con sus zonas amorfas y cristalinas. Aquí se muestra una fibrilla de CM 1X y de CM 2X. Se hace un acercamiento en la zona amorfa de la fibrilla de CM 2X. En el acercamiento se observan las cadenas de celulosas unidas por

puentes de hidrogeno. Los puntos rojos representan los grupos metilos sustituidos. Alrededor de cada punto rojo hay una mancha azul que rodea cada punto rojo, esas manchas azules representa zonas hidrofílicas, se trata de los alrededores de los grupos metilos sustituidos donde se dificulta que se establezcan puentes de hidrógenos.

Tomando en cuenta, que al no producirse los puentes de hidrogeno quedan los grupos hidroxilos expuestos y esto le confiere una mayor hidrofilicidad y posibilidades de solvatación a la fibrilla y por lo tanto, posibilidades de disolverse en agua y de presentar un comportamiento anfifílico más marcado.

La explicación a esta situación es la siguiente: la atracción de los hidroxilos de cadenas paralelas de la celulosa, para formar puentes de hidrogeno es mayor que la atracción al agua. Sin embargo, en celulosas metílicas (y etílicas) de baja sustitución, los sustituyentes destruyen la agrupación de las moléculas de celulosa.

Los grupos metilos sustituyentes mantienen a los hidroxilos de cadenas paralelas suficientemente separados para disminuir las fuerzas de atracción entre las cadenas y permitir que las moléculas del disolvente las hidraten (dado que los hidroxilos están expuestos y no forman puentes de hidrogeno) (Klug, 1982).

El efecto de los grupos metilos sustituidos (a bajo nivel de sustitución), hace que el carácter anfifílico de la fibra de celulosa sea más marcado. Por una parte, se ha sustituido con un grupo hidrofóbico como el grupo metilo y por la otra, se están exponiendo los hidroxilos de la celulosa acentuando su carácter hidrofílico.

De esta forma al acentuarse su carácter anfifílico la fibrilla de celulosa puede manifestar las propiedades de un surfactante, como disminución de la tensión superficial, al compararlo con la fibra sin metilar.

Como ya se ha mencionado, cuando la celulosa tiene mayores niveles de metilación (nivel de sustitución cercano 2), prevalece el carácter hidrofóbico de los grupos alquílicos sustituidos y la celulosa no es anfifílica, se torna totalmente hidrofóbica.

4.3.3 Ensayos de Producción de espuma

La Tabla 4.3 muestra los resultados de producción de espumas de las muestras de fibra de celulosa original e hidrolizada y las muestras de celulosa sometida a metilación. La celulosa CM 2X muestra producción de espuma (Tabla 4.3), al comparar con el resto de las muestras que no mostraron formación de espumas. Es importante notar que la persistencia de la espuma producida fue de más 1 hora (Figura 4.6).

Tabla 4.3. Determinación del volumen de espuma producido de suspensiones de muestra de fibra original, hidrolizada y celulosa sometida a metilación.

Identificación Muestra	Muestra inicial (mL)	Volumen total (líquido y espuma) Después de agitar (mL)	Volumen liquido (mL)	Volumen espuma (mL)
CF	10,0	10,0	10,0	0
CF45	10,0	10,0	10,0	0
CF90	10,0	10,0	10,0	0
CM 1X	10,0	10,4	9,8	0,6
CM45 1X	10,0	10,0	10,0	0
CM90 1X	10,0	10,4	10,0	0,4
CM 2X	10,0	20,2	7,6	12,6
CM45 2X	10,0	10,0	10,0	0
CM90 2X	10,0	10,8	10,0	0,8

Una espuma es un sistema disperso formado por una fase liquida (película acuosa) y una fase gaseosa, el rol del agente espumante es estabilizar la película interfacial por medio de su adsorción en la interfase (Rosen, 2004). Es conocido el comportamiento de la metilcelulosa como agente espumante (Karim y Wai, 1999). La habilidad de formar espuma de un surfactante depende de su adsorción en las superficies y de la concentración de moléculas en la solución (Gochev et al., 2016).

En la bibliografía se presentan a los surfactantes poliméricos como moléculas que tienen una adsorción en las superficies más lenta que otros surfactante de menor tamaño (Kilpatrick, 2012; Gochev et al., 2016), esto podría conducir a que no generen una disminución de la tensión superficial tan marcada. El tipo de surfactante a los que se hace mención son algunas proteínas (Gochev et al., 2016) y derivados de celulosa (Raffa et al., 2015). Por lo tanto, se establece que es necesaria una mayor concentración de estos surfactantes poliméricos para cubrir las películas interfaciales de las burbujas en la formación de espumas (Gochev et al., 2016).

Por otra parte, las moléculas adsorbidas pueden formar redes, producto de la interacción intermolecular de estos surfactantes. Esto provee una barrera mecánica contra las deformaciones y representa una ventaja que muestran estos polímeros en la formación de espuma (Gochev et al., 2016).



Figura 4.6. Prueba de producción de espuma: de izquierda a derecha CM 1X, CM 2X, muestra de fibra CF sin metilar.

De acuerdo a Hernández, 2022, las saponinas pueden generar una muy buena actividad espumante con valores de tensión superficial entre 55 y 60 dyn/cm. Estas sustancias con sus estructuras terpenoides tienen posibilidades de formar redes altamente viscoelásticas, especialmente en la interfaz aire/agua, se les atribuye enlaces de hidrogeno entre los residuos de azucares vecinos. Este resultado obtenido con las saponinas es un ejemplo de surfactantes que son capaces de producir espumas, sin tener valores de tensión superficial muy bajos. También, es el caso de la muestra CM 2X que muestra una actividad de formación de espuma. En este caso, las metilcelulosas tiene la posibilidad de formación de puentes de hidrogeno entre los hidroxilos vecinos, lo cual puede sustentar la formación de espuma a pesar de no bajar sustancialmente la tensión superficial.

4.3.4 Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones

Los ensayos de formación y estabilidad de emulsiones, es un aspecto importante en la actividad interfacial de un surfactante. Fueron empleados como agentes emulsionantes las muestras de fibra, fibras hidrolizadas y las muestras sometidas a metilación. En la Tabla 4.4 están los resultados de agua separada en el tiempo para cada muestra donde hubo emulsión. Se registró el volumen de agua separada en el tiempo hasta la separación de toda la fase acuosa, en algunos casos. En algunas muestras no se separó toda la fase acuosa (ver Tabla 4.4).

Tiempo (min)													
Muestras	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
CF No hay formación de emulsión													
CF45		No hay	formac	ión de	emulsió	n							
CF90	CF90 No hay formación de emulsión												
CM 1X	0	6,0	8,0	9,8	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
CM45 1X Separación en dos fases y en la fase aceite se formó un gel de poca estabilidad													
CM90 1X Separación en dos fases y en la fase aceite se formó un gel de poca estabilidad													
CM 2X	0	0,8	1,2	1,8	2,2	3,0	3,2	3,8	4,0	4,4	4,8	5,2	5,8
CM45 2X	0	4,0	6,0	7,0	7,8	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
CM90 2X	0	0	1,2	1,5	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4

Tabla 4.4. Prueba de formación y estabilidad de emulsiones.

Se registra el agua separada en mL

Como se observa en la Tabla 4.4, la muestra CM 2X dio origen a una emulsión que tardó en separar la fase acuosa más de 1 h. Por otra parte, la celulosa CM 1X muestra separación del volumen

total de agua en 20 minutos lo que indica la baja estabilidad de la emulsión que se formó. La muestra CM90 2X también mostró que la separación de volumen total de agua tardo más de 1 hora.

Este comportamiento interfacial, de producción de emulsiones está relacionado con las diversas maneras en que un polímero anfifílico se asocia a la interfase. Los polímeros anfifílicos tienen algunas ventajas en comparación con pequeñas moléculas de surfactantes, la viscosidad del medio es más alta, el grosor de la capa absorbida en la interfase es mayor (así como las fuerzas de van ders Waals) dependiendo de la estructura del polímero (Nasatto et al., 2014).

Holmberg et al (2003), explican que algunos surfactantes poliméricos de origen natural y sintéticos, tienen un esqueleto hidrofílico con cadenas laterales hidrofóbicas, mencionan el caso de los lipopolisacáridos, de origen natural. También se menciona la celulosa a la que se le ha modificado colocando cadenas laterales hidrofóbicas.

De acuerdo a lo que describen los autores, estos tipos de surfactantes producen una moderada disminución de la tensión superficial e interfacial, tienen la tendencia de dirigirse a las interfases O/W, son estabilizadores de emulsiones específicamente de O/W. A continuación se ilustra la posible estructura de estos surfactantes. (Figura 4.7).



Figura 4.7. Representación de surfactante con esqueleto hidrofílico con cadenas laterales hidrofóbicas (Holmberg et al, 2003).

La metilcelulosa es una celulosa hidrofobizada, en este caso la distribucion de los grupos metilos es muy variable. Pueden presentarse muchas posibilidades en cuanto a la distribucion de los grupos metilos, a lo largo de la fibra y en el anillo de anhidroglucosa.

El comportamiento observado en la celulosa metilada podria considerarse un comportamiento promedio donde participan fibras que han sido metiladas con diferentes distribucion de los grupos metilos y fibra que pudiera no estar metilada o muy poco metilada. En esos casos, se tiene un comportamiento interfacial promedio de las fibras metiladas, y la fibra no metilada, o con muy poca metilacion. Las fibras poco metiladas pueden actuar como agentes viscosante que favorecen la estabilidad de los sistemas coloidales, tambien en la formacion de redes o agregados. Las fibras con mayor grado de metilacion pueden presentar un comportaiento interfacial mas acentuado y afectar la tension superficial. Estas mezclas podrian favorecer el efecto interfacial en la produccion de espumas y emulsiones.

En el caso de los derivados de celulosa se puede dar interacion intermolecular, al igual como se ha descrito para las proteinas (Gochev et al., 2016). Tambien debe tomarse en cuenta, la polidispersión en cuanto a los tamaños moleculares, que es otro efecto que puede ser favorable al comportamiento interfacial, considerando la ruptura de emulsiones de W/O.

Debe considerarse, en este ensayo, que en la muestra CM 2X, después de separar 8 mL de agua, se formó una gelación de fase en la fase aceite. En la Figura 4.10, puede observarse la gelación de la fase aceite a la que se hace referencia. Una gelación similar a la descrita anteriormente con CM 2X, se presenta en CM45 2X con menos estabilidad, y en CM90 2X estabilidad comparable a la de CM 2X. En las muestras CM 1X, CM45 1X y CM90 1X es poco estable (Figuras 4.8, 4.9).

Es importante señalar que la gelación de fase que se observa en esta prueba, es posterior a la producción de las emulsiones, es decir, se observó claramente cómo se produjeron las emulsiones, unas muy poco estables (como CM 1X), otras que tuvieron duración de más de 1 hora (CM 2X y CM90 2X) y luego que se separó el agua, se formó una gelación en la fase aceite.



Figura 4.8. Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones de izquierda a derecha CF90, CM90 1X y CM90 2X. Se observa la gelación de fase en CM90 2X.



Figura 23 4.9. Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones de izquierda a derecha CF45, CM45 1X y CM45 2X



Figura 4.10. Pruebas de obtención y estabilización de emulsiones A) CM 2X, B) CM 1X y C) CF, se observa la gelación en la fase superior en A) y B)

En cuanto al fenómeno de gelación observado, se tiene que el aspecto era de un sólido, puesto que al colocar el tubo en posición horizontal no fluía (Figura 4.10). Se observaron espacios rodeados de material gelificado en las imágenes de microscopía óptica (Figura 4.11). Este gel presentó una estabilidad de más de 30 días en la muestra CM 2X y CM90 2X.



100 µm

Figura 4.11. Micrografía de microscopio óptico que muestra el aspecto gelificado de la fase aceite en CM 2X.

Las características de las metilcelulosas como agentes gelificantes son conocidas (Coffey et al., 1995; Lott, 2013; Wertz y Bedue, 2010). Es posible que una vez que se separó el agua de las emulsiones, se favorecieron las interacciones hidrofóbicas entre el derivado de celulosa en la fase aceite. Como se explicó en la revisión teórica, la gelificación que sufre la metilcelulosa está asociada a un fenómeno de deshidratación y de interacciones hidrofóbicas, que propician la asociación entre las partes hidrofóbicas del derivado de celulosa generando la gelación (Coffey et al., 2006; Kobayashi et al., 1999).

4.3.5 Consideraciones sobre el comportamiento interfacial de la fibra de celulosa original y la hidrolizada de M. maximus sometida a metilación.

Tomando en cuenta la disminución de la tensión superficial, podría decirse que se obtuvieron tres surfactantes CM 2X, CM 1X y CM90 2X, por supuesto, considerando que el más destacado es el CM 2X por su desempeño en general.

De acuerdo al comportamiento interfacial de la muestra CM 2X, se eligió esta muestra para realizar la caracterización completa del surfactante propuesto en esta investigación. De la misma forma, se va a elegir la muestra CM 1X, que representa una muestra que ha sido sometida a una sola reacción de metilación por lo que el contenido de metilos se espera sea menor que en la CM 2X. Ambas muestra provienen de la fibra CF. Esta fibra se ha extraído de la biomasa del *Megathyrsus maximus* sin más tratamiento, han sido metiladas en las condiciones ya explicadas.

Dado que estas muestras provienen directamente de la fibra representan un producto de menor costo a la hora de realizar un escalamiento para efectos de producción. A diferencia de las muestras hidrolizadas que si requieren de una reacción de hidrólisis luego de su obtención a partir de la biomasa.

En relación a las muestras hidrolizadas sometidas a metilación, se observó que no mostraron una actividad interfacial notable. Es probable que no se haya dado la reacción de metilación adecuadamente. De acuerdo a lo que plantea la bibliografía (Trache et al., 2016; Liu et al, 2018) la celulosa sometida a hidrólisis pierde gran parte de sus zonas amorfas, dado que son las partes más reactivas. De esta forma, las partículas de celulosa resultantes de esa reacción pueden contener gran porcentaje de zonas cristalinas. Estas partículas cristalinas no reaccionan fácilmente para la metilación.

Por eso se realizó la hidrólisis bajo dos condiciones, con la intención de generar posibilidades en las cuales se pudieran conservar parte de las áreas reactivas de la celulosa (zonas amorfas) y se pudieran obtener celulosa metilada con estas fibras hidrolizadas.

4.4 Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

A continuación se presenta los espectros FTIR de las muestras de fibra (CF) y las muestras sometidas a metilación CM 1X y CM 2X.

En la Figura 4.12, los espectros muestran una banda a 3.334 cm-1 correspondiente a vibraciones de estiramiento de los grupos OH, que son grupos representativos de la molécula de celulosa (Rodrigues et al., 2007). En la banda de 2.900 cm-1 se encuentran los estiramientos de CH en grupos CH2 y CH3 (carbonos sp3), en esta banda se puede identificar los grupos metilos que se encuentran en la metilcelulosa (Daiyong y Farriol, 2007; Reddy et al, 2018). Observando un mayor tamaño de esta banda en CM 1X, CM 2X al compararlo con la fibra CF (Figura 4.12).



Figura 4.12. Espectro FTIR CF fibra de celulosa, CM 1X y CM 2X

La banda en 1.630 cm⁻¹ muestra los estiramientos HOH, e indica la presencia de agua. Las bandas en 1.400 cm⁻¹ están relacionadas con las vibraciones de flexión CH_2 y CH. La banda intensa en 1.060 cm⁻¹ se atribuye a los estiramientos de los enlaces C-O de los alcoholes primarios y secundarios también característicos de la celulosa (González et al, 2022).

El espectro de CF, fibra de celulosa original es muy similar al presentado por González y col (2022) para la fibra de celulosa de *M. maximus* y de celulosa comercial. También, estos espectros son similares a los publicados para celulosa de otras fuentes de materia prima vegetal.

De acuerdo a lo referido en la literatura, la principal diferencia entre las muestras metiladas y la fibra sin metilar es la modificación de la intensidad de la banda alrededor de 3.500 cm^{-1} asignada a vibraciones de estiramientos O-H y la banda en 2.900 cm^{-1} de los estiramientos de C-H en grupos CH₂ y CH₃.

Se ha observado que la proporción entre la intensidad de la banda de vibraciones de estiramiento de C-H y la de estiramientos de O-H incrementa en las muestras de celulosas metiladas. A medida que el grado de sustitución aumenta es mayor la proporción entre esas bandas (Reddy et al, 2018). Esto es un indicio del cambio químico debido a la metilación, probablemente, en el caso de CM 1X y CM 2X, este cambio está referido a un bajo índice de metilación.

Por otro lado, también establece la literatura (Rodrígues et al., 2007) que el patrón de las bandas en 1.460 cm⁻¹ (correspondiente a flexión de CH₂), en 1.380 cm⁻¹ (deformación CH) y 1.320 cm⁻¹ (flexión en el plano OH) para celulosa metilada es diferente a la y fibra sin metilar.

Las diferencias en cuanto a la morfología de las bandas de los espectros de la celulosa y su derivado en la región de 1500-600 cm⁻¹ es debido a que esta zona es sensible a los cambios estructurales tales como el incremento o decrecimiento del grado de orden, lo cual es adjudicado a la alteración de los puentes de hidrógeno ocurrido durante la mercerización y la síntesis (Reddy et al, 2018).

4.5 Análisis Termo gravimétrico (TGA)

De acuerdo a la literatura, la descomposición termo gravimétrica de materiales lignocelulósicos se caracteriza por presentar cuatro etapas que comienzan con pérdida de agua, descomposición de la celulosa, hemicelulosa y degradación de lignina (Rodrígues et al., 2007).

Considerando los datos suministrados, se tiene que para la CF90 (Figura 4.13 A), la temperatura de descomposición es de 278 0 C, y donde se da la mayor pérdida de material es de 344 0 C, con pérdida de material de 48,8 % y residuo de 5,5 % (1.000 0 C). En el caso de la CF45 (Figura 4.13 B), la temperatura de mayor pérdida de material es de 309 0 C, la descomposición es de 294 0 C, con pérdida de 41,4% y no queda residuo (1.000 0C).



Figura 24 25.13. Variación de la masa con respecto a la temperatura de las muestras CF90(A) CF45 (B)(TGA) y sus respectivas derivadas (DTGA)

El bajo porcentaje de residuos indica la efectividad del proceso de extracción a partir de la biomasa, donde se ha extraído el material no celulósico (lignina y hemicelulosas). Además,, debe considerarse la forma de las gráficas de TGA y DTGA de descomposición como se describe a continuación.

Estos materiales presentan un patrón de degradación térmica con un solo pico principal en el DTGA, se trata de un material al que se le ha extraído la hemicelulosa y lignina. Provienen de la hidrólisis ácida de fibra de celulosa, con la eliminación de residuos de otros materiales de los procesos de extracción y blanqueo. Los valores de descomposición térmica de ambas muestras hidrolizadas son mayores a los presentados en la fibra sin hidrolizar (253 ⁰C valor de descomposición térmica), presentados por González y col (2022). Se reporta en la bibliografía, que el material lignocelulósico hidrolizado presenta una mayor estabilidad térmica que la fibra sin hidrolizar (Lupidi et al., 2023).



Figura 2614. Variación de la masa con respecto a la temperatura (TGA) de la muestra de CM 1X (A) CM 2X (B) y sus respectivas derivadas (DTGA)

En el caso de la estabilidad térmica de la celulosa metilada, las curvas de TGA y DTGA muestran un patrón un poco más complejo con variaciones que originan dos picos en el DTGA (Figura

4.14 A y B). De acuerdo a la bibliografía, se refiere que las metilcelulosas presentan un doble estado de descomposición (Rodrígues et al., 2007).

Un primer paso se pierde el agua asociada al polímero, luego viene el proceso de degradación del polímero. Este doble estado de descomposición indica que estas metilcelulosas tienen unas estructuras heterogéneas comparadas con las celulosas hidrolizadas CF45 y CF90. Al compararlas con fibra de celulosa del mismo origen y con celulosa comercial, presentadas por González y col (2022), ambas muestras de metilcelulosa, también presentan un comportamiento térmico más complejo.

Para CM 1X, la descomposición térmica es de 252 0 C, la temperatura de mayor pérdida es de 309 0 C, con pérdidas de 58,1 % de material y un porcentaje de residuos 3,58% (900 0 C). En el caso de la CM 2X, la descomposición térmica es de 258 0 C, la temperatura de mayor pérdida es de 300 0 C, con pérdidas de 64 % de material y porcentaje de residuos de 3,85 % (900 0 C). Los valores de porcentaje de residuos fueron obtenidos con una mufla a 900 0 C, utilizando una muestra más representativa de las muestras metiladas.

Los valores de descomposición térmica son muy cercanos para ambas muestras, menores a las muestras de fibra hidrolizada. Además, estos valores de descomposición térmica de CM 1X y CM 2X son muy parecidos a la fibra sin metilar (González y col, 2022).

4.6 Análisis espectrometría de masas de iones secundarios tiempo de vuelo (TOF-SIMS)

La espectrometría de masas de iones secundarios con tiempo de vuelo (ToF-SIMS) fue aplicada sobre fibra de celulosa metilada y sobre fibra de celulosa original, con el objeto de detectar fragmentos representativos de los grupos éter metílico, que pudiera poner en evidencia la metilación de la fibra de celulosa de *M. maximus*.

Los fragmentos característicos de la celulosa reportado por Goacher et al. (2011), referidos a la técnica de ToF-SIMS son $C_6H_7O_3^+$ de masa 127,040 y $C_6H_9O_4^+$ con una masa de 145, 050 (unidades de masa atómica, uma).

Para la identificación del éter metílico fueron empleados los que corresponden a los modelos comunes de fragmentación en la espectrometría de masas (Wade, 2004). A continuación se muestran los modelos de fragmentación de un éter metílico (Wade, 2004), unido a la celulosa.

1)
$$Cel - CH_2 - O - CH_3 \longrightarrow Cel - CH = O^+ H + CH_3 \cdot$$

2) $Cel - CH_2 - O - CH_3 \longrightarrow Cel - CH_2O \cdot + +CH_3 (muy inestable)(Wade,2004)$
3) $Cel - CH_2 - O - CH_3 \longrightarrow Cel \cdot + H_2C = O^+ - CH_3$
4) $Cel - CH_2 - O - CH_3 \longrightarrow Cel - C \cdot + H_5CO^+$

(En los patrones presentados, los fragmentos de color verde no son detectados por no tener carga).

A continuación se presentan los espectros de masas obtenidos al aplicar la metodología de ToF-SIMS sobre la fibra original de celulosa y las muestras de CM 1X y CM 2X. Figuras 4.15, 4.16 y 4.17. En las gráficas están marcados en rojo los fragmentos característicos de celulosa y del grupo éter metílico.

Para cada muestra se presenta el espectro completo, luego se presenta por segmentos de 0-50 m/z, 50-100 m/z y 100-150 m/z. A éstos últimos se les hizo ajuste en la escala de las abscisas para visualizar mejor la presencia de los picos de las fracciones características tanto de la celulosa como de los grupos metilos.





Figura 4.15. Espectro de masas de fibra de celulosa original (CF), (A) espectro completo. (B) primer segmento 0-50 m/z (C) segundo segmento 50-100 m/z (D) tercer segmento 100-150 m/z. La escala en el eje de las abscisas fue ajustada para observar la presencia de los picos característicos.





Figura 4.16. Espectro de masas de fibra de celulosa metilada (CM 1X), (A) espectro completo. (B) primer segmento 0-50 m/z (C) segundo segmento 50-100 m/z (D) tercer segmento 100-150 m/z. La escala en el eje de las abscisas fue ajustada para observar la presencia de todos los picos característicos.





Figura 4.17. Espectro de masas de fibra metilada (CM 2X), (A) espectro completo. (B) primer segmento 0-50 m/z (C) segundo segmento 50-100 m/z (D) tercer segmento 100-150 m/z.

El fragmento característico de la celulosa, la del ion $[C_6H_7O_3]^+$ de m/z = 127 se encuentra en todos los espectros por ser propio de la celulosa (4.15 D, 4.16 D, 4.17 D) de acuerdo como se reporta en la bibliografía (Goacher et al. 2011).

El fragmento característico de los grupos metilos es el correspondiente al ion H_5CO^+ (m/z = 33), que se encuentra en las muestras metiladas (4.16 B, 4.17 B) y es casi imperceptible en la muestra de fibra (4.15 B).

Los fragmentos muy pequeños por debajo del ion de 33 m/z pueden provenir de la celulosa y de los éteres metílicos, por lo que no son una guía adecuada para determinar la presencia de estos grupos. Los fragmentos muy grandes con masas mayores al grupo de éter metílico o al ion que lo caracteriza, obviamente no son indicativo de estos grupos metilos.

De acuerdo a las observaciones se tiene que existe un fragmento que se presenta en los espectros de masa de las muestras metiladas (H_5CO^+ (m/z = 33)), y que es imperceptible en la fibra no metilada. Este fragmento representa la presencia de grupos metilos en las muestras CM1X y CM 2X.

Estos resultados corroboran la presencia de grupos metilos, desde el punto de vista estructural. Esta evidencia se une a los resultados del comportamiento interfacial de las muestras CM 1X y CM 2X para contribuir a la caracterización de estos derivados de celulosa proveniente de fibra de celulosa de *M. maximus*.

4.7 Determinación del Balance Hidrofilico-Lipofilico

La determinación del balance hidrofílico-lipofílico es importante en estas muestras de surfactante, dado que se desea una aplicación como desemulsionante de crudos. En este caso, se requiere un surfactante hidrofílico para contrarrestar el efecto de surfactante lipofílico que naturalmente tienen los crudos.

La tendencia del comportamiento interfacial del surfactante ya sea hacia una condición hidrofílica o lipofílica determina diferencias en los efectos de estas sustancias en los sistemas dispersos.

En la Figura 4.18, se presenta el barrido de formulación de referencia (zoom), donde se observa la ubicación de la mezcla de surfactantes de acuerdo a su afinidad, están señalados los valores de HLB en cada tubo.

Para valores de HLB más altos la mezcla de surfactantes es más afín al agua, por lo tanto, se ubica en la parte inferior del tubo y a medida que el HLB va disminuyendo la mezcla de surfactante se va desplazando hacia arriba. Esto indica que va cambiando su afinidad al agua y se va haciendo más afín al aceite

Es decir que se puedan observar las tres R de Winsor (R<1, R=1, R>1) a lo largo de la serie de tubos, y de esta manera se identifica la formulación optima (sistema trifásico). La formulación óptima está señalada con una estrella en la Figura 4.18.



Figura 4.18. Barrido de referencia para determinación de HLB. La estrella indica la formulación óptima

De los barridos de formulacion de las muestras problema (ver anexo) se tomaron los tubos con el sistema trifasico con su respectivo HLB y se presentan a continuacion (Figura 4.19).



Figura 4.19. Tubos provenientes de los barridos de las muestras problema. Los valores de HLB indican el punto donde se observa la formulación óptima.

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 4.18, barrido de referencia, la formulación óptima está ubicada en el HLB 11,2 (HLBreferencia). Como fue explicado en la metodología, se realizaron barridos para cada muestra problema donde se agregó 20% de la muestra problema a la mezcla de referencia (ver anexo) y de esta forma se obtiene el HLB* de cada muestra problema. Los resultados de estos barridos son los siguientes: En el barrido de la muestra CM 1X la formulación óptima se ubica en 11 y para la muestra CM 2X es 11,5 (Ver Figura 4.19). En función de estos resultados y aplicando la ecuación (3.2) se tiene que el HLB de CM 1X es 10,2 y el de CM 2X es 12,7. De esta manera, se tiene que la muestra CM 2X es más hidrofílica que la CM 1X.

Cuando muestras de fibra de celulosa son sometidas a metilación y se obtiene fibras de diferente grado de metilación, las muestras con mayor número grupos metilos sustituidos, tendrían mayor carácter hidrófobo, sin embargo no siempre es así.

Además del carácter hidrofóbico que le confieren los grupos metilos, también debe considerarse el hecho que a medida que se metilan los hidroxilos de la celulosa también se están exponiendo al medio los hidroxilos no sustituidos. Los hidroxilos expuestos (no sustituidos) que ya no producen puentes de hidrogeno, debido a que los metilos pudieran estar impidiendo esa interacción, le están dando carácter hidrofílicos a la fibra de celulosa. Esta situación podría estar sucediendo con las muestras CM 2X (más hidrofílica según el HLB) y la CM 1X (menos hidrofílica según HLB)

Es decir, que la metilación (grado de sustitución menor a 2) expone los grupos hidroxilos que no son metilados, acentuando el carácter hidrofílico. Esta situación, sucede entre ciertos niveles de metilación, porque cuándo la celulosa está muy sustituida (grado de sustitución mayor a 2) es hidrófoba y se disuelve en solventes orgánico (Tabla 2.1).

4.8 Ensayos de deshidratación de crudos

La actividad deshidratante de crudo fue ensayada en las muestras de CM 1X y CM 2X, con crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco (División Ayacucho) de 8 0 API con 11 % de asfaltenos y 3 % v/v de contenido de agua.

Este crudo fue utilizado en estas pruebas, dado que se tiene información publicada sobre pruebas de deshidratación con este tipo de crudo y con diferentes tipos de surfactantes. Por lo tanto, se puede establecer comparaciones sobre el comportamiento en las pruebas de deshidratación de la celulosa metilada con otros surfactantes ensayados de acuerdo a la prueba de la botella que se utiliza en esta investigación.

Fueron realizados las pruebas que permitieron establecer las condiciones dentro de las cuales se logra la mínima estabilidad de las emulsiones. De esta forma, se observó el comportamiento de la estabilidad de la emulsiones a lo largo de rangos de concentraciones de desemulsionantes y de asfaltenos hasta conseguir las concentraciones de desemulsionantes donde se presenta la mínima estabilidad (CD) para cada concentración de asfaltenos ensayada (CA).

Para establecer las condiciones dentro de las cuales se pudo lograr la mínima estabilidad de las emulsiones, fue necesario ensayar diferentes concentraciones de asfaltenos, puesto que el objetivo era la ruptura de emulsiones en el crudo que estaban estabilizadas por los asfaltenos
Antes de realizar las pruebas de deshidratación se ensayó el rango de concentraciones de asfaltenos en el que se va a trabajar, es decir, las concentraciones de asfaltenos que producen emulsiones estables bajo las condiciones del ensayo (sin desemulsionantes).

Se obtuvieron emulsiones estables a partir de 400 ppm de asfaltenos, es decir, emulsiones donde no se observó separación de agua (Figura 4.20). De acuerdo a este resultado se ensayaron diluciones del crudo en ciclohexano con 400, 600, 800 y 1.000 ppm de asfaltenos en las pruebas de deshidratación con los surfactantes obtenidos.

En la Figura 4.20 se muestran las emulsiones de agua en crudo a 400 ppm (C) y 800 ppm (D) de asfaltenos, las emulsiones presentaron una estabilidad de 7 días. Para 100 (A) y 200 (B) ppm de asfaltenos no fueron estables las emulsiones.



Figura 4.20. Concentraciones de asfaltenos que producen emulsiones estables bajo las condiciones del ensayo (sin desemulsionantes). (A) 100 ppm, (B) 200 ppm, (C) 400 ppm, (D) 800 ppm.

En la Figura 4.21 se muestran algunos de los ensayos realizados de la prueba de la botella para observar la actividad deshidratantes de crudo.



Figura 4.21. Pruebas de deshidratación de crudos por el método de la botella: A) 400 ppm asfaltenos con CM 2X. B) 800 ppm asfaltenos con CM 1X. C) 600 ppm asfaltenos con CM 1X

Un hallazgo encontrado en los ensayos del surfactante CM 1X a las mayores concentraciones de asfaltenos, 800 y 1.000 ppm, y de surfactante de 80, 90 y 100 ppm. Se trata de esferas que se forman dentro de la emulsión de los sistemas con las concentraciones mencionadas. Estas esferas contienen emulsión en su interior y parece que se tratara de un fenómeno de encapsulamiento o agregación que se presenta en estas condiciones de concentración de asfaltenos y de surfactante (Figuras 4.22 y 4.23).

La fase externa de la emulsión donde se encuentran las esferas es fase oleosa, ya que fue probada la morfología de la emulsión.



Figura 4.22. Esferas acumuladas dentro de la emulsión en los tubos con más alta concentración de surfactante CM 1X



Figura 4.23. Esferas en la emulsión agua/crudo con CM1X como desemulsionante

De acuerdo a lo observado, podría pensarse en un fenómeno de encapsulamiento o agregación de la emulsión que se produce a las condiciones de concentración de los surfactantes en el sistema, en el cual podrían participar asfaltenos y metilcelulosa para generar la cubierta que cubre tales esferas o la agregación de los componentes. Le emulsión donde se encuentra las esferas es fase externa aceite, eso significa que no se ha producido la inversión de la emulsión.

Continuando con las pruebas de deshidratación de crudos, se muestran las gráficas de estabilidad (medida en minutos) versus la concentración de desemulsionante para CM 1X y CM 2X, respectivamente.



Figura 4.24. Estabilidad de las emulsiones versus concentración de desemulsionantes (CM 1X) para diferentes concentraciones de asfaltenos (CA: 400, 600, 800 y 1.000 ppm).



Figura 4.25. Estabilidad de las emulsiones versus concentración de desemulsionantes (CM 2X) para diferentes concentraciones de asfaltenos (CA: 400, 600, 800 y 1.000 ppm).

Las Figuras 4.24 y 4.25 muestran las curvas de estabilidad de las emulsiones (W/O) con respecto a la concentración de desemulsionante para diferentes concentraciones de asfaltenos para CM 1X y CM 2X. Cada curva muestra un mínimo de estabilidad asociado a una concentración de desemulsionante. De estas graficas se obtiene la concentración de desemulsionante para la minina estabilidad de las emulsiones (CD).

Se ensayaron productos de referencia, bajo las condiciones de los ensayos de deshidratación aquí mostrados: una resina de CRODA y una formulación deshidratante comercial, ambos productos resultaron muy eficientes y al colocarlos en agitación con la mezcla de crudo y agua, no produjeron emulsión. El tiempo de separación del 50% del agua fue menos de 1 min.

CA (ppm)	CM 1X (ppm)	CM 2X (ppm)			
400	40	30			
600	50	40			
800	70	60			
1000	80	70			

Tabla 4.5. Concentración de desemulsionante (CM 1X y CM 2X) para la mínima estabilidad (CD) de las emulsiones a diferentes concentraciones de asfaltenos (CA)

Como se puede apreciar para el desemulsionante CM 2X son menores las concentraciones de desemulsionante para alcanzar la mínima estabilidad al comparar con el CM 1X (Tabla 4.5). En este caso, CM 2X tiene una mayor hidrofilicidad (determinada por su HLB) lo que pudiera contribuir a una mayor eficiencia en su efecto desemulsionante.

De igual forma, se puede observar en la Tabla 4.5 que a medida que es mayor la concentración de asfaltenos es mayor también la CD. Lo cual puede ser explicado por el hecho de que a mayor concentración de asfaltenos es mayor la cantidad de desemulsionante requerida para lograr la combinación en la interfase del desemulsionante con los asfaltenos que conduzca a la formulación óptima.

Aunque no es el objetivo de esta investigación, es interesante conocer el mecanismo que se da para el rompimiento de emulsiones W/O con metilcelulosa. Se conoce el mecanismo de otros derivados alquílicos de celulosa que pueden deshidratar crudos. Estos derivados pueden romper o desplazar los componentes activos del crudo en la interfase de las gotas. Esto debido a que tienen una naturaleza activa a nivel de la interfase y pueden flocular las gotas de agua y conducirlas a la

coalescencia. Precisamente el proceso de coalescencia se da por esa disrupción o desplazamiento de la película interfacial. (Feng et al, 2010)

Estas evidencias experimentales fueron obtenidas usando las películas de Langmuir-Blodgett, que permiten crear las interfases adecuadas para luego medir con microscopia de fuerza atómica como se va perdiendo la integridad de la interfase con la presencia del demulsificante. De esta forma puede conocerse como se da el proceso de deshidratación.

De acuerdo a los resultados de esta investigación, se han obtenido derivados alquílicos de la fibra de celulosa de *Megathyrsus maximus*, mediante la eterificación con grupos metilos, con cualidades interfaciales (CM 1X y CM 2X). El surfactante CM 1X tiene un comportamiento interfacial menos significativo al compararlo con CM 2X, sin embargo, tiene actividad deshidratante de crudo. Las evidencias muestran que el surfactante CM 2X produce una disminución de la tensión superficial del agua, produce espuma y emulsiones relativamente estables, se disuelve en agua y tiene actividad deshidratante de crudo. Es decir, que existe toda una secuencia de resultados que son consistentes y que permiten evaluar a estos materiales como un surfactantes no iónicos.

CONCLUSIONES

La planta *Megathyrsus maximus* es una buena fuente de fibra de celulosa, por el rendimiento obtenido de 37%, de fácil manejo y con un proceso de extracción sencillo y eficiente. Se destaca la valorización que se obtiene logrando la transformación de una biomasa sin una aplicación productiva actualmente, a una materia prima con muchas aplicaciones a nivel industrial.

Se hidrolizó la fibra de celulosa y se evidenció la disminución del tamaño de la fibra mediante microscopia electrónica de barrido. Las muestras hidrolizadas sometidas a metilación, mostraron solubilidad en hidróxido de sodio, que indica cierto grado de metilación. Sin embargo, no mostraron comportamiento interfacial satisfactorio.

Las muestras de fibra metiladas CM 1X y CM 2X, (metiladas una y dos veces respectivamente) presentaron actividad interfacial: sobre todo la CM 2X presentó producción y estabilización de espuma y emulsiones, y disminución de la tensión superficial del agua. De acuerdo al balance hidrofílico-lipofílico la muestra CM 2X es más hidrofílica que la CM 1X.

Las fibras CM 1X y CM 2X presentaron actividad deshidratantes de crudos, mediante la prueba de botella. La muestra CM 2X tuvo mejor desempeño que la CM 1X.

Estos resultados muestran la obtención de surfactantes, no iónicos, deshidratantes de crudos a partir de metilcelulosa, un derivado alquílico de la celulosa proveniente de *Megathyrsus maximus*.

RECOMENDACIONES

- Determinar la morfología de las emulsiones que se producen en la prueba de deshidratación. También determinar la cantidad de sedimentos presentes en el crudo que pudieran estabilizar emulsiones.
- Realizar las pruebas de deshidratación de crudos usando diferentes relaciones de las fases agua y aceite (WOR), para obtener emulsiones W/O bajo diferentes condiciones que permitan mostrar el efecto del WOR en los ensayos de deshidratación de crudo

REFERENCIAS

Abián, J., Carrascal, M., Gay, M., (2008) Introducción a la Espectrometría de Masas para la caracterización de péptidos y proteínas. Proteómica. Número 2,16-35

Anastas, P.; Warner, J. (1998). Green Chemistry: Theory and practice. Oxford University Press: New York, 30

Andreatta, G.; Bostrom, N.; Mullins, O. (2007). Ultrasonic spectroscopy of asphaltene aggregation. In Asphaltenes, heavy oils and petroleomics, Edited by Mullins, O. Sheu, E. Hammami. A, Marshall, Al. Springer, New York, USA, 231-255

Antón, R.; Salager, J. (1985). An improved graphic method to characterize a surfactant. J. Dispersion Sci. Technology, 6:245-253.

Arvidson, S.A.; Lott, J.R.; McAllister, J.W.; Zhang, J.; Bates, F.S.; Lodge, T.P.; Sammler, R.L.; Li, Y.; Brackhagen, M. (2013) Interplay of phase separation and thermoreversible gelation in aqueous methylcellulose solutions. Macromolecules, 46, 300–309.

Brandt, L. (1986). Cellulose Ethers. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gerhartz, W., Stephen, Y. Y., Thomas, C. F., Pfefferkorn, R., James F. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. New York. 461-487.

Boissou, F.; Sayoud, N.; De Oliveira, K.; Barakat, A.; Marinkovic, S.; Estrine, B.; Jérôme, F. (2015). Acid-Assisted Ball Milling of Cellulose as an Efficient Pretreatment Process for the Production of Butyl Glycosides. ChemSusChem, 8:3263 – 3269.

Carter, S.; Li, B.; Xu, D.; Edgar, K. (2011). Regioselective Esterification and Etherification of Cellulose: A Review. Biomacromolecules. 12:1956–1972.

Chanamai, R.; McClements, J. (2000). Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-inwater emulsion on droplet size and concentration. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 172, 79-86

Chandra, A. (2001). Chemical demulsification of stable crude oil and bitumen emulsions in petroleum recovery. A review. In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J.Sjöblom Ed.; Chapter 24: 542-593.

Cunha, A. G., Freire, C., Silvestre, A., Neto, C., Gandini, A., Orblin, E., Fardim, P. (2007) Characterization and evaluation of the hydrolytic stability of trifluoroacetylated cellulose fibers. J. Colloid. Interf. Sci. 316, 360-366.

Coffey, D.G.; Bell, D.A.; Henderson, A. (1995) Cellulose and cellulose derivatives. In Food Polysaccharides and Their Applications; Stephen, A.M., Phillips, G.O., William, P.A., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, Volume 5; pp. 123–153.

Coffey, D.; Bell, D.; Henderson, A. (2006) Cellulose and cellulose derivatives, Chapter 5, In Food polysaccharides and their applications / edited by Allistair M. Stephen, Glyn O. Phillips, Peter A.Williams. -- 2nd edition. USA, 205-210.

Dai, S. S.; Ye, L.; Huang, R. H. (2006). A study on the solution behavior of IPBC hydrophobicallymodified hydroxyethyl cellulose. J. Appl. Polym. Sci. 100, 2824–2831.

Daiyong, Y.; Farriol, X.; (2007). Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps. Industrial Crops and Products, 26, 54–62.

Debnath, B.; Duarah, P.; Haldar, D.; Purkait, M. (2022) Improving the properties of corn starch films for application as packaging material via reinforcement with microcrystalline cellulose synthesized from elephant grass, Food Packaging and Shelf Life, 34, 100937

Dreyfus, H.; French Patent 1912, 462274

Feng, X.; Xu, Z.; Masliyah, J. (2009). Biodegradable polymer for demulsification of water-in-bitumen emulsions. Energy & Fuel, 23, 451–456.

Feng, X.; Mussone, P.; Gao, S.; Wang, S.; Wu, S.; Masliyah, j.; Xu, Z. (2010). Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethylcellulose. Langmuir. 26(5), 3050–3057.

Feng, X.; Wang, S.; Hou, J.; Wang, J.; Cepuch, C.; Masliyah, J.; Xu, Z. (2011). Effect of hydroxyl content and molecular weight of biodegradable ethylcellulose on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions. Ind. Eng. Chem. Res., 50, 6347–6354.

Freire, C., Silvestre, A., Neto, C. Gandini, A., Fardim, P., Holmbom, B. (2006). Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids, J. Colloid Interf. Sci. 301, 205-209

French, A.; Bertoniere, N.; Brown, R.; Chanzy, H.; Gray, D.; Hattori, K.; Glasser, W. (2003). Cellulose. In: Encyclopedia of polymer science and technology. Kroscwitz, J.I.; Mark, H.F. (Eds) New York: Wiley. 473-476.

Gellerstedt, G. (2009). Celulose products and chemicals from wood. In Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson (Eds), Pulp and Paper Chemistry and Technology. Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. pp. 170-193.

Griffin, W.; C. (1949). Classification of surface active agents by HLB. J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311–326

Gochev, G.; Ulaganathan, V.; Miller, R. (2016). Foams. Ullmanns, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.10.1002/14356007.a11_465.pub2

González, M.; Pereira-Rojas, J.; Villanueva, I., Agüero, B.; Silva, I.; Velásquez, Ingrid.; Delgado, B.; Hernández, J.; Rodríguez, G., Labrador, H, H.; Barros.; Pereira, Juan.; (2022) Preparation and characterization of cellulose fibers from Megathyrsus maximus: Applications in its chemical derivatives, Carbohydrate Polymers 296: 119918.

Haque, A.; Morris, E. R. (1993). Thermogelation of methylcellulose. Part I: molecular structure and processes. Carbohydrate Polymers, 22(3), 161-173.

Heinze, T.; Koschella, A.; Liebert, T.; Harabagiu, V.; Cosen, S. (2013). Cellulose: chemistry of cellulose derivatization. In The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE). Editors Patrick Navard. 10: 283-327.

Heinze, T., El Seoud, O., & Koschella, A. (2018). Production and characteristics of cellulose from different sources. In T. Heinze, O. El Seoud, & A. Koschella (Eds.), Cellulose derivatives synthesis, structure, and properties (pp. 1–38). Switzerland AG: Springer Nature.

Heinze, T., (1998) In Cellulose Derivatives; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC. 140-142

Henriksson, G.; Lennholm, H. (2009) Cellulose and carbohydrate chemistry. In pulp and paper chemistry and technology. Wood chemistry and wood biotechnology. Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson (Eds). Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. 71-99.

Hernandez, I. (2022). Formulación de espumas empleando la saponinas enmarcada en la quimica verde, con potencial aplicación en la recuperación mejorada de petróleo, Tesis Doctoral, Universidad de Carabobo.

Hirrien, M.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M. (1996). Physical properties of methylcelluloses in relation with the conditions for cellulose modification. Carbohydrate Polymers, 31, 243-252.

Holm, L.; Pancho, J.; Herberger, J.; Plucknett, D. (1979) A geographical atlas of world weeds. New York, John Wiley and Sons. 335-340.

Holmberg, K., Josson, B., Kronberg, B., Lindman, B., (2003). Surfactans and Polymers in Aqueous Solutions. Second Edition .Jhon Wiley & Sons LTD. England. Chapter 12, 262-263

Holmberg, K. (2019). Surfactans. Encyclopedia of Industrial Chemistry Ullmanns. Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA. Veinheim. Chapter 6, 3-5.

Homen, M.; Entrena, I.; Arriojas, L.; Ramia, M. (2010). Biomasa y valor nutritivo del pasto Guinea Megathyrsus maximus (Jacq.) B. K. Simon & S. W. L. Jacobs. 'Gamelote' en diferentes períodos del año en la zona de bosque húmedo tropical, Barlovento, estado Miranda. Zootecnia Trop., 28(2): 255-265.

Hon, DN-S (1996). Cellulose and its derivatives: structures, reactions, and medical uses. In: Polysaccharides in medical applications. Dumitriu S Ed. New York: Marcel Dekker, 87–105.

Hou, J.; Feng, X.; Masliyah, J.; Xu, Z. (2012). Understanding interfacial behavior of ethylcellulose at the water-diluted bitumen Interface. Energy & Fuels, 26, 1740–1745

Isogai, A.; Ishizu, A.; Nakano, J.; Eda, S.; Kato, K.; (1985) A new facile methylation method for cellwall polysaccharides. Carbohydrate Research. 138: 99.

Johansen, R.; Berg, R. Eds. (1979). Chemistry of oil recovery. Am. Chem. Soc. Symp. Series No 91, 35.

Jonas, R.; Farah, L.F. (1998). Production and application of microbial cellulose. Polym Degrad Stab. 59:101–106.

Kamide, K.; Okajima, K.; Kowsaka, K.; Matsui, T. (1985.). CP/MASS 13C NMR Spectra of Cellulose Solids: An Explanation by the Intramolecular Hydrogen Bond Concept. Polymer Journal,17:701-706.

Karim, A. A.; Wai, C. C. (1999) Characteristic of foam prepared from startfruits (Averrhoa Carambola L.) puree using methyl cellulose. Food Hydrocolloids, 13, 203-210.

Khan, A., Vijay, R., Singaravelu, D., Sanjay, M., Siengchin, S., Jawaid, M., Alamry, K., & Asiri, A. (2020). Extraction and characterization of natural fibers from Citrullus lanatus climber. Journal of Natural Fibers, 19, 621–629.

Kilpatrick, P. (2012). Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions. Energy & Fuels, 26:4017-4026.

Kilpatrick, P.; Gawrys, K.; Spiecker, M.; Blankenship, G. (2003). Solubility and aggregation behavior of asphaltene fine fractions. In 4th International Conference on Petroleum Phase Behavior. Trondheim. Norway. June 23-26.

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. (1998) Comprehensive Cellulose Chemistry Vol. 2, Wiley-VCH. 9-29.

Klug E.(1982) D.Derivados de celulosa, En Tecnologia Quimica, Editores Kirk-Othmer, UTEHA, Mexico Tomo IV, p. 52.

Kobayashi, K.; Huang, C.; Lodge, T.P. (1999) Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. Macromolecules, 32, 7070–7077

Kondo, T. (1998). The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry Edition, 35:717.

Krässig, H. (1993). Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity, Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon, Switzerland. 307-314.

Kundu, P. P.; Kundub, M.; Sinhaa, M.; Choec, S.; Chattopadhayayd, D. (2003). Effect of alcoholic, glycolic, and polyester resin additives on the gelation of dilute solution (1 %) of methylcellulose. Carbohydrate Polymers, 51(1), 157-161.

Liang, C.; Marchessault, R. (1959). Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bonds in native celluloses. Journal of Polymer Science. 37:385-395.

Lilienfeld, L.; British Patent 1912, 12854.

Leuchs, O.; German Patent 1912, 322586.

Li, L.; Thangamathesvaran, P.M.; Yue, C.Y.; Tam, K.C.; Hu, X.; Lam, Y.C. (2001) Gel network structure of methylcellulose in water. Langmuir, 17, 8062–8068.

Liu, Y.; Liu, A.; Ibrahimb, S.; Yanga, H.; Huanga, W. (2018). Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel. International Journal of Biological Macromolecules, 111: 717–721

Lott, J. R.; Mcallister, J.; Wasbrough, M.; Sammler, R. L; Bates, F. S.; Lodge, T. P. (2013). Fribillar structure in aqueous methylcellulose solutions and gels. Macromoleculas, 46, 9760-9771.

Lupidi, G.; Pastore, G.; Marcantoni, E.; Gabrielli, S. (2023). Recent developments in chemical derivatization of microcrystalline cellulose (MCC): pre-Treatments, functionalization, and applications. Molecules, 28, 2009. https://doi.org/10.3390/molecules28052009.

Meine, N.; Rinaldi, R.; Schuth, F. (2012). Solvent-free catalytic depolymerization of cellulose to water-soluble oligosaccharides. ChemSusChem. 5:1449–1454

Michell, A. (1988). Second derivative F.T.I.R. spectra of celluloses I and II and related mono- and oligo-saccharides. Carbohydrate Research, .173:185-195

Mungan, N. (1982). Enhanced oil recovery. Field applications of surfactant/polymer flooding, World Oil, 187-192.

Moreno, N. (2007). Obtención de acetato de celulosa partir de la masa foliar del Jacinto de agua (Eichornia crassipes) proveniente del Lago de Valencia. Trabajo de Especial Grado para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental. Universidad de Carabobo – Venezuela. Biblioteca Central de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, 87-90.

Mou, H., Wu, S., Fardim, P. (2016). Applications of ToF-SIMS in surface Chemistry Analysis of lignocellulosic Biomas: A review. Bioresources 11 (2) 5581-5599.

Nakagawa, A.; Ishizu, C.; Sarbova, V.; Koshella, A.; Takano, T.; Heinze, T.; Kamitakahara, H. (2012). 2-O-Methyl- and 3, 6-Di-O-methyl-cellulose from Natural Cellulose: Synthesis and Structure Characterization. Biomacromolecules, 13: 2760–2768.

Nagel, M.; Heinze, T. (2012). Study about the efficiency of esterification of cellulose under homogeneous conditions: dependence of the chain length and solvent. Lenzinger Berichte, 90:85-92.

Nasatto, P.; Pignon, F.; Silveira, J.; Duarte, M.; Noseda, M.; Rinaudo, M.; (2014). Polymers Interfacial properties of methylcelluloses: The influence of molar mass, 6, 2961-2973. doi:10.3390/polym6122961

Nasatto, P.L.; Pignon, F.; Silveira, J.L.; Duarte, M.E.; Noseda, M.D.; Rinaudo, M. (2015) Influence of molar mass and concentration on the thermogelation of methylcelluloses. Int. J. Polym. Anal. Charact. 20, 1–9.

Nelson, R. (1982). Application of Surfactants in the petroleum industry. J. Am. Oil Chemist's Soc., 59, 823A-826A.

Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Langan, P. (2003). Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ia from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. J. Am. Chem. Soc. 125:14300–14306.

Oh, K.; Deo, M. (2007). Near infrared spectroscopy to study asphaltene aggregation in solvent. In Asphaltenes, heavy oils and petroleomics, Edited by Mullins, O. Sheu, E. Hammami. A, Marshall, Al. Springer, New York, USA, 469-487

Orbin, E., Fardim, P. (2010). Surface chemistry of deinked pulps as analysed by XPS and Tof-SIMS, Surf. Interface Anal. 42, 1712-1722.

Pereira, J. C.; Delgado, J. G.; Scorzza, C.; Rodríguez, S.; Salager, J. L. (2011). Breaking of water-incrude oil emulsions. 4. Estimation of the demulsifier surfactant performance to destabilize the asphaltenes effect. Energy & Fuels, 25, 1045–1050

Petroleum Extension Service. (1990). The treating problem. In Treating of oilfield emulsions. The University of Texas Ed, Austin, Texas. Chapter 1, 3-6.

Petróleos de Venezuela S.A. (Octubre, 2016) Actividades Operacionales. Recuperado de www.pdvsa.com. Sitio Oficial de Petróleos de Venezuela S.A.

Petroleum Extension Service. (1990). The theory of emulsions. In Treating of oilfield emulsions, University of Texas Ed, Austin, Texas. Chapter 2, 7-10.

Petrus, L.; Gray, D. G.; BeMiller, J. N. (1995) Homogeneous alkylation of cellulose in lithium chloride/dimethyl sulfoxide solvent with dimsyl sodium activation. A proposal for the mechanism of cellulose dissolution in LiCl/Me2SO. Carbohydrate Research, 268, 319-323.

Postek, M.; Howard, K.; Johnson, A.; MacMichael, K. (1980) Scanning electron microscopy: A handbook student. Burlintong Vt.: Land Research Industries. 55-60.

Raffa, P.; Zakarias, D.; Pichioni, F.; Broekhuis, A. (2015). Polymeric Surfactants: synthesis, properties, and links to applications. Chem. Rev.115 (16), 8504–8563.

Rámirez, M.; Bullón, J.; Andérez, J.; Mira, I.; Salager, J. (2002). Drop size distribution bimodality and its effect on o/w emulsion viscosity. J. Dispersion Science and Technology, 23, 309-321.

Reddy, K.; Maheswari, C.; Dlamini, M.; Mothudi, B.; Kommula, V.; Zhang, J.; Zhang, J.; Rajulu, A. (2018). Extraction and Characterization of cellulose single fibers from nativa African Napier grass. Carbohydrate Polymers, 188, 85

Rivas, H; Gutiérrez, X; (1999). Los surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. Acta Científica Venezolana, 50(1):54-65

Rodrigues, G.; Assuncao, R.; Vieira, J.; Meireles, C.; Cerqueira, D.; da Silva, H.; Ribeiro, S.; Messaddeq, Y. (2007). Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: crystallinity and thermal properties, Polymer Degradation and Stability, 92, 205-210.

Rondón, M.; Bouriat, P.; Lachaise, J.; Salager, J. L. (2006). Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. Energy Fuels, 20, 1600–1604

Rosen, M. (2004). Surfactants and interfacial phenomena. Wiley Interscience. 3° Edition. Capítulo I. 1-32.

Ruta, B.; Czakkel, O.; Chusshkin, Y.; Pignon, F.; Zontone, F.; Rinaudo, M. (2014) Silica nanoparticles as tracers of the gelation dynamics of a natural biopolymer physical gel. Soft Matter, 10, 4547–4554.

Saito, K., Mitsutani, y., Yamamoto, A., Fukushima, K. (2008). Chemical differences between sapwood and heartwood of Chamaecyparis obtuse detected by Tof'SIMS, Appl. Surf. Sci. 255, 1088-1091

Salager, J. (1990). The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant. Influence of the physical and chemical formulation on the stability of an emulsion. International Chemical Engineering. 30, 103-116.

Salager, J.; Antón, R.; (1999). MICROEMULSIONS. Handbook of Microemulsion Science and Technology, P. Kumar and K. L. Mittal, eds., Marcel Dekker, New York. Chap. 3. 456-470

Salager, J. L. (2000). Emulsion properties related know-how to attain them. In Pharmaceutical Emulsions and Suspensions. Edited by Françoise Nielloud, Gilberte Merti-Mestres; Marcel Dekker Inc. New York. 98-103.

Salager, J.; Moreno, N.; Antón, R.; Marfisi, S. (2002). Apparent equilibration time required for a surfactant-oil-water system to emulsify into the morphology imposed by the formulation. Langmuir, 18:607-611.

Salager, J.; Antón, R. (1983). Physico-chemical characterization of a surfactant a quick and precise method. J. Dispersion Sci. Technol, 4:253–273.

Samaranayake, W.; Glasser, G. (1993).Cellulose derivatives with low DS. 1. A novel acylation system, Carbohydrate Polymers, 22(1):1.

Sarkar, N., (1984) Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. Polymer, 25, 481-486.

.Schramm, L., Marangoni, G. (2000). Surfactants and their solutions: basic principles. In Surfactants. Fundamentals and applications in the petroleum industry. Laurier L. Schramm Editors, Cambridge University Press, 3-5.

Schubert, S.; Schlufter, K.; Heinze, T. (2011). Configurations, Structures and Morphologies of Cellulose in Polysaccharides. In Medicinal and Pharmaceutical Applications. Valentin Popa (Ed) UK. ISmithers. 1-55.

Shrotri, A.; Lambert, L.; Tanksale, A.; Beltramini, J. (2013). Mechanical depolymerisation of acidulated cellulose: understanding the solubility of high molecular weight oligomers. Green Chem, 15:2761-2768

Silva, I.; Borges, B.; Blanco, R.; Rondón, M.; Salager, J.; Pereira, J. (2014). Breaking of water-incrude oil emulsions. 5. Effect of acid-alkaline additives on the performance of chemical demulsifiers. Energy & Fuels, 28 (6), 3587–3593.

Simon, B.; Jacobs, S. (2003). Megathyrsus, a new generic name for panicum sub genus Megathyrsus. Austrobaileya. Note: 6(3):571-574.

Sorokovà. I.; Miniková, S.; Ebringerová, A.; Sasinková, V.; Heinze, T. (2003). Novel O-(2-hydroxyethyl) cellulose-based biosurfactants. Tenside Surf. Det. 40 (2):73-76.

Speight, J. (1981) On the molecular nature of petroleum asphaltenes. In Chemistry of asphaltenes, Bunger, J. W., Li, N. C., Eds.; Advances in Chemistry Series. American Chemical Society: Washington, D.C.1, 1-15.

Steele, R.; Pacsu, E. (1949) The Heterogeneous Hydrolysis of trimethyl Cellulose. Textile Res. J., 19, 771.

Sun, R.; Sun, X.; Liu, G.; Fowler, P.; Tomkinson, J. (2002). Structural and physicochemical characterization of hemicelluloses isolated by alkaline peroxide from barley straw. Polymer International, 51:117-124. DOI: 10.1002/pi.815

Sun, R.; Sun, X.; Fowler, P.; Tomkinson, J. (2002). Structural and physico-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline peroxide treatment of barley straw. European Polymer Journal, 38 (7):1399-1407. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00303-2.

Tadros, T. (2005). Applied surfactants: Principles and applications. Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA. England. Chapter 1, 19-46.

25. Pereira, J. (2009). Fenómenos de ruptura e inversión de emulsiones: Aspectos fisicoquímicos y cinéticos. Universidad de los Andes. Tesis Doctoral, 6-9.

Tadros, T. (2009). Polymeric surfactants in disperse systems. Adv. Colloid Interface Sci. 147–48, 281–299.

Tapia, C., Hagar, J., Siches, P., Valenzuela, F., Basulato (1996) Study of a procedure for the obtainment of methylcellulose from mechanic pulp in homogeneous media. Latin American Applied Research, 26, 221

Tashiro, K.; Kobayashi, M. (1991). Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. Polymer, - 32:15161526

Thielemans, K.; De Bondt, Y.; Van den Bosch, S.; Bautil, A.; Roye, C.; Deneyer, A.; Courtin, C.; Sels, B.; (2022). Decreasing the degree of polymerization of microcrystalline cellulose by mechanical impact and acid hydrolysis. Carbohydrate Polymers, 294, 15.

Todd, T.; Wilkes, T. (2000). The Use of surfactants in lightweight drilling fluids. In Surfactants. Fundamentals and applications in the petroleum industry. Laurier L. Schramm Editors, Cambridge University Press, 295.

Tokareva, E.N., Pranovich, A. V., Holmbon, B. (2011). Characteristic Fragment ions from lignin and polysaccharides in ToF'SIMS, Wood Sci. Technol. 45, 767-785.

Tokareva, E.N.,(2007) Imaging of Wood tissue by ToF-SIMS: Critical evaluation and development of sample preparation techniques, Appl. Surf. Sci. 253 (75), 7569-7577

Trache, D.; Hussin, M.; Chuin, C.T; Sabar, S.; Fazita, M.; Taiwo, O.; Hassan, T.; Haafiz M. (2016). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and biocomposites application, A-review. Int. J. Biol. Macromol, 93, 789–804.

Vandamme, E.; De Baets, S.; Vanbaelen, A.; Wulf, J. (1998). Improved production of bacterial cellulose and its application potential. Polym Degrad Stab. 59:93–99. Vega, B., Wondraczek, H., Zarth, C., Heikkila, E., Fardim, P., Heinze, T. (2013) Charge-directed fiber surface modification by molecular assemblies of functional polysaccharides, Langmuir 29, 13388-13395.

Ventura, S., Flores, N., & Tecante, A. (2020). Preparation of microcrystalline cellulose from residual Rose stems (Rosa spp.) by successive delignification with alkaline hydrogen peroxide. International Journal of Biological Macromolecules, 155, 324–329.

Verendel, J., Church, T.; Andersson, P. (2011). Catalytic one-pot production of small organics from polysaccharides. Synthesis, 1649-1677.

Wade, L. (2004). Química Orgánica. Pearson Prentice Hall. Madrid. 5ta Edicion.490-495.

Wang, Y.; Koschell, A.; Heinze, T. (2012). Recent Developments in Structure Design of 3-O-Ethers of Cellulose. Lenzinger Berichte, 90:93-102.

Wertz, J.; Bédué, O. (2010). Cellulose derivatives. In Cellulose Science and Technology, Epfl Press, 1st Edition. New York. 7, 298.

Wondraczek, H.; Heinze, T. (2015). Cellulosic biomaterials. In Polysaccharides bioactivity and biotechnology. Kishan Gopal Ramawat, Jean-Michel Mérillon (Eds), Switzerland: Springer International Publishing, 290-328.

Yarranton, H.; Hussein, H.; Masliyah, J. (2000). Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by Asphaltenes at low concentrations. Journal of Colloid and Interface Science. 228:52-63.

Ye, D.; Farriol, X. (2005). Improving accessibility and reactivity of celluloses of annual plants for the synthesis of methylcellulose. Cellulose, 12:507–515.

Ye, D.; Farriol, X.; (2005). A facile method to prepare methylcellulose from anual plants and wood using iodomethane, e-Polymers, no. 041, 1-7.

Zafeiropoulos, N. E., Vickers, P.E., Baillie, C. A., Watts, J. F (2003). An experimental investigation of modified and unmodified flax fibres by means of XPS, ToF-SIMS and FTIR, J. Mater. Sci. 38(19), 3903-3914.

Zhang, Q.; Jérôme, F. (2013). Mechanocatalytic deconstruction of cellulose an emerging entry into biorefinery. ChemSusChem, 6(11):2042-4.

Divulgación de Resultados (Contribuciones):

Velásquez, I., Silva, I., Martínez, L., Rattia, L., Labrador, H., Villanueva, I., Pérez, V.; Agüero, Bari.; González, M.; Monroy, R.; Bejarano, C.; Milano, E.; Mendoza, G.; Pereira, J. (2021) Interfacial phenomena in petroleum reservoir conditions related to fluid-fluid interactions and rock-fluid interactions: Formulation effects and in porous medium test. Journal of Petroleum Science and Engineering, 207:109076

González, M.; Pereira-Rojas, J.; Villanueva, I.; Agüero, B.; Silva, I.; Velásquez, Ingrid.; Delgado, B.; Hernández, J.; Rodríguez, G.; Labrador, H.; Barros, H.; Pereira, Juan. (2022) Preparation and characterization of cellulose fibers from *Megathyrsus maximus*: Applications in its chemical derivatives, Carbohydrate Polymers, 296: 119918

ANEXOS

4.3 4.50 0.50 0.00 3.00 2.0 0.00 5.0 4.50 0.50 0.49 2.51 2.0 0.00 6.0 4.50 0.50 1.19 1.81 2.0 0.00 7.0 4.50 0.50 1.19 1.81 2.0 0.00 8.0 4.50 0.50 1.88 1.12 2.0 0.00 8.6 0.00 4.50 0.50 3.00 2.0 0.00 9.0 0.50 4.50 0.50 3.00 2.0 0.00 9.1 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0.00 9.5 1.13 3.38 0.50 1.25 3.8 0.00 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0.00 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.00	45 10.45 45 10.45 45 10.45 45 10.45
5.0 4.50 0.50 0.49 2.51 2.0 0. 6.0 4.50 0.50 1.19 1.81 2.0 0. 7.0 4.50 0.50 1.88 1.12 2.0 0. 8.0 4.50 0.50 2.58 0.42 2.0 0. 8.6 0.00 4.50 0.50 3.00 2.0 0. 9.0 0.50 4.00 0.50 2.50 2.5 0. 9.5 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0. 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45 45 10.45 45 10.45 45 10.45
6.0 4.50 0.50 1.19 1.81 2.0 0. 7.0 4.50 0.50 1.88 1.12 2.0 0. 8.0 4.50 0.50 2.58 0.42 2.0 0. 8.6 0.00 4.50 0.50 3.00 2.0 0. 9.0 0.50 4.00 0.50 2.50 2.5 0. 9.5 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0. 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45 45 10.45
7.0 4.50 0.50 1.88 1.12 2.0 0. 8.0 4.50 0.50 2.58 0.42 2.0 0. 8.6 0.00 4.50 0.50 3.00 2.0 0. 9.0 0.50 4.00 0.50 2.50 2.5 0. 9.5 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0. 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45
8.0 4.50 0.50 2.58 0.42 2.0 0. 8.6 0.00 4.50 0.50 3.00 2.0 0. 9.0 0.50 4.00 0.50 2.50 2.5 0. 9.5 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0. 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	
8.6 0.00 4.50 0.50 3.00 2.0 0.00 9.0 0.50 4.00 0.50 2.50 2.5 0. 9.5 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0. 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45
9.0 0.50 4.00 0.50 2.50 2.5 0. 9.5 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0. 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45
9.5 1.13 3.38 0.50 1.88 3.1 0. 10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45
10.0 1.75 2.75 0.50 1.25 3.8 0. 10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45
10.5 2.38 2.13 0.50 0.63 4.4 0.	45 10.45
	45 10.45
	45 10.45
11.5 0.38 2.63 1.50 0.50 5.0 0.	45 10.45
12.0 0.75 2.25 1.50 0.50 5.0 0.	45 10.45
13.0 1.50 1.50 1.50 0.50 5.0 0.	45 10.45
14.0 2.25 0.75 1.50 0.50 5.0 0.	45 10.45
15.0 3.00 0.00 1.50 0.50 5.0 0.	15 10.45

Figura 4.27. Montaje para barrido de Referencia para determinación de HLB

HLB	Tween 80	Tween 85	Surf mx	H2O	Sal	Span 20	Span 80	Oil	Alcohol	Total
4.3			0.60	3.90	0.50	0.00	2.40	2.6	0.45	10.45
5.0			0.60	3.90	0.50	0.38	2.02	2.6	0.45	10.45
6.0			0.60	3.90	0.50	0.96	1.44	2.6	0.45	10.45
7.0			0.60	3.90	0.50	1.51	0.89	2.6	0.45	10.45
8.0			0.60	3.90	0.50	2.06	0.34	2.6	0.45	10.45
8.6		0.00	0.60	3.90	0.50	2.40		2.6	0.45	10.45
9.0		0.41	0.60	3.49	0.50	1.99		3.0	0.45	10.45
9.5		0.91	0.61	2.98	0.50	1.51		3.5	0.45	10.45
10.0		1.39	0.60	2.51	0.50	1.01		4.0	0.45	10.45
10.5		1.90	0.60	2.00	0.50	0.50		4.5	0.45	10.45
11.0	0.00	2.40	0.60	1.50	0.50			5.0	0.45	10.45
11.5	0.29	2.11	0.60	1.50	0.50			5.0	0.45	10.45
12.0	0.60	1.80	0.60	1.50	0.50			5.0	0.45	10.45
13.0	1.20	1.20	0.60	1.50	0.50			5.0	0.45	10.45
14.0	1.80	0.60	0.60	1.50	0.50			5.0	0.45	10.45
15.0	2.40	0.00	0.60	1.50	0.50			5.0	0.45	10.45

Figura 4.28. Montaje para barrido de la muestra problema para determinación de HLB



Determinación de Balance hidrofilico-lipofilico

Figura 4.29. Barrido de formulación para la referencia (A), Barrido muestra CM 1X (B), Barrido muestra CM 2X (C).