MATERIALES NANOCELULÓSICOS FUNCIONALIZADOS Y SU EVALUACIÓN EN LA DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE

FRANCI NATHALIE GÓMEZ JAIMES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2016

MATERIALES NANOCELULÓSICOS FUNCIONALIZADOS Y SU EVALUACIÓN EN LA DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE

FRANCI NATHALIE GÓMEZ JAIMES
Química

Proyecto de investigación presentado como requisito para optar al título de Magister en Ingeniería de Materiales

DIRECTORES

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ
Química, Ph.D.
CRISTIAN BLANCO TIRADO
Químico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2016

La vida es como un viaje sin meta. Lo que importa es el camino.

Isabel Allende

DEDICATORIA

A quien debo todo lo que soy y a quien amo por encima de todos los amores:
Lorena, mi madre.

A ti, con quien he aprendido que el amor es eterno mientras dura.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Álvaro Gómez y Lorena Jaimes, por brindarme su amor incondicional y por educarme con paciencia y perseverancia. A mi hermano, Jesús David, por quien quiero ser ejemplo de vida.

A los doctores Yajaira Combariza y Cristian Blanco por la dirección de este trabajo de investigación y por contribuir a mi formación como investigadora científica.

A la profesora Liliana del Pilar Castro y al ingeniero Wilson Cañas, evaluadores de este proyecto de grado, por sus valiosos aportes a este documento.

Al grupo empresarial Ecopetrol por el aporte técnico y económico para el desarrollo de esta investigación científica, a través del convenio marco Nº 5211794, acuerdos de cooperación Nº 03 y 08 - Nanofluidos para rompimiento de emulsiones en crudos pesados y extra pesados colombianos.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, al Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales (Ceiam), Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental (Giftex) y al Laboratorio de Reología y Flujo de Fluidos Complejos.

A mis compañeros y amigos, Eliana Benincore, Eduardo Ravelo, Sergio Ovalle, Katherin Acuña, Camila Medina, María Mercedes González, Maryluz Moreno, Genny Martínez, Óscar Cáceres, Yaride Pérez, Diana Manrique, Verónica Chaparro, Sergio Guerrero, Javier Plata, Sebastián Ramírez y Manuel Fonseca, por acompañarme durante este camino.

TABLA DE CONTENIDO

Página

INTRODUCCIÓN.....18

1. OBJETIVOS.....22

1.1. Objetivo general.....22

1.2. Objetivos específicos.....22

2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....23

2.1. Nanopartículas de celulosa.....23

2.2. Obtención de nanofibrillas de celulosa.....25

2.3. Funcionalización superficial de la celulosa.....27

2.4. Agentes surfactantes y emulsiones.....30

3. ANTECEDENTES.....34

3.1. Obtención de nanofibrillas de celulosa por oxidación con TEMPO.....34

3.2. Funcionalización de nanopartículas de celulosa.....36

3.3. Celulosa funcionalizada como agente activo de superficie.....37

4. METODOLOGÍA.....40

4.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....40

4.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRILLAS DE CELULOSA.....40

4.2.1. Reacción de oxidación con TEMPO.....40

4.2.2. Desintegración mecánica.....41

4.2.3. Conversión al ácido libre.....41

4.2.4. Grado de oxidación.....41

4.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....43

4.2.7. Espectroscopía infrarroja (FT-IR) 43
4.2.8. Difracción de rayos X (DRX) 43
4.3. FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRILLAS DE CELULOSA 44
4.3.1. Reacción de amidación 44
4.3.2. Caracterización de las nanofibrillas funcionalizadas 45
4.3.3. Grado de sustitución 45
4.3.4. Propiedades térmicas 46
4.3.5. Propiedades hidrofóbicas 46
4.4. APLICACIÓN DE LOS NANOFLUIDOS DE CELULOSA FUNCIONALIZADA EN EMULSIONES REALES DE TIPO *W/O* 47
4.4.1. Determinación del contenido básico de agua y sedimentos (BSW) 47
4.4.2. Test de botella 47
4.4.3. Tamaño de gota 48
4.4.4. Propiedades reológicas 48
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 49
5.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRILLAS DE CELULOSA 49
5.1.1. Grado de oxidación 50
5.1.2. Estabilidad coloidal 51
5.1.3. Caracterización estructural 53
5.2. FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRILLAS DE CELULOSA 59
5.2.1. Caracterización estructural 59
5.2.2. Grado de sustitución 63

5.2.3. Propiedades térmicas 66

5.2.4. Propiedades hidrofóbicas 69

5.3. APLICACIÓN DE LOS NANOFLUIDOS DE CELULOSA FUNCIONALIZADA EN EMULSIONES REALES DE TIPO *W/O* 73

5.3.1 Test de botellas 73

5.3.2. Análisis de tamaño de gota 77

5.3.3. Propiedades reológicas 78

6. CONCLUSIONES 85

7. RECOMENDACIONES 87

BIBLIOGRAFÍA 88

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1. Fibra elemental, nanocristales y nanofibrillas, y estructura molecular de la celulosa. Fuente: autora. 24

Figura 2. (**Izq.**) Mecanismo de reacción de oxidación de la celulosa por TEMPO. Tomado de (Saito et al., 2006) (**der.**) Repulsión electrostática entre fibrillas oxidadas. Fuente: autora. 26

Figura 3. Modificaciones superficiales de la celulosa (**izq.**): 1. Oxidación, 2. Hidrólisis con H_2SO_4, 3. Carboximetilación, 4. Sililación, **5. Amidación** y 6. Esterificación. (**der.**). Acoplamiento de un ácido carboxílico y una amina primaria para formar una amida. Fuente: autora.....27

Figura 4. Mecanismo de reacción de amidación 'one-pot' con TBTU. Tomado de (Montalbetti y Falque, 2005). 29

Figura 5. Representación de un compuesto demulsificante en una emulsión w/o y mecanismos de rompimiento: **(a)** aglomeración de las gotas (floculación), **(b)** drenaje de la película y **(c)** coalescencia. Fuente: autora 32

Figura 6. (a) Suspensión acuosa de las nanofibrillas en forma de sal de carboxilato. **(b)** Estructura tipo 'gel' producto de la conversión al ácido libre. **(c)** Producto liofilizado.....49

Figura 7. (a) Curva típica de titulación conductimétrica de las nanofibrillas de celulosa. **(b)** Variación del grado de oxidación respecto a la cantidad de NaClO adicionado. 50

Figura 8. Espectros de transmitancia UV-vis de suspensiones acuosas de las nanofibrillas según la cantidad molar de NaClO: **(a)** 1 mmol. **(b)** 1,5 mmol. **(c)** 2 mmol. **(d)** 2,5 mmol.....52

Figura 9. Fenómeno óptico de birrefringencia de la suspensión acuosa de nanofibrillas de celulosa oxidadas (0,5 % en peso).....53

Figura 10. Micrografías de la celulosa microcristalina **(a)** y **(b)** y las nanofibrillas obtenidas por oxidación TEMPO: reacción convencional **(c)** y **(d)**, y asistida con ultrasonido **(e)** y **(f)**. 54

Figura 11. Espectros IR-ATR. **(a)** Celulosa microcristalina. **(b)** NFC en forma de sal de carboxilato de sodio. **(c)** NFC en forma de ácido libre. 56

Figura 12. (a) Difractograma DRX de la celulosa microcristalina y las nanofibrillas de celulosa obtenidas. (b) Espectro de referencia de la celulosa y sistemas cristalinos de la celulosa: $I\alpha$ y $I\beta$. La imagen de los sistemas cristalinos se adaptó de (Moon et al., 2011).....58

Figura 13. Imágenes SEM de las nanofibrillas de celulosa, funcionalizadas: **(a)** y **(b)** Producto NFC-AMDC12. **(c)** y **(d)** Producto NFC-AMDC18. 60

Figura 14. Espectro IR-ATR de los materiales funcionalizados: **(a)** nanofibrillas de celulosa, **(b)** NFC-AMDC12, **(c)** NFC-AMDC18. 61

Figura 15. Difractograma DRX de las NFC y los productos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18.
. 62

Figura 16. Curvas de titulación conductimétrica luego de la funcionalización por amidación de las nanofibrillas de celulosa. 64

Figura 17. Mecanismo de reacción ‘one-pot’ de amidación propuesto para las NFC oxidadas. Fuente: autora. 65

Figura 18. (a) Curva de degradación térmica y **(b)** derivada de la curva de degradación térmica de la celulosa microcristalina y de las nanofibrillas de celulosa obtenidas. 66

Figura 19. (a) Curva de degradación térmica y **(b)** derivada de la curva de degradación térmica de los productos de las nanofibrillas modificadas superficialmente. 68

Figura 20. Evolución del ángulo de contacto de las nanofibrillas funcionalizadas. **(a)** Nanofibrillas de celulosa. **(b)** Producto NFC-AMDC12. **(c)** Producto NFC-AMDC18. 70

Figura 21. Dispersión visual de los productos funcionalizados en tolueno. 71

Figura 22. Test de botella realizado a la emulsión C52M con el solvente (izquierda) y volumen de agua libre vs concentración del demulsificante evaluado. 74

Figura 23. Test de botella realizado a la emulsión C52M para evaluar los nanofluidos con base en nanocelulosa funcionalizada. 75

Figura 24. Micrografías tomadas al crudo C52M antes y después de realizar el test de botella con los nanofluidos de celulosa funcionalizada. **(a)** emulsión C52M. **(b)** fase oleosa deshidratada con NFC-AMDC12. **(c)** fase oleosa deshidratada con NFC-AMDC18. 78

Figura 25. Curvas de Flujo de shear stress vs shear rate del crudo C52M a temperatura ambiente. Aditivos: NFC-AMDC12, NFC-AMDC18, Comercial 1 y Comercial 2. 79

Figura 26. Curvas de Flujo de viscosidad vs *shear rate* del crudo C52M a temperatura ambiente. Aditivos: NFC-AMDC12, NCF-AMDC18, Comercial 1 y Comercial 2. 82

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla 1. BSW de las emulsiones de crudos naturales. 47

Tabla 2. Variación del potencial ζ respecto a la relación molar celulosa/NaClO. .. 53

Tabla 3. Índice de cristalinidad y tamaño de cristalito de los materiales celulósicos. 62

Tabla 4. Grado de sustitución de los productos de amidación. 64

Tabla 5. Dispersión visual de los productos celulósicos obtenidos. 71

Tabla 6. Contribución de grupos hidrofílicos y lipofílicos para la unidad monomérica de los productos funcionalizados. Tomado de (Davies, 1957). 72

Tabla 7. Eficiencia de deshidratación de los productos evaluados en la emulsión de crudo real 'C52M'..... 76

Tabla 8. Modelo reológico y viscosidad aparente de la emulsión de crudo natural C52M. 80

Tabla 9. Modelo reológico y viscosidad aparente de la emulsión de crudo natural C52M y los aditivos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18. 80

RESUMEN

TÍTULO:
MATERIALES NANOCELULÓSICOS FUNCIONALIZADOS Y SU EVALUACIÓN EN LA DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE*

AUTORA:
FRANCI NATHALIE GÓMEZ JAIMES**

PALABRAS CLAVE: *nanofibrillas de celulosa*, *amidación*, *deshidratación de emulsiones w/o*.

DESCRIPCIÓN
En esta investigación se generaron nanofibrillas de celulosa (NFC) funcionalizadas para su aplicación en la deshidratación de emulsiones naturales de crudos pesados colombianos. Las NFC se obtuvieron por oxidación con TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo) a partir de celulosa comercial. La funcionalización de las NFC se realizó a través de una metodología de amidación con aminas primarias de cadena larga (dodecilamina y octadecilamina) y la sal de uronio TBTU [O-(1H-benzotriazol-1-ilo)-*N,N,N',N'* tetrametiluronio tetra-fluoroborato] como agente amidante. Los productos derivados, denominados NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18, se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM), Espectroscopía Infrarroja (IR-ATR) y Difracción de rayos X (DRX). Asimismo, se determinaron las propiedades térmicas de estos materiales por Análisis Termogravimétrico (TGA) y sus propiedades hidrofóbicas se evaluaron por las mediciones de ángulo de contacto (CA). Con base en esto, se generaron dos nanofluidos de los productos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 en tolueno. Para evaluar la capacidad de desestabilización de la emulsión de una emulsión natural de crudo pesado colombiano 'C52M' (BSW 55 %) se realizaron pruebas de botella convencionales, análisis reológicos y microscopía convencional de la emulsión antes y durante el tratamiento químico. Los materiales nanocelulósicos funcionalizados mostraron propiedades térmicas e hidrofóbicas mejoradas y una eficiencia de hasta el 73 % en la deshidratación del C52M, así como una reducción en la viscosidad del crudo tratado, razón por la cual estos materiales se consideran una alternativa ambientalmente amigables a los agentes demulsificantes sintéticos usados convencionalmente.

---

* Trabajo de grado, modalidad investigación.
** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directores: Marianny Yajaira Combariza y Cristian Blanco Tirado.

ABSTRACT

TITLE:
FUNCTIONALIZED NANOCELLULOSIC MATERIALS AND THEIR EVALUATION IN THE BREAKING OF WATER IN OIL EMULSIONS*

AUTHOR:
FRANCI NATHALIE GÓMEZ JAIMES**

KEY WORDS: *cellulose nanofibrils*, *amidation*, *breaking of w/o emulsions*.

We report the production of TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl) oxidized cellulose nanofibrils (TOCN from commercial microcrystalline cellulose (MCC) and the application of a new synthetic approach for TOCN's surface amidation by coupling superficial carboxylic units in TOCN with long chain primary amines (dodecylamine and octadecylamine) using TBTU [O-(1H-benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborate] uronium salt as amidating agent. TOCN and TOCN-amidated products, named TOCN-AMDC12 and TOCN-AMDC18, were characterized using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Infrared spectroscopy with attenuated total reflec-tance (IR-ATR) and X-ray diffraction (XRD). Physicochemical properties of the TOCN-amidated products such as thermal stability and the increase of hydrophobicity were determined using thermogravimetrical analysis (TGA) and contact angle (CA) measurements. Based on this, two nanofluids of NFC-NFC-AMDC18 AMDC12 and products were generated in toluene. To assess the ability of destabilization of the emulsion of a natural Colombian heavy crude oil emulsion 'C52M' (BSW 55%) conventional bottle tests, rheological analysis and conventional emulsion microscopy were performed before and during the chemical treatment. The functionalized nanocellulosic materials showed thermal and hydrophobic properties improved and an efficiency of up to 73% in dehydration of C52M, as well as a reduction in the viscosity of oil processed, which is why these materials are considered an environmentally friendly alternative to demulsifers agents conventionally used.

---

* Degree work, research mode.
** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Advisors: Marianny Yajaira Combariza and Cristian Blanco Tirado.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es un material natural, renovable, ampliamente utilizado por los seres humanos durante miles de años y que aún sigue vigente en las industrias de papel, textiles, farmacéutica, etc. A partir de este biopolímero se pueden obtener, mediante procesos mecánicos y químicos, nuevos materiales superficialmente activos y ambientalmente amigables como las nanofibrillas de celulosa (NFC) (Abdul Khalil et al. 2014; Missoum et al. 2013; Moon et al. 2011; Klemm et al. 2011; Habibi et al. 2010; Hubbe et al. 2008).

Las NFC han atraído gran atención debido a que poseen propiedades mecánicas, baja densidad y alta área superficial (Klemm et al., 2011; Moon et al., 2011). En la superficie de estos materiales abundan grupos hidroxilo (–OH), que le imparten un marcado carácter hidrofílico y a su vez constituyen sitios activos dónde realizar modificaciones químicas para generar materiales altamente funcionales (Dufresne, 2012).

La oxidación de la celulosa con el radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo) se destaca entre los métodos químicos más utilizados para la obtención de NFC (Isogai et al. 2011; Moon et al. 2011; Habibi et al. 2010). Esta reacción convierte selectivamente los grupos –OH primarios en la superficie de la celulosa, en sus derivados carboxílicos (–COOH) (Coseri et al. 2013). Finalmente, y mediante enfoques sintéticos sencillos, las NFC carboxiladas se pueden utilizar para producir materiales funcionales con propiedades tensoactivas. Entre las aplicaciones de las NFC funcionalizadas está su uso como agentes activos de superficie para el rompimiento o inhibición en la formación de emulsiones en la industria del petróleo.

Una de las actividades económicas principales de nuestro país es la producción de petróleo (Cadena, 2013). Sin embargo, las reservas de hidrocarburos colombianos corresponden principalmente a crudos pesados que son difíciles de producir, transportar y refinar. La alta viscosidad de estos crudos causa disminución en la producción y un mayor costo de transporte y almacenamiento.

Durante las operaciones de extracción se mezcla el agua de formación con el crudo, lo que eventualmente genera emulsiones estables de agua en aceite (*w/o, water-in-oil*). Adicionalmente, la inyección de vapor y de agua como técnica de recuperación secundaria y terciaria también contribuye a la formación de estas emulsiones, cuya estabilidad se atribuye a la presencia en el crudo de surfactantes naturales como los asfaltenos, las resinas y los ácidos nafténicos (Kokal, 2005).

Las emulsiones son difíciles de tratar y se encuentran en casi todas las fases de la producción, transporte y procesamiento del petróleo (Kokal, 2005). Es importante destacar que para el transporte de crudos a través de oleoductos las especificaciones de calidad permiten solo 0,5 % de sólidos y de agua, lo cual hace necesaria la implementación de procesos eficientes de demulsificación. Adicionalmente, el agua emulsionada también se asocia con la corrosión en las tuberías, los depósitos de sales en los equipos de refinamiento y el envenenamiento de los catalizadores (Schramm, 2000).

Algunos de los procesos de demulsificación actualmente usados comprenden tratamientos térmicos, que resultan en la pérdida de fracciones volátiles del crudo y en la reducción de la gravedad API, o tratamientos mecánicos o electromagnéticos, que requieren alto consumo energético y equipos especializados. Estos procesos incrementan dramáticamente los costos de operación (Kokal, 2005).

En la actualidad, los métodos químicos de separación de emulsiones, aplicando demulsificantes, son los más utilizados. Los agentes demulsificantes son generalmente polímeros sintéticos de alto peso molecular, de naturaleza surfactante que contrarrestan el efecto de los estabilizadores naturales y promueven la separación de la fase acuosa (Al-Sabagh et al., 2013). Idealmente, estos compuestos deben ser biocompatibles, económicos y altamente funcionales para lograr una demulsificación eficaz. Sin embargo, cada emulsión difiere en su composición química y no existe un demulsificante que se pueda aplicar a todos los tipos de emulsiones de crudo (Al-Sabagh et al., 2011).

En esta dirección, y teniendo en cuenta que las NFC son materiales de naturaleza biopolimérica, con actividad superficial, ambientalmente amigables, disponibles, económicos y versátiles desde el punto de vista de modificación química de la superficie, resulta adecuado su uso como agentes demulsificantes. Sin embargo, la alta hidrofilicidad de las NFC hace difícil su dispersión en medios hidrofóbicos como una emulsión de crudo; para facilitar su aplicación en estos medios, y promover la desestabilización de emulsiones de tipo *w*/*o*, es necesario modificar químicamente su superficie.

Las modificaciones superficiales que se realizan para aumentar el carácter hidrofóbico de las NFC obtenidas por oxidación con TEMPO se conocen como procesos de ‘hidrofobización’ (Gandini, 2015). Esta hidrofobización se logra mediante reacciones químicas como la amidación, que consiste en la reacción de grupos amino con las unidades carboxílicas de la celulosa oxidada (Johnson et al. 2011; Follain et al. 2010; Lasseuguette 2008). Los productos resultantes de esta reacción presentan mayor compatibilidad con medios de baja polaridad, como los crudos.

En este trabajo de investigación se obtuvieron NFC por reacción de oxidación con TEMPO a partir de celulosa microcristalina comercial. Estas nanopartículas en suspensión acuosa presentaron alta estabilidad coloidal en el tiempo. Posteriormente, se modificó su superficie por medio de una reacción '*one-pot*' de amidación utilizando la sal de uronio *O*-(1*H*-benzotriazol-1-ilo)-*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetrametiluronio tetrafluoroborato (TBTU) y aminas primarias de cadena larga (dodecilamina y octadecilamina). Los productos de la funcionalización presentaron propiedades térmicas e hidrofóbicas mejoradas en comparación con las NFC de partida.

La caracterización de las NFC funcionalizadas se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja (IR-ATR), difracción de rayos X (DRX) y titulación por conductividad eléctrica. La estabilidad térmica de los materiales se determinó por análisis termogravimétrico (TGA) y el aumento en la hidrofobicidad por medio del ángulo de contacto con el agua. La dispersión de los materiales funcionalizados se evaluó en tolueno y se formularon dos nanofluidos que se probaron y compararon con productos comerciales, como rompedores de emulsiones *w*/*o* de un crudo pesado colombiano. Para evaluar la eficiencia de los aditivos se realizaron pruebas convencionales de campo (BSW, test de botella), microscopía óptica y análisis reológico antes y después de la aplicación de los nanofluidos.

Es importante resaltar que la aplicación de estos materiales nanocelulósicos en el área de deshidratación de emulsiones de crudos naturales aún no ha sido ampliamente explorada. Con la generación de estos nanofluidos con base en polímeros naturales provenientes de materias primas renovables como la celulosa, se espera impactar positivamente en las líneas de recobro, transporte y producción de hidrocarburos colombianos, específicamente en el área de la separación eficiente de emulsiones de crudos pesados.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

Obtener nanofibrillas de celulosa y realizar su modificación química superficial para producir materiales funcionales con propiedades anfifílicas y potencial uso en procesos de rompimiento de emulsiones *w/o*.

1.2. Objetivos específicos

Obtener nanofibrillas de celulosa a partir de celulosa microcristalina comercial, por oxidación mediada por el radical TEMPO. Caracterizarlas fisicoquímica y espectroscópicamente.

Funcionalizar, por medio de reacción de amidación, la superficie de las nanofibrillas de celulosa para aumentar su carácter hidrofóbico, lograr su dispersión en un solvente orgánico y generar un nanofluido.

Evaluar el efecto del nanofluido con base en nanofibrillas de celulosa funcionalizadas en la desestabilización de emulsiones *w/o* de crudos pesados colombianos por medio de pruebas convencionales de campo (BSW, test de botella), microscopía óptica y análisis reológico.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Nanopartículas de celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante en la biósfera terrestre; está distribuido en fuentes vegetales y en menor proporción en organismos marinos (tunicados), algas (*Valonia*) y bacterias (*G. xylinum*) (Habibi et al., 2010). Es un polisacárido lineal cuyo monómero se forma por dos unidades de D-anhidroglucosa unidas por enlaces β(1-4) glicosídicos (celobiosa). Cada unidad posee tres grupos –OH, ubicados en las posiciones C2, C3 y C6 (*véase* **Figura 1**), que forman enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. Estos enlaces le imparten rigidez a la estructura y por ende sus propiedades mecánicas (Klemm et al., 2011).

Durante la biosíntesis de la celulosa, las unidades de celobiosa forman fibrillas elementales (sección transversal = 3-3,5 nm) que se agregan hasta formar macrofibras del biopolímero (Dufresne, 2012). Estas macrofibras constan de secciones organizadas o cristalinas, altamente estables, y otras desordenadas o amorfas susceptibles a la hidrólisis por ácidos o enzimas. Las cadenas de celulosa exhiben diferentes empaquetamientos cristalinos que difieren en las dimensiones de la celda unidad. Este fenómeno se conoce como 'polimorfismo', siendo el más abundante en fuentes vegetales el polimorfo tipo I conocido como 'celulosa nativa' (Habibi et al., 2010; Moon et al., 2011).

La estructura jerárquica de fibras naturales como la celulosa puede ser deconstruida para extraer subelementos o nanopartículas a partir de microfibrillas estructurales. En general, al hablar de 'nanocelulosa' se hace referencia a cualquier material celulósico que tenga al menos una dimensión en la escala nanométrica. Sin embargo, según la fuente de producción y el método de obtención, estos materiales difieren

en sus dimensiones, morfología y cristalinidad. Actualmente se clasifican en nanofibrillas (NFC) y nanocristales (NCC) (Klemm et al., 2011; Moon et al., 2011; Abdul Khalil et al., 2014).

Las nanofibrillas de celulosa tienen forma alargada y presentan regiones tanto cristalinas como amorfas en su estructura; tienen diámetros de entre 4-20 nm y longitudes de hasta unas cuantas micras, lo que les imparte gran área superficial. Los nanocristales de celulosa, de menor tamaño, pueden presentar formas esféricas o alargadas, tienen longitudes de entre 100-500 nm y se componen principalmente por celulosa cristalina (Sharma & Varma 2013; Lu & Hsieh 2010).

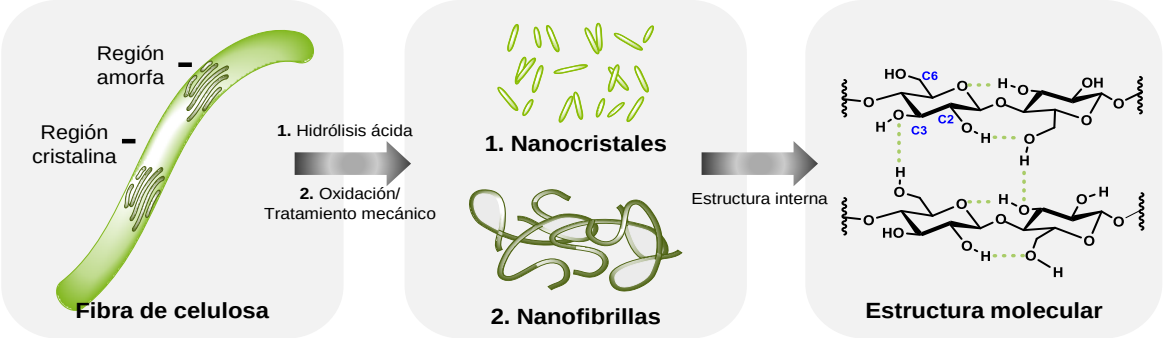


Figura 1. Fibra elemental, nanocristales y nanofibrillas, y estructura molecular de la celulosa.

Fuente: autora.

Las nanopartículas de celulosa exhiben una gran relación de aspecto, que es la proporción entre su diámetro y su longitud (10-100 nm diámetro, 0,5-10 µm longitud) y una alta densidad de grupos hidroxilo superficiales (Moon et al., 2011). Estas propiedades influyen en sus interacciones en estado liquido, *e.g.*, en suspension acuosa; tanto el comportamiento reológico de las suspensiones como su comportamiento de cristal líquido juegan un papel importante en las técnicas de procesamiento de estos nanocompositos.

2.2. Obtención de nanofibrillas de celulosa

Las nanofibrillas de celulosa se obtienen por separación mecánica o por introducción de grupos iónicos en la superficie del biopolímero (Moon et al., 2011). En los tratamientos mecánicos (homogenización, refinación, molienda), el material se somete a ciclos mecánicos repetitivos o a la acción de fuerzas hidrodinámicas que rompen los enlaces de hidrógeno intracatenarios (Abdul Khalil et al., 2014). Sin embargo, estas técnicas demandan un alto consumo energético y provocan daños en la estructura cristalina de la celulosa.

A diferencia de los tratamientos mecánicos, la introducción de grupos iónicos no causa daños en la estructura cristalina de la celulosa. El método más usado es la oxidación del biopolímero para convertir los grupos –OH del carbono C6 a grupos carboxilo, –COOH. En este sentido, la oxidación por el radical nitroxilo TEMPO es una de las formas más eficientes de obtención de nanofibrillas de celulosa, comúnmente llamadas TOCN (*TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils*) (Saito et al., 2006).

El mecanismo de reacción química para producir NFC oxidadas (*véase* **Figura 2**) propone la conversión regioselectiva del alcohol primario, ubicado en C6, al derivado carboxilo, empleando bromuro de sodio (NaBr) e hipoclorito de sodio (NaClO) como agentes oxidante y co-oxidante, respectivamente. El oxidante real es el ion nitrosonio (NO^+) que se forma *in situ* de la reacción del TEMPO con iones hipobromito (BrO^-) que, a su vez, se producen por la reacción entre el NaClO y el NaBr (Coseri et al., 2013). Durante la reacción, el ion nitrosonio promueve la formación del aldehído intermediario, mientras que el BrO^- lleva a cabo la oxidación posterior al ácido carboxílico (Praskalo et al., 2009).

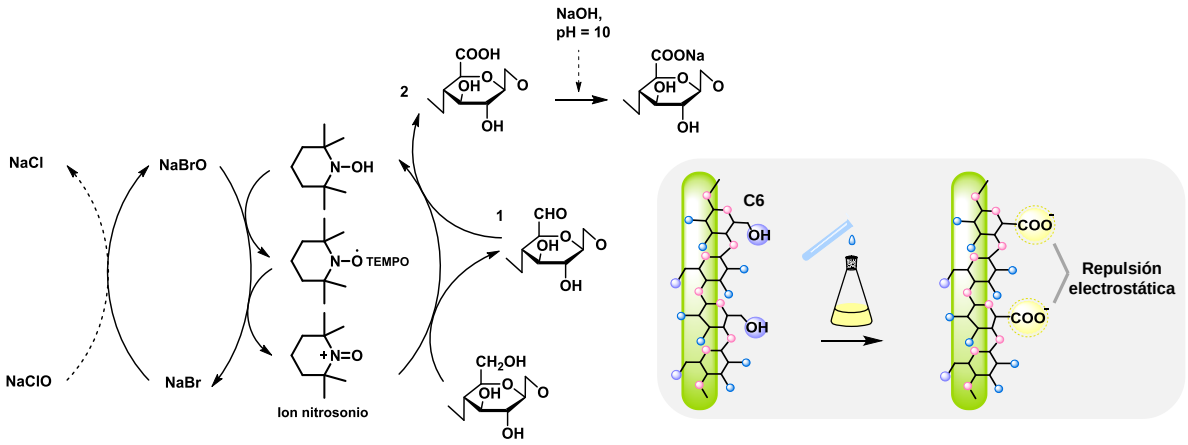


Figura 2. (**Izq.**) Mecanismo de reacción de oxidación de la celulosa por TEMPO. Tomado de (Saito et al., 2006) (**der.**) Repulsión electrostática entre fibrillas oxidadas. Fuente: autora.

El grado de oxidación de la celulosa se determina por la cantidad de oxidante primario agregado: dos cantidades equimolares de NaClO se requieren para transformar un alcohol primario en su derivado carboxilado. La alcalinidad de la solución se controla al adicionar hidróxido de sodio (NaOH) que junto con el NaClO se consume durante la reacción. Dado que el TEMPO y el NaBr se regeneran durante el proceso, solo se requieren cantidades mínimas de estos compuestos, razón por la cual se considera una síntesis 'verde' (Fukuzumi et al., 2013).

El resultado de la oxidación es el producto en forma de carboxilato de sodio (–COONa). La formación del ácido carboxílico libre, –COOH, se da por un paso de dilución con HCl. En suspensión acuosa, los grupos iónicos superficiales producto de la oxidación generan repulsión electrostática entre las fibrillas y promueven su separación en nanofibrillas individuales. De este modo, a medida que aumenta el contenido de –COOH en la estructura (p*Ka*= 2,8 - 3,7 para ácidos poliurónicos), las nanofibrillas de celulosa forman dispersiones acuosas estables (Fujisawa et al., 2011).

2.3. Funcionalización superficial de la celulosa

La celulosa es una sustancia activa debido a los tres grupos –OH activos por unidad de D-anhidroglucosa, sobre los que se pueden realizar reacciones de modificación química del biopolímero. Por su naturaleza de carbohidrato, la celulosa se rige por la química de los alcoholes, siendo el –OH en C6 el más reactivo por ser un alcohol primario (Dufresne, 2012).

Generalmente, las modificaciones superficiales en la celulosa se realizan para introducir cargas electrostáticas o aumentar el carácter hidrofóbico de la molécula. Esto se logra mediante reacciones químicas como la esterificación, sililación, amidación y procesos de *grafting* con moléculas poliméricas, entre otros (*véase* **Figura 3**) (Gandini 2015; Missoum et al. 2013; Dufresne 2012). Por medio de estos procesos se pueden generar materiales altamente funcionales, sin que se afecte la estructura interna del biopolímero.

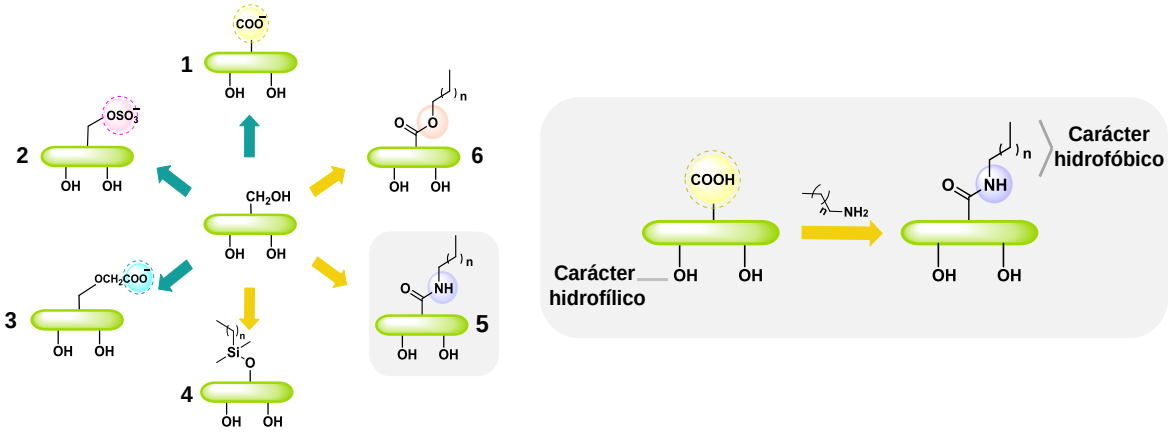


Figura 3. Modificaciones superficiales de la celulosa (**izq.**): 1. Oxidación, 2. Hidrólisis con H_2SO_4, 3. Carboximetilación, 4. Sililación, **5. Amidación** y 6. Esterificación. (**der.**). Acoplamiento de un ácido carboxílico y una amina primaria para formar una amida. Fuente: autora.

Además de la reacción de esterificación, que es la reacción química que más se lleva a cabo sobre la superficie de la celulosa, la amidación es otra modificación sobre los grupos –COOH de amplia aplicación en polisacáridos como el ácido hialurónico (Bulpitt y Aeschlimann, 1999), el quitosano (Toffey y Glasser, 2001) y la celulosa, incluyendo los productos derivados de la oxidación por TEMPO (Benkaddour et al. 2014; Taubner et al. 2013; Johnson et al. 2011; Follain et al. 2010; Lasseuguette 2008; Follain et al. 2008; Zhu et al. 2001).

Las amidas son compuestos químicos formados de la reacción de condensación entre una amina y un ácido carboxílico; tienen carácter neutro, son térmicamente estables y pueden tanto aceptar como donar carga para formar enlaces de hidrógeno. Al mezclar una amina con un ácido carboxílico se produce una reacción ácido-base para formar una sal estable; esto ocurre a través de la activación del ácido, la unión de un grupo saliente al carbono acilo del ácido y el acoplamiento de un grupo amino (Carey, 2006).

Hay distintas formas de acoplar ácidos carboxílicos con aminas: (1) se forma y aísla un agente intermediario acilante y luego se somete a aminólisis; (2) se forma un agente acilante a partir del ácido, seguido del tratamiento con la amina o (3) el agente acilante se genera *in situ* a partir del ácido, en presencia de la amina, por la adición de un agente activante. En este último sentido se han desarrollado los métodos '*one-pot*'. En estas reacciones, que se usan a menudo en la síntesis de péptidos, se produce *in situ* un éster activo intermediario que reacciona con la amina deseada. Los agentes activantes más utilizados son las sales de uronio, fosfonio e imonio (Han y Kim, 2004; Montalbetti y Falque, 2005; Valeur y Bradley, 2009).

Las sales de uronio más utilizadas en la reacción '*one-pot*' de amidación son la *O*-(1*H*-benzotriazol-1-ilo)-*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetrametiluronio tetrafluoroborato, TBTU, y su equivalente hexafluorofosfato, HBTU. Estos agentes amidantes, cuyo contraión no

tiene ninguna influencia sobre la reactividad, se usan a menudo para la síntesis de proteínas (Valeur & Bradley 2009; Montalbetti & Falque 2005; Han & Kim 2004). En solución, la base remueve el protón del ácido carboxílico y el anión carboxilato que se forma ataca al átomo de carbono electrónicamente deficiente de la sal de uronio. El anión resultante (-OBt) reacciona con el derivado carboxílico activado para formar un éster activo. Finalmente, la amina reacciona con el éster para formar el producto amida (*véase* **Figura 4**).

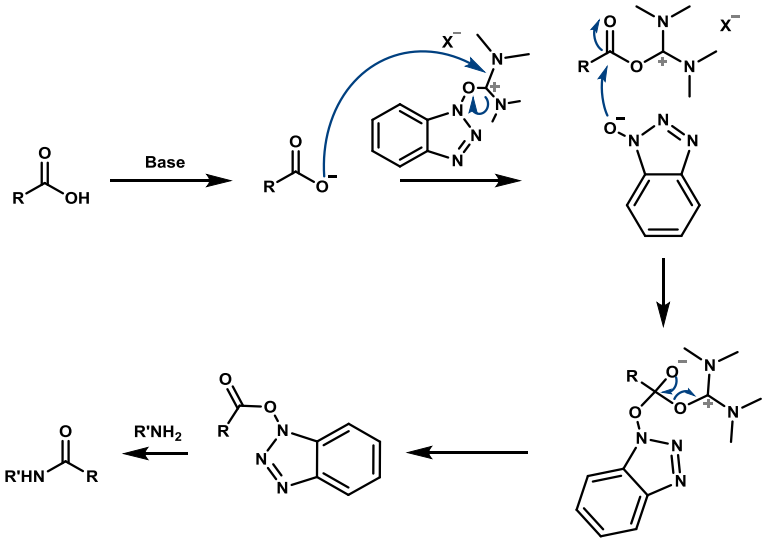


Figura 4. Mecanismo de reacción de amidación '*one-pot*' con TBTU. Tomado de (Montalbetti y Falque, 2005).

El aumento en la hidrofobicidad de los materiales modificados se establece por dos ensayos: la medición del ángulo de contacto, CA (*contact angle*) y la estabilidad en solventes orgánicos. El primero consiste en medir el ángulo que forma una interfase líquido/vapor en contacto con una superficie sólida y se relaciona con la capacidad del líquido de 'mojar' o no la superficie según su afinidad con el sólido. En el caso del agua, si la mojabilidad es alta se denomina hidrofílica con $0 \leq \theta < 90$, y en el caso contrario, $\theta = 90 \leq \theta < 180$, la superficie es hidrofóbica (Zhang et al.,

2008). En el segundo ensayo se suspenden las especies modificadas en solventes orgánicos afines y se evalúa su estabilidad en el tiempo (Dufresne, 2012).

2.4. Agentes surfactantes y emulsiones

Los agentes activos de superficies, conocidos como 'surfactantes' (de ***surf**ace **ac-t**ive **a**ge**nt***), son compuestos químicos con estructura molecular anfifílica, es decir, poseen una región hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (apolar). La región hidrofílica generalmente es un grupo funcional con un heteroátomo, por ejemplo, oxígeno (O) o nitrógeno (N). La región hidrofóbica, corresponde a cadenas alquílicas, alquil-arílicas o etoxiladas, con un promedio de 2 a 20 átomos de carbono (Marchant et al., 2005; Schramm, 2000).

Los surfactantes se clasifican en iónicos y no-iónicos. Los iónicos se disocian en agua, forman un ion de carácter anfifilo y su respectivo contraión. Los no-iónicos permiten la activación de interfases en sistemas no hidrosolubles. Estos agentes forman monocapas orientadas en una interfase líquido/líquido (o sólido/líquido) y disminuyen la tensión superficial del medio. Esto les permite estabilizar o desestabilizar sistemas de fases inmiscibles (Schramm, 2000).

Las dispersiones coloidales son sistemas no homogéneos, generalmente de dos fases, en las cuales una se encuentra en menor proporción y dispersa en la otra; cuando estas fases son líquidas hablamos de emulsiones (Calahorro, 1995). De acuerdo con el tamaño de las partículas de la fase dispersa, existen las macroemulsiones (1-100 µm) y las microemulsiones (< 100 nm) (Kokal, 2008).

En una macroemulsión la energía de formación ($\Delta Gf = \gamma A - \Delta Sf$) es mayor de cero, lo que implica una tendencia espontánea a la separación de las fases. Esta

inestabilidad está descrita por el término γA, donde A es la superficie total de las gotas y γ la tensión interfacial existente entre las fases. El término ΔSf se asocia con la energía de formación de las gotas (Ball 2004). En el caso de las microemulsiones la monocapa de surfactante en la interfase actúa como una barrera repulsiva que puede ser electrostática, como el caso de surfactantes iónicos, o estérica, en el caso de surfactantes no iónicos o poliméricos, lo cual les confiere una alta estabilidad.

Cuando un surfactante está presente en una mezcla de crudo y agua, se adhiere en la interfase y dirige su región hidrofílica hacía el agua y su región hidrofóbica hacia el crudo, permitiendo la formación de una emulsión. El petróleo contiene emulsificantes de origen natural, que incluyen fracciones de alto punto de ebullición como asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos, capaces de formar películas rígidas en la interfase crudo-agua (Ese y Kilpatrick, 2004; Xia et al., 2004; Arla et al., 2007; Sjöblom et al., 2007; Czarnecki et al., 2012).

En general, en la industria de los hidrocarburos las emulsiones se encuentran en todas las fases de producción y procesamiento del crudo. De estos sistemas se distinguen tres tipos: emulsiones agua en aceite, *w*/*o*; aceite en agua, *o*/*w* (*oil-in-water*); y emulsiones múltiples, *o*/*w*/*o*, *w*/*o*/*w* e incluso más complejas (*e.g.*, *w*/*o*/*w*/*o*). En las más comunes, *w*/*o*, la fase acuosa se presenta en forma de minúsculas gotas con diámetros que van desde 0,1 hasta 100 µm (Schramm, 2000).

Los demulsificantes son una clase de surfactantes utilizados en la separación o deshidratación de emulsiones; estas sustancias actúan reduciendo la tensión en la interfase al contrarrestar el efecto de los surfactantes de origen natural que estabilizan la emulsión (*véase* **Figura 5**).

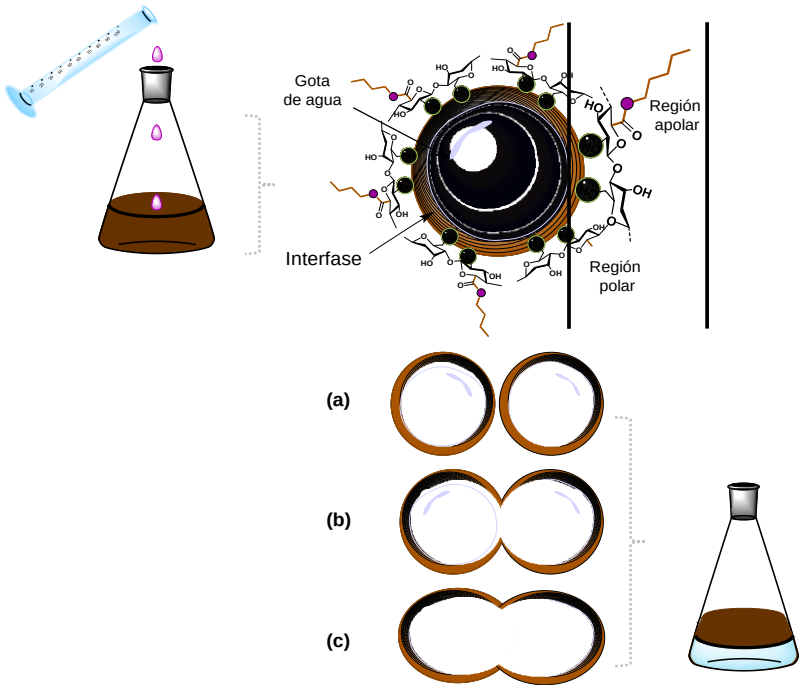


Figura 5. Representación de un compuesto demulsificante en una emulsión *w/o* y mecanismos de rompimiento: **(a)** aglomeración de las gotas (floculación), **(b)** drenaje de la película y **(c)** coalescencia. Fuente: autora

El demulsificante debe tener una fuerte atracción por la fase continua y migrar rápidamente para alcanzar la interfase (Feng et al., 2010). Posteriormente, debe desplazar al agente emulsificante y promover la separación de las fases (Vander Kloet et al., 2002). La separación de fases se lleva a cabo en tres etapas principales: (1) la aglomeración macroscópica de las gotas de la fase dispersa y formación de una película inter-gota (floculación); (2) drenaje de la película inter-gota, que involucra fenómenos interfaciales, como la disminución de la tensión interfacial, relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos y (3) el fenómeno de coalescencia y la posterior separación de las fases de la emulsión (Salager, 1990).

Para reducir la tensión interfacial de la interfase se debe modular el carácter del demulsificante; para esto se utiliza el balance hidrofílico-lipofílico, HLB (*hydrophilic-lipophilic balance*), que consiste en una escala numérica de 1 a 20 que divide a

estos compuestos según su afinidad por las fases hidrofílica y lipofílica de las emulsiones (Feng et al., 2011). (Ojinnaka et al., 2016). La relación del HLB y la naturaleza estructural del demulsificante se basa en pruebas experimentales; sin embargo, este valor se puede estimar mediante reglas empíricas que representan las propiedades de los diferentes agentes activos de superficie (Davies, 1957).

Los demulsificantes aniónicos son generalmente sulfonatos de alquilo de cadena larga, alquil aril sulfonatos y sulfatos. Los agentes catiónicos corresponden a sales de aminas y sales de amonio cuaternario. Los demulsificantes no iónicos, que ofrecen ventajas respecto a la compatibilidad, estabilidad y eficiencia, se clasifican en hidrofóbicos (ácidos grasos, alcoholes grasos) e hidrofílicos. Los copolímeros de bloques de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) son particularmente activos en la interfase aceite/agua y, por ende, ampliamente utilizados en la industria del petróleo (Schramm, 2000).

La eficiencia de estos compuestos se prueba a través del método de 'prueba de botella' (*bottle test*), que consiste en la adición de un demulsificante en pequeñas botellas que contienen la emulsión de la producción de campo y el seguimiento al porcentaje de agua decantada en función del tiempo. Cuando dos gotas de una emulsión se aproximan se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye. Esto en el caso de los crudos naturales se refleja en la separación del agua emulsionada y en la disminución de la viscosidad del crudo (Goldszal y Bourrel, 2000).

3. ANTECEDENTES

3.1. Obtención de nanofibrillas de celulosa por oxidación con TEMPO

Para oxidar la celulosa se usan comúnmente diferentes agentes oxidantes como el NaClO, peryodato (H_5IO_6) y tretróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Sin embargo, el mecanismo de reacción de estos compuestos no es selectivo y se produce sobre los grupos –OH primarios y secundarios, indistintamente. Esto dificulta el control de los productos de reacción y el grado de oxidación deseado (Suh et al., 2007).

La reacción de oxidación regioselectiva de diferentes polisacáridos utilizando TEMPO fue descrita inicialmente por de Nooy *et al*. (1994). Desde entonces, se reportan distintos trabajos científicos sobre la oxidación de la celulosa por TEMPO para la generación de nanofibrillas (Saito y Isogai, 2004; Saito et al., 2005; Habibi et al., 2006; Okita et al., 2010, 2011; Benkaddour et al., 2014). Estos materiales nanocelulósicos han tenido distintas aplicaciones que van desde su uso como refuerzo en matrices poliméricas con propiedades ópticas, térmicas y mecánicas (Fujisawa et al. 2012), hasta la fabricación de aerogeles cerámicos con propiedades fotocatalíticas (Melone et al., 2013).

Las condiciones de reacción para la preparación de nanofibrillas de celulosa provenientes de fuentes como pulpa de madera (Isogai et al., 2011), algodón (Milanovic et al. 2012), paja de arroz (Jiang y Hsieh, 2013), tunicados (Habibi et al., 2006), entre otros, se describen en la literatura científica. La oxidación se da a pH= 9-11, necesario para la generación de las especies iónicas de la reacción (^{-}OBr, NO^{+}). Un valor de pH mayor induce la degradación de la celulosa por β-eliminación; a su vez,

valores ácidos inducen la oxidación de los grupos –OH secundarios (C2 y C3) (Bragd et al., 2004).

Así mismo, se describe que la oxidación en celulosas nativas se da solo superficialmente, incluyendo las regiones amorfas, sin afectar la morfología original del biopolímero (forma de varillas) ni su cristalinidad. La caracterización de estas especies se da en términos de sus cambios estructurales, tamaño de partícula y de la estabilidad de las suspensiones formadas en solución acuosa por la generación de cargas electrostáticas (Isogai et al., 2011; Sharma y Varma, 2014).

También se reportan metodologías de oxidación por medio de productos derivados del TEMPO, como el 4-acetamido-TEMPO, para producir nanofibrillas de celulosa a partir de madera blanda (Tanaka et al., 2012) y madera dura (Iwamoto et al., 2010). Estos derivados del TEMPO son comercialmente disponibles y más económicos; sin embargo los tiempos de reacción pueden extenderse hasta 72 h.

En general, la oxidación con TEMPO se lleva a cabo junto con procesos de desintegración mecánica. Recientemente, algunos investigadores indican las aplicaciones potenciales del uso de ultrasonido en la depolimerización parcial o total de polisacáridos naturales. En este sentido, la oxidación por TEMPO asistida por ultrasonido facilita la oxidación de la celulosa nativa para la producción de nanocelulosa (Mishra et al. 2012; Mishra et al. 2011; Rattaz et al. 2011). Este proceso, que se basa en el fenómeno de cavitación acústica (Song et al., 2014), permite lograr rendimientos mayores de la reacción y tener tamaños de partículas menores y homogéneos entre 200-400 nm de longitud (Liu et al., 2014).

El tratamiento por ultrasonido es más eficiente para la producción de nanofibrillas de celulosa por oxidación con TEMPO que los tratamientos mecánicos convencionales. Dependiendo de las condiciones de reacción, el uso de las ondas ultrasónicas a temperaturas de 25 ºC puede incrementar la cantidad de grupos carboxilo hasta

en un 10-15% y la generación de nanofibrillas en aproximadamente un 10% (Mishra et al., 2012).

3.2. Funcionalización de nanopartículas de celulosa

Diversas investigaciones sobre reacciones de amidación en fibras de celulosa oxidadas se han desarrollado en fase homogénea. En general, el proceso de derivación involucra el uso de agentes de acoplamiento en la conjugación del sistema carboxilo-amina. La 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida, (EDC) y la N-hidroxisuccinimida (NHS) han sido los agentes amidantes de mayor uso; sin embargo, estos reactivos son costosos y el mecanismo de reacción requiere de temperatura, condiciones específicas de pH y tiempos de reacción de hasta 24 h (Sehgal y Vijay, 1994; Araki et al., 2001; Zhu et al., 2001a; Johnson et al., 2011).

Otras hidrofobizaciones de la celulosa oxidada por TEMPO se describen por medio del acoplamiento vía amidación con polímeros como el (poli)etilenglicol con terminales tipo amina (PEG-NH_2) (Araki et al., 2001). En una investigación realizada por Lassaguette (2008) se utilizaron diferentes aminas (bencilamina, hexilamina, dodecilamina) para amidar la celulosa. El carácter hidrofóbico de los derivados se evaluó por medio de la dispersión en distintos solventes cuya mayor estabilidad fue en tolueno.

En otras aproximaciones sintéticas se ha reportado la introducción de aminas primarias alifáticas en la superficie de nanofibrillas de celulosa vía la formación de sales carboxil/amina en una mezcla de agua-alcohol isopropílico (Fujisawa et al., 2012a). Recientemente, se evaluaron las reacciones de amidación y de complejamiento iónico con *n*-octadecilamina (ODA) para modificar la superficie de TOCN. Se empleó el sistema DEC/NHS y se aumentó la relación amina:grupo carboxilo a 4:1.

A esta concentración molar, ambos tratamientos resultaron en la oxidación completa de los grupos carboxilos de las TOCN y en el marcado aumento de la hidrofobicidad del producto (Johnson et al., 2011).

Las reacciones '*one-pot*' con la sal de uronio TBTU se han realizado principalmente para el acoplamiento y protección de aminoácidos en la síntesis de péptidos (Han & Kim 2004; María & Mora 2002; Chinchilla et al. 2000). Esta metodología también se ha desarrollado utilizando celulosa como soporte sólido para la síntesis de péptidos (Johansson et al., 2000; Fraczyk et al., 2013).

Dada la facilidad de síntesis y la posibilidad de generar moléculas altamente estables, con carácter anfifílico a partir de las NFC oxidadas, en este trabajo de investigación se empleó la amidación como ruta de funcionalización superficial de las nanofibrillas de celulosa. Es importante resaltar que esta reacción '*one-pot*' de amidación de las NFC oxidadas no ha sido ampliamente estudiada ni reportada en la literatura; por lo tanto, el uso de esta herramienta sintética en la celulosa es innovador.

3.3. Celulosa funcionalizada como agente activo de superficie

La celulosa funcionalizada ha sido objeto de estudio en la estabilización de emulsiones de diferente naturaleza. Entre los reportes de gran interés está el uso de celulosa microfibrilada funcionalizada con bloques co-poliméricos de anhídrido maleico-poliestireno y con octadecilamina, como surfactantes en la preparación de emulsiones agua en diésel. Como resultado de este trabajo se logró la obtención de emulsiones estables que permiten mejorar el perfil de emisión en comparación con el combustible diésel regular en motores de combustión interna (Lif et al., 2010).

También se evaluó el efecto de la esterificación de la celulosa con cadenas alquílicas de C8, C12 y C18. Estos polímeros anfifílicos mostraron la capacidad de formar micelas en solución, lo cual indica su potencial como agentes activos de superficie o como portadores de fármacos (Wei et al., 2008). Así mismo, se estudió el comportamiento como emulsificantes de cuatro tipos de hidroxi(propilmetil)celulosa y se correlacionó con las propiedades de las películas interfaciales de emulsiones *o*/*w* (Camino y Pilosof, 2011).

Se ha demostrado la desestabilización de emulsiones de *w*/*o* al adicionar etilcelulosa (Fan y Sjo, 2009; Feng et al., 2010, 2011; Hou et al., 2012; Chen et al., 2015). Para entender el mecanismo de demulsificación, Feng *et al.* (2010) midieron la tensión interfacial de una emulsión agua-bitumen y encontraron que, a medida que se adicionaba etilcelulosa, disminuía considerablemente esta propiedad. Esto confirmó la afinidad del derivado celulósico por la interfase de una emulsión de tipo *w*/*o* y permitió explicar su acción demulsificante. Asimismo, determinaron que la capacidad de la etilcelulosa de desestabilizar emulsiones agua en bitumen también depende significativamente de la cantidad de grupos hidroxilos presentes en la molécula y del peso molecular (Feng et al., 2011).

Dado el interés en entender cómo un polímero natural, comercialmente disponible y ambientalmente amigable como la etilcelulosa tiene la capacidad de contrarrestar el efecto de un surfactante natural adherido a la interfase en una emulsión de tipo agua en bitumen, Hou *et al.* (2012) encontraron que las moléculas de la etilcelulosa pueden adsorberse de forma irreversible en la interfase agua-bitumen por medio de procesos de difusión y tienen la capacidad de formar una película interfacial altamente compresible que beneficia la coalescencia de las gotas de agua.

Estas investigaciones científicas evidencian el potencial de la celulosa como agente activo de superficie en la deshidratación de emulsiones de tipo *w*/*o*. Sin embargo, el

enfoque principal de esta tesis de grado corresponde a la generación de materiales nanocelulósicos, como las nanofibrillas de celulosa, su funcionalización superficial por el acoplamiento con aminas primarias de cadena larga y su evaluación en la demulsificación de emulsiones naturales de tipo *w*/*o*.

Es importante mencionar que hasta el momento a pesar de los trabajos reportados en la literatura científica, no hay una amplia investigación en la aplicación de estos materiales celulósicos, a escala nanométrica, en el campo de la deshidratación eficiente de emulsiones de crudos naturales, razón por la cual estos compuestos químicos son de gran interés en el sector de hidrocarburos colombianos.

4. METODOLOGÍA

4.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Celulosa microcristalina marca Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts, Estados Unidos). TEMPO (98 % de pureza) marca Sigma Aldrich (San Luis, MO, Estados Unidos). TBTU (97 % de pureza) marca Chempep (Wellington, Estados Unidos). Hipoclorito de sodio (NaClO, 5-9 % Cloro) y trietilamina (Et_3N) marca Carlo Erba Reagents (Milán, Italia). Bromuro de sodio (NaBr), ácido clorhídrico (HCl, 37 % peso), NaOH, aminas primarias para síntesis: n-dodecilamina y n-octadecilamina, solventes grado reactivo analítico: etanol, tolueno, dimetilformamida (DMF), marca Merck (Darmstadt, Alemania). Muestras de emulsiones reales suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Todos los reactivos químicos se utilizaron sin purificación previa. Las soluciones acuosas se prepararon con agua ultra pura (12 MΩ·cm @ 25 ºC).

4.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRILLAS DE CELULOSA

4.2.1. Reacción de oxidación con TEMPO. Este proceso se realizó de acuerdo con reportes previos (Saito y Isogai, 2004); la única modificación que se realizó fue el uso de radiación ultrasónica durante la reacción. Se prepararon 100 ml de una suspensión acuosa de celulosa microcristalina al 1 % en peso a la cual se adicionaron 16 mg de TEMPO y 100 mg de NaBr, bajo agitación constante y a temperatura ambiente. Inmediatamente, se agregó el oxidante primario (NaClO, 1 - 2,5 mmol) y la reacción se dispuso en un baño de ultrasonido Bransonic CPX 3800 (40 kHz, 130 W). El pH se ajustó y se mantuvo en 10,5 con una solución 0,5 M de NaOH. El

tiempo de reacción fue de 120 min. Finalmente, la reacción se detuvo adicionando etanol.

Para eliminar las especies químicas que no reaccionaron la mezcla de reacción se centrifugó a 4700 rpm (4643 **g*) por 5 min para separar el producto, un precipitado de color blanco. Posteriormente, el precipitado se re-dispersó en agua y se centrifugó de nuevo en ciclos de 5 min para lavarlo, el procedimiento se repitió hasta lograr un valor de pH~7 en las aguas de lavado.

4.2.2. Desintegración mecánica. Se prepararon suspensiones acuosas del producto al 0,5 % en peso en un vaso de vidrio de doble pared conectado con un baño de refrigeración, el material se sometió a radiación ultrasónica usando un generador de ultrasonido *Sonics vibra cell* VC (20 kHz, 750 W). Para remover la celulosa no fibrilada se centrifugaron las suspensiones a 4700 rpm por 20 min; el sobrenadante que contiene una suspensión traslúcida de nanofibrillas de celulosa se recolectó.

4.2.3. Conversión al ácido libre. Luego de la oxidación, las nanofibrillas se encuentran en forma de sal de carboxilato de sodio, R-COONa (R = unidad de celobiosa). Para convertirlas a la forma de ácido carboxílico libre, R-COOH, se adicionó HCl 1M a la suspensión obtenida en el paso anterior hasta alcanzar pH~1,5. Esta mezcla se dejó reaccionar por 1 h bajo agitación constante. Para eliminar el exceso de ácido, la muestra se lavó por filtración al vacío con una solución de HCl 0,01 N y luego con agua hasta que las aguas de lavado tuvieran un pH de ~3,8.

4.2.4. Grado de oxidación. El DO (*degree of oxidation*) de las NFC oxidadas se determinó por titulación conductimétrica (Habibi et al., 2006). Se adicionaron 50 mg de las nanofibrillas a 80 ml de HCl 0,01 M. La titulación se realizó con una solución estandarizada de NaOH (0,012 M) y durante el proceso se midió el cambio en la

conductividad de la suspensión con un conductímetro HANNA HI 933100. El DO se expresó según la **Ecuación 1**.

$$DO_1 = \frac{162 * C * (V_2 - V_1)}{w - 36 * C * (V_2 - V_1)} \qquad \textbf{Ecuación 1}$$

En donde,

C = concentración del NaOH (moles / l);

w = peso de la muestra inicial de nanofibrillas secas;

V_1, V_2= volúmenes de NaOH (l) adicionados.

El valor de 36 unidades es la diferencia entre el peso molecular de una unidad D-anhidroglucosa y la sal de sodio de una fracción de ácido glucurónico. En unidades de mmol –COOH / g celulosa, el DO se expresó según la **Ecuación 2**.

$$DO_1 = \frac{(V_2 - V_1) * C * 1000}{w} \qquad \textbf{Ecuación 2}$$

El rendimiento de las fibras de celulosa oxidadas obtenidas se calculó de acuerdo con la **Ecuación 3** (Mishra et al., 2012)**.**

$$Fibras\ oxidadas, \% = 100 * \frac{W_2 - 37 * 10^{-6} W_2 (C_2 - C_1)}{W_1} \qquad \textbf{Ecuación 3}$$

En donde,

W_1 = peso de la celulosa sin oxidar;

W_2 = peso de la celulosa oxidada;

C_1 = contenido de carboxilo de la celulosa sin oxidar (mmol/kg);

C_2 = contenido de carboxilo de la celulosa oxidada (mmol/kg).

Finalmente, las suspensiones acuosas de NFC oxidadas se liofilizaron en un equipo Labconco freezone plus (KC, Misuri, Estados Unidos) para su posterior caracterización.

4.2.5. Estabilidad coloidal. La estabilidad de las nanofibrillas en suspensión acuosa se determinó midiendo el valor del potencial ζ y observando el fenómeno de birrefringencia. Para el primer ensayo se utilizó un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Worcestershire, Reino Unido) con celda capilar DTS 1070. Para observar el fenómeno óptico de birrefringencia se ubicó la suspensión entre dos polarizadores ópticos a 90º uno respecto del otro y se irradió con una luz blanca ubicada detrás de uno de los polarizadores mientras al otro extremo se tomaron las fotografías.

4.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM). Para realizar el análisis morfológico se utilizó un portamuestras con cinta de carbono doble faz y la muestra fue recubierta con una película de oro. La adquisición de las imágenes se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido Quanta FEG 650 ambiental (ESEM) (Oregon, Estados Unidos), trabajando en el modo de alto vacío y se utilizó un detector de electrones secundarios ETD (*Everhart Thornley Detector*): voltaje de aceleración 10 KV, tamaño de spot 3, distancia de trabajo aproximada 9,6.0 mm.

4.2.7. Espectroscopía infrarroja (FT-IR). Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier Thermo Scientific Nicolet iS50 (Massachusetts, Estados Unidos) acoplado a una celda de ATR iS50 con cristal de diamante de índice de refracción 2,4. Se utilizó un rango de análisis de 400-4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y se acumularon 16 *scans* por cada espectro.

4.2.8. Difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance (Massachusetts, Estados Unidos) con geometría DaVinci. Se utilizó una fuente de radiación CuKα1 (40 kV, 30 mA), un detector de área VANTEC-500, filtro de níquel

y un portamuestras de poli (metil metacrilato). El rango de medición fue de 3,5 – 70 2θ y el tiempo de muestreo fue de 0,3 s. El índice de cristalinidad, CI, (*cristallinity index*) se determinó de acuerdo con la **Ecuación 4** (Segal et al., 1959).

$$CI = \frac{(I_{002} - I_{AM})}{I_{002}} * 100 \qquad \textbf{Ecuación 4}$$

Donde,

I_{002} = intensidad del pico cristalino en el máximo a 2θ entre 22 y 23º del plano 002.

I_{AM} = intensidad en el mínimo a 2θ entre 18 y 19º, propia de las regiones amorfas.

El tamaño del cristalito se determinó con base en la **Ecuación 5** (Scherrer, 1918).

$$D_{(h,k,l)} = \frac{0{,}9\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \textbf{Ecuación 5}$$

Donde,

$D =$ tamaño promedio en la dirección del plano (200);

$\lambda =$ longitud de onda de la radiación de rayos X (1,5406 Å);

$\beta =$ ancho total a la mitad del máximo del pico de difracción (200).

4.3. FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANO-FIBRILLAS DE CELULOSA

4.3.1. Reacción de amidación. A 100 ml de una suspensión acuosa de nanofibrillas de celulosa oxidadas al 1 % se adicionó 1 ml de Et_3N. Luego se agregó la sal TBTU (relación molar TBTU: grupos –COOH, 2:1) previamente disuelta en DMF, la mezcla se dejó reaccionar bajo agitación constante por 30 min a temperatura ambiente.

Inmediatamente, se agregó la amina primaria: dodecilamina (C12) u octadecilamina (C18), en exceso (relación molar amina: grupos –COOH, 4:1), previamente disuelta en DMF; la mezcla se dejó reaccionar por 4 h. El producto obtenido se lavó por filtración al vacío con metanol y una solución 0,01 N de HCl, para eliminar los subproductos del proceso. Finalmente, los productos funcionalizados, denominados NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18, se secaron por liofilización para su posterior caracterización.

4.3.2. Caracterización de las nanofibrillas funcionalizadas. La caracterización morfológica y estructural de los materiales nanocelulósicos funcionalizados se realizó de acuerdo con lo descrito en las **Secciones 4.2.4**, y **4.2.6** a **4.2.8**.

4.3.3. Grado de sustitución. Con el fin de establecer el cambio en el grado de oxidación luego de la funcionalización de los materiales sintetizados, se realizó de nuevo el proceso de titulación conductimétrica, según lo descrito en la **Sección 4.2.6.** El grado de sustitución de las nanofibrillas de celulosa funcionalizadas se determinó de acuerdo con la **Ecuación 6** (Lasseuguette, 2008).

$$DO_2 = \frac{C * (V_2 - V_1) * [DO_1 * (M_a - 4) + 162]}{w_2 - C * (V_2 - V_1) * (40 - M_a)} \qquad \textbf{Ecuación 6}$$

En donde:

$M_a =$ masa molar de la amina primaria;

$w_2 =$ masa del producto seco.

El grado de sustitución, DS (*Degree of substitution*), se calculó según la **Ecuación 7**.

$$DS = DO_1 - DO_2 \qquad \textbf{Ecuación 7}$$

4.3.4. Propiedades térmicas. El análisis termogravimétrico se realizó con un analizador TA Instruments Discovery TGA (Newcastle, Inglaterra), equipado con una termobalanza con temperatura controlada, horno de calefacción por radiación infrarroja, módulo de suministro de gas, y sistema de automuestreo. Se utilizó como gas inerte nitrógeno a un flujo de 50 ml / min y una rampa de calentamiento de 10 °C / min, iniciando desde temperatura ambiente hasta 500 °C.

4.3.5. Propiedades hidrofóbicas. El aumento en la hidrofobicidad de los materiales funcionalizados se evaluó por la medición del ángulo de contacto con el agua, la dispersión en tolueno y por el valor del balance hidrofílico-lipofílico (HLB). Para medir el ángulo de contacto se prepararon películas de los materiales en placas de vidrio y se secaron a temperatura ambiente por 24 h. Se utilizó un equipo Data Physics OCA 15EC (Filderstadt, Alemania), equipado con lentes de zoom 6x de alta resolución, sistema de video con una precisión de 0 – 180 º ± 0,1 º para medida con cámara USB y sistema directo de dosificación con jeringa, SD-DM. La dispersión en tolueno se realizó asistida por radiación ultrasónica.

Finalmente, se estimó el valor del HLB según la relación de Davies (1957), dada por la **Ecuación 8**.

$$HLB = 7 + (contribución\ grupos\ hidrofílicos) - 0{,}475\ n_c \qquad \textbf{Ecuación 8}$$

En donde,
n_c = número de grupos alquílicos de la región lipofílica de la molécula.

4.4. APLICACIÓN DE LOS NANOFLUIDOS DE CELULOSA FUNCIONALIZADA EN EMULSIONES REALES DE TIPO *W/O*

4.4.1. Determinación del contenido básico de agua y sedimentos (BSW). Las emulsiones tipo *w/o* proveídas por el ICP se recibieron con los códigos 'C52M', 'C63LL' y 'ANIZJ'. La determinación del BSW (*Basic Sediment and Water*) se realizó con base en la norma ASTM D4007-11. A 4 ml de cada crudo se adicionaron 4 ml de tolueno. Seguidamente, se agregaron 150 µl de un demulsificante comercial (CO-1). La mezcla se calentó a 60 ºC por 10 min y se centrifugó por 5 min a 2000 rpm; al término de este tiempo se realizó la primera lectura del agua libre obtenida. Este último paso se repitió hasta que el volumen de agua libre fue constante. Finalmente, el BSW se expresó como el porcentaje en volumen del agua separada respecto al volumen inicial de crudo (*véase* **Tabla 1**).

Tabla 1. BSW de las emulsiones de crudos naturales.

Emulsión	Grados API*	BSW (%)
C52M	12	55
C63LL	8,5	2,5
ANIZJ	14	1,3

* Datos provistos por ICP-Ecopetrol.

4.4.2. Test de botella. La eficiencia en la deshidratación de la emulsión C52M usando los materiales funcionalizados NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 se evaluó por la cantidad de agua recuperada en el tiempo a través del test de botella. Se tomaron tubos de vidrio graduados, en forma de zanahoria, se midieron 4 ml de crudo y se dosificaron los nanofluidos en diferentes concentraciones: 100, 750, 1500 y 3000 ppm; las mezclas de mantuvieron bajo agitación magnética por 30 min a temperatura ambiente. Al término de este tiempo se realizó la primera lectura del volumen

de agua libre obtenida. La eficiencia del nanofluido como deshidratante se expresó como el porcentaje en volumen del agua separada respecto al BSW inicial del crudo.

4.4.3. Tamaño de gota. La visualización de las gotas de agua presentes antes y después de la deshidratación de los crudos se realizó mediante la toma de imágenes con un microscopio Olympus BX53 con fuente de iluminación halógena de 12 V/100 W, lente UIS2, objetivos de 4, 10, 40 y 100x y condensador universal de 8 posiciones, acoplado a una cámara fotográfica Canon.

4.4.4. Propiedades reológicas. Se evaluó la variación en el esfuerzo de corte, τ, y la viscosidad, η, de las emulsiones de crudos *w/o*, respecto a diferentes velocidades de deformación, $\boldsymbol{\gamma}$: 0,01 - 100 s^{-1}, al adicionar los nanofluidos con base en los materiales funcionalizados NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 en las concentraciones establecidas. Los experimentos se realizaron a 25 ºC y a 90 ºC. Se hicieron controles con el crudo sin aditivos, con el aditivo comercial CO-1, y adicionando únicamente tolueno. Se utilizó un viscosímetro *Anton Paar* MCR 302 (Graz, Austria), equipado con una placa inferior inmóvil y una placa superior giratoria modelo PP50-SN35180. La distancia entre las placas (*gap distance*) fue 0,5 mm. El número de mediciones por experimento fue 60, con un intervalo de 10 s entre mediciones.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRILLAS DE CELULOSA

La oxidación de la celulosa microcristalina con TEMPO se realizó de acuerdo con reportes previos de literatura (Saito y Isogai, 2004) en forma convencional y asistida con ultrasonido. El resultado fue una suspensión acuosa, homogénea y traslúcida de las nanofibrillas en forma R–COONa (*véase* **Figura 6a**). La fácil disociación del contraión (Na^+) favorece la estabilidad en suspensión acuosa ya que limita la formación de enlaces de hidrógeno entre nanofibrillas.

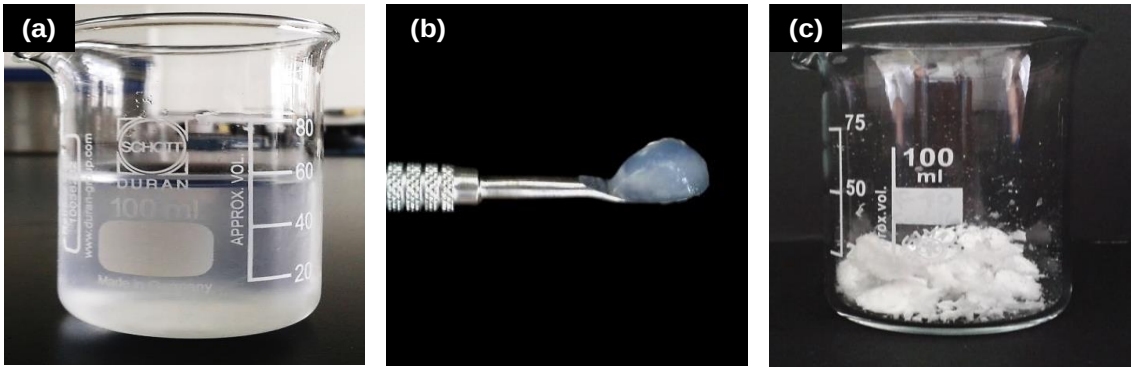


Figura 6. (a) Suspensión acuosa de las nanofibrillas en forma de sal de carboxilato. **(b)** Estructura tipo 'gel' producto de la conversión al ácido libre. **(c)** Producto liofilizado.

Luego del tratamiento con HCl para la conversión de los grupos carboxilato a ácidos carboxílicos libres, la suspensión acuosa tomó una apariencia tipo 'gel' (*véase* **Figura 6b**). En forma ácida, el pH determina la formación de cargas negativas que generan repulsión electrostática entre nanofibrillas e impiden la formación de enlaces de hidrógeno, lo que induce la estabilidad en suspensión acuosa (Xu et al.,

2013). El producto liofilizado (*véase* **Figura 6c**) presentó una forma fibrosa, de color blanco y baja densidad.

5.1.1. Grado de oxidación. La cantidad de ácidos carboxílicos en la superficie de las NFC oxidadas se determinó por titulación conductimétrica con una solución 0,0097 N de NaOH. En la **Figura 7a** se representa la curva de titulación de las nanofibrillas en una solución de HCl 0,01 N. La zona izquierda de la curva describe el cambio en la conductividad de la solución a medida que ocurre la neutralización del exceso de HCl.

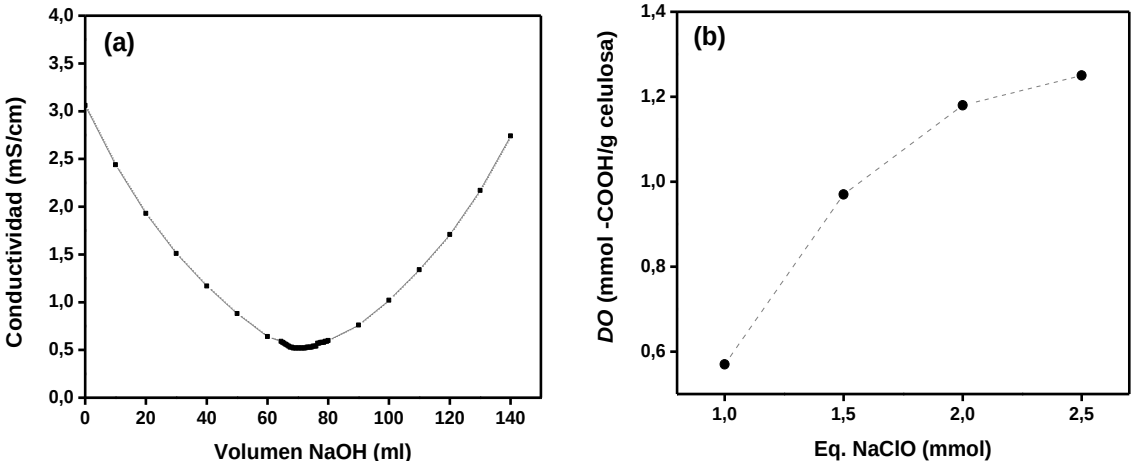


Figura 7. (a) Curva típica de titulación conductimétrica de las nanofibrillas de celulosa. **(b)** Variación del grado de oxidación respecto a la cantidad de NaClO adicionado.

La zona inferior de la curva presenta corresponde a valores con tendencia constante de conductividad de la solución, que corresponden a la titulación de los grupos -COOH superficiales. Con base en el volumen de soda consumido en esta zona se determinó el DO de las nanofibrillas de celulosa. Finalmente, la zona derecha de la curva de titulación corresponde a la conductividad del exceso de soda en la solución.

La reacción de oxidación se realizó adicionando diferentes cantidades molares del agente oxidante primario, NaClO (1 - 2,5 mmol). A pesar de que en la literatura se reporta que solo dos cantidades molares de NaClO se requieren para transformar un alcohol primario en su derivado carboxilado (Dufresne, 2012), se ha encontrado que el incremento de la concentración de NaClO es proporcional a la concentración de los grupos –COOH en la superficie de la celulosa (Lasseuguette, 2008). Esto se corroboró puesto que a medida que se aumentó la relación molar del NaClO, el DO de las NFC oxidadas aumentó de 0,57 hasta 1,25 mmol COOH/g de celulosa (véase **Figura 7b**), con un rendimiento en peso de fibras oxidadas de 78,9 %. Vale la pena mencionar aquí que la celulosa microcristalina de partida presentó DO de 0,1 mmol COOH/g de celulosa, por lo tanto la reacción TEMPO incrementó los grupos carboxilato en la superficie del material entre 5,7 y 12,5 veces.

5.1.2. Estabilidad coloidal. Una de las características de las NFC oxidadas es su capacidad de formar suspensiones acuosas estables en el tiempo. El proceso de introducción de grupos iónicos debido a la reacción de oxidación en condiciones alcalinas, junto con la desintegración mecánica, permite que se disminuya la interacción entre fibrillas por repulsión entre las cargas electrostáticas superficiales (Saito et al., 2007).

Por otra parte, el cambio en la homogeneidad y en la transparencia de las suspensiones acuosas al 0,5 % en peso de las TOCN, con relación a la cantidad de oxidante primario (NaClO) agregado durante la reacción de oxidación, se puede evidenciar a partir de los espectros de transmitancia UV-Vis (*véase* **Figura 8**). En suspensión, la dispersión de la luz es proporcional a la masa/longitud o al área de sección transversal del nanomaterial. Por esta razón, a medida que disminuye el diámetro de las nanofibrillas, debido al aumento en el grado de oxidación y al tratamiento mecánico, la suspensión se vuelve más y más transparente (Besbes et al., 2011).

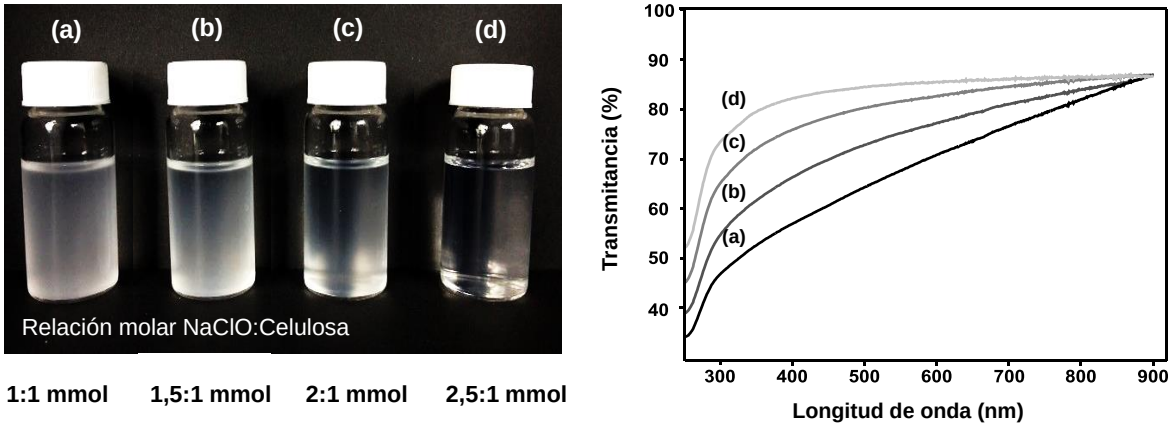


Figura 8. Espectros de transmitancia UV-vis de suspensiones acuosas de las nanofibrillas según la cantidad molar de NaClO: **(a)** 1 mmol. **(b)** 1,5 mmol. **(c)** 2 mmol. **(d)** 2,5 mmol.

En suspensión acuosa las cargas iónicas superficiales de las NFC oxidadas generan repulsión electrostática entre sí, este efecto es el responsable de la alta estabilidad de estas suspensiones. Cuando partículas cargadas se aproximan entre sí, la interacción que se genera depende del equilibrio entre las fuerzas de atracción y de repulsión que experimentan y que se determinan por la magnitud del potencial (llamado potencial ζ) en la capa límite entre la partícula y el medio circundante (Aguilar et al., 2002).

El potencial zeta permite conocer las características de las suspensiones coloidales; para partículas cargadas negativamente, valores bajos de ζ (entre +3 y -10 mV) reflejan una repulsión electrostática débil por lo que se produce aglomeración y precipitación. Valores medios (ζ entre -21 y -40 mV) significan una estabilidad media y poca tendencia a la precipitación, y altos valores (ζ entre -41 y -80 mV), indican que la suspensión es altamente estable como consecuencia de la repulsión electrostática alta entre las partículas iónicas (Aguilar et al., 2002).

Para medir la magnitud de la repulsión electrostática superficial, y por ende la estabilidad de la suspensión, se determinó el valor del potencial ζ que mide la carga electrostática de especies iónicas en solución. Para la suspensión acuosa de nanofibrillas de celulosa ζ = -59 mV (*véase* **Tabla 2**). Esto corrobora el carácter iónico de las NFC oxidadas y su estabilidad en suspensión acuosa ya que estas partículas no sedimentaron en un lapso superior a tres meses. Esta estabilidad es importante porque permite realizar la funcionalización de estos materiales en fase homogénea.

Otra característica importante de las nanopartículas de celulosa es que presentan un comportamiento de cristal líquido; bajo el haz de una luz polarizada presentan el fenómeno óptico llamado 'birrefringencia' (Lima y Borsali, 2004). Esta característica se observó en las suspensiones acuosas de las NFC (*véase* **Figura 9**).

Tabla 2. Variación del potencial ζ respecto a la relación molar celulosa/NaClO.

Relación molar celulosa / NaClO	ζ (mV)
1:1	-32
1:1,5	-45
1:2	-57
1:2,5	-59

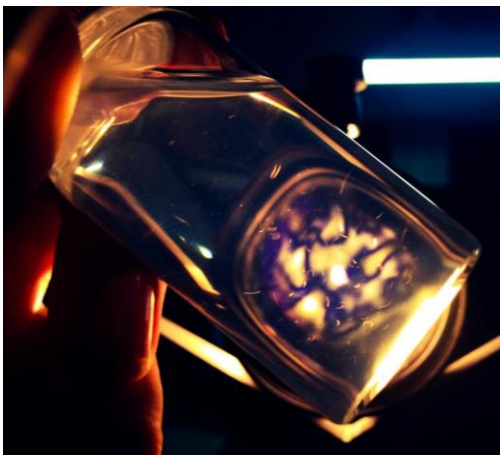


Figura 9. Fenómeno óptico de birrefringencia de la suspensión acuosa de nanofibrillas de celulosa oxidadas (0,5 % en peso).

5.1.3. Caracterización estructural. En la **Figura 10** se presentan las micrografías SEM obtenidas de la celulosa microcristalina y las nanofibrillas obtenidas por oxidación con TEMPO de forma convencional y asistida con radiación ultrasónica.

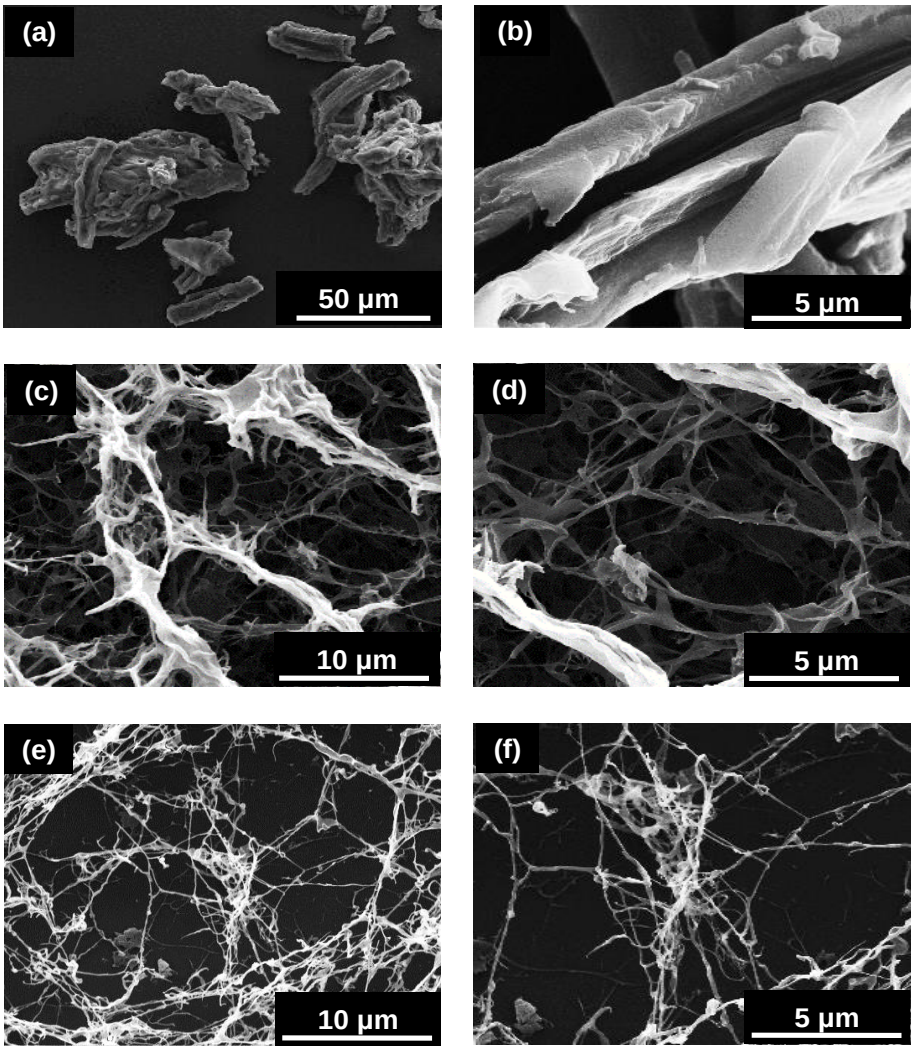


Figura 10. Micrografías de la celulosa microcristalina **(a)** y **(b)** y las nanofibrillas obtenidas por oxidación TEMPO: reacción convencional **(c)** y **(d)**, y asistida con ultrasonido **(e)** y **(f)**.

Las micrografías 10 (a) y (b) corresponden a la celulosa microcristalina comercial que son partículas de celulosa hidrolizadas en forma de agregados con dimensiones microscópicas, en las cuales se encuentra presente celulosa cristalina y amorfa (Petersson y Oksman, 2006). Durante el proceso de producción de celulosa micro-cristalina, generalmente por procesos mecánicos y secado a altas temperaturas, se

forman de enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares en el biopolímero que dificultan su dispersión en medios acuosos.

Las nanofibrillas de celulosa obtenidas por reacción convencional de oxidación con TEMPO se observan en las micrografías 10 (c) y (d). Allí se aprecia una reducción de tamaño del producto resultante respecto de la celulosa de partida, que toma forma de fibrillas alargadas de tamaño micrométrico.

En las micrografías 10 (e) y (f) aparecen las nanofibrillas de celulosa obtenidas por reacción de oxidación TEMPO asistida con la radiación del ultrasonido. En las imágenes se observa la morfología alargada, rizada tipo 'espagueti' y altamente enredada de este material, con diámetros de entre 30 - 50 nm y longitudes que alcanzan varios micrómetros. Por otra parte se observa que la radiación ultrasónica promueve la delaminación de fibrillas elementales de celulosa y genera un aumento en el área específica (alta relación de aspecto) y en su reactividad (Mishra et al., 2011).

En el medio acuoso de reacción, las ondas de ultrasonido de alta intensidad inducen el fenómeno de cavitación acústica que está relacionado con la formación, crecimiento y colapso de burbujas de aire (Rattaz et al., 2011). Durante la cavitación, que induce procesos sonoquímicos, se libera suficiente energía para romper los puntos débiles en las fibras, incluyendo los enlaces de hidrógeno entre microfibrillas elementales y se generan áreas con calentamientos intensos y altas presiones, con cortos tiempos de vida. En estos sitios calientes y reactivos, donde se alcanzan temperaturas de hasta 5000 ºC y presiones de hasta 1000 atm, es posible la ocurrencia de reacciones químicas de alta energía pues se alcanzan tasas de calentamiento / enfriamiento de aproximadamente 10^{10} K/s (Mishra et al., 2011).

Los espectros infrarrojo de la celulosa microcristalina y las nanofibrillas en forma de sal de carboxilato de sodio y en forma de ácido libre se presentan en la **Figura 11.** Las señales representativas de la estructura molecular de la celulosa se conservan en todos los espectros, por ejemplo: las vibraciones de estiramiento del enlace **O-H** (señal de banda ancha entre 3650 y 3000 cm^{-1}) y del enlace **C-H** (2901 cm^{-1}); la flexión del enlace **C6-H_2** (1424 y 1315 cm^{-1}); la vibración de los enlaces **C-O-C** (1160 cm^{-1}) y **C-O** (1055, 1032 cm^{-1})**.** Alrededor de los 900 cm^{-1} se presenta la señal de la vibración del grupo del carbono anomérico, **C1-H**.

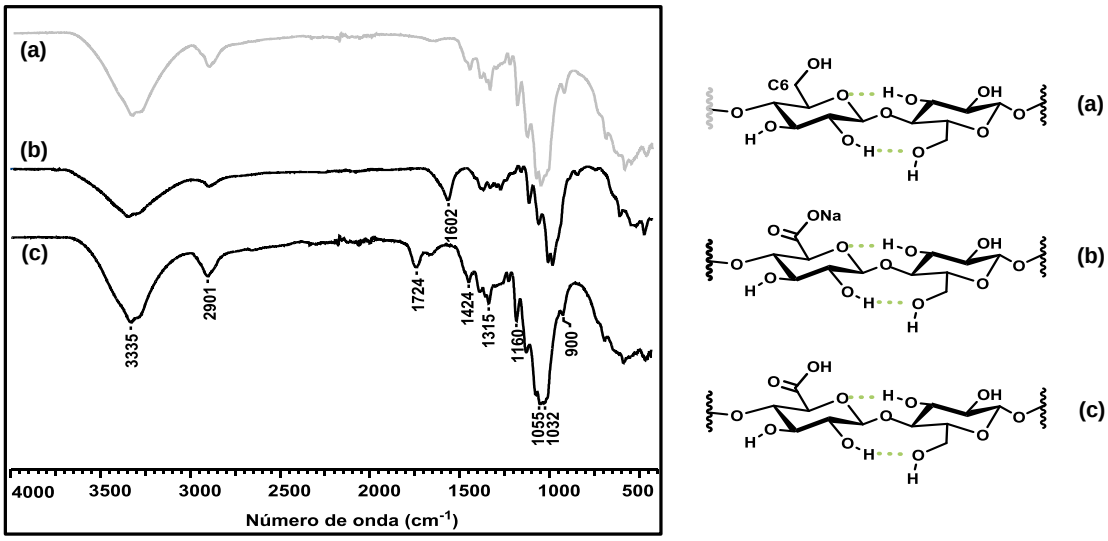


Figura 11. Espectros IR-ATR. **(a)** Celulosa microcristalina. **(b)** NFC en forma de sal de carboxilato de sodio. **(c)** NFC en forma de ácido libre.

En el espectro (b), que corresponde a las nanofibrillas en su forma R–COONa, se observa la aparición de una señal en 1602 cm^{-1}, que se atribuye a la vibración de estiramiento característico del grupo funcional carbonilo, **C=O**, presente en productos de oxidación como los ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas. Esta señal evidencia la oxidación superficial del biopolímero. Luego del tratamiento con HCl para la conversión al ácido libre, R–COOH, ocurre un corrimiento de esta señal a 1724

cm^{-1} (espectro c), como consecuencia del cambio en la frecuencia del enlace al intercambiar los iones Na^+ por los protones H^+ (Fujisawa et al., 2011).

Como se ha mencionado, la celulosa es un agregado polimérico que contiene regiones altamente cristalinas y otras desordenadas o amorfas. El difractograma de rayos X permitió obtener el patrón de difracción característico de la celulosa nativa y determinar el grado de cristalinidad y el tamaño del cristalito de los materiales celulósicos antes y después de la reacción TEMPO.

La estructura cristalina natural de la celulosa corresponde a un tipo único denominado celulosa tipo I o celulosa nativa. Este polimorfo se compone de dos fases, I_α y I_β, que se ordenan adoptando configuraciones paralelas en los sistemas cristalinos triclínico (grupo espacial *P1*, a= 6,7 Å; b= 5,9 Å; c= 10,4 Å; α= 118,1º; β= 114,8º; γ= 80,4º) y monoclínico (grupo espacial $P2_1$, a= 6,7 Å; b= 5,9 Å; c= 10,4 Å; γ= 96,5º), respectivamente. La fase I_α corresponde a una cadena por celda unidad mientras que la fase I_β, más abundante en fuentes de celulosa vegetales, contiene dos cadenas de celulosa por celda unidad (Moon et al., 2011).

Los patrones de difracción de la celulosa microcristalina y las nanofibrillas obtenidas por oxidación con TEMPO no registraron cambios significativos; ambos espectros presentan las señales representativas de los planos cristalográficos correspondientes a las fases I_α y I_β (*véase* **Figura 12**).

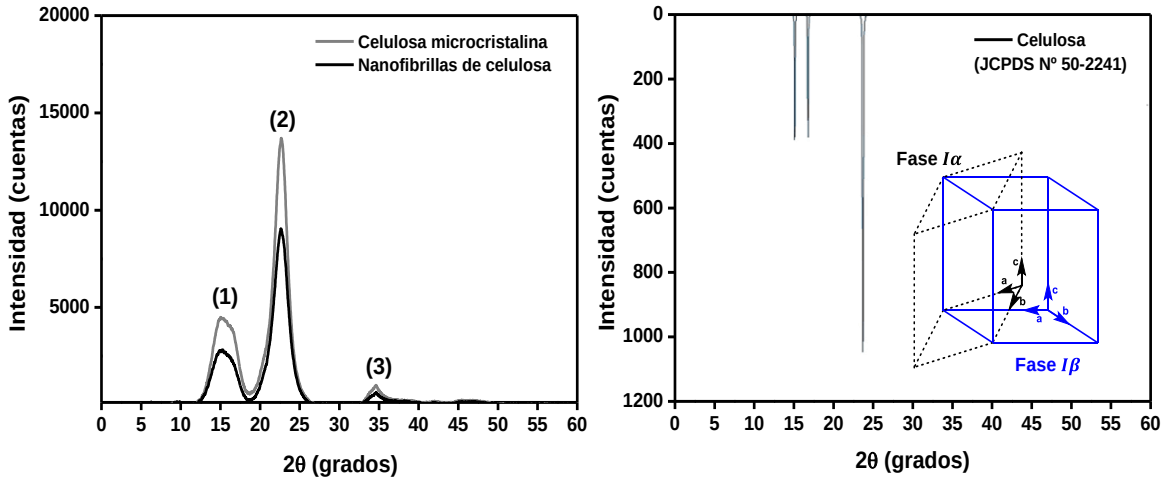


Figura 12. (a) Difractograma DRX de la celulosa microcristalina y las nanofibrillas de celulosa obtenidas. (b) Espectro de referencia de la celulosa y sistemas cristalinos de la celulosa: I_α y I_β. La imagen de los sistemas cristalinos se adaptó de (Moon et al., 2011).

La señal ancha (**1**), comprende dos picos alrededor de 14,8 y 16,8º, que corresponden a los planos cristalográficos $(010)I_\alpha$, $(1\bar{1}0)I_\beta$ y $(100)I_\alpha$, $(110)I_\beta$, respectivamente. La señal (**2**) corresponde a los planos cristalográficos $(110)I_\alpha$ y $(200)I_\beta$ y la señal **3**, que representa la repetición de las fibras, corresponde a los planos cristalográficos $(\overline{1\,1}\,4)I_\alpha$ y $(004)I_\beta$ de la celulosa nativa (Wada et al., 2003). La similitud entre los difractogramas indica que la estructura cristalina interna de la celulosa no presenta alteraciones y, por ende, la mayor densidad de los grupos iónicos se encuentran en la superficie de las NFC oxidadas, en las regiones tanto cristalinas como amorfas (Follain et al., 2010; Okita et al., 2010).

El índice de cristalinidad (CI) de la celulosa microcristalina fue de 72% mientras que el de las nanofibrillas fue de 62%. Es importante destacar que los tratamientos mecánicos para la obtención de nanopartículas de celulosa permiten la ruptura de los enlaces de hidrógeno del biopolímero, aumentan la superficie interior y alteran la cristalinidad (Abdul Khalil et al., 2014). Asimismo, la reacción de oxidación favorece

la hidratación y el hinchamiento de las fibrillas de celulosa, haciéndolas más flexibles permitiendo una mayor accesibilidad a las zonas cristalinas (Besbes et al., 2011). Por lo tanto, la disminución del CI puede atribuirse al proceso de oxidación junto con la desintegración mecánica por impacto ultrasónico durante la producción de las NFC.

5.2. FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANO-FIBRILLAS DE CELULOSA

La modificación química superficial de las nanofibrillas de celulosa se realizó por medio de la reacción de amidación, utilizando como precursores hidrofóbicos aminas de cadenas de 12 y 18 átomos de carbono, y como agente amidante la sal de uronio TBTU. Como resultado de este acoplamiento se generaron dos productos designados como NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18.

5.2.1. Caracterización estructural. Las imágenes de microscopía electrónica de estos materiales se presentan en la **Figura 13**. Las micrografías 13 (a) y (b) corresponden al producto de amidación NFC-AMDC12 y las micrografías 13 (c) y (d) corresponden al producto NFC-AMDC18.

En estas imágenes se puede apreciar que las nanofibrillas funcionalizadas conservan su forma alargada y altamente enredada, tipo espagueti, con diámetros en la escala nanométrica y longitudes de varios micrómetros. Este resultado nos permite demostrar que la modificación superficial por reacción '*one-pot*' de amidación con TBTU y aminas de cadena larga no afectó de forma significativa la morfología de las nanofibrillas de celulosa.

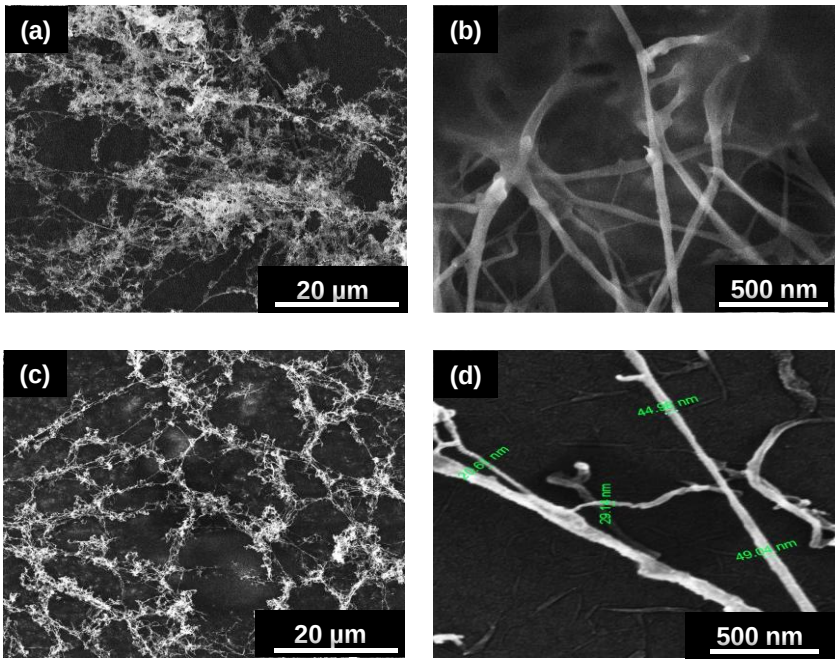


Figura 13. Imágenes SEM de las nanofibrillas de celulosa, funcionalizadas: **(a)** y **(b)** Producto NFC-AMDC12. **(c)** y **(d)** Producto NFC-AMDC18.

La caracterización estructural de los productos de amidación por espectroscopía infrarroja permitió confirmar la modificación superficial de las nanofibrillas (*véase* **Figura 14**). Esto se debe principalmente al decrecimiento de la señal de las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo, **C=O**, en 1724 cm^{-1} (espectro 14 a), propios principalmente de los ácidos carboxílicos de las nanofibrillas, que constituyen los sitios activos para llevar a cabo la reacción de amidación con las aminas seleccionadas (Yurkshtovich y Alinovskaya, 2008).

El grupo amida formado en ambos productos, NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 (espectros 14 b y c, respectivamente), presenta una banda ancha de absorción en la región de 1595 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace **C-N** y a las vibraciones de flexión del enlace **N-H** (Zhu et al., 2001b; Benkaddour et al., 2014). La banda correspondiente al estiramiento del grupo **C=O** de las amidas se encuentra solapada

con estas señales. Asimismo, alrededor de 1458 y 1363 cm^{-1} se presentan los modos de flexión de los grupos metilo (–**CH_3**) y metileno (–**CH_2**) de las cadenas carbonadas de las aminas sustituyentes (Zabivalova et al., 2003).

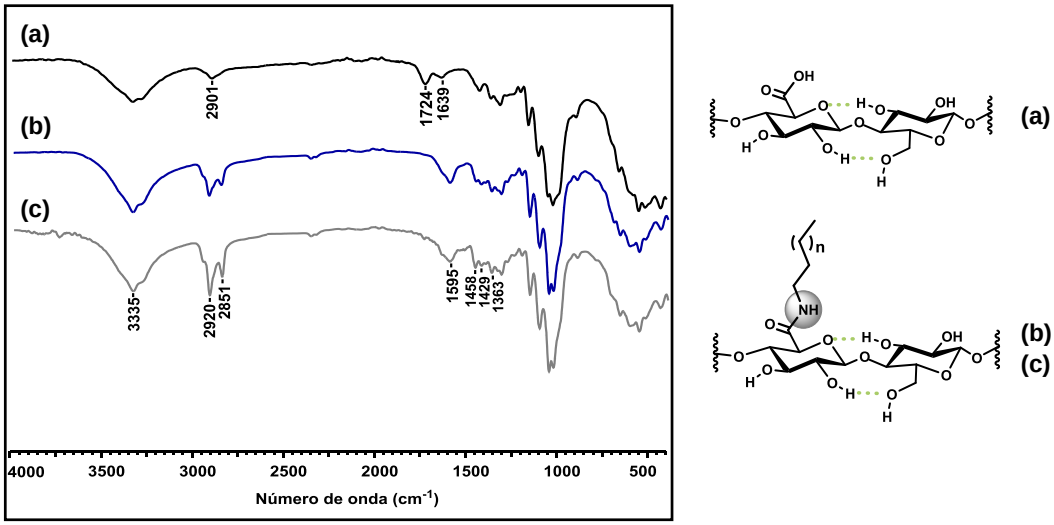


Figura 14. Espectro IR-ATR de los materiales funcionalizados: **(a)** nanofibrillas de celulosa, **(b)** NFC-AMDC12, **(c)** NFC-AMDC18.

La señal en forma de doblete que aparece en la región de 2920-2851 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos –**CH_3** y –**CH_2** de las cadenas carbonadas de las aminas sustituyentes. El desdoblamiento de esta señal se debe a la interacción entre los diferentes enlaces –**CH** (*e.g.*, estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos –**CH_2**) (Zabivalova et al., 2003; Fujisawa et al., 2012a; Benkaddour et al., 2014). La señal con forma de hombro que se observa en la región de 3200 cm^{-1}, rango de vibración de los grupos funcionales –**OH**, se atribuye al estiramiento del enlace **N**–**H** del grupo amida (Shanmugharaj et al., 2013). Adicionalmente, las bandas representativas de la estructura de la molécula de celulosa se conservan en los espectros de la **Figura 14**.

Esta relación estructural entre los precursores y el producto de reacción nos permite inferir la estructura inequívoca de las amidas sintetizadas en la superficie de las NFC oxidadas por acoplamiento con aminas primarias de cadena larga. Es importante destacar que esta metodología de reacción '*one-pot*' de amidación de la celulosa es novedosa; pues los reportes actuales del uso del TBTU acoplado a la celulosa se limitan al uso del biopolímero como soporte sólido intermediario en la síntesis de péptidos, pero no para la funcionalización de las NFC oxidadas ni para la generación de compuestos con características anfifílicas con base en este biopolímero, que puedan ser útiles en la deshidratación de emulsiones naturales de crudos de tipo agua en aceite (Chinchilla et al., 2000; Montalbetti y Falque, 2005).

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales funcionalizados conservan las señales representativas de las fases cristalinas I_α *y* I_β (véase **Figura 15**).

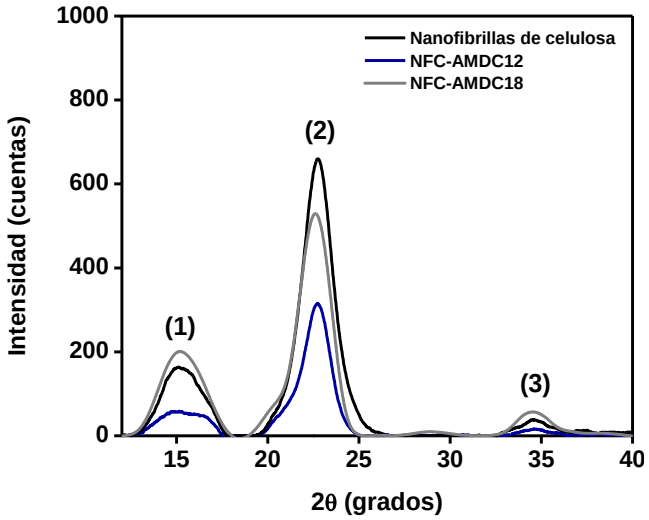


Tabla 3. Índice de cristalinidad y tamaño de cristalito de los materiales celulósicos.

Material	CI, %	D, nm
C.Microcristalina	72,0	4,2
NFC oxidadas	62,0	4,3
NFC-AMDC12	58,9	4,7
NFC-AMDC18	57,5	4,7

Figura 15. Difractograma DRX de las NFC y los productos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18.

El análisis DRX indica que la funcionalización ocurrió solo en la superficie de las NFC oxidadas. Los índices de cristalinidad en este caso solo disminuyen hasta en un 5 % luego de la funcionalización (*véase* **Tabla 3**). Asimismo, el tamaño del cristalito en la dirección del plano $(200)\mathrm{I}_{\beta}$ fue aproximadamente 4 nm y no presentó cambios significativos incluso después de la funcionalización de las NFC oxidadas. Las regiones cristalinas de la celulosa tienen gran influencia sobre sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas; sin embargo, hasta el momento no existen reportes que relacionen la cristalinidad de los compuestos demulsificantes provenientes de fuentes naturales con la deshidratación de emulsiones de crudos naturales.

5.2.2. Grado de sustitución. Al titular por conductimetría los productos de la funcionalización superficial de las nanofibrillas de celulosa, el grado de oxidación disminuyó como consecuencia del acoplamiento de los grupos carboxilo con las aminas primarias de cadena larga. Este cambio del DO también se ve reflejado en la apariencia de las curvas de titulación que se muestran en la **Figura 16**.

El grado de conversión de los grupos carboxilo se presenta en la **Tabla 4**. El producto NFC-AMDC12 presentó un grado de conversión de 0,17 esto quiere decir que este material conserva aproximadamente un 19 % de grupos iónicos superficiales. En el caso del producto NFC-AMDC18, con un grado de conversión de 0,13, la cantidad de grupos iónicos superficiales remanentes corresponde a aproximadamente 38 %. Esto indica que los materiales funcionalizados aún conservan grupos iónicos superficiales en cantidades inferiores al 40 %.

Uno de los mecanismos de estabilización de una emulsión puede ocurrir cuando surfactantes naturales de carácter iónico, adsorbidos sobre la interfase de la emulsión, provocan repulsión electrostática entre las gotas de agua (Salager, 1990). En este sentido, los grupos iónicos remanentes en los productos NFC-AMDC12 y NFC-

AMDC18 podrían neutralizar los contraiones contenidos en las interfases rígidas de la emulsión y contribuir de esta forma a la desestabilización de la emulsión.

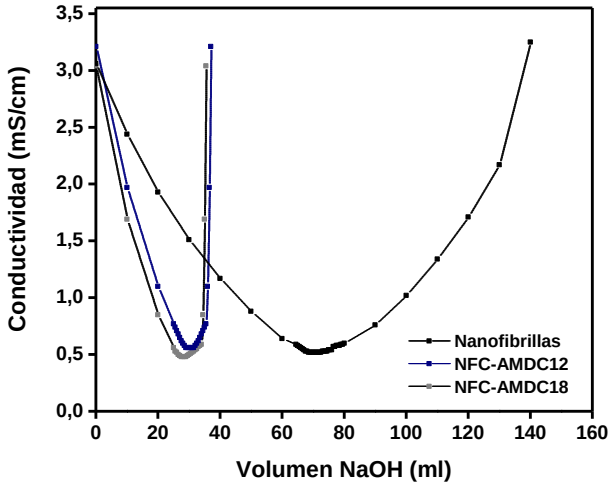


Tabla 4. Grado de sustitución de los productos de amidación.

Material	DO (mmol/g)	DS
NFC oxidadas	0,21	—
NFC-AMDC12	0,04	0,17
NFC-AMDC18	0,08	0,13

Figura 16. Curvas de titulación conductimétrica luego de la funcionalización por amidación de las nanofibrillas de celulosa.

De acuerdo con el mecanismo de reacción '*one-pot*' de amidación reportado (véase **Figura 4**), el mecanismo de reacción propuesto para la amidación superficial de las NFC oxidadas se presenta en la **Figura 17**.

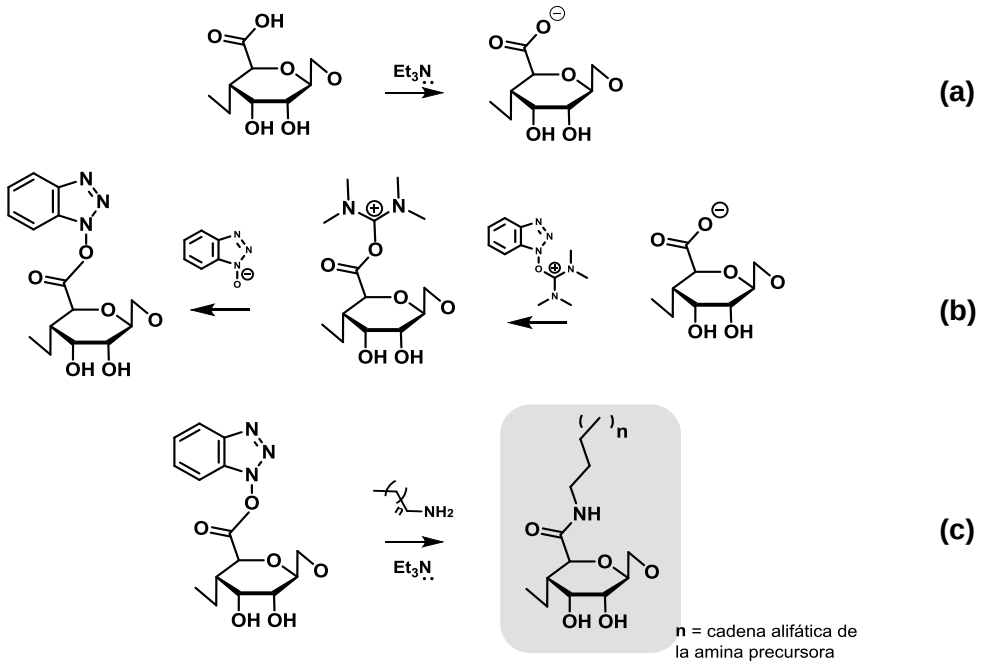


Figura 17. Mecanismo de reacción '*one-pot*' de amidación propuesto para las NFC oxidadas. Fuente: autora.

Se propone que la reacción se lleva a cabo sobre la superficie de las NFC oxidadas en tres etapas: (a) la deprotonación del ácido carboxílico en el medio básico; (b) reacción con el TBTU para la formación *in situ* del éster activo intermediario y (c) sustitución nucelofílica sobre el éster intermediario por la amina de cadena larga utilizada para generar el producto de amidación. Dentro de las ventajas que presenta esta metodología de amidación están el hecho de que la reacción se da en un solo paso, no se requiere de temperatura ni de control de pH y los tiempos de reacción son relativamente cortos. La estructura molecular del producto de la reacción, que previamente se ha caracterizado, es de naturaleza polimérica y tiene propiedades anfifílicas (una región hidrofílica y una región hidrofóbica), característica de los agentes deshidratantes de emulsiones agua en aceite (Kokal, 2005).

5.2.3. Propiedades térmicas. La estabilidad térmica de los materiales nanocelulósicos obtenidos es una característica importante teniendo en cuenta que los tratamientos químicos a emulsiones pueden acompañarse, o no, de tratamientos térmicos, y que las operaciones en campo pueden alcanzar altas temperaturas.

La degradación térmica de la celulosa implica un conjunto de reacciones endotérmicas que ocurren a través de procesos de deshidratación, hidrólisis, oxidación, decarboxilación y transglicosilación. Este proceso se divide en dos etapas: a bajas temperaturas (*ca*. 200 ºC) y a temperaturas superiores a los 300 ºC (Dufresne, 2012). En la **Figura 18** se muestran las curvas termogravimétricas, junto con las respectivas curvas derivadas, DTG (*Derivative Thermo-Gravimetric curves*), de la celulosa microcristalina y de las nanofibrillas producidas.

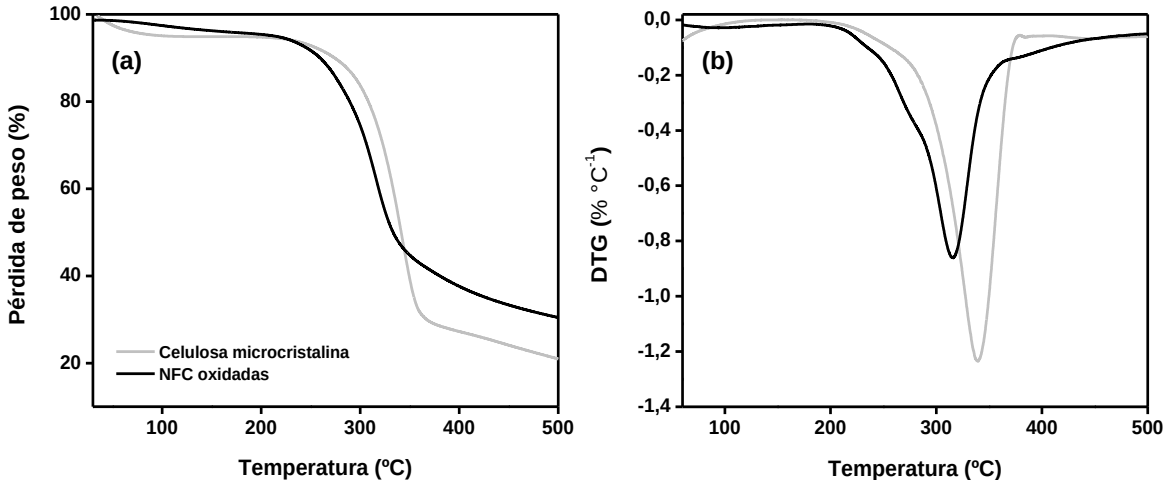


Figura 18. (a) Curva de degradación térmica y **(b)** derivada de la curva de degradación térmica de la celulosa microcristalina y de las nanofibrillas de celulosa obtenidas.

En la **Figura 18a**, el primer evento térmico para ambos materiales se presenta desde la temperatura ambiente hasta ~100 °C, como consecuencia de la deshidratación de las muestras. El punto del inicio de la descomposición térmica, T_d, se encuentra alrededor de los 250 ºC para la celulosa microcristalina y 225 ºC para las

nanofibrillas. En esta primera etapa, en la que se observa una pérdida de peso de hasta un 6%, ocurre la descomposición de las unidades glicosídicas de la celulosa en agua, dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y carbón (Tesoro, 1986).

A temperaturas superiores al T_d, aumenta el grado de depolimerización de la celulosa microcristalina y las nanofibrillas que se manifiesta con un marcado decrecimiento en las curvas termogravimétricas de hasta el 20% en peso. En este proceso de descomposición química se forman radicales libres, grupos carbonilo, carboxilo e hidroperóxidos (Dufresne, 2012).

En la segunda etapa, a partir de los 300 ºC se alcanza una disminución de hasta 50 % en peso en las curvas termogravimétricas para ambos materiales; en esta etapa ocurre una reacción diferente, que resulta en la depolimerización de la molécula por la escisión de los enlaces glicosídicos para producir principalmente fracciones de alquitrán (LeVan, 1989; Shen y Gu, 2009). A medida que la temperatura incrementa alrededor de 450 ºC, se completa la producción de volátiles y la pérdida continua de peso se debe a la oxidación del carbón remanente a CO_2, CO y agua (LeVan, 1989).

Por otra parte, en las curvas DTG (**Figura 18b**) se observa que las nanofibrillas presentan menor estabilidad térmica (316 ºC) en comparación con la celulosa microcristalina, cuyo punto de máxima descomposición se encuentra en 340 ºC. En la curva derivada de las NFC oxidadas se observa una señal adicional alrededor de 270 ºC que se atribuye al T_d de las unidades carboxílicas de la superficie de las NFC oxidadas.

La influencia de las unidades carboxílicas, producto de la oxidación de la celulosa, en su descomposición térmica fue estudiada por Fukuzumi *et al*. (2010), quienes realizaron la conversión de las nanofibrillas en forma de sal, –COONa en el producto

de ácido libre, –COOH y notaron que el cambio en el T_d fue de 222 a 226 ºC, respectivamente. Este resultado mostró que la diferencia estructural entre las especies no influenció el T_d. Posteriormente, por medio de un tratamiento alcalino removieron el 86% de los grupos carboxilo presentes en las NFC oxidadas y observaron un aumento en el valor del T_d de 222 a 264 ºC y en los puntos de degradación en las curvas DTG de 292 ºC a 312 ºC. Esto corroboró que las unidades carboxílicas son responsables de la disminución de la estabilidad térmica de las NFC oxidadas.

En la **Figura 19a**, se presentan las curvas termogravimétricas de los productos de la funcionalización superficial, NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18, con respecto a las nanofibrillas de partida. Los eventos térmicos principales que preceden la etapa de descomposición térmica de los derivados de las nanofibrillas se registran a temperaturas menores de 100 ºC, provenientes de material volátil, y a temperaturas hasta los 200 ºC propias del comportamiento térmico de los materiales celulósicos.

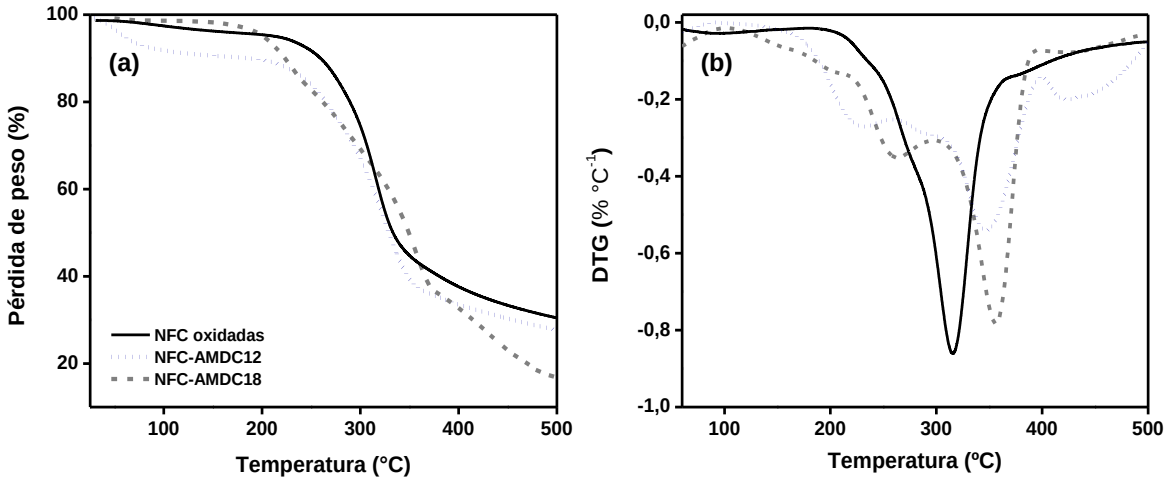


Figura 19. (a) Curva de degradación térmica y **(b)** derivada de la curva de degradación térmica de los productos de las nanofibrillas modificadas superficialmente.

El T_d de las nanofibrillas funcionalizadas se mantiene a temperaturas similares al de las de las TOCN, con valores alrededor de los 230 ºC en ambos casos. A partir de

esta temperatura hasta 300 ºC se alcanza una pérdida del 30% en peso que también se atribuye a la volatilización de las cadenas hidrocarbonadas (C12 y C18) de las aminas precursoras (Johnson et al., 2011). A temperaturas mayores de 300 ºC ocurre la mayor descomposición térmica que corresponde a la depolimerización de los productos y a la completa degradación de los residuos carbonáceos a CO_2, CO y agua (Wertz et al., 2010).

En las curvas derivadas (*véase* **Figura 19b**), se aprecian los cambios en la estabilidad térmica de los productos nanocelulósicos funcionalizados, dado que los puntos de máxima descomposición térmica aumentan de 316 ºC, para las nanofibrillas, a 347 y 357 ºC para los productos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18, respectivamente. Estos cambios de temperaturas indican una mejora de la estabilidad térmica de las nanopartículas de celulosa luego de su funcionalización, lo cual permite su uso en procesos de deshidratación de emulsiones naturales de crudos pesados que involucren altas temperaturas (hasta *ca*. 200 ºC).

5.2.4. Propiedades hidrofóbicas. Las propiedades superficiales de la celulosa a escala nanométrica difieren de sus propiedades macroscópicas; por ejemplo, a medida que disminuye el tamaño de las partículas, aumenta su rugosidad y su energía libre por unidad de superficie. Este cambio se refleja en las propiedades hidrofóbicas, que mejoran mientras se conserva la identidad estructural del material (Gao y Yan, 2012). De igual forma, la modificación superficial de estos materiales con agentes hidrofóbicos también contribuye a una mayor hidrofobicidad de las nanopartículas de celulosa.

El ángulo de contacto, CA (*contact angle*), que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido depende de las fuerzas adhesivas/cohesivas intermoleculares superficiales de los materiales en contacto; para el sistema agua-celulosa, el CA tiene valores entre 13 y 29 º (Dufresne, 2012).

En la **Figura 20** se aprecian los ángulos de contacto como resultado de la interacción de los materiales celulósicos en forma de láminas con el agua. El CA para las nanofibrillas de partida es de ~17º, lo cual evidencia su marcado carácter hidrofílico y su alto grado de mojabilidad que se atribuye a los grupos –OH y –COOH contenidos en la superficie del biopolímero (Benkaddour et al., 2014).

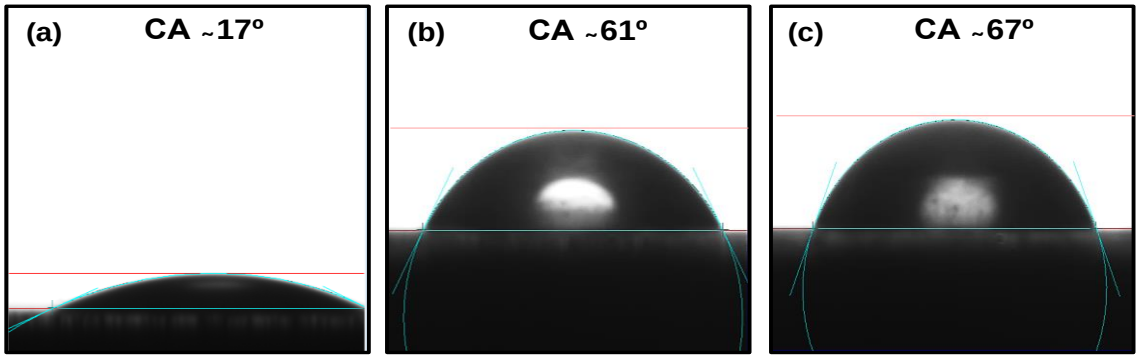


Figura 20. Evolución del ángulo de contacto de las nanofibrillas funcionalizadas. **(a)** Nanofibrillas de celulosa. **(b)** Producto NFC-AMDC12. **(c)** Producto NFC-AMDC18.

El aumento del carácter hidrofóbico de las nanofibrillas de celulosa funcionalizadas se corrobora comparando los cambios en el ángulo de contacto de las NFC oxidadas (17 º) y de los productos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 (61 y 67 º, respectivamente). El aumento en el valor del CA se atribuye al carácter hidrofóbico de las cadenas alquílicas de las aminas precursoras en la reacción de amidación. Debido a que el acoplamiento se realiza sobre los grupos carboxílicos, las cadenas hidrofóbicas adicionadas cubren la superficie de las nanofibrillas en los materiales sintetizados y les confieren un mayor carácter hidrofóbico, lo que se refleja en el incremento del valor del ángulo de contacto (Fujisawa et al., 2012a).

Luego de la determinación del ángulo de contacto de los productos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18, se evaluó su compatibilidad con solventes orgánicos de carácter apolar. En la **Figura 21** se muestra la dispersión de los productos nanocelulósicos

obtenidos en tolueno. De igual forma, en la **Tabla 5** se referencia la estabilidad visual de estos materiales en agua y en tolueno, respecto a las NFC oxidadas de partida.

A pesar de que el ángulo de contacto no supera los 90º en NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18, lo que indica que estos materiales conservan un grado moderado de mojabilidad en agua, la mejora en sus propiedades hidrofóbicas junto con la asistencia de la radiación ultrasonido permitieron su dispersión en tolueno. En la **Figura 21** se puede apreciar que la afinidad de NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 por el agua disminuye, mientras que en tolueno se dispersan de forma homogénea y sin que se observe precipitación de sólidos o agregados.

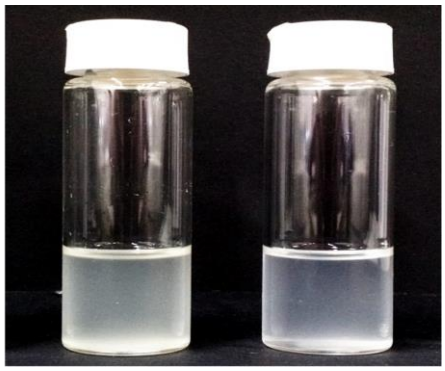


Figura 21. Dispersión visual de los productos funcionalizados en tolueno.

Tabla 5. Dispersión visual de los productos celulósicos obtenidos.

Material	Dispersión visual	
	Agua	Tolueno
Nanofibrillas	Estable	Inestable
NFC-AMDC12	Inestable	Estable
NFC-AMDC18	Inestable	Estable

Estos resultados permiten comprobar que por medio de la funcionalización de las NFC oxidadas con agentes hidrofóbicos como las aminas de cadena larga se confieren propiedades hidrofóbicas a los materiales nanocelulósicos. De igual forma, la funcionalización de estos materiales permite su dispersión en medios de carácter medianamente apolar, como el tolueno, compatibles con la fase oleosa de una emulsión de un crudo. En general, para realizar tratamientos químicos en pozos petroleros son de uso común solventes de mediana polaridad *e.g.*, varsol, xileno o mezcla

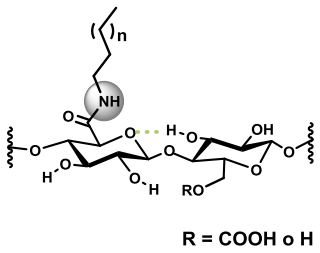
de ambos, entre otros (Quintana, 2008). Con base en esto, se generaron dos productos aplicables a una emulsión natural de crudo pesado de tipo agua en aceite.

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB) se estimó de acuerdo con la relación empírica de Davies (1957). En este sentido, el valor para los productos NFC-AMD12 y NFC-AMDC18 corresponde a la **Ecuación 9**.

$$HLB_{cal} = 7 + 0{,}5\ (3 - DO_1) + 1{,}3\ (2) + 2{,}1\ (DO_2) + 9{,}6\ (DS) - 0{,}475\ (5 + n_c\ x\ DS) \qquad \textbf{Ecuación 9}$$

La contribución de los grupos hidrofílicos y lipofílicos para la unidad monomérica de los productos nanocelulósicos funcionalizados se describe a continuación en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Contribución de grupos hidrofílicos y lipofílicos para la unidad monomérica de los productos funcionalizados. Tomado de (Davies, 1957).

Estructura molecular	Grupos hidrofílicos	Contribución
 R = COOH o H	-OH	0,5
	-O-	1,3
	-COOH	2,1
	-CO-NH-	9,6
	Grupos hidrofóbicos	**Contribución**
	-CH, -CH_2, -CH_3	-0,475

La selección de un agente demulsificante con un adecuado HLB es necesaria para lograr una deshidratación eficiente de la emulsión C52M, dado que este valor se relaciona con capacidad del aditivo de migrar y adsorberse en la interfase agua-crudo. Los grupos hidroxilo en la estructura de NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 modulan el carácter hidrofílico en el biopolímero; el balance de esta característica hidrofílica es importante puesto que los surfactantes que actúan como deshidratantes de emulsiones de tipo *w/o* tienen un marcado carácter polar (Davies, 1957).

Los HLB calculados para NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 fueron 12,2 y 9,9, respectivamente, lo cual evidencia la atracción simultánea de los materiales funcionalizados por las fases de la emulsión C52M. De acuerdo con su estructura química (HLB = 8 – 18), estos productos funcionalizados tienden tanto a formar emulsiones *o*/*w* como a desestabilizar emulsiones *w/o* (Ojinnaka et al. 2016; Vander Kloet et al. 2002; Davies 1957).

Feng *et al.* (2011), utilizaron la relación de Davies para calcular el HLB de la etilcelulosa con diferentes grados de sustitución, a partir de la contribución de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos de su unidad monomérica. Los HLB para estos materiales estuvieron entre 7 y 8 lo cual les permitió clasificarlos como demulsificantes de emulsiones de tipo *w*/*o*.

La determinación del HLB de los productos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 nos permite confirmar que por medio de la funcionalización superficial de las NFC oxidadas se obtuvieron materiales biopoliméricos con propiedades anfifílicas y gran actividad superficial, que representan una alternativa innovadora como demulsificantes de emulsiones *w*/*o* de crudos naturales colombianos.

5.3. APLICACIÓN DE LOS NANOFLUIDOS DE CELULOSA FUNCIONALIZADA EN EMULSIONES REALES DE TIPO *W/O*

5.3.1 Test de botellas. El contenido inicial de agua, BSW, en el crudo C52M fue de 55%. Para determinar la efectividad de los materiales celulósicos en la deshidratación de la emulsión se evaluaron los nanofluidos en concentraciones de 100, 750, 1500 y 3000 ppm. Es importante resaltar que la función del solvente de los aditivos es actuar como ‘vehículo’ de los aditivos hasta la interfase y a su vez ser un reductor de la viscosidad del medio. Para descartar la capacidad de liberación de agua del

tolueno se realizó un test de botella control y se encontró que la eficiencia en la separación del solvente puro fue menor del 12 % (*véase* **Figura 22**).

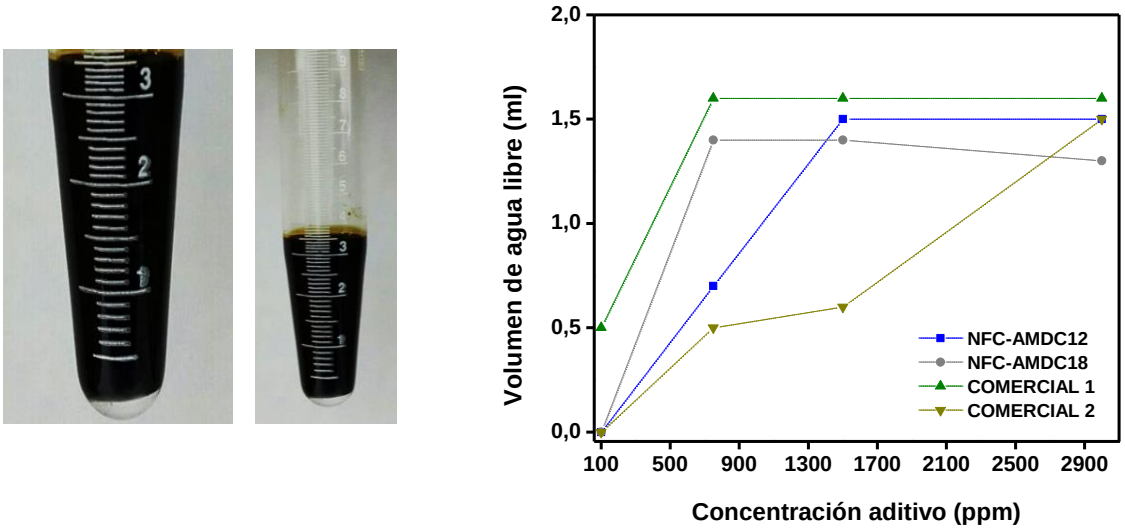


Figura 22. Test de botella realizado a la emulsión C52M con el solvente (izquierda) y volumen de agua libre vs concentración del demulsificante evaluado.

En la mínima concentración (100 ppm), solo se logró evidenciar la separación de agua libre con la adición de los demulsificantes comercial 1. A partir de 750 ppm de los nanofluidos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 es posible observar diferentes volúmenes de agua separada en el tiempo de las pruebas de botella (30 min), al igual que con los dos productos comerciales usados como referencia (*véase* **Figura 23**).

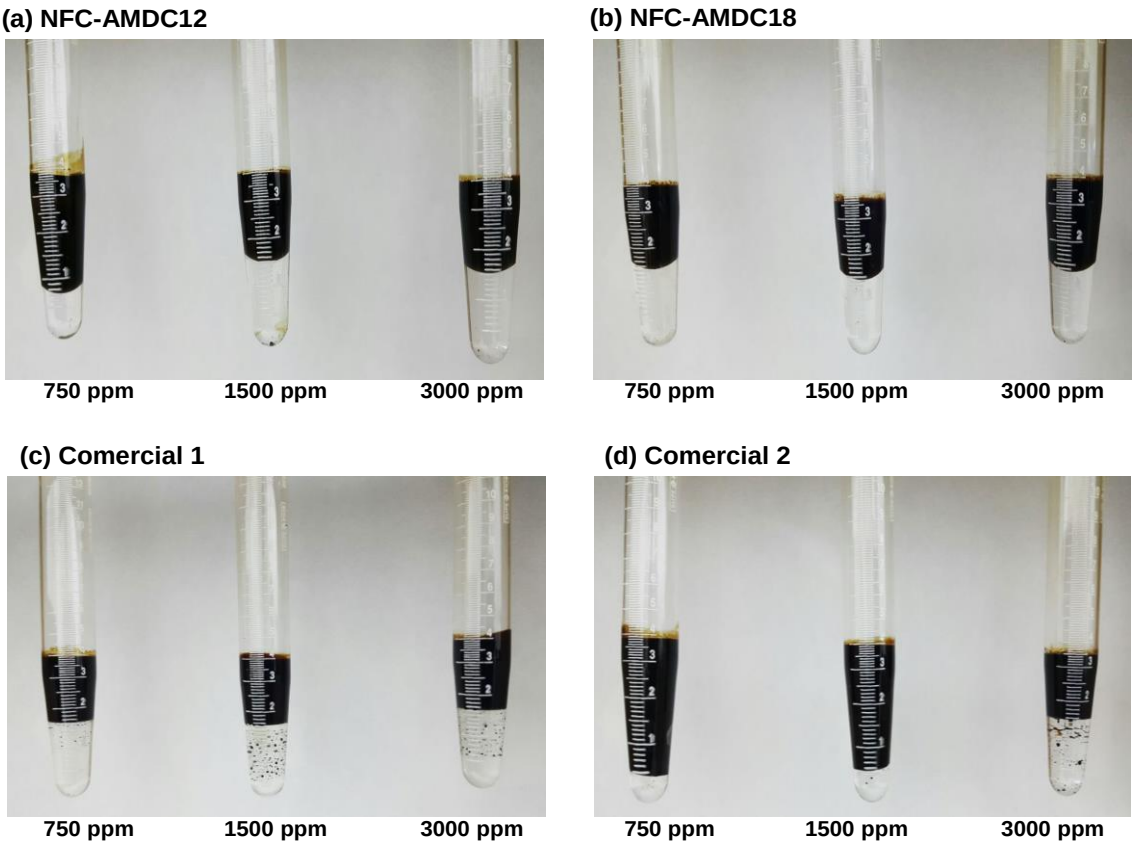


Figura 23. Test de botella realizado a la emulsión C52M para evaluar los nanofluidos con base en nanocelulosa funcionalizada.

La máxima eficiencia de los nanofluidos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 en la deshidratación de la emulsión de crudo natural C52M (73 y 68 %, respectivamente) puede compararse con la máxima eficiencia de los aditivos comerciales CO-1 (78 %) y CO-2 (73,7 %) (*véase* **Tabla 7**). Esto nos permite contrastar estos materiales nanocelulósicos funcionalizados con productos comerciales de referencia incluso a bajas concentraciones de dosificación.

Tabla 7. Eficiencia de deshidratación de los productos evaluados en la emulsión de crudo real 'C52M'.

Material	Eficiencia de deshidratación, %			Fase acuosa
	750 ppm	1500 ppm	3000 ppm	
Tolueno (solvente)	<12	<12	<12	No se observa
Comercial 1	78,6	78,6	78,6	Clara
Comercial 2	24,6	29,5	73,7	Precipitado
NFC-AMDC12	58,9	73,7	73,7	Clara
NFC-AMDC18	68,8	68,8	58,9	Clara

El nanofluido de mayor rendimiento en la separación de agua libre de la emulsión fue NFC-AMDC12 con una eficiencia del 73,7% en concentración de 1500 ppm. Este valor se mantuvo constante al aumentar la concentración del nanofluido a 3000 ppm, lo cual indica que corresponde al máximo porcentaje de separación que logra en el C52M. Asimismo, el producto NFC-AMDC18 mostró una eficiencia del 68,8% tan solo a 750 ppm de dosificación en el crudo, la cual se mantuvo al aumentar la concentración a 1500 ppm. A una concentración de 3000 ppm la eficiencia fue del 58,9 %, lo que puede indicar que se alcanzó el punto de inversión del surfactante.

Los aditivos comerciales también lograron la separación de agua libre, siendo el comercial 1 el de mayor eficiencia con un 78 % a tan solo 750 ppm, eficiencia que se mantuvo en todas las concentraciones evaluadas. En cambio, el aditivo comercial 2 presentó eficiencias muy bajas del orden del 30% en concentraciones de hasta 1500 ppm; solo en 3000 ppm logró igualar el efecto de los nanofluidos obtenidos, con un desempeño del 73,7 %.

La acción demulsificante de los nanofluidos con base en celulosa funcionalizada se puede explicar desde el punto de vista estructural. Los materiales nanocelulósicos tienen una gran área superficial y son muy reactivos debido a la presencia de grupos hidroxilo. Al producir nanofibrillas con grupos iónicos superficiales e hidrofobizar la

superficie se otorga un carácter anfifílico al material (HLB 9 – 12) que permite dispersarlo en un solvente orgánico compatible con el crudo, que a su vez también hace las veces de vehículo para movilizar los nanomateriales hasta la interfase de la emulsión.

Feng (2010) estudió el proceso por el cual la celulosa modificada (etilcelulosa) de tipo macro es capaz de separar una emulsión de tipo *w/o* y encontró que este material presenta gran actividad interfacial, logra adherirse a la interfase y debilita la película rígida que se forma por los surfactantes naturales del petróleo. La capa formada por la celulosa en la interfase de la gota de agua es más flexible y permite la floculación y coalescencia de las gotas de agua, lo que promueve la separación de las fases (Feng et al., 2011; Hou et al., 2012).

5.3.2. Análisis de tamaño de gota. En la **Figura 24** se puede apreciar la disminución en la cantidad y el tamaño de las gotas de agua presentes en el crudo sin tratar y al ser deshidratado luego de aplicar los diferentes nanofluidos con base en celulosa durante el test de botella.

El crudo C52M sin tratamiento presenta gran cantidad de agua emulsionada, cuya morfología no es constante y no puede apreciarse claramente por la deformación de las gotas al momento del análisis por microscopía. Sin embargo, en su mayoría las gotas de agua presentes tienen tamaños variados y que en algunos casos son superiores a los 20 micrómetros.

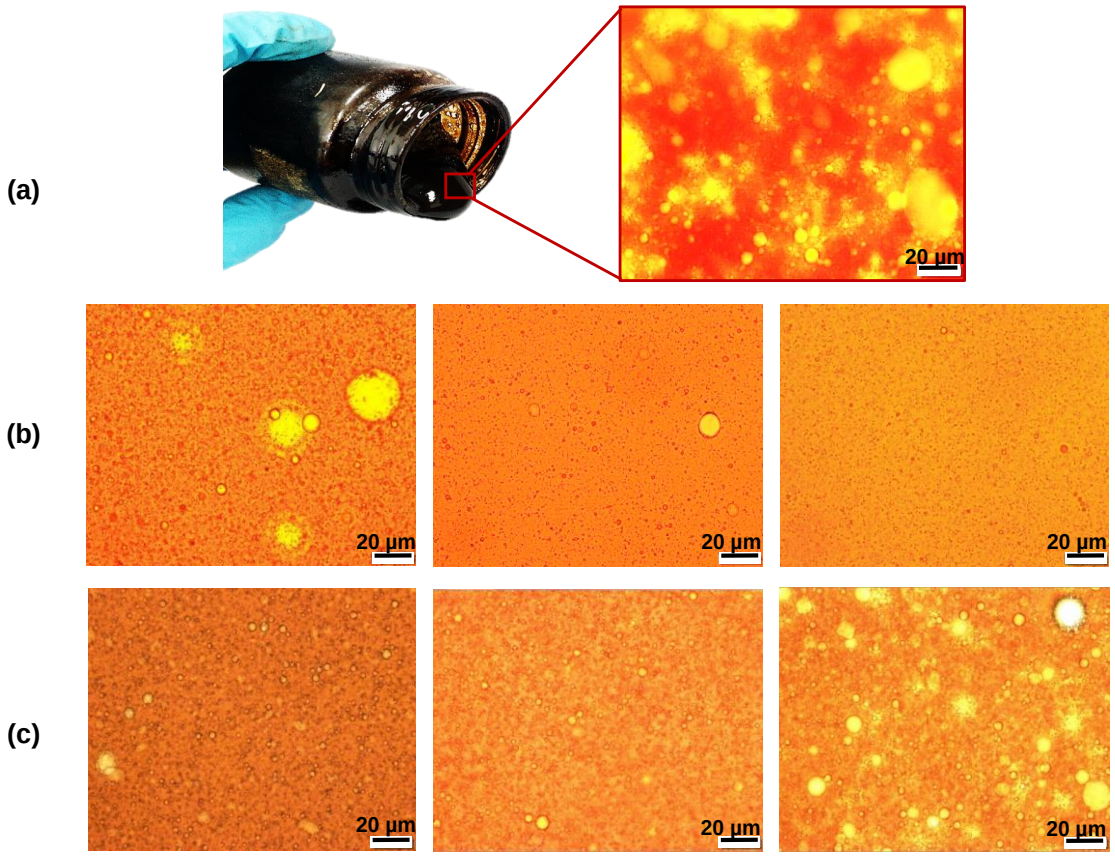


Figura 24. Micrografías tomadas al crudo C52M antes y después de realizar el test de botella con los nanofluidos de celulosa funcionalizada. **(a)** emulsión C52M. **(b)** fase oleosa deshidratada con NFC-AMDC12. **(c)** fase oleosa deshidratada con NFC-AMDC18.

Al tratar la emulsión C52M con los nanofluidos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18 se observa claramente la disminución en la cantidad y del tamaño de las gotas de agua remanentes en la fase oleosa del crudo deshidratado. Esto nos indica que los materiales celulósicos promueven la separación de la fase acuosa de la emulsión a través de fenómenos fisicoquímicos como la floculación y coalescencia.

5.3.3. Propiedades reológicas. El análisis reológico permitió obtener las curvas de flujo que corresponden al esfuerzo de corte (*shear stress*) vs la velocidad de corte o *shear rate*. En la **Figura 25** se muestra el comportamiento reológico para el crudo

emulsionado, el efecto que causa el solvente (tolueno) y el efecto de los nanofluidos y de los aditivos comerciales en diferentes concentraciones. Estas curvas permiten hacer una clasificación cualitativa del flujo de los materiales.

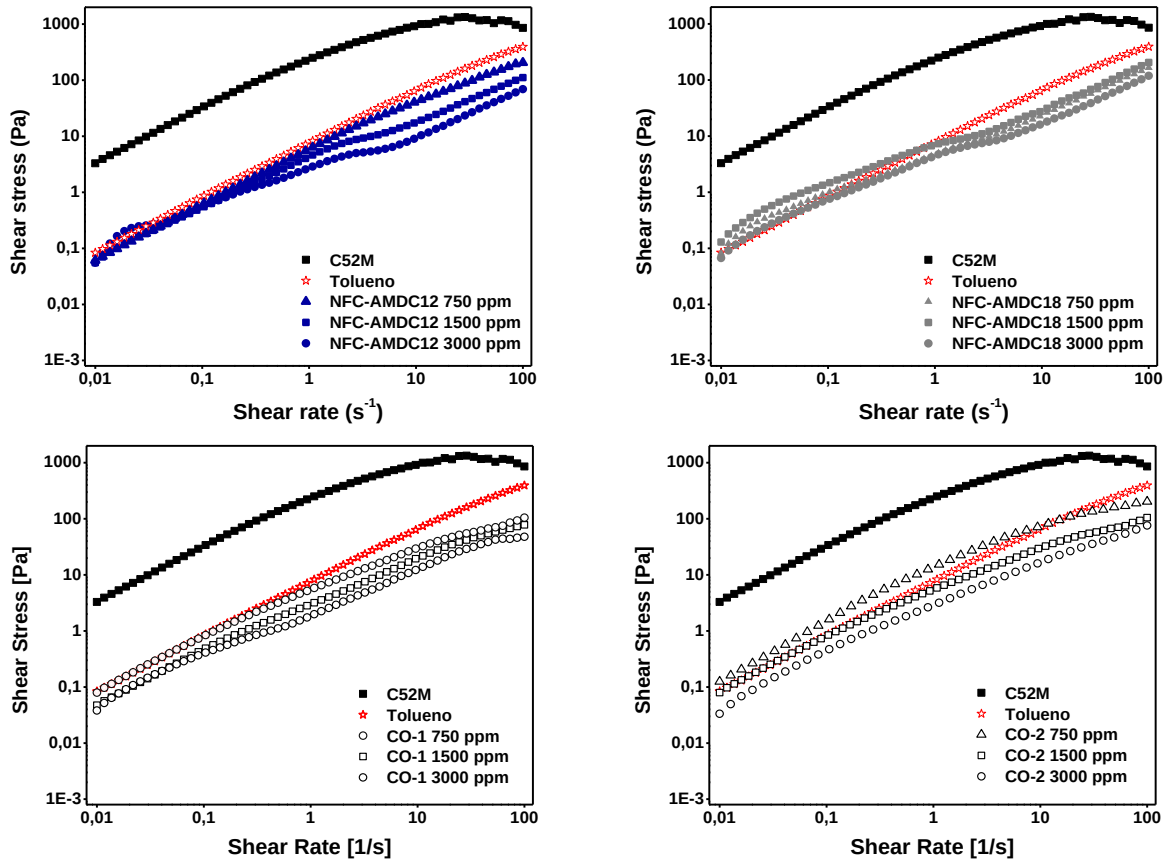


Figura 25. Curvas de Flujo de shear stress vs shear rate del crudo C52M a temperatura ambiente. Aditivos: NFC-AMDC12, NFC-AMDC18, Comercial 1 y Comercial 2.

A diferentes fracciones o cortes de agua de la fase acuosa, las emulsiones de petróleo pueden comportarse como fluidos de adelgazamiento o pseudoplásticos; es decir, a medida que aumenta velocidad de corte, la viscosidad disminuye. Una emulsión también puede exhibir una tensión de fluencia o *yield stress*, es decir, que la velocidad de corte sigue siendo cero hasta que se alcanza una tensión umbral de corte o tensión de fluencia. El flujo pseudoplástico también puede ser dependiente

del tiempo, o tixotrópico, en cuyo caso la viscosidad disminuye en virtud de una velocidad de corte constante (Al-Sabagh et al., 2013).

De la **Figura 25** se puede inferir que el crudo emulsionado presenta un comportamiento pseudoplástico en todos los casos de tratamiento químico. La variación del comportamiento reológico del crudo en diferentes intervalos de velocidad de corte se atribuye principalmente a la tendencia que tienen las gotas de agua de la fase dispersa a modificarse bajo diferentes regímenes de flujo.

El comportamiento pseudoplástico de la emulsión se corroboró después de obtener los parámetros reológicos como: punto de cedencia, índice de consistencia e índice de comportamiento, por medio del ajuste de los datos experimentales al modelo matemático de ley de potencias (*véanse* **Tablas 8** y **9**).

Tabla 8. Modelo reológico y viscosidad aparente de la emulsión de crudo natural C52M.

Modelo	Crudo C52M
Ley de Potencia	Blanco solvente
$\boldsymbol{\tau = k\gamma^n}$	$\tau = 9{,}044\gamma^{0.901}$
R^2	0,9845
$\mu_{ap} = \mathrm{k}(\gamma)^{n-1}$	$\mu_{ap} = 9{,}044(\gamma)^{0.901-1}$

Tabla 9. Modelo reológico y viscosidad aparente de la emulsión de crudo natural C52M y los aditivos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18.

Modelo	Crudo C52M – Nanofluido NFC-AMDC12		
Ley de Potencia	750 ppm	1500 ppm	3000 ppm
$\boldsymbol{\tau = k\gamma^n}$	$\tau = 5.213\gamma^{0.853}$	$\tau = 3.191\gamma^{0.758}$	$\tau = 2.551\gamma^{0.685}$
R^2	0,998	0,999	0,995
$\mu_{ap} = \mathrm{k}(\gamma)^{n-1}$	$\mu_{ap} = 5.213(\gamma)^{0.853-1}$	$\mu_{ap} = 3.191(\gamma)^{0.758-1}$	$\mu_{ap} = 2.551(\gamma)^{0.685-1}$

Modelo	Crudo C52M – Nanofluido NFC-AMDC18		
Ley de Potencia	750 ppm	1500 ppm	3000 ppm
$\boldsymbol{\tau = k\gamma^n}$	$\tau = 4.326\gamma^{0.757}$	$\tau = 6.446\gamma^{0.712}$	$\tau = 3.205\gamma^{0.788}$
R^2	0,998	0,999	0,997
$\mu_{ap} = \mathrm{k}(\gamma)^{n-1}$	$\mu_{ap} = 4.326(\gamma)^{0.757-1}$	$\mu_{ap} = 6.446(\gamma)^{0.712-1}$	$\mu_{ap} = 3.205(\gamma)^{0.788-1}$

El índice de consistencia "k", que es una medida indirecta de la viscosidad, demuestra que al aumentar la concentración de nanofluido su valor disminuye, lo que indica una menor resistencia del fluido a deformarse y por ende una menor viscosidad. Por otra parte, el índice de comportamiento, n, con valores menores que cero para todos los casos, comprueba que el fluido tiene un comportamiento 'pseudoplástico' según lo reporta la literatura: $n > 1$ = dilatante; $n < 1$ = pseudoplástico y $n = 1$ newtoniano (Morrison, 2001).

El índice de comportamiento para emulsiones crudo-agua a menudo está en el rango 0,2-0,8, y tiende a disminuir cuando la concentración de fase dispersa aumenta, es decir, cuando empieza la coalescencia de gotas pequeñas para formar una gota de mayor tamaño. En este estudio se evidencia la disminución en este parámetro a medida que la concentración del nanofluido aumenta.

En la **Figura 26** se presentan las curvas de flujo de viscosidad vs *shear rate* para el crudo emulsionado y cada uno de los aditivos adicionados; cada curva permite comparar los efectos reológicos ocasionados por la adición del solvente, de los nanofluidos y de los aditivos comerciales en diferentes concentraciones.

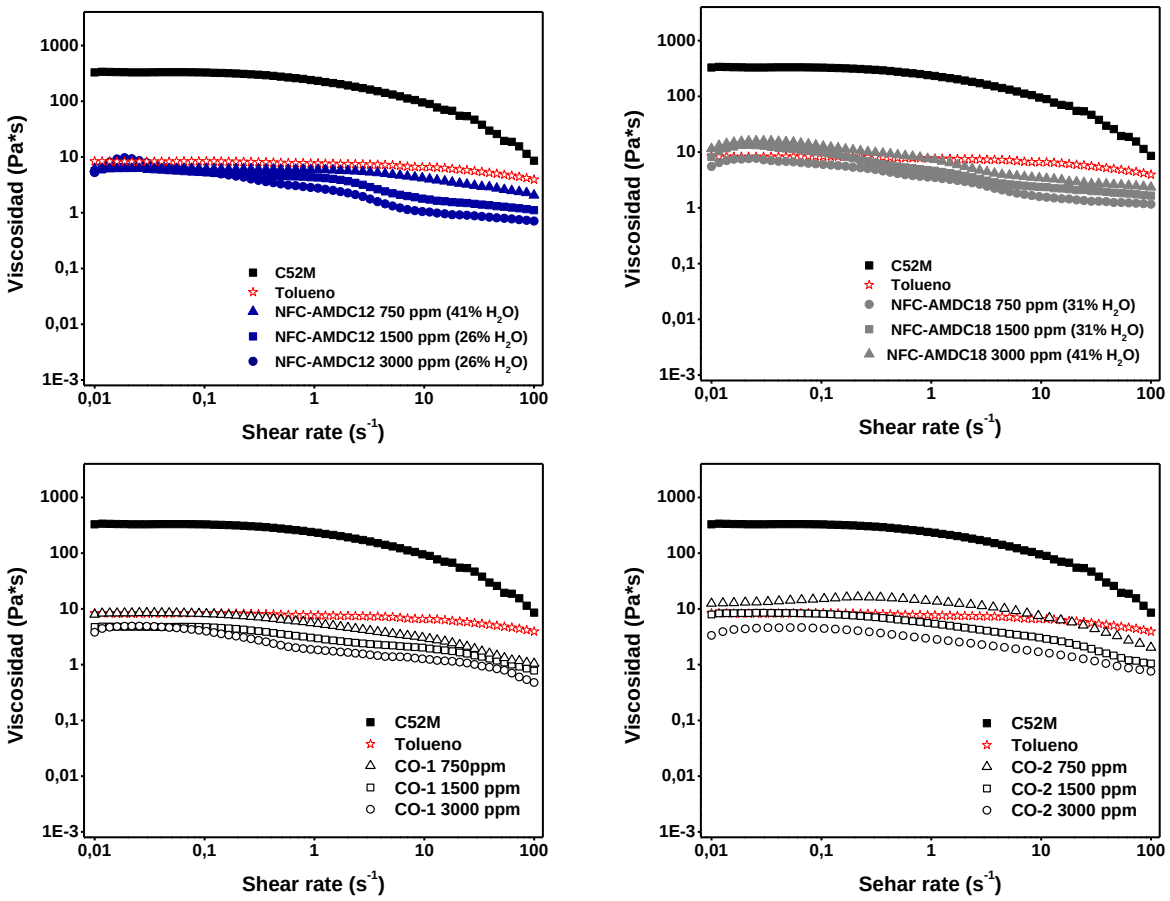


Figura 26. Curvas de Flujo de viscosidad vs *shear rate* del crudo C52M a temperatura ambiente. Aditivos: NFC-AMDC12, NCF-AMDC18, Comercial 1 y Comercial 2.

Las emulsiones *w/o* pueden comportarse como fluidos no newtonianos; es decir que su viscosidad no es constante en el tiempo sino que es función de una velocidad de deformación o *shear rate*. El tamaño, forma, cantidad y deformación de las gotas de fase dispersa, así como las interacciones que ocurren entre ellas, afectan significativamente la reología de las emulsiones; cuya viscosidad es mayor que las viscosidades de las fases que la componen (agua y crudo) (Holmberg, 2002).

Por esta razón, es importante la selección del demulsificante adecuado dado que estos compuestos modifican la compresibilidad y las propiedades reológicas de las películas interfaciales agua-crudo permitiendo el drenaje de las películas delgadas

entre las gotas dispersas lo cual favorece la coalescencia y la separación de las fases de la emulsión (Al-Sabagh et al., 2013).

Las gráficas de viscosidad inician con un comportamiento constante a bajos valores de *shear rate*. Esto se debe a que a estos valores el fluido no presenta deformaciones significativas. A valores superiores a 0,1 s^{-1}, la viscosidad de la emulsión disminuye considerablemente al aumentar la concentración de los nanofluidos y de los aditivos comerciales; lo cual se debe a que el volumen de fase dispersa disminuye a medida que aumenta la deshidratación de las emulsiones de crudo por acción de los demulsificantes agregados. Dado que el crudo tratado presenta menor cantidad de agua (tamaño y volumen de gotas), la emulsión presenta menor resistencia a fluir.

Al contrastar la reología con los resultados de las pruebas de botella se encuentra una relación coherente. Por ejemplo, para el nanofluido NFC-AMDC12 la recuperación de agua es proporcional a la concentración del aditivo, razón por la cual la viscosidad y el índice de consistencia disminuyen al igual que el índice de comportamiento. En el caso del nanofluido NFC-AMDC18, las concentraciones de 750 y 1500 ppm alcanzaron un mayor porcentaje de agua recuperada (68%); razón por la cual el índice de comportamiento tiene valores inferiores a la concentración de 3000 ppm, donde la recuperación de agua fue menor (58%).

La reología de la emulsión al ser tratada con los aditivos comerciales también evidencia la similitud del efecto surfactante de los nanofluidos con base en celulosa funcionalizada. Esto puesto que, al igual que los nanofluidos, el efecto reológico causado por el aditivo comercial hace que el crudo emulsionado se comporte como un fluido pseudoplástico y disminuya su viscosidad en varios órdenes de magnitud, lo que evidencia un cambio de la composición de la emulsión que puede atribuirse la separación de fases.

Es importante enfatizar que el uso del tolueno como solvente, en todos los casos, contribuye a una reducción significativa de la viscosidad de la fase continua. La disminución de esta propiedad le permite a la molécula surfactante entrar en contacto con las fases; además genera un aumento en la diferencia de densidades de las dos fases, aumenta la velocidad en el movimiento de las gotas y reduce los tiempos de coalescencia (Marfisi, 2005).

6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanofibrillas de celulosa cristalina mediante la oxidación con el radical TEMPO. La morfología de estas nanofibrillas es alargada y altamente enredada, con diámetros de tamaño nanométrico y longitudes que alcanzan varios micrómetros. En suspensión acuosa, estas nanopartículas presentaron alta estabilidad coloidal en el tiempo.

Las nanofibrillas de celulosa presentaron un índice de cristalinidad mayor de 60% y la temperatura de degradación térmica no varió significativamente tras la reacción de oxidación; por ende, los materiales sintetizados además de ser cristalinos son estables térmicamente, propiedad que permite que sean aplicados en procesos de rompimiento de emulsiones que involucren altas temperaturas.

Se diseñó una metodología eficiente para la amidación superficial de las nanofibrillas de celulosa por medio del acoplamiento con aminas primarias de cadena larga, utilizando la sal de uronio TBTU como agente amidante. Los materiales funcionalizados presentaron propiedades térmicas mejoradas en comparación con las nanofibrillas de partida. Adicionalmente, aumentó la hidrofobicidad del biopolímero, lo cual permitió la dispersión de estos productos en solventes de mediana polaridad como el tolueno. Con base en esto, se formularon los nanofluidos NFC-AMDC12 y NFC-AMDC18.

Los nanofluidos con base en materiales celulósicos funcionalizados presentaron alta eficiencia (hasta 73%) en la deshidratación de la emulsión del crudo C52M durante las pruebas de botella y su desempeño fue similar al de un primer aditivo comercial e incluso superior al de un segundo aditivo comercial. Al evaluar el efecto

del solvente-vehículo utilizado (tolueno) la eficiencia de separación de agua fue inferior al 12 %, razón por la cual el efecto demulsificante se atribuye a las nanopartículas de celulosa funcionalizadas.

Por medio del análisis reológico se determinó el comportamiento pseudoplástico del crudo y se evaluó la viscosidad de la emulsión, la cual disminuyó considerablemente a medida que aumentó la concentración de los nanofluidos adicionada. Esto permitió corroborar los cambios fisicoquímicos de la emulsión como consecuencia del tratamiento químico. El análisis morfológico del crudo deshidratado permitió observar una disminución en el tamaño y en la cantidad de las gotas de agua en el crudo en comparación con su estado inicial emulsionado.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda evaluar los nanofluidos de celulosa funcionalizada, derivados de este trabajo de investigación, en diferentes emulsiones naturales de crudos pesados y extra pesados colombianos, con el fin de evaluar la versatilidad de estos productos en la separación eficiente de emulsiones.

Se recomienda llevar a cabo la reacción de amidación con aminas primarias de diferentes longitudes de cadena alifática, diferentes a las empleadas en este trabajo de investigación, con el fin de abarcar un rango amplio de compuestos derivados de las NFC que puedan ser útiles en la deshidratación de emulsiones de crudos naturales colombianos. Asimismo, evaluar el efecto de co-surfactantes en los nanofluidos. Esto podría disminuir la concentración de principio activo necesario para la demulsificación eficiente de las emulsiones naturales de tipo *w*/*o*.

Para establecer experimentalmente el mecanismo de deshidratación de las emulsiones de tipo *w*/*o*, se recomienda realizar estudios de difusión molecular de los productos derivados de las NFC. Asimismo, se recomienda determinar el cambio en la tensión interfacial a medida que se agregan diferentes concentraciones de los nanofluidos con base en nanofibrillas de celulosa funcionalizadas, así como la determinación de la capacidad micelar crítica de estos materiales.

Realizar el análisis oscilatorio del crudo emulsionado antes y después del tratamiento químico para determinar el comportamiento viscoelástico (módulos de elasticidad) de la emulsión y sus cambios a medida que aumenta la concentración del aditivo.

BIBLIOGRAFÍA

Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. Carbohydr. Polym., 99, 649-665.

Aguilar, M. I., Sáez, J., Soler, A., Otruño, J. F. Tratamiento Físico-Químico de Aguas Residuales: Coagulación-Floculación. Murcia: Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones, 2002. 153 p.

Al-Sabagh, A. M., Kandile, N. G., El-Ghazawy, R. A., Noor El-Din, M. R. (2011). Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions. Egypt. J. Pet., 20 (2), 67-77.

Al-Sabagh, A. M., Nasser, N. M., Abd El-Hamid, T. M. (2013). Investigation of kinetic and rheological properties for the demulsification process. Egypt. J. Pet., 22 (1), 117-127.

Araki, J., Wada, M., Kuga, S. (2001). Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. Langmuir, 17 (1), 21-27.

Arla, D., Sinquin, A., Palermo, T., Hurtevent, C., Gracia, A., Dicharry, C. (2007). Influence of pH and water content on the type and stability of acidic crude oil emulsions. Energy & Fuels, 21 (3), 1337-1342.

Ball, D. W. Fisicoquímica. Colorado: Ediciones Paraninfo, 2004. 840 p.

Benkaddour, A., Journoux-Lapp, C., Jradi, K., Robert, S., Daneault, C. (2014). Study of the hydrophobization of TEMPO-oxidized cellulose gel through two routes: amidation and esterification process. J. Mater. Sci., 49 (7), 2832-2843.

Besbes, I., Alila, S., Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. Carbohydr. Polym., 84 (3), 975-983.

Bragd, P. L., van Bekkum, H., Besemer, A. C. (2004). TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: survey of methods and applications. Top. Catal., 27 (1-4), 49-66.

Bulpitt, P., Aeschlimann, D. (1999). New strategy for chemical modification of hyaluronic acid: preparation of functionalized derivatives and their use in the formation of novel biocompatible hydrogels. J. Biomed. Mater. Res., 47 (2), 152-169.

Cadena, Á. I. Cadena del petróleo 2013 [en línea]. Diponible en: http://www1.upme.gov.co/sites/default/files/news/3086/files/cadena_del_petroleo_2013.pdf. Fecha de acceso: 24 de marzo de 2016.

Calahorro, C. V. Química General. Introducción a La Química Teórica. Salamanca: Ediciones Universidad de Salamanca, 1995. 559 p.

Camino, N. A., Pilosof, A. M. R. (2011). Hydroxypropylmethylcellulose at the oil-water interface. Part ii. Submicron-emulsions as affected by pH. Food Hydrocoll., 25 (5), 1051-1062.

Carey, F. A. Química Orgánica. México: McGraw-Hill, 2006. 1246 p.

Chen, Z., Peng, J., Ge, L., Xu, Z. (2015). Demulsifying water-in-oil emulsions by ethyl cellulose demulsifiers studied using focused beam reflectance measurement. Chem. Eng. Sci., 130, 254-263.

Chinchilla, R., Dodsworth, D. J., Nájera, C., Soriano, J. M. (2000). Polymer-bound TBTU as a new solid-supported reagent for peptide synthesis. Tetrahedron Lett., 41, 2463-2466.

Coseri, S., Biliuta, G., Simionescu, B. C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., Harabagiu, V. (2013). Oxidized cellulose--survey of the most recent achievements. Carbohydr. Polym., 93 (1), 207-215.

Czarnecki, J., Tchoukov, P., Dabros, T. (2012). Possible role of asphaltenes in the stabilization of water-in-crude oil emulsions. Energy and Fuels, 26 (9), 5782-5786.

Davies, J. T. (1957A). Quantitative kinetic theory of emulsion type I. Physical chemistry of the emulsifying agent. En: Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity, Butterworths, London, 426-438.

Dufresne, A. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Berlín: Walter De Gruyter, 2012. 460 p.

Ese, M., Kilpatrick, P. (2004). Stabilization of water-in-oil emulsions by naphthenic acids and their salts: model compounds, role of ph, and soap: acid ratio. J. Dispers. Sci., 25 (3), 253-261.

Fan, Y., Sjo, J. (2009). Chemical destabilization of crude oil emulsions: effect of nonionic surfactants as emulsion inhibitors. Energy & Fuels, 23 (11), 4575-4583.

Feng, X., Mussone, P., Gao, S., Wang, S., Wu, S. Y., Masliyah, J. H., Xu, Z. (2010). Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethyl-cellulose. Langmuir, 26 (5), 3050-3057.

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 demul-sification of water-in-diluted bitumen emulsions. Ind. Eng. Chem. Res., 50 (10), 6347-6354.

Follain, N., Montanari, S., Jeacomine, I., Gambarelli, S., Vignon, M. R. (2008). Cou-pling of amines with polyglucuronic acid: evidence for amide bond formation. Carbo-hydr. Polym., 74 (3), 333-343.

Follain, N., Marais, M. F., Montanari, S., Vignon, M. R. (2010). Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals. Polymer, 51 (23), 5332-5344.

Fraczyk, J., Kolesinska, B., Relich, I., Kaminski, Z. J. Cellulose functionalysed with grafted oligopeptides. Ottawa: InTec, 2013, 241-278.

Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., Isogai, A. (2011). Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. Carbohydr. Polym., 84 (1), 579-583.

Fujisawa, S., Saito, T., Isogai, A. (2012). Nano-dispersion of TEMPO-oxidized cellu-lose/aliphatic amine salts in isopropyl alcohol. Cellulose, 19 (2), 459-466.

Fujisawa, S., Ikeuchi, T., Takeuchi, M., Saito, T., Isogai, A. (2012). Superior rein-forcement effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in polystyrene matrix: op-tical, thermal, and mechanical studies. Biomacromolecules., 13 (7), 2188-2194.

Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., Isogai, A. (2010). Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. Polym. Degrad. Stab., 95 (9), 1502-1508.

Fukuzumi, H., Saito, T., Isogai, A. (2013). Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. Carbohydr. Polym., 93 (1), 172-177.

Gandini, A., Belgacem, M. N. (2015). The surface and in-depth modification of cellulose fibers. Adv. Polym. Sci., 1-34.

Gao, N., Yan, Y. (2012). Nanoscale characterisation of surface wettability based on nanoparticles. Nanoscale, 4, 2202-2218.

Goldszal, A., Bourrel, M. (2000). Demulsification of crude oil emulsions: correlation to microemulsion phase behavior. Ind. Eng. Chem. Res., 39 (8), 2746-2751.

Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M. R. (2006). TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. Cellulose, 13 (6), 679-687.

Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. Chem. Rev., 110 (6), 3479-3500.

Han, S. Y., Kim, Y. A. (2004). Recent development of peptide coupling reagents in organic synthesis. Tetrahedron, 60 (11), 2447-2467.

Holmberg, K., Jönsson, B. Kronberg, B and Lindman, B. Surfactants and polymers in aqueous solution. Chichester: Jonh Wiley & Sons, 2002. 547 p.

Hou, J., Feng, X., Masliyah, J., Xu, Z. (2012). Understanding interfacial behavior of ethylcellulose at the water-diluted bitumen interface. Energy & Fuels, 26 (3), 1740-1745.

Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M., Forest, T. A. (2008). Cellulosic nanocomposites: a review. BioResourses, 3, 929-980.

Isogai, A., Kato, Y. (1998). Preparation of polyuronic acid from cellulos by TEMPO-mediated oxidation. Cellulose, 5, 153-164.

Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. Nanoscale, 3 (1), 71-85.

Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, T., Saito, T., Isogai, A., Iwata, T. (2010). Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils. Polym. Degrad. Stab., 95 (8), 1394-1398.

Jiang, F., Hsieh, Y. L. (2013). Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. Carbohydr. Polym., 95 (1), 32-40.

Johansson, A., Åkerblom, E., Ersmark, K., Lindeberg, G., Hallberg, A. (2000). An improved procedure for N- to C-directed (inverse) solid-phase peptide synthesis. J. Comb. Chem., 2 (5), 496-507.

Johnson, R. K., Zink-Sharp, A., Glasser, W. G. (2011). Preparation and characterization of hydrophobic derivatives of TEMPO-oxidized nanocelluloses. Cellulose, 18 (6), 1599-1609.

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 50 (24), 5438-5466.

Vander Kloet, J., Schramm, L. L., Shelfantook, B. (2002). Application of the hydrophile-lipophile balance concept to the classification of demulsifiers and bituminous froth and its components. Fuel Process. Technol., 75 (1), 9-26.

Kokal, S. (2008). Crude oil emulsions: everything you wanted to know but were afraid to ask. Society of Petroleum Engineers, 1-38.

Kokal, S., Aramco, S. (2005). Crude-oil emulsions : a state-of-the-art review. SPE Prod. Facil., 20, 5-13.

Lasseuguette, E. (2008). Grafting onto microfibrils of native cellulose. Cellulose, 15 (4), 571-580.

Levan, S. L. Thermal Degradation. Concise Encyclopedia of Wood & Wood-based Materials. Berlin: Pergamon Press, 1989, 271-273.

Lif, A., Stenstad, P., Syverud, K., Nydén, M., Holmberg, K. (2010). Fischer-Tropsch diesel emulsions stabilised by microfibrillated cellulose and nonionic surfactants. J. Colloid Interface Sci., 352 (2), 585-592.

Lima, M. M. D. S., Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. Macromol. Rapid Commun., 25, 771-787.

Liu, Y., Wang, H., Yu, G., Yu, Q., Li, B., Mu, X. (2014). A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. Carbohydr. Polym., 110, 415-422.

Lu, P., Hsieh, Y. L. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. Carbohydr. Polym., 82 (2), 329-336.

Marchant, R. E., Anderson, E. H., Zhu, J. (2005). Polysaccharide surfactants: structure, synthesis, and surface-active properties. Marcel Dekker, 1-31.

Marfisi, S. Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. Trabajo de grado de Doctor en Ciencias Aplicadas. Mérida: Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, 2005. 134 p.

Melone, L., Altomare, L., Alfieri, I., Lorenzi, A., De Nardo, L., Punta, C. (2013). Ceramic aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibre templates: synthesis, characterization, and photocatalytic properties. J. Photochem. Photobiol. A Chem., 261, 53-60.

Milanovic, J., Kostic, M., Skundric, P. (2012). Structure and properties of Tempo-oxidized cotton fibers. Chem. Ind. Chem. Eng. Q., 18 (3), 473-481.

Milanovic, J., Schiehser, S., Milanovic, P., Potthast, A., Kostic, M. (2013). Molecular weight distribution and functional group profiles of TEMPO-oxidized lyocell fibers. Carbohydr. Polym., 98 (1), 444-450.

Mishra, S. P., Thirree, J., Manent, A., Chabot, B. (2011). Ultrasound-catalyzed TEMPO-mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: effect of process variables. BioResourses, 6, 121-143.

Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., Daneault, C. (2012). Production of nanocellulose from native cellulose - various options utilizing ultrasound. Bioresources, 7 (1), 422-436.

Missoum, K., Belgacem, M. N., Bras, J. (2013). Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. Materials, 6, 1745-1766.

Montalbetti, C. A. G. N., Falque, V. (2005). Amide bond formation and peptide coupling. Tetrahedron, 61 (46), 10827-10852.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chem. Soc. Rev.,40, 3941-3994

Morrison, F. A. 2001. Understanding Rheology. Oxford: Oxford University Press, 2001. 560 p.

De Nooy, A. E. J., Besemer, A. C., van Bekkum, H. (1994). Highly selective TEMPO mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. Receuil des Trav. Chim. des Pays-Bas, 113 (3), 165-166.

Ojinnaka, C. M., Ajienka, J. A., Abayeh, O. J., Osuji, L. C., Duru, R. U. Formulation of best-fit hydrophile/lipophile balance-dielectric permittivity demulsifiers for treatment of crude oil emulsions. Egyptian Journal of Petroleum. DOI:10.1016/j.ejpe.2015.12.005.

Okita, Y., Fujisawa, S., Saito, T., Isogai, A. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents. Biomacromolecules, 12 (2), 518-522.

Petersson, L., Oksman, K. (2006). Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. Compos. Sci. Technol., 66, 2187-2196.

Praskalo, J., Kostic, M., Potthast, A., Popov, G., Pejic, B., Skundric, P. (2009). Sorption properties of TEMPO-oxidized natural and man-made cellulose fibers. Carbohydr. Polym., 77 (4), 791-798.

Quintana, Javier. Evaluación de trabajos de estimulación orgánica en pozos del campo YARIGUI – CANTAGALLO. Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2008, 99 p.

Rattaz, A., Mishra, S. P., Chabot, B., Daneault, C. (2011). Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation. Cellulose, 18 (3), 585-593.

Saito, T., Isogai, A. (2004). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. Biomacromolecules, 5 (5), 1983-1989.

Saito, T., Shibata, I., Isogai, A., Suguri, N., Sumikawa, N. (2005). Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation. Carbohydr. Polym., 61 (4), 414-419.

Saito, T., Okita, Y., Nge, T. T., Sugiyama, J., Isogai, A. (2006). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. Carbohydr. Polym., 65 (4), 435-440.

Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. Biomacromolecules, 8 (8), 2485-2491.

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. Int. Chem. Eng., 30 (1), 103-116.

Scherrer, P. (1918). Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of rontgen rays. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 2, 89-93.

Schramm, L. L. Surfactants - Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Cambridge: Press syndicate of the Universtity of Cambridge, 615.

Soriano Samora, M. J. Nuevos Reactivos Poliméricos Para El Acoplamiento Y Protección de Aminoácidos. Alicante. 2002, 134 p.

Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Text. Res. J., 29 (10), 786-794.

Sehgal, D., Vijay, I. K. (1994). A method for the high efficiency of water-soluble carbodiimide-mediated amidation. Analytical biochemistry, 218(1), 87-91.

Shanmugharaj, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. J. Colloid Interface Sci., 401, 148-154.

Sharma, P. R., Varma, A. J. (2013). Functional nanoparticles obtained from cellulose: engineering the shape and size of 6-carboxycellulose. Chem. Commun., 49 (78), 8818-8820.

Sharma, P. R., Varma, A. J. (2014). Functionalized celluloses and their nanoparticles: morphology, thermal properties, and solubility studies. Carbohydr. Polym., 104, 135-142.

Shen, D. K., Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. Bioresour. Technol., 100 (24), 6496-6504.

Sjöblom, J., Hemmingsen, P. V, Kallevik, H. (2007). The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions. Asph. Heavy Oils, Pet., 549-587.

Song, Q., Winter, W., Bujanovic, B., Amidon, T. (2014). Nanofibrillated cellulose (NFC): a high-value co-product that improves the economics of cellulosic ethanol production. Energies, 7 (2), 607-618.

Suh, D. S., Chang, P. S., Kim, K. O. (2007). Physicochemical properties of cellulose selectively oxidized with the 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyl oxoammonium ion. J. Food Chem. Toxicol., 72 (5), 235-242.

Tanaka, R., Saito, T., Isogai, A. (2012). Cellulose Nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/$NaClO_2$ systems in water at pH 4.8 or 6.8. Int. J. Biol. Macromol., 51 (3), 228-234.

Taubner, T., Čopíková, J., Havelka, P., Synytsya, A. (2013). Preparation of amidated derivatives of monocarboxy cellulose. Cellulose, 20 (4), 2045-2055.

Tesoro, G. (1986). Cellulose Chemistry and Its Applications. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 24, 294-295.

Toffey, A., Glasser, W. G. (2001). Chitin Derivatives III Formation of Amidized Homologs of Chitosan. Cellulose, 8(1), 35-47.

Valeur, E., Bradley, M. (2009). Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents. Chem. Soc. Rev., 38 (2), 606-631.

Wada, M., Kondo, T., Takeshi, O. Wada, M. (2003). Thermally induced crystal transformation from cellulose Iα to Iβ. Polym. J., 35 (2), 155-159.

Wei, Y., Cheng, F., Hou, G., Sun, S. (2008). Amphiphilic cellulose: surface activity and aqueous self-assembly into nano-sized polymeric micelles. React. Funct. Polym., 68 (5), 981-989.

Wertz, J. L., Bédué, O., Mercier, J. P. Cellulose Science and Technology. Lausanne: EFPL Press, 2010. 364 p.

Xia, L., Lu, S., Cao, G. (2004). Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. J. Colloid Interface Sci., 271 (2), 504-506.

Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J. Y., Haagenson, D., Wiesenborn, D. P. (2013). Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. Appl. Mater. Interfaces, 5 (8), 2999-3009.

Yurkshtovich, T. L., Alinovskaya, V. A. (2008). Sorption of aliphatic amines by monocarboxycellulose from aqueous and water-ethanol solutions. Colloid J., 70 (3), 377-383.

Zabivalova, N. M., Bochek, A. M., Kalyuzhnaya, L. M., Vlasova, E. N., Volchek, B. Z. (2003). Carboxymethyl cellulose amides and their properties. Russ. J. Appl. Chem., 76 (12), 1998-2002.

Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., Wang, Z. (2008). Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. J. Mater. Chem., 18 (6), 621.

Zhu, L., Kumar, V., Banker, G. S. (2001). Examination of oxidized cellulose as a macromolecular prodrug carrier: preparation and characterization of an oxidized cellulose-phenylpropanolamine conjugate. Int J Pharm., 223(1-2), 35-47.