



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“APLICACIÓN DE LOS ESTUDIOS TERMOCINÉTICOS A
ACEITES PESADOS Y EXTRAPESADOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA PETROLERA

P R E S E N T A :

JÉSSICA ELISCHÉVA RIVERA GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO



CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F., OCTUBRE DE 2015

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todas las bendiciones que me ha brindado a lo largo de mi vida, por darme la familia que tengo y permitirme realizar mis sueños.

A mi mamá, Jéssica García, por siempre proveerme todos los medios para lograr mis metas: educación, paciencia, apoyo incondicional y sobre todo amor. Gracias por nunca dejarme renunciar a lo que más anhelo, no alcanzaría nunca a pagar todo lo que me has dado. *“Y no me olvido de tus caricias y no me olvido de tu dolor, que pensaste en nosotros primero, no te acordaste sólo de vos. Para que hubiera para almorzar y que tuviéramos en qué soñar. No lo dudes de todo eso no me voy a olvidar...”*. A Felipe, quien se ha preocupado por darnos lo mejor desde el primer momento, no imagino haber completado esta meta sin todo tu apoyo.

A mis hermanos Priscila y David que siempre han estado a mi lado compartiendo los momentos más importantes y decisivos de mi vida, triunfos y derrotas, penas y glorias. *“Hay que saber aceptar que existen los días magros porque son el contrapeso de los que traen milagros, ahora yo disfruto el verme parado, es sólo por que supe soportar estar arrodillado...”*.

A mi familia que siempre ha estado apoyándome y creyendo en mí, en especial a mi abuela Silvia, mi abuelo Salvador, Urias y Abdón.

A una persona infinitamente diferente a mí que siempre me hace reír, que durante toda la carrera me brindó su amistad, siempre dándome palabras de ánimo, escuchándome y acompañándome a pesar de los pesares, no encontraré las palabras suficientes para agradecerte Gaby. *“Creí que estaba sola y no era cierto, si tengo con quien quedarme a festejar...”*.

A Anell quien me hizo esforzarme y dar lo mejor de mí los últimos semestres. Quien comenzó siendo mi compañera de estudios pero que al poco tiempo se convirtió en mi gemela, con quien comparto tantos gustos, algunas locuras y muchísimas risas. *“¡¡Gracias totales chaira!!”*

A Jhon quien después de tantos años sigue apoyándome y confiando en mí. Gracias por todos estos años de amistad y los que vienen. Por demostrarme que se puede ser todo lo que uno quiera.

A Eduardo Mandujano que siempre me anima a seguir adelante, que a pesar de la distancia sigue al pendiente de mí, que me ha demostrado con el ejemplo que siempre hay que mejorar no solo como profesionista, también como persona.

A Alejandro, por todos los años que ha estado a mi lado brindándome su amistad incondicional, por todos los libros que siempre me han dejado un aprendizaje.

Al Ing. Carlos Alberto Avendaño Salazar, que más allá de ser mi profesor y asesor de tesis siempre me ha brindado su amistad, gracias por la confianza que ha puesto en mí y en este trabajo. Gracias por los conocimientos transmitidos, por todas las horas invertidas en este proyecto de tesis, por la paciencia y por los ánimos infundidos.

A los Ingenieros Héctor Erick Gallardo Ferrera, Israel Castro, al M.I. Alfredo León García y a los Doctores Erick Luna Rojero y Edgar Ramírez Jaramillo por la revisión del presente trabajo y las aportaciones al mismo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Ingeniería que me formaron como profesionista. A todos los profesores que en mayor o menor grado pudieron transmitirme la pasión por la carrera que elegí.

Al laboratorio de tamaño de partícula y termoanálisis y al de análisis físicos del IMP por permitirme llevar a cabo las pruebas experimentales indispensables para el desarrollo de mi tesis. En especial a la I.Q. Beatriz Mar y Mar y al M.I. Félix Valencia Sánchez por todos los conocimientos que compartieron conmigo, por su ayuda al realizar las pruebas y por la paciencia que me mostraron en todo momento.

RESUMEN

A través de las técnicas de análisis térmico es posible medir la variación de algunas propiedades físicas y/o químicas de una muestra mientras se incrementa o disminuye la temperatura. Estas técnicas han sido ampliamente utilizadas en diversas industrias para el control de procesos y de calidad.

En los últimos años, la aplicación de estas técnicas ha ganado un amplio interés para estudiar el comportamiento y la cinética de los hidrocarburos bajo calentamiento, debido a su importancia para la industria y la economía. Una de las principales dificultades en el manejo de crudos pesados y extra pesados es que no se conoce completamente su comportamiento térmico.

La presente tesis tiene como objetivo describir las técnicas de análisis térmico y profundizar en aquellas que se utilizan para caracterizar el crudo: Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En el capítulo 1 se presentan las propiedades de los hidrocarburos, lo cual incluye el origen del petróleo, la composición química de los fluidos petroleros así como sus propiedades físicas y químicas, se diferencian los fluidos simples y estructurados y se presentan las características de las ceras y los asfaltenos. Finalmente, se definen los conceptos de floculación precipitación y depositación.

En el capítulo 2 se presenta un panorama general del análisis térmico: cómo surgió, en qué industrias ha sido empleado, las técnicas que tienen mayor uso, la configuración general de los instrumentos empleados, así como algunas consideraciones que se deben tomar en cuenta al realizar los experimentos.

El capítulo 3 se describe las técnicas más empleadas, profundizando en la Termogravimetría y en la Calorimetría Diferencial de Barrido. En este capítulo se describe para cada técnica el equipo empleado, la propiedad que se mide, las características particulares de cada experimento y sus aplicaciones.

En el capítulo 4 se menciona porqué es importante determinar la cinética de las reacciones que ocurren al realizar un análisis térmico y se escriben los diversos métodos mediante los cuales se puede obtener un modelo representativo. También se muestran las diferencias entre las reacciones homogéneas y heterogéneas.

En el capítulo 5 se presentan las pruebas experimentales realizadas en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) para llevar a cabo las técnicas de Termogravimetría y de Calorimetría Diferencial de Barrido. Ambas técnicas se realizaron en una muestra de crudo extra pesado de 6°API.

En el capítulo 6 se realiza la interpretación de la curva TG obtenida en la prueba experimental, diferenciando entre las etapas y regiones que se observan en el gráfico. Así mismo, se calcula la energía de activación con los datos obtenidos, mediante dos métodos integrales: Arrhenius y Coats and Redfern.

CONTENIDO

RESUMEN	v
CONTENIDO.....	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABLAS	xiii
INTRODUCCIÓN.....	xv
1. Propiedades y comportamiento de los Hidrocarburos	1
1.1. Origen y composición del petróleo	1
1.1.1. El origen y la formación del petróleo.....	1
1.1.2. Composición del petróleo.....	5
1.2. Química de los fluidos petroleros	6
1.2.1. Alifáticos.....	6
1.2.2. Aromáticos	10
1.2.3. Grupos orgánicos	11
1.3. Propiedades físicas de los hidrocarburos.....	12
1.4. Propiedades químicas de los hidrocarburos	15
1.5. Fluidos estructurados.....	15
1.5.1. Diferencia entre un fluido simple y un fluido estructurado	15
1.6. Precipitados de los hidrocarburos	16
1.6.1. Ceras.....	16
1.6.2. Asfaltenos	17
1.7. Floculación, precipitación y depositación	18

2.	Análisis Térmico (TA).....	21
2.1.	Historia breve de los Análisis Térmicos.....	21
2.2.	Definición y características del Análisis Térmico	22
2.3.	Propiedades de la muestra	24
2.3.1.	Variables de estado.....	24
2.4.	Programación de temperatura.....	25
2.5.	Técnicas de mayor uso	25
2.5.1.	Tipos de mediciones	27
2.6.	Instrumentos del Análisis Térmico.....	27
2.6.1.	Selección del equipo	28
2.7.	Resultados obtenidos.....	29
2.8.	Calorimetría.....	30
2.9.	Procesos térmicos	31
2.10.	Aplicaciones en la industria petrolera	32
3.	Métodos Experimentales.....	34
3.1.	Termogravimetría (TG).....	34
3.1.1.	Termobalanza	35
3.1.2.	Medición de la temperatura	38
3.1.3.	Clasificación de las curvas TG	39
3.1.4.	Termogravimetría Derivada (DTG).....	41
3.1.5.	Aplicaciones	42
3.2.	Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	43
3.2.1.	Definiciones de DTA y DSC.....	43
3.2.2.	Consideraciones generales de los instrumentos DTA y DSC	44

3.2.3.	Sistema de medición DTA	45
3.2.4.	Sistemas de medición DSC	47
3.2.5.	DSC Modulado (MDSC, por sus siglas en inglés).....	49
3.2.6.	Procesos Térmicos durante el DTA y DSC	49
3.2.7.	Factores que afectan los métodos DTA y DSC	51
3.2.8.	Aplicaciones del DTA y DSC.....	52
3.3.	Análisis Termomecánico (TMA)	52
3.3.1.	Termomecanometría dinámica (DMA).....	55
3.4.	Detección de Gas Desprendido (EGD) y Análisis de Gas Desprendido (EGA)	56
3.4.1.	Diferencia entre EGD y EGA	56
3.4.2.	Detección de Gas Desprendido (EGD).	57
3.4.3.	Análisis de Gas Desprendido (EGA).....	58
3.4.4.	Aplicaciones del EGD y EGA	59
3.5.	Termoptometría (TO).....	60
3.5.1.	Termomicroscopía	60
3.5.2.	Termo-optometría	61
3.5.3.	Termoluminiscencia.....	62
3.6.	Termoelectrometría.....	63
3.7.	Termosonimetría (TS) y termoacustimetría.....	64
3.7.1.	Termosonimetría (TS)	64
3.7.2.	Termoacustimetría.....	65
3.8.	Efectos de factores experimentales.....	67
4.	Cinética de las reacciones del análisis térmico.....	70
4.1.	Reacciones homogéneas.....	71

4.2.	Reacciones heterogéneas	71
4.2.1.	Formulación del problema.....	72
4.3.	Métodos para determinar los parámetros cinéticos de la reacción.....	75
4.3.1.	Métodos diferenciales	75
4.3.2.	Métodos integrales.....	77
5.	Técnicas TG/DTG y DSC.....	80
5.1.	Termogravimetría (TG).....	80
5.1.1.	Prueba experimental TG	87
5.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	90
5.2.1.	Prueba experimental DSC	93
6.	Caso de Aplicación y análisis de resultados.....	97
6.1.	Gráfica TG/DTG	97
6.1.1.	Delimitación de las etapas	97
6.1.2.	Delimitación de las regiones.....	99
6.2.	Análisis Termocinético	100
6.2.1.	Métodos de Arrhenius y Coats and Redfern.....	100
	CONCLUSIONES.....	105
	RECOMENDACIONES.....	107
	Referencias.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Evolución de la materia orgánica (Schlumberger, 2011).....	2
Figura 1-2 Maduración del Kerógeno (Modificado de Schlumberger, 2011).....	5
Figura 1-3. Estructura lineal de los primeros tres alcanos (Modificado de Chang, 2010).....	8
Figura 1-4. Isómeros estructurales del butano (Modificado de Chang, 2010).....	8
Figura 1-5. Isómeros geométricos (Chang, 2010).....	9
Figura 1-6. Estructura de los primeros cuatro cicloalcanos (Modificado de Chang, 2010).....	9
Figura 1-7. Representación del benceno (Modificado de Chang y McCain).	10
Figura 1-8. Método de fraccionamiento del petróleo crudo simplificado.	12
Figura 1-9. Depositación de sólidos (Modificado de Ramírez, 2001).	19
Figura 2-1. Clasificación de las variables de estado.....	24
Figura 2-2. Principio básico de un instrumento de medición de análisis térmico (Modificado de Brown, 1998).....	28
Figura 2-3. Clasificación de los calorímetros (Brown, 2010).	31
Figura 3-1. Esquema de una termobalanza (Modificado de Brown, 1988).....	35
Figura 3-2. Principales tipos de curvas TG (Modificado de Brown, 1988).....	40
Figura 3-3. Comparación de las curvas TG y DTG.	42
Figura 3-4. Esquemas comparativos de los aparatos DTA. (a) Con crisoles de pie. (b) De medición de bloques. (Modificado de Brown, 1988).	46
Figura 3-5. Instrumentos de flujo de calor DSC. (a)DSC de tipo disco. (b)DSC de tipo cilindro. (Modificado de Brown, 1998).	48
Figura 3-6. Compensación de potencia DSC (Modificado de Brown, 1998).....	49
Figura 3-7. Curva típica DTA (Modificado de Brown. 1988).	50
Figura 3-8. Curva típica DSC (Modificado de Brown, 1988).....	51
Figura 3-9. Arreglo típico de un analizador Termomecánico (Modificado de Hatakeyama & Zhenhai, 1998).	53
Figura 3-10. Tipos de sondas utilizadas durante el TMA (Modificado de Hatakeyama & Zhenhai, 1998).	54
Figura 3-11. Diagrama de un DMA (Modificado de Hatakayema, Zhenhai, 1998).....	56

Figura 3-12. Esquema representativo de la detección del gas desprendido, EGD (Modificado de Brown, 1988).....	58
Figura 3-13. Configuración para microscopía con platinas calientes (Modificado de Brown, 1988).	61
Figura 3-14. Configuración de la microscopía con platinas calientes con termo-optometría.	62
Figura 3-15. Esquema del aparato para TS.	65
Figura 3-16. Esquema del aparato para Termoacustimetría.	66
Figura 5-1 Partes principales del termogravímetro.....	80
Figura 5-2. Microbalanza eléctrica.....	81
Figura 5-3. Tipos de termogravímetros. a) Termogravímetro de alta temperatura (HT). b) Termogravímetro de temperatura normal.....	82
Figura 5-4. Porta muestras colocado en el centro.....	83
Figura 5-5. Horno colocado en su lugar para iniciar el experimento.	84
Figura 5-6. Regulador de flujo de gas.	85
Figura 5-7. Mufa sucia debido a los gases liberados por las muestras.....	87
Figura 5-8. Seleccionador de gas Perkin-Elmer.	88
Figura 5-9. Muestra de crudo empleada para realizar la prueba TG.	88
Figura 5-10. Gráfica de Termogravimetría (TG) y Termogravimetría Derivada (DTG).	89
Figura 5-11. Intracooler empleado para las bajas temperaturas.	90
Figura 5-12. Aparato DSC Pyris 1 de Perkin-Elmer	90
Figura 5-13. Tipos de porta muestras empleados para la prueba DSC. (a) Aluminio. (b) Oro. (c) Platino. (d) Grafito. (e) Acero Inoxidable.....	91
Figura 5-14. Colocación de la muestra y el material de referencia en el aparato DSC.	92
Figura 5-15. Balanza empleada para medir la masa de la muestra.....	94
Figura 5-16. Gráfica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	96
Figura 6-1. Etapas de pérdida de masa durante la prueba TG/DTG.....	98
Figura 6-2. Gráfica de Arrhenius para las regiones HTO y LTO.....	101
Figura 6-3. Gráfica de Coats and Redfern de las regiones LTO y HTO.....	102

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1. Composición química promedio del petróleo crudo, gas natural y asfalto (Paris, 2010).	6
Tabla 1-2. Ejemplo de nombres de alcanos.	7
Tabla 2-1. Técnicas más utilizadas en el análisis térmico (Modificado de Wendlandt, Gallagher, 1981).	25
Tabla 2-2. Principales procesos térmicos que se presentan durante el TA (Modificado de Brown, 1988).	31
Tabla 3-1. Clasificación de las atmósferas utilizadas.	37
Tabla 5-1. Clasificación de los porta muestras empleados en el DSC.	91
Tabla 6-1. Pérdida de masa en las etapas de la prueba TG/DTG, temperatura inicial y final de cada etapa y componentes que se pierden durante las etapas.	98
Tabla 6-2. Pérdida de masa en las regiones que se presentaron durante el experimento.....	100
Tabla 6-3. Rango de temperaturas para cada región en el método de Arrhenius.	101
Tabla 6-4. Resultados de E obtenidos mediante el método de Arrhenius para LTO y HTO.	102
Tabla 6-5. Rango de temperaturas para cada región en el método de Coats and Redfern.....	102
Tabla 6-6. Resultados de E obtenidos mediante el método de Coats and Redfern para LTO y HTO.	103
Tabla 6-7. Comparación de los resultados de E obtenidos mediante los dos métodos empleados.	103

INTRODUCCIÓN

La producción de crudo convencional ligero y mediano declina cada año y descubrir nuevos yacimientos se vuelve cada vez más difícil. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), se estima que las reservas en yacimientos de aceite no convencional y bitumen a nivel mundial ascienden a seis trillones de barriles, el equivalente a tres veces la cantidad de reservas de yacimientos convencionales y de gas natural.

En México, al 1 de enero de 2014, las reservas probadas de crudo se situaron en 9,812 millones de barriles, de los cuales el 62% equivalen a crudo pesado, 28% a crudo ligero y 10% a crudo superligero.

Debido a la que la cantidad de reservas de crudo pesado y extrapesado superan las de crudo ligero y superligero es de gran importancia mejorar las acciones y tecnologías que se aplican durante los distintos procesos a los que se somete este tipo de crudo: desde su extracción, almacenamiento en tanques, transporte a la refinería y finalmente, tratamiento y refinación. Una de las mayores dificultades que se presentan al manejar aceites pesados es que no se tiene pleno conocimiento de su comportamiento térmico. El estudio de sus propiedades, así como su caracterización y evaluación proporcionan datos importantes para el diseño de los procesos a los cuales se someterá el crudo; la disponibilidad de dichos datos para yacimientos descubiertos pero aún no explotados de crudo pesado y extrapesado, determinará en gran manera su futuro potencial.

Actualmente dos técnicas han cobrado relevancia para evaluar las características térmicas del petróleo: la Termogravimetría (TG) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los datos obtenidos de estas pruebas han permitido el mejoramiento de diversos procesos, principalmente en el ámbito de transporte de crudo por ductos y recuperación mejorada, aunque su campo de aplicación no ha sido delimitado por completo.

1. Propiedades y comportamiento de los Hidrocarburos

1.1. Origen y composición del petróleo

La palabra petróleo proviene del griego *πετρέλαιου* que significa "aceite de roca" (Ortuño, 2009). En la industria petrolera este término se utiliza para englobar tanto aceite como gas.

1.1.1. El origen y la formación del petróleo

Existen diversas teorías acerca del origen del petróleo, las cuales en general se pueden clasificar en dos grupos: las teorías orgánicas y las teorías inorgánicas.

De acuerdo con Ortuño (2009) las teorías inorgánicas surgieron a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, teniendo gran aceptación durante varios años. En general, las teorías inorgánicas consideraban que el petróleo se originada a partir de las reacciones químicas que se generaban entre el agua, dióxido de carbono y las diversas sustancias inorgánicas presentes en los yacimientos.

Posteriormente, durante la segunda parte del siglo XX, gracias al desarrollo de los análisis geológicos, así como de la química orgánica y la geoquímica del petróleo, se estableció formalmente el origen orgánico de los hidrocarburos.

Las teorías orgánicas establecen que el petróleo es producto de la descomposición de la materia orgánica fósil que se encuentra en los sedimentos y en las rocas, la cual ha sido transformada durante millones de años debido a las altas presiones y al aumento de la temperatura.

La materia orgánica que se encuentra en los sedimentos está constituida por todos aquellos materiales que provienen de los organismos vivos que han vivido en eras geológicas pasadas. Estos materiales orgánicos son arrastrados, junto con los sedimentos, hacia las cuencas sedimentarias donde se depositan para ser desintegrados o transformados. Una vez que los materiales orgánicos quedan atrapados entre los sedimentos evitando el acceso de oxígeno se tendrá las condiciones apropiadas para la preservación inicial de la materia orgánica, la cual será la precursora del petróleo. Para que se lleve a cabo la concentración y conservación de la

materia orgánica se requieren condiciones óptimas tanto de energía como en el ritmo de sedimentación. Las condiciones más favorables para la acumulación de sedimentos ricos en materia orgánica se localizan en las plataformas continentales, en áreas de aguas tranquilas y cuencas profundas de agua y oxígeno restringido (Ortuño, 2009).

Una vez sepultados los restos orgánicos pasarán por diferentes etapas de evolución, las cuales están condicionadas por la temperatura y la presión como se puede observar en la **Figura 1-1**.

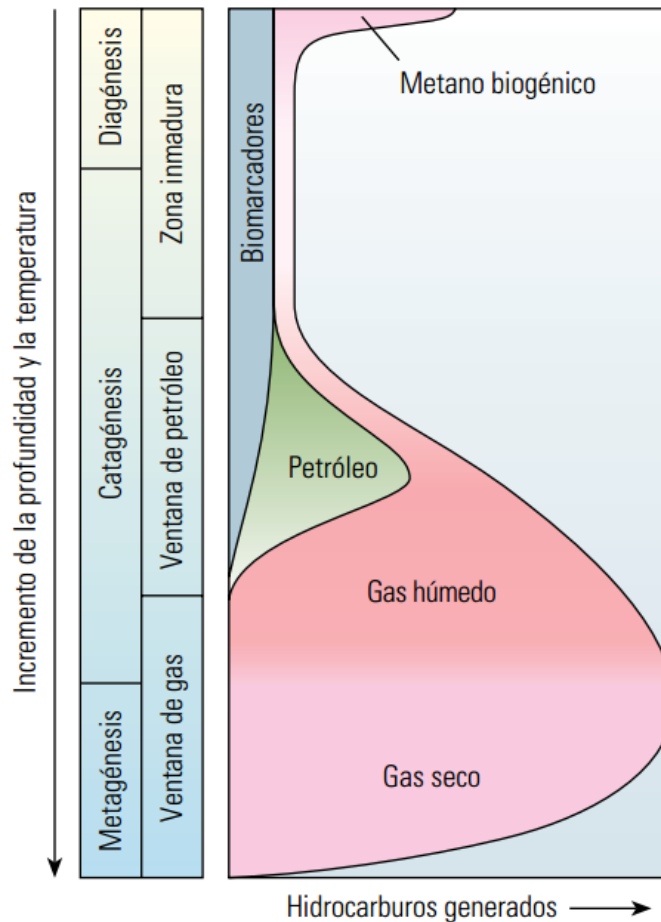


Figura 1-1. Evolución de la materia orgánica (Schlumberger, 2011).

Meléndez (1982) describe las principales características de cada una de las etapas de evolución de la materia orgánica, las cuales se presentan a continuación:

- a) **Diagénesis.** Esta etapa se inicia en los sedimentos recientemente depositados, a una temperatura de hasta 65°C, y en ella se producen las primeras transformaciones que son esencialmente la eliminación de los productos solubles, así como de nitrógeno, oxígeno y la concentración de los productos insolubles. Se forman cantidades importantes de metano, el cual recibe el nombre de gas biogénico, que es el único hidrocarburo generado durante esta etapa. Durante la diagénesis las rocas generadoras se consideran aún inmaduras ya que no se ha producido el proceso de generación y expulsión de los hidrocarburos.
- b) **Catagénesis.** Esta fase se presenta como resultado del aumento progresivo de la temperatura, de los 65°C hasta los 150°C. Básicamente consiste en la rotura de las moléculas orgánicas para formar cadenas largas de hidrocarburos. Estas cadenas seguirán rompiéndose en otras más sencillas al aumentar la temperatura para que al final de la etapa queden solamente hidrocarburos gaseosos. En la catagénesis predominan los hidrocarburos de peso molecular intermedio a peso molecular bajo y es la fase principal de la formación de hidrocarburos líquidos y de gas húmedo.
- c) **Metagénesis.** Es la fase de transformación orgánica que va de las 150°C y hasta los 200°C. Durante esta etapa el kerógeno produce cada vez menos gas (exclusivamente metano); al igual que los hidrocarburos, los cuales se rompen en cadenas más cortas para dar metano. En última instancia toda la fracción orgánica (kerógeno e hidrocarburos) se convertirá en grafito. Durante esta etapa solamente se produce gas seco, por lo que el único hidrocarburo remanente es prácticamente el metano.

Los diferentes tipos de hidrocarburos que se pueden generar dependen de la composición del kerógeno. El kerógeno es el producto de la primera transformación de la materia orgánica y se puede definir como la fracción de materia orgánica que se encuentra en las rocas sedimentarias y es insoluble en ácidos, bases y solventes orgánicos (Durand, 1980).

Van Krevelen (1961) realizó la clasificación de kerógeno en cuatro tipos, los cuales se describen a continuación.

Tipo I. Es derivado principalmente de los lípidos algáceos. Los principales ambientes de formación son lagos y lagunas. Contiene muchas cadenas alifáticas y pocos núcleos aromáticos. Tiene alto contenido de hidrógeno y bajo contenido de oxígeno con relación al carbono (H/C y O/C). El potencial para la generación de aceite y gas es alto. El kerógeno tipo I no es muy común.

Tipo II. Se origina de los restos de plantas como esporas, polen, cutículas, hojas, etc. Los ambientes donde se genera pueden ser lagos, pantanos y ambientes marinos de profundidad moderada. Contiene más núcleos aromáticos y nafténicos. Presenta un alto contenido de hidrógeno y contenido medio de oxígeno. Puede generar petróleo, gas y condensado o gas húmedo.

Tipo III. Procede de plantas terrestres. Se puede originar en gran variedad de ambientes geológicos. Contiene principalmente poliaromáticos condensados y grupos funcionales oxigenados. Tiene un bajo contenido de hidrógeno y un alto contenido de oxígeno. Posee características de buena generadora de gas y bajo potencial para generar petróleo y gas y condensado.

Tipo IV. Proviene de plantas que han sido sumamente alteradas y en algunos casos, resedimentadas. Presenta una alta oxidación y/o niveles altos de carbonización. Exhibe bajo contenido de hidrógeno. Tiene un potencial prácticamente nulo para generar petróleo o gas.

El diagrama que se observa en la **Figura 1-2**, proporciona información del tipo de hidrocarburo que se generará si se conoce la composición de la materia orgánica.

La cantidad y la composición de hidrocarburos que se genera dependerán de las variables geológicas que interactúan, siendo los más importantes la composición de la materia orgánica, así como la relación temperatura-tiempo (Ortuño, 2009).

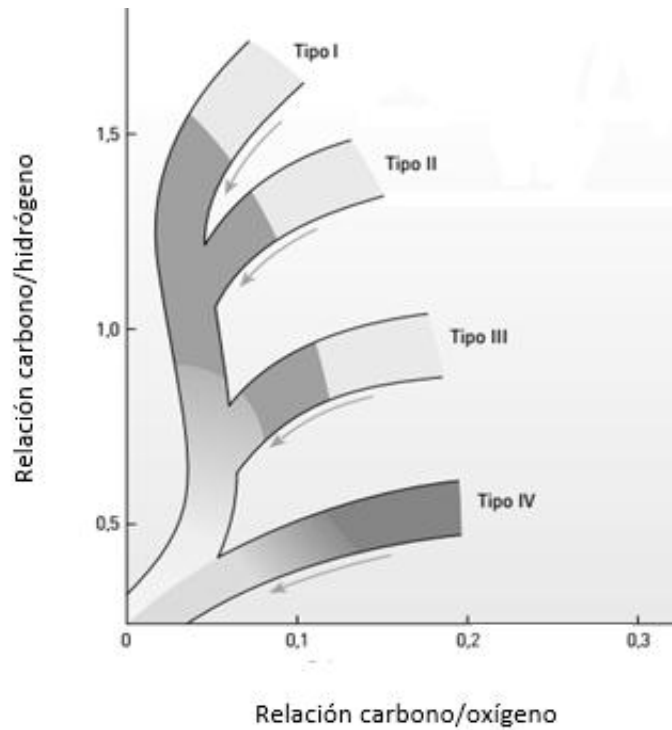


Figura 1-2 Maduración del Kerógeno (Modificado de Schlumberger, 2011).

1.1.2. Composición del petróleo

El petróleo está constituido básicamente por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H). La proporción de estos puede variar de 83 a 87% de carbono y de 11 a 16% de hidrógeno. Existen otros componentes que por encontrarse en cantidades muy pequeñas suelen despreciarse, sin embargo algunos suelen tener un efecto dañino en la calidad de los productos del petróleo, como el azufre (S) el cual puede alcanzar más del 4%.

Dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentre sometido, el petróleo se puede encontrar en tres estados físicos: gaseoso (gas natural), líquido (petróleo crudo o aceite) y sólido o semisólido (asfalto). La **Tabla 1-1** muestra la composición promedio de cada uno de los estados en que se puede encontrar el petróleo (Paris, 2010).

Tabla 1-1. Composición química promedio del petróleo crudo, gas natural y asfalto (Paris, 2010).

Elementos	Petróleo crudo (% en peso)	Gas natural (% en peso)	Asfalto (% en peso)
Carbono	82.2 - 87.1	65 - 80	80 - 85
Hidrógeno	11.7 - 14.7	1- 25	8.5 - 11
Sulfuro	0.1 - 5.5	Trazas - 0.2	2 - 8
Nitrógeno	0.1 - 1.5	1 - 15	0 - 2
Oxígeno	0.1 - 4.5	-	-

Los hidrocarburos están formados por cadenas de átomos de carbono que pueden ser lineales largas, ramificadas o cíclicas. A estas se unen los átomos de hidrógeno, formando así los enlaces para construir las variedades de hidrocarburos con sus propiedades.

El petróleo también puede contener compuestos inorgánicos, entre los cuales se encuentran las sales debido al agua existente en un yacimiento; las más comunes son las de sodio, magnesio, cloruro de calcio, entre otras. También puede contener compuestos orgánicos metálicos, como vanadio y níquel.

1.2. Química de los fluidos petroleros

De acuerdo con Chang (2010), el carbono es el elemento que puede formar mayor cantidad de compuestos debido a su capacidad de unirse mediante enlaces sencillos, dobles o triples, así como de formar cadenas lineales o cíclicas. Estos compuestos reciben el nombre de compuestos orgánicos.

La mayoría de compuestos orgánicos derivan de los hidrocarburos, formados por hidrógeno y carbono, estos pueden contener otros elementos como oxígeno, nitrógeno, sulfuros, entre otros. Los hidrocarburos se pueden dividir en dos grupos: alifáticos y aromáticos.

1.2.1. Alifáticos

El grupo de los alifáticos se compone de series homólogas, es decir, compuestos que tienen estructuras moleculares similares y cuyas propiedades físicas dependen de los átomos de carbono que tenga el compuesto. Estos son: alcanos, alquenos, alquinos y cicloalcanos (McCain, 2010).

Alcanos

La fórmula general para los alcanos es C_nH_{2n+2} , donde $n=1, 2, 3, \dots$. Usualmente se les llama hidrocarburos saturados debido a que los átomos de carbono se encuentran unidos al máximo número de átomos de hidrógeno. También se les denomina parafinas.

Para nombrar a los alcanos se utiliza un prefijo que indicará el número de átomos de carbono contiene el compuesto y el sufijo -ano, en la **Tabla 1-2** se muestran algunos ejemplos.

Tabla 1-2. Ejemplo de nombres de alcanos.

Átomos de carbono, n	Nombre
1	Metano
2	Etano
3	Propano
4	Butano
5	Pentano
6	Hexano
7	Heptano
8	Octano
9	Nonano
10	Decano

Los primeros cuatro alcanos se encuentran en estado gaseoso a temperatura ambiente; los siguientes trece (desde pentano hasta heptadecano) son líquidos; aquellos alcanos que tengan más de 18 átomos de carbono serán sólidos (McCain, 1990).

Estructuralmente, el metano, etano y propano solamente se representan en forma de cadena, como puede observarse en la **Figura 1-3**. A medida que se incrementa el número de carbonos se presentan isómeros estructurales, es decir se tiene la misma fórmula molecular pero diferente estructura, la cual puede ser de cadena lineal o de estructura ramificada. Por ejemplo, para el butano se presentan dos distintos esquemas: el *n*-butano (*n* significa normal) que es de cadena lineal e isobutano en el cual se unen uno o más átomos de carbono a por lo menos otros tres átomos de carbono, esto se observa en la **Figura 1-4**. A medida que se incrementa el número de carbonos en el compuesto, también lo hacen los isómeros estructurales (Chang, 2010).

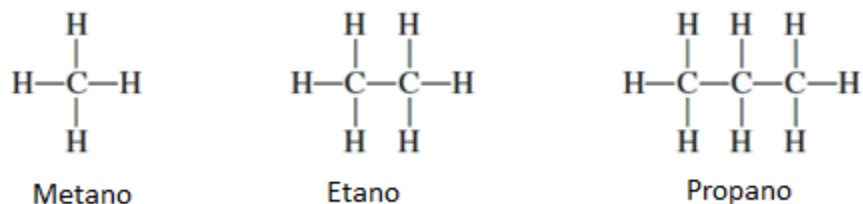


Figura 1-3. Estructura lineal de los primeros tres alcanos (Modificado de Chang, 2010).

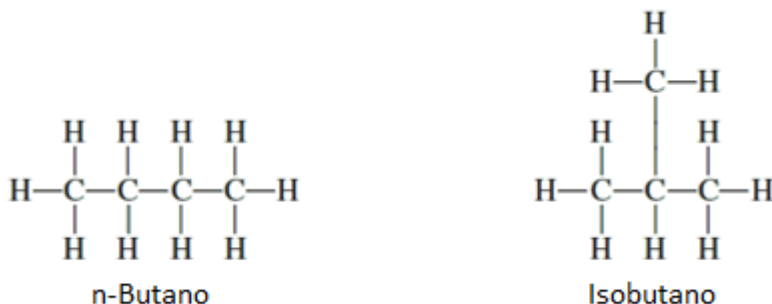


Figura 1-4. Isómeros estructurales del butano (Modificado de Chang, 2010).

Alquenos

La fórmula general de los alquenos es C_nH_{2n} , donde $n = 2, 3, 4, \dots$. También se les llama hidrocarburos insaturados u olefinas. Presentan por lo menos un enlace doble entre dos carbonos. El alqueno más sencillo es el eteno, más conocido como etileno. Para nombrarlos se utiliza un prefijo que indicará el número de átomos de carbono contiene el compuesto y el sufijo -eno.

Al igual que en los alcanos, se tiene isómeros estructurales en los alquenos, los cuales dependerán de dónde se encuentre el enlace doble. Sin embargo en los alquenos se presenta otro tipo de isomerismo, que son los denominados isómeros geométricos. Estos isómeros se dividen en dos tipos: el isómero cis en el cual los dos átomos de H se encuentran del mismo lado del enlace; y el isómero trans, los dos átomos de H están cruzados entre sí. En la **Figura 1-5** se muestra la diferencia entre los dos tipos de isómeros geométricos (Chang, 2010).

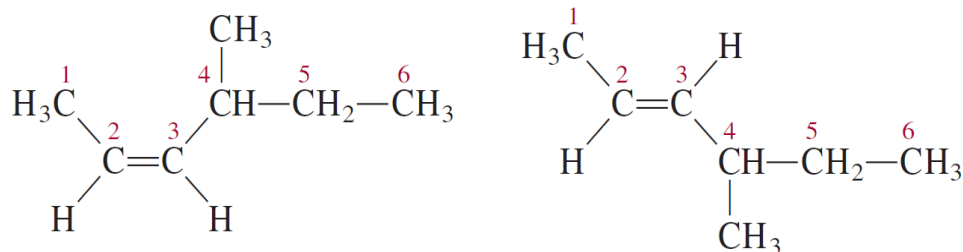


Figura 1-5. Isómeros geométricos (Chang, 2010).

Alquinos

La fórmula general de los alquinos es C_nH_{2n-2} , donde $n = 2, 3, 4, \dots$. Los alquinos presentan enlace triple entre dos carbonos. Para nombrar a los alcanos se utiliza un prefijo que indicará el número de átomos de carbono contiene el compuesto y el sufijo -ino. El alquino más sencillo es el etino, mejor conocido como acetileno.

Cicloalcanos

Su fórmula general es C_nH_{2n} , donde $n = 3, 4, 5, \dots$. También se les conoce como naftenos, cicloparafinas o hidrocarburos alicíclicos. Están conformados por anillos saturados.

En la **Figura 1-6** se puede observar la estructura de los primeros cuatro cicloalcanos. Para simplificar su estructura también puede representarse mediante una figura geométrica. El cicloalcano más simple es el ciclopropano.

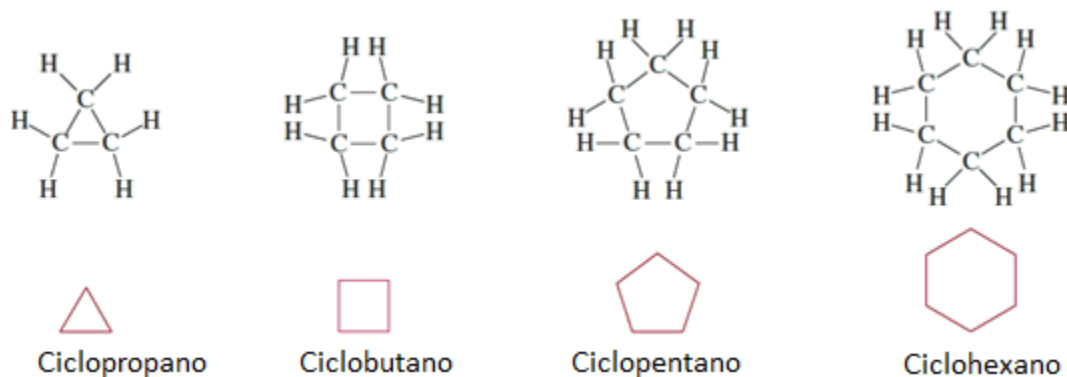


Figura 1-6. Estructura de los primeros cuatro cicloalcanos (Modificado de Chang, 2010).

Si se tiene sustituyentes en el anillo se debe indicar su posición, nombrándolos en orden alfabético. Para numerar los átomos de carbono presentes se debe usar la menor combinación de números posible.

En los cicloalcanos distribuidos se puede presentar también los isómeros geométricos.

Las cicloparafinas pueden tener más de un anillo, a dichas cicloparafinas que comporten átomos de carbono entre anillos se les denomina anillos condensados.

1.2.2. Aromáticos

Los compuestos aromáticos contienen uno o más anillos de benceno y compuestos que se asemejan en su comportamiento químico al benceno. En general son más estables que los hidrocarburos alifáticos.

El benceno es un compuesto cíclico que consta de seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno, estructurados de manera simétrica, en la **Figura 1-7** se muestra las formas en que puede representarse el benceno. Los enlaces dobles que tiene la estructura del benceno son muy estables por lo que en algunas reacciones los productos incluyen el anillo benceno (McCain, 1990).

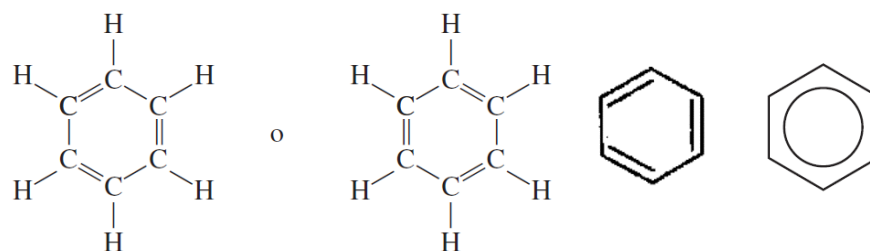


Figura 1-7. Representación del benceno (Modificado de Chang y McCain).

Una de las propiedades más notables del benceno puede ser su relativa baja reactividad. En general, los compuestos aromáticos pueden entrar en muchas reacciones las cuales no afectan la estructura del anillo (McCain, 1990).

1.2.3. Grupos orgánicos

Como se especificó en la sección 1.1.2., el petróleo es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, sólidos y líquidos que contienen cantidades variables de nitrógeno, oxígeno, compuestos de sulfuro y algunas trazas de metales. Es posible agrupar a los componentes de esta compleja mezcla en cuatro grupos orgánicos bien definidos, los cuales son:

- a) Saturados (S).
- b) Aromáticos (A).
- c) Resinas (R).
- d) Asfaltenos (A).

Estas fracciones se obtienen mediante métodos de separación consecutivos, como puede observarse en la **Figura 1-8**, es difícil basar a dichas fracciones por sus características estructurales o químicas, sin embargo se pueden diferenciar por las características que se mencionan a continuación.

Cuantitativamente, los hidrocarburos **saturados** representan de 50 a 60% de los componentes del petróleo, siendo los más frecuentes aquellos que tienen de 5 a 7 (C_5 a C_7) átomos de carbono (Ortuño, 2009). Son grupos de hidrocarburos no polares, a los cuales pertenecen las ceras o parafinas

Los **aromáticos** son hidrocarburos que incluyen al benceno y a los compuestos que se asemejan en su comportamiento químico al benceno. Son denominados solventes universales y no causan problemas de precipitación, estos contribuyen a la solubilidad del crudo para mantener las demás fracciones en solución y suspensión.

Las **resinas y asfaltenos** son compuestos complejos de alto peso molecular y ricos en otros elementos como nitrógeno, azufre y oxígeno. Estos constituyen la fracción más pesada del petróleo crudo. La estructura básica de las resinas y asfaltenos es muy similar; sin embargo la principal diferencia entre estos compuestos es que la resina se puede disolver fácilmente en el petróleo, sin embargo los asfaltenos se encuentran dispersos como coloides.

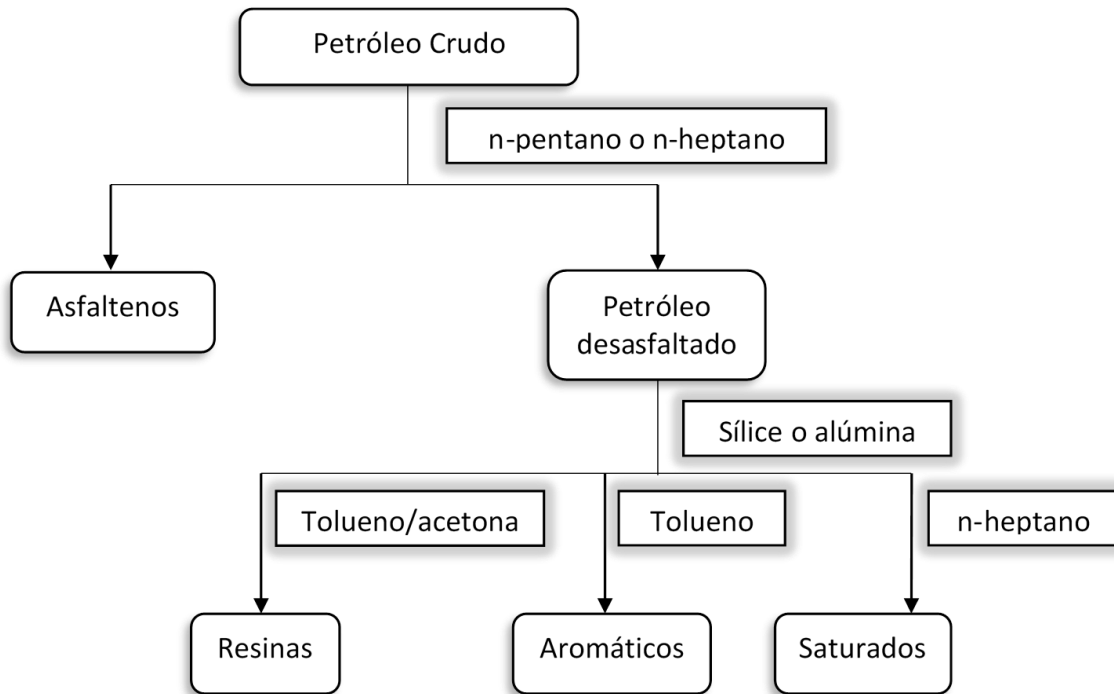


Figura 1-8. Método de fraccionamiento del petróleo crudo simplificado.

1.3. Propiedades físicas de los hidrocarburos

A continuación se mencionan algunas de las características físicas más importantes que se debe conocer de los hidrocarburos.

Color

En cuanto mayor es el peso molecular en los hidrocarburos sólidos (mayor número de carbonos), más oscuro es el petróleo. Los colores que comúnmente se presentan varían de amarillo a café rojizo o verde y de café oscuro a negro.

Densidad relativa

Se define como la relación entre la densidad del fluido y la densidad de un fluido de referencia.

Para los hidrocarburos líquidos se utiliza la el agua como fluido de referencia **Ecuación 1**. Dependiendo de las unidades es el valor de la densidad de agua que se utiliza, generalmente el valor utilizado es de 62.4 lb/ft^3 .

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w}$$

Ecuación 1

donde:

γ_o = Densidad relativa del aceite

ρ_o = Densidad del aceite

ρ_w = Densidad del agua

En el caso de los hidrocarburos gaseosos se utiliza como densidad de referencia la del aire. Como puede observarse en la **Ecuación 2**, la densidad relativa de un gas también se puede calcular utilizando el peso molecular aparente del gas.

$$\gamma_g = \frac{\rho_g}{\rho_{aire}} = \frac{M_a}{28.96}$$

Ecuación 2

donde:

γ_g = Densidad relativa del gas

ρ_g = Densidad del gas

M_a = Peso molecular aparente del gas

La gravedad específica es adimensional ya que ambas densidades se encuentran en las mismas unidades.

En la industria se prefiere utilizar la gravedad API para calcular la densidad del petróleo crudo, para lo cual se utiliza la **Ecuación 3**.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5$$

Ecuación 3

donde:

γ_o = Densidad relativa del aceite

De acuerdo a esto último, el petróleo se puede clasificar según su gravedad API como se observa en la **Tabla 1-3**.

Tabla 1-3. Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad en $[gr/cm^3]$ y en °API.

Aceite crudo	Densidad [gr/cm³]	Densidad °API
Extrapesado	>1.0	<10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	<0.83	>39

Viscosidad

Se define como la medida a la resistencia interna que ofrece el fluido para moverse, esta resistencia es causada por fricción interna generada cuando las moléculas del fluido tratan de desplazarse unas sobre otras. Los principales factores que afectan a esta propiedad son: la composición del petróleo, la temperatura, el gas disuelto, y la presión.

Esta puede ser determinada en el laboratorio a través un análisis pVT. Si no se cuenta con los datos de laboratorio esta puede calcularse a través de las distintas correlaciones que se han desarrollado.

Punto de fluidez

Es la temperatura más baja a la cual el fluido todavía fluye al ser enfriado, es decir, a partir de este punto el fluido pierde su capacidad para movilizarse.

Punto de turbidez

Es la temperatura a la cual comienzan a formarse cristales de parafina en los hidrocarburos, y esto se identifica cuando la turbidez comienza a observarse a medida que se disminuye la temperatura.

Tanto el punto de fluidez como el punto de turbidez miden el contenido de parafina en el líquido.

Contenido impurezas

Las impurezas en el petróleo están clasificadas en dos grupos: el primero constituye las impurezas oleofóbicas que son los constituyentes insolubles en el crudo como sales inorgánicas, agua y sedimentos. El segundo referido a las impurezas oleofílicas en los que se encuentran los componentes solubles en el crudo como son compuestos de azufre, compuestos organometálicos, ácidos nafténicos, compuestos de nitrógeno y compuestos oxigenados no ácidos (Calle, 2008 en Pazmiño, 2013).

1.4. Propiedades químicas de los hidrocarburos

Las propiedades químicas de los hidrocarburos están fuertemente relacionados con la estructura molecular de las moléculas que componen al aceite.

En general, se considera que los *alcanos* no son sustancias muy reactivas, sin embargo bajo las condiciones adecuadas reaccionan, esto se debe a que los enlaces sencillos son muy fuertes. Como ejemplos de esto se tiene el gas natural, la gasolina y el combustóleo (Chang, 2010).

Gracias a sus enlaces dobles, los *alquenos* son más reactivos que los alcanos. Estos por lo general presentan reacciones de adición, en las cuales una molécula se adiciona a otra para formar un solo producto, para ello se elimina el enlace doble para formar dos enlaces simples (McCain, 1990).

A pesar de su triple enlace, los *alquinos* no presentan mayor inestabilidad química que los alquenos. La mayor parte de las reacciones químicas implican la eliminación del enlace triple para formar un enlace doble y uno sencillo. Esta reacción puede continuar hasta eliminar el enlace doble para formar enlaces sencillos.

1.5. Fluidos estructurados

1.5.1. Diferencia entre un fluido simple y un fluido estructurado

Un fluido puede definirse como una sustancia que al ser sometida a un esfuerzo tangencial se deforma continuamente, es decir fluye. Existen diversos tipos de fluidos: sustancias puras, mezclas, dispersiones y soluciones, los cuales se pueden clasificar como fluidos simples y fluidos estructurados.

Un *fluido simple*, en general, es aquella sustancia que se encuentra en una fase uniforme, como puede ser una sustancia pura o una solución. Mientras que los *fluidos estructurados* son las sustancias que están formadas por más de una fase, como pueden ser partículas sólidas dispersas en líquido, partículas de gas en una espuma o una emulsión de líquidos inmiscibles.

1.6. Precipitados de los hidrocarburos

Es un hecho que la presencia de materiales contaminantes asociados a la producción de aceite y gas provocan una serie de problemas en las operaciones de explotación del petróleo, su efecto dañino ha sido reconocido desde los inicios de la Industria Petrolera, por ello la importancia de caracterizar dichos materiales contaminantes. Estos problemas son ocasionados principalmente por arena, asfaltenos, corrosión, parafina, hidratos de hidrocarburos e incrustaciones. A continuación se describirán los asfaltenos y ceras o parafina.

La precipitación de sólidos ocurre cuando se alcanzan ciertas condiciones de presión y temperatura en el pozo, lo cual provoca una transición de la fase líquida a la sólida de las fracciones más pesadas del petróleo (Ramírez, 2001).

1.6.1. Ceras

Son alcanos de cadena normal o ramificada, la longitud de la cadena puede ir del C₂₀ al C₆₀. Las ceras son las fracciones no polares más pesadas del petróleo. Esta clase de hidrocarburos son esencialmente inertes a las reacciones químicas. El punto de fusión de los depósitos de ceras se encuentra entre los 50 °C y 90°C. Su peso molecular oscila entre los 320 y 560.

Muchas de las ceras que se encuentran en depósitos son compuestos de cadena recta saturada, aunque ocasionalmente pueden estar presentes pequeñas cantidades de compuestos ramificados, isómeros y cíclicos. Los cristales de parafina o cera pueden existir como placas, agujas o en formas microcristalinas (Correa, 1998).

Las ceras pueden clasificarse en: ceras microcristalinas, las cuales están constituidas en su mayor parte por cadenas de hidrocarburos parafínicos y ceras macrocristalinas cuyo desarrollo está condicionado por la presencia de hidrocarburos aromáticos y nafténicos.

Un mismo compuesto es capaz de desarrollar diferentes formas de cristalización, las cuales dependen de las condiciones que se presenten durante su formación (Correa, 1998).

1.6.2. Asfaltenos

Los asfaltenos son compuestos sólidos no cristalinos integrados por una mezcla compleja de compuestos predominantemente de tipo polar. Pueden definirse como el residuo de la destilación del bitumen que es insoluble en n-alcános, como el n-pentano o el n-heptano, y soluble en tolueno. Algunos estudios muestran que parte de los asfaltenos se encuentran disueltos y el resto se encuentra en forma de dispersión coloidal (Schlumberger, 2007).

La estructura de las moléculas de los asfaltenos es tan compleja que puede variar de un aceite a otro. En general, consisten en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos (nitrógeno, azufre y oxígeno) incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos.

De acuerdo a Correa (1998) los asfaltenos floculan debido a cambios termodinámicos de presión, temperatura y composición.

Para estudiar la estructura molecular de los asfaltenos se han utilizado diversas técnicas entre las que se encuentran: la espectrometría de masa, microscopía electrónica, resonancia magnética nuclear, dispersión de rayos X, dispersión dinámica de luz, cromatografía de impregnación de gel, entre otros. Dos de estos estudios son los que generan la evidencia más consistente en cuanto a peso y tamaño molecular de los asfaltenos, siendo estos: espectrometría de masa y difusión molecular.

A fin de cuantificar la fracción de asfaltenos en el crudo se ha desarrollado el método de laboratorio. En esta técnica se separa el petróleo muerto en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), dependiendo de su solubilidad y polaridad. A pesar de las ventajas que puede presentar el análisis SARA plantea numerosas desventajas, como que el petróleo muerto carece del gas disuelto por lo que los resultados no serán representativos del petróleo a condiciones de yacimiento, además la solubilidad de los asfaltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlo (Schlumberger, 2007).

1.7. Floculación, precipitación y depositación

Se denomina **floculación** a la aglomeración de coloides en agregados de mayor tamaño que los coloides individuales. Se supone que los asfaltenos que son de un mismo tipo tendrán las mismas características de composición, estructura y propiedades físico-químicas por lo que también presentarán el mismo punto de floculación. El punto de floculación depende de la temperatura, presión y naturaleza de los asfaltenos (Alayón, 2004).

La **precipitación** ocurre cuando en el pozo se alcanzan ciertas condiciones de presión y temperatura (dependiendo de cada aceite), lo cual provoca un cambio de fase de las fracciones más pesadas del líquido a la fase sólida. Esto crea un gradiente de concentración de sólidos dentro del fluido.

Los términos floculación y precipitación son muy similares y a menudo se emplean de manera indistinta para asfaltenos y ceras; sin embargo el término floculación se refiere a los asfaltenos, mientras que el término precipitación se debe emplear únicamente para las ceras.

La **depositación** es básicamente el asentamiento de las partículas sólidas y se debe a dos mecanismos: precipitación o floculación y transporte lateral o radial, el cual ocurre desde el interior del líquido donde se ubican los aglomerados de sólidos hacia la pared interna de la tubería para depositarse.

La depositación de ceras y asfaltenos representa un problema muy serio en la producción del petróleo, debido a que provoca problemas como la obstrucción de flujo por taponamiento de las líneas de conducción que da como consecuencia caídas de presión adicionales y como consecuencia se reduce la producción.

A nivel de yacimiento la depositación de material orgánico provoca cambio de la mojabilidad del sistema roca-fluido, por consiguiente la reducción de la permeabilidad relativa al aceite; también puede ocasionar la reducción de la permeabilidad efectiva de la roca.

En la **Figura 1-9** se muestra un esquema representativo de la precipitación de sólidos y su posterior depositación.

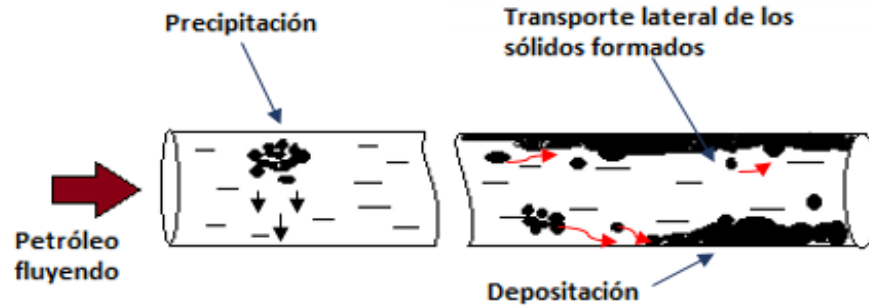


Figura 1-9. Deposición de sólidos (Modificado de Ramírez, 2001).

Para identificar el material depositado se realiza un análisis de sus características de solubilidad. Un solvente que se utiliza comúnmente es el xileno. Si el material se disuelve en xileno, este es de naturaleza orgánica (ceras y asfaltenos), sin embargo los alcanos son insolubles en pentano caliente, por tanto si el material depositado se disuelve tanto en xileno como en pentano se trata de un depósito parafínico.

Deposición de ceras

La deposición de ceras puede ocurrir en la producción o transporte de gas y condensado, aceite ligero o aceite pesado a temperaturas tan altas como 66°C (Firoozabadi, 1999).

Los depósitos de cera al acumularse en las tuberías de producción, forman un revestimiento granular debido a que son cristales de cera muy pequeños que tienden a aglomerarse y formar partículas granulares.

La consistencia del depósito depende principalmente de la cantidad de aceite presente y puede variar desde líquido muy espeso hasta una cera dura y consistente. Las principales causas para la deposición de ceras son:

- ◆ Temperatura.
- ◆ Evaporación de los componentes ligeros o volátiles.
- ◆ Presión.
- ◆ Efecto del gas en solución.

- ◆ Efecto del agua.

Deposición de asfaltenos

Los asfaltenos pueden originar problemas como: taponamiento de los poros de la formación, obturamiento de líneas de descarga, daño a las instalaciones de producción, formación de emulsiones, etc. Pueden depositarse en algunos aceites ligeros, pero probablemente no depositen en aceites pesados.

Factores como la presión, temperatura y la composición del petróleo son los que afectan la solubilidad y precipitación de los asfaltenos. Las principales causas que provocan la formación de depósitos de asfaltenos son:

- ◆ Inyección de CO₂.
- ◆ Mezcla de crudos fluyendo.
- ◆ Químicos orgánicos incompletos.
- ◆ Estimulación de pozos.
- ◆ Caída de presión.

2. Análisis Térmico (TA)

El análisis térmico (TA, por sus siglas en inglés) ha tenido gran aceptación como una técnica analítica debido a la capacidad que tiene para caracterizar cuantitativa y cualitativamente una gran variedad de materiales en un rango considerable de temperaturas.

2.1. Historia breve de los Análisis Térmicos

Los primeros experimentos de análisis térmico fueron realizados en 1887 por Le Chatelier, quien introdujo el método de curvas de calentamiento para identificar las arcillas. En 1899 Roberts-Austen inventó el método de temperatura diferencial (*DTA*) al incluir una sustancia térmicamente inerte y medir el diferencial de temperatura entre la muestra y el material de referencia. El término análisis térmico fue utilizado por primera vez por Tammann en 1903. El físico japonés Honda inventó, en 1915, la segunda técnica de análisis térmico, termogravimetría (*TG*). Para 1925 los ingenieros eléctricos Kujirai y Akahira utilizaron los datos adquiridos mediante TG para realizar análisis cinéticos de deterioración térmica en materiales aislantes. La tercera técnica de análisis térmico que se inventó fue la termodilatometría, después de la Segunda Guerra Mundial. Durante esa época los análisis térmicos se utilizaban principalmente en minerales, metales, sustancias inorgánicas, cerámicas y materiales refractarios (Ozawa, 1999).

Después de la Segunda Guerra Mundial se desarrolló la tecnología necesaria para registrar y controlar automáticamente los instrumentos utilizados durante el análisis térmico, lo cual simplificó el trabajo realizado durante los experimentos ya que anteriormente se requerían al menos dos personas para llevar a cabo el análisis térmico. Sin embargo fue hasta finales de los años cincuenta que estuvieron disponibles los aparatos completamente equipados.

El análisis térmico tuvo gran auge entre los años sesenta y setenta gracias a los avances en la automatización de los procesos así como por sus aplicaciones a polímeros. En 1964 Watson et al. desarrollaron la calorimetría diferencial de barrido (*DSC*).

La primera conferencia internacional de análisis térmico se llevó a cabo en 1965. En 1968 se estableció la Confederación Internacional de Análisis Térmico (ICTA) posteriormente nombrada ICTAC (Hatakeyama, 1998).

Actualmente el análisis térmico se utiliza para investigación, desarrollo y control de procesos y calidad en minerales, sustancias inorgánicas, metales, cerámicas, materiales electrónicos, sustancias orgánicas, farmacéuticas, alimentos y organismos biológicos.

2.2. Definición y características del Análisis Térmico

La Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC, por sus siglas en inglés) define al análisis térmico como un “grupo de técnicas en las cuales se monitorea una propiedad de la muestra en función del tiempo o de la temperatura, en una atmósfera específica, mientras se le somete a un programa de temperatura controlado” (Brown, 1998).

De acuerdo a Hatakeyama y Quinn (1998) las características más importantes del análisis térmico son:

- ◆ La muestra puede ser analizada en un rango amplio de temperaturas usando diversos programas de temperatura en condiciones dinámicas e isotérmicas.
- ◆ La muestra puede estar en cualquier estado físico (sólido, líquido), en diversas presentaciones (polvo, película, gránulos, fibras, placas, etcétera).
- ◆ Se requiere una pequeña cantidad de la muestra (entre 0.1 µg y 10 mg).
- ◆ El tiempo requerido para realizar las mediciones varía de algunos minutos a horas.
- ◆ Las muestras pueden haber sido sujetas a tratamientos térmicos ya que su historia térmica anterior puede eliminarse en los instrumentos de análisis térmico.
- ◆ Las técnicas de medición y manejo de las muestras no son difíciles.

Además es importante tener en consideración los siguientes aspectos (Hatakeyama et al., 1998):

- ◆ Los datos obtenidos en el análisis térmico son indirectos por lo que es necesario correlacionar con datos obtenidos a través de métodos directos.

- ◆ La temperatura exacta de la muestra durante las mediciones se desconoce debido a la configuración del sensor de temperatura. No se puede medir el gradiente térmico de la muestra.
- ◆ La precisión en las mediciones de los cambios físico-químicos es relativamente baja comparado con técnicas espectroscópicas.

Al realizar una prueba de análisis térmico generalmente se deben reportar los siguientes datos:

- ◆ El nombre de todas las sustancias y una fórmula empírica o información composicional.
- ◆ El origen de la muestra, detalles de su historia, tratamientos previos y pureza química.
- ◆ La temperatura a la cual será sometida la muestra durante las mediciones. Esto incluye la temperatura inicial, temperatura final y tasa de cambio de la temperatura dentro del rango de interés.
- ◆ Se requiere conocer la masa, dimensiones y geometría de la muestra.
- ◆ En la curva del análisis térmico la escala del eje de las abscisas debe ser tiempo o temperatura.
- ◆ La escala en el eje de las ordenadas dependerá del análisis térmico realizado.

El análisis térmico se puede operar de distintas maneras, las cuales se enlistan a continuación.

- a) El *modo de operación estática* indica que cualquier variable que actúe sobre la muestra será constante con el tiempo (como ejemplo se tiene el modo de operación isotérmica).
- b) En el *modo dinámico de operación* se puede realizar cualquier alteración en el tiempo de las variables que actúan sobre la muestra.

Existe una variación de este tipo de operación, denominado *modo de operación modulado* en el cual la alteración de la cantidad que actúa en la muestra se caracteriza mediante frecuencia y amplitud.

- c) El *modo de operación simultánea* supone la aplicación de dos o más técnicas simultáneas a una sola muestra.

2.3. Propiedades de la muestra

Mediante el análisis térmico se registra una señal la cual es una medida del cambio que hubo en la propiedad. Las cantidades de interés que se monitorean durante el análisis térmico pueden ser los cambios en las variables de estado de la muestra (temperatura, masa, volumen, etc.) los cuales se utilizan para determinar los procesos o propiedades del material (transición de calor, capacidad calorífica, expansión térmica, etc.) y los cambios en las propiedades del material (composición química, estructura cristalina, fuerzas interatómicas, etc.).

2.3.1. Variables de estado

Comúnmente se utilizan seis magnitudes físicas para describir el estado de la materia, a las cuales se les denomina *variables de estado*, las cuales pueden clasificarse como intensivas y extensivas.

Las propiedades *intensivas* son aquellas cuya magnitud no depende de la extensión ni cantidad de materia del sistema. Mientras que una propiedad es *extensiva* si su valor para un sistema es la suma de los valores correspondientes a las partes en que se subdivide (Wunderlich, 2005).

Para llevar a cabo la medición de una propiedad extensiva se debe considerar el sistema completo, sin embargo una propiedad intensiva se puede determinar en un solo punto del sistema; es importante mencionar que el valor de la variable intensiva no es siempre el mismo en cada localización del sistema. En la **Figura 2-1** se clasifican las seis principales variables de estado empleadas.

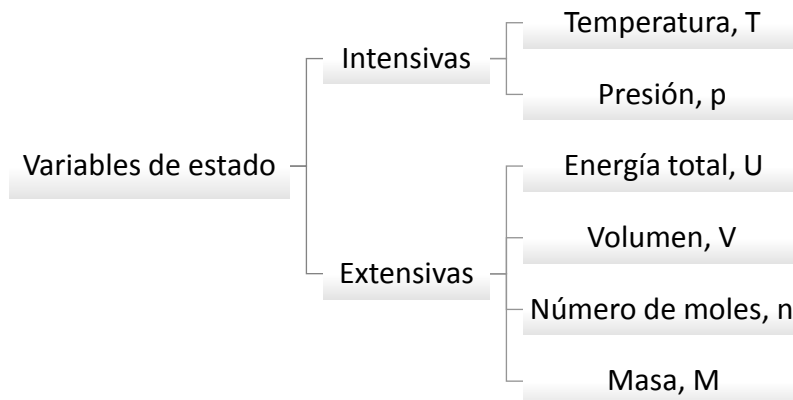


Figura 2-1. Clasificación de las variables de estado.

2.4. Programación de temperatura

La programación o alteración de la temperatura implica cualquier secuencia de temperatura con respecto al tiempo, que puede estar predeterminada o controlada a través de la muestra.

La temperatura se puede alterar de las siguientes maneras (Brown, 1998):

- ◆ Cambio gradual de una temperatura constante a otra (incluye el modo de operación isotérmica).
- ◆ Tasa de cambio lineal de temperatura (tasa constante de enfriamiento o calentamiento).
- ◆ Modulación de un cambio de temperatura constante o lineal con frecuencia y amplitud constante.
- ◆ Enfriamiento o calentamiento sin control.

Se puede realizar cualquier combinación o secuencia de los modos de operación antes mencionados.

2.5. Técnicas de mayor uso

Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que se diferencian por las propiedades medidas y por la alteración de temperatura a la que se somete la muestra. En la **Tabla 2-1** se muestran las técnicas de análisis térmico más utilizadas así como el parámetro medido.

Tabla 2-1. Técnicas más utilizadas en el análisis térmico (Modificado de Wendlandt, Gallagher, 1981).

Abreviatura por sus siglas en inglés	Técnica	Parámetro Medido
TG	Termogravimetría	Masa
DTG	Termogravimetría derivada	dm/dt
DTA	Análisis térmico diferencial	ΔT
DSC	Calorimetría diferencial de barrido	dH/dt
TMA	Análisis termomecánico	Propiedades mecánicas

EGD	Detección de gas o	Gas emanado
EGA	Análisis de gas desprendido	
TO	Termo-optometría	Emisión o transmisión de luz
--	Termoelectrometría	Propiedades eléctricas
TS	Termosonometría	Propiedades acústicas

2.5.1. Tipos de mediciones

Los valores de la propiedad medida pueden registrarse de las siguientes maneras:

- ◆ El valor absoluto.
- ◆ La diferencia de la propiedad de la muestra con la de un material de referencia.
- ◆ La tasa de cambio de la propiedad de la muestra con la temperatura (mediciones derivadas).

2.6. Instrumentos del Análisis Térmico

Son diseñados de manera que la muestra se encuentre en una atmósfera determinada, cuya temperatura pueda variar de manera definida (Brown, 1998). En la **Figura 2-2** se muestra el principio básico de un instrumento de medición para análisis térmico.

En general, los instrumentos para análisis térmico están conformados por (Hatakeyama & Quinn, 1994):

- ◆ Un sensor.
- ◆ Un horno con atmósfera controlada.
- ◆ Un programador de temperatura.
- ◆ Un dispositivo para registrar.

Los aparatos más modernos cuentan con una estación de trabajo en la cual se puede supervisar la operación del instrumento, controlar los rangos de temperatura así como la velocidad de calentamiento o enfriamiento y registrar y almacenar los datos.

Los resultados obtenidos de un análisis térmico son representados mediante una curva medida, que es una gráfica del cambio de la propiedad en la muestra dependiente de la temperatura o el tiempo. A partir de esta curva se pueden determinar valores característicos los cuales describen el comportamiento de la muestra y que son de gran importancia para la interpretación de los resultados.

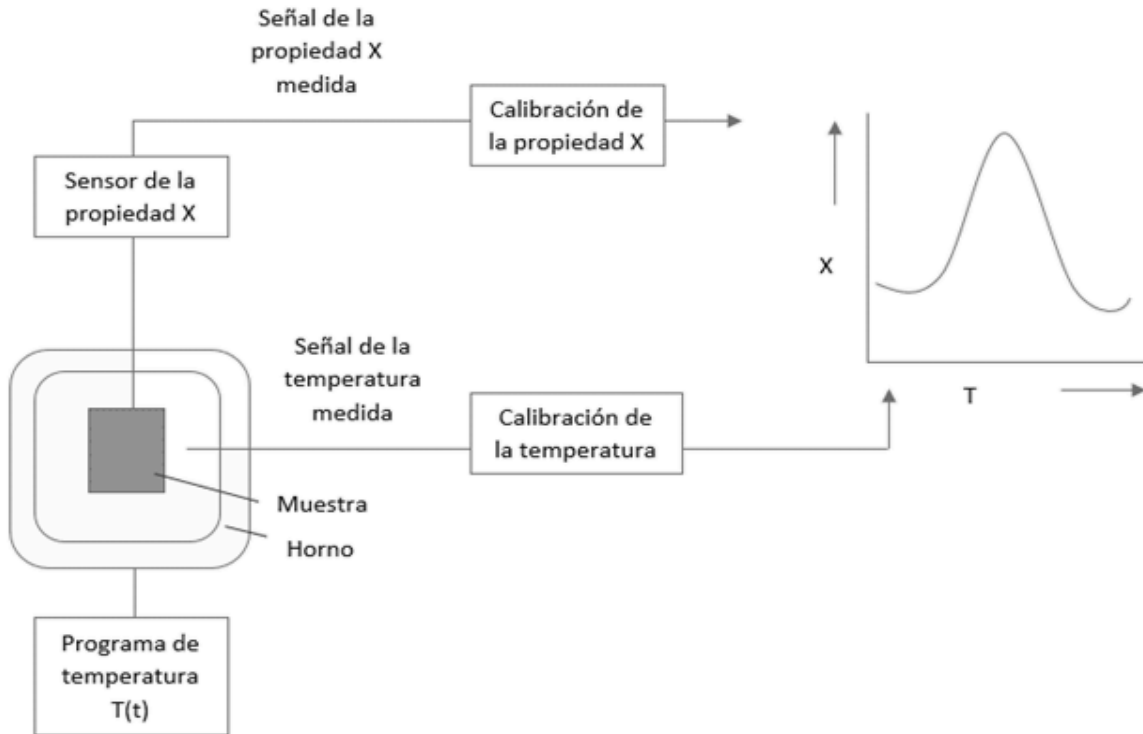


Figura 2-2. Principio básico de un instrumento de medición de análisis térmico (Modificado de Brown, 1998).

2.6.1. Selección del equipo

El instrumento que se utilizará para llevar a cabo el análisis térmico dependerá del tipo de problema que se está investigando, por lo que se debe conocer las especificaciones generales del instrumento de medición y las características del funcionamiento del sistema de medición.

Las especificaciones generales del instrumento de medición que se deben de conocer son: tipo de instrumento de medición, rango de temperatura, atmósfera (si se tiene gas, vacío o presión), rango de tasas de enfriamiento y calentamiento y programas de temperatura. También es importante tener en cuenta las características de la muestra a ser analizada durante la selección del instrumento de medición como son: fase en que se encuentra la muestra (líquido, sólido), volumen y masa de la muestra, posibles dimensiones y forma de la muestra.

Las características del funcionamiento del sistema de medición se evalúan en la curva de medición y son:

- ◆ *Ruido*. Se obtiene mediante el registro de las curvas de medición durante aproximadamente 1 minuto y suministra la variación media de la señal medida. Por lo tanto el ruido permite estimar la señal más pequeña que al ser medida será detectada.
- ◆ *Repetibilidad*. Se determina comparando muchas mediciones sucesivas. Refleja el grado de consistencia que existe entre varias mediciones del mismo tipo realizadas con el mismo instrumento de medición.
- ◆ *Linealidad*. Mide en qué grado la característica entrada-salida del instrumento se puede aproximar a una línea recta.
- ◆ *Sensibilidad*. Es la relación que existe entre el incremento en la señal de salida del instrumento y el incremento correspondiente en la variable medida.
- ◆ *Constante de tiempo*. Es el intervalo de tiempo al cual la señal medida cambia de valor. Es una medida de la velocidad de respuesta del instrumento.

2.7. Resultados obtenidos

Para poder utilizar los valores obtenidos durante un análisis térmico se debe verificar que estos valores sean confiables, una base para ello son los datos característicos los cuales describen la calidad del sistema de medición (descritas en la sección 2.6).

Brown (1998) menciona que la calidad de los datos obtenidos se puede describir mediante la precisión, la cual describe qué tan bien se aproximan los resultados obtenidos al valor verdadero. La precisión se determina mediante el error aleatorio y el error sistemático. Los errores sistemáticos pueden abarcar componentes conocidos y desconocidos. Los errores sistemáticos conocidos se toman en cuenta para realizar correcciones en las mediciones obtenidas. La incertidumbre en las correcciones, los errores sistemáticos desconocidos y errores aleatorios debe estimarse. Una estimación de los errores aleatorios es la desviación estándar.

Interpretación de resultados

Para respaldar la interpretación de los datos obtenidos es necesario:

- ◆ Usar técnicas de medición adicionales.

- ◆ Revisar que se cumplan las leyes termodinámicas.
- ◆ Realizar mediciones de muestras de referencia con propiedades conocidas.
- ◆ Analizar el principio de medición del instrumento y la posible influencia de los parámetros operativos y de la muestra.

2.8. Calorimetría

La ICTAC sugiere diferentes definiciones para análisis térmico y calorimetría. Hasta el momento no se ha aceptado una definición uniforme para análisis térmico y calorimetría.

La *calorimetría* es definida por la ICTAC como el grupo de técnicas donde se mide el calor (Energía) en función de la temperatura (la definición de análisis térmico fue mencionada en la sección 2.2).

De acuerdo a Brown (1998) la esencia de un análisis térmico es medir el cambio de una propiedad debido a la alteración de la temperatura de la muestra. Con esta definición se sienta la base para definir un campo especial de técnicas de medición y de combinar diferentes métodos en el análisis térmico.

Calorímetros

Los calorímetros se emplean para medir el calor y la tasa de flujo de calor. Se han desarrollado una gran variedad de calorímetros, dependiendo del tipo de proceso, la muestra que se analiza y las condiciones a las cuales se usará el calorímetro. Para clasificarlos se toman como base tres criterios diferentes, los cuales se muestran en la **Figura 2-3**.

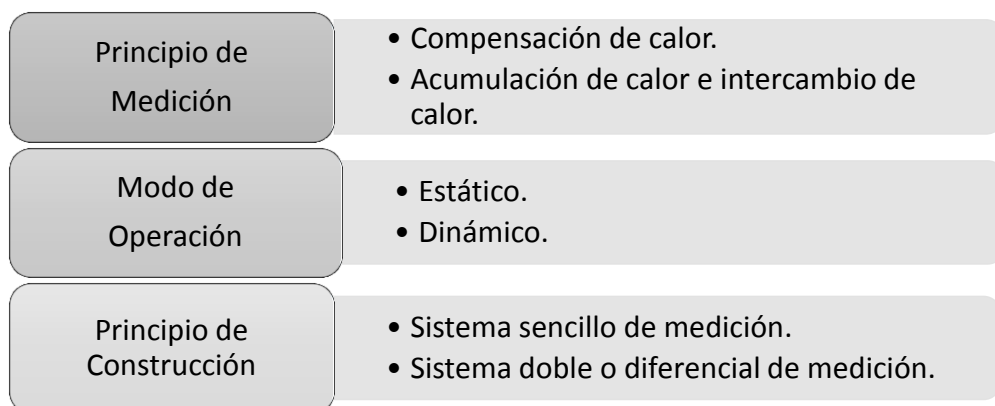


Figura 2-3. Clasificación de los calorímetros (Brown, 2010).

Algunas aplicaciones de la calorimetría son:

- ◆ Determinación de la pureza.
- ◆ Determinación de las funciones termoquímicas.
- ◆ Medición de las funciones termodinámicas de alótropos de carbono y parafinas.

2.9. Procesos térmicos

Los principales procesos térmicos que se pueden presentar en una muestra al ser sometida a un programa de temperatura se muestran en la **Tabla 2-2**. Principales procesos térmicos que se presentan durante el TA (Modificado de Brown, 1988).

Tabla 2-2. Principales procesos térmicos que se presentan durante el TA (Modificado de Brown, 1988).

Reactivo (s)	Producto (s)	Proceso térmico
$A(s_1)$	$A(s_2)$	Transición de fase
	$A(l)$	Fusión
	$A(g)$	Sublimación
	$B(s) + gases$	Descomposición térmica o radiolítica.
	$gases$	Descomposición térmica o radiolítica.
$A(vidrio)$	$A(caucho)$	Transición vítrea
$A(s) + B(g)$	$C(s)$	Oxidación
$A(s) + B(g)$	$gases$	Combustión o volatización
$A(s) + (gases)_1$	$A(s) + (gases)_2$	Catálisis heterogénea
$A(s) + B(s)$	$AB(s)$	Adición
$AB(s) + CD(s)$	$AD(s) + CB(s)$	Descomposición doble

donde:

$A(s)$ = Sustancia sólida

$A(l)$ = Sustancia líquida

$A(g)$ = Sustancia gaseosa

$B(s)$ = Sustancia sólida diferente de $A(s)$

$B(g)$ = Sustancia gaseosa diferente de $A(g)$

$AB(s)$ = Compuesto sólido formado por dos sustancias

$CD(s)$ = Compuesto sólido formado por dos sustancias diferente de $AB(s)$

2.10. Aplicaciones en la industria petrolera

A pesar del temprano desarrollo del análisis térmico, la primera mención de aplicación en el petróleo data de 1958 (Kopsch, 1995). Mientras que para el año 1959 Tameda utilizó los datos obtenidos de una prueba termogravimétrica para entender la cinética de la combustión del aceite (Cheng et al., 2013).

Existen diversos procesos térmicos a los que se somete el petróleo los cuales modifican algunas propiedades del fluido y por tanto su comportamiento se ve alterado. Algunos de estos procesos se mencionan a continuación.

- ◆ El procesamiento del petróleo en las refinerías que usualmente se realiza a través de métodos térmicos a temperaturas muy diferentes.
- ◆ El transporte de los fluidos a través de las tuberías hacia la superficie.
- ◆ La aplicación de tratadores de calor durante el proceso de separación.
- ◆ La aplicación de algún mejorador de flujo el cual modifique ciertas propiedades del crudo.
- ◆ En las estaciones de bombeo de crudo para su posterior transporte a las refinerías.
- ◆ La recuperación mejorada del petróleo (en especial del petróleo pesado y extrapesado) mediante métodos térmicos como son inyección de vapor y combustión in-situ.

Para llevar a cabo los procesos térmicos antes mencionados gran parte de los parámetros requeridos se obtienen mediante experiencia empírica o simulando los procesos, por lo que el análisis térmico se considera de gran utilidad en la industria petrolera para obtener los datos requeridos sobre el comportamiento térmico (Kopsch, 1995).

Los principales métodos que se pueden utilizar para el análisis térmico del petróleo y sus derivados son Termogravimetría (TG), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

3. Métodos Experimentales

Como se mencionó en el capítulo anterior las técnicas más empleadas en la actualidad para el análisis del comportamiento térmico del petróleo son la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). A continuación se realizará una descripción detallada de éstas tres técnicas y una breve descripción de las técnicas que se emplean en otras industrias y que podrían emplearse en un futuro en el análisis del crudo.

3.1. Termogravimetría (TG)

La Termogravimetría es una técnica en la cual se monitorea la masa de la muestra como función de la temperatura o el tiempo, mientras es sometida a un programa controlado de temperatura. Se puede medir el cambio de masa ocasionado por procesos como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la evaporación, sin embargo no se pueden analizar procesos como fusiones y transiciones de fase.

El cambio de masa de un material depende de las condiciones experimentales empleadas, como son: masa de la muestra, volumen y forma física, forma y tipo de porta muestras, tipo y presión de la atmósfera, etc. Para obtener las condiciones experimentales óptimas al realizar el análisis TG se requiere realizar pruebas preliminares y registrar las condiciones obtenidas, de manera que el análisis realizado sea preciso; así mismo si se tiene varias muestras las condiciones deben estandarizarse y mantenerse durante todo el experimento.

En una curva TG normalmente se grafica el cambio de masa (Δm) expresado como porcentaje en el eje vertical y la temperatura (T) o tiempo (t) en el eje horizontal.

Para una mejor interpretación de los datos obtenidos, generalmente se emplean otras técnicas experimentales de manera simultánea, como son:

- ◆ TG-DTA.
- ◆ TG-DSC.
- ◆ TG- Espectroscopía de masa (MS, por sus siglas en inglés).

- ◆ TG- Cromatografía de gas (GC, por sus siglas en inglés).

3.1.1. Termobalanza

La termobalanza es el instrumento que permite medir el peso de la muestra como función de la temperatura.

Los elementos principales que conforman a la termobalanza se muestran en la **Figura 3-1** y son:

- ◆ Microbalanza electrónica (1).
- ◆ Horno (2).
- ◆ Programador de temperatura (3).
- ◆ Controlador atmosférico (4).
- ◆ Unidad registradora de datos (5).

Comúnmente también cuenta con una computadora la cual almacena el conjunto de datos de masa y temperatura.

Como se puede observar en **Figura 3-1** la balanza debe estar en un sistema cerrado para tener control sobre la atmósfera.

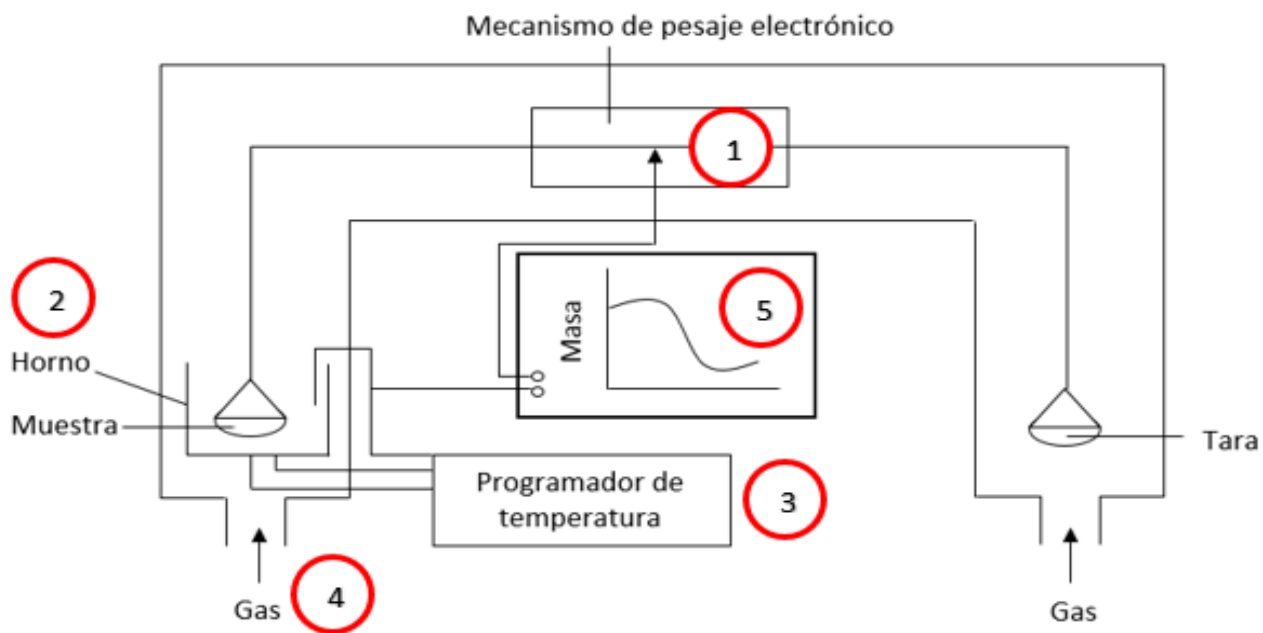


Figura 3-1. Esquema de una termobalanza (Modificado de Brown, 1988).

Microbalanza eléctrica

Existen diversos diseños de microbalanzas, los cuales incluyen el cantilever (eje que se mueve verticalmente), beam (con un punto de apoyo), resorte (movimiento vertical de la muestra sujeta a la zona superior), torsión (en la que gira el eje en sentido rotatorio), y null-point (única en la que el cambio de peso de la muestra se compensa de forma que la muestra no se mueve). Esta debe registrar de manera precisa y reproducible el cambio de masa en la muestra, bajo distintas condiciones atmosféricas y en un rango amplio de temperaturas, también provee una señal eléctrica para monitorear el cambio de masa usando un registrador gráfico o una microcomputadora. La sensibilidad y rango dependen del modelo, pero generalmente la sensibilidad es de +/- 1 µg y un máximo en masa de la muestra de 100 mg.

La muestra es colocada en el porta muestras o crisol, el cual está montado en el brazo de pesaje de la microbalanza. El crisol puede encontrarse en diversas formas, tamaños y materiales, comúnmente están hechos de platino, aluminio, cuarzo o cerámica. La forma, conductividad térmica y masa térmica del crisol son factores determinantes en el gradiente de temperatura de la muestra. Para muestras en polvo se recomienda utilizar un crisol plano con un borde pequeño, mientras que para líquidos se recomienda un crisol con paredes (Hatakayema, 1994).

Horno

Este debe tener una zona caliente de temperatura uniforme donde se acomodan el crisol y la muestra. Generalmente, la temperatura de la zona caliente corresponde a la temperatura registrada del horno.

Para asegurar que la temperatura del horno sea controlada con precisión durante todo el experimento, la temperatura máxima de funcionamiento del horno debe ser al menos 100 K mayor al rango deseado. La capacidad calorífica del horno debe ser tan baja como sea posible, lo que facilita el calentamiento rápido de la muestra y reduce la diferencia térmica entre la temperatura programada y la temperatura real de la muestra.

El horno puede afectar el mecanismo de la microbalanza, ya que a temperaturas elevadas los efectos de radiación y convección pueden interrumpir el funcionamiento de la microbalanza. Para minimizar dicho efecto existen diversas geometrías y configuraciones en las cuales la microbalanza está acoplada con escudos anti radiación y deflectores de convección.

Controlador Atmosférico

La técnica de TG puede llevarse a cabo bajo diversas condiciones. El rango de presión que se puede utilizar van desde el alto vacío ($<10^{-3}$ Pa) hasta presiones altas (>300 MPa).

Las atmósferas pueden ser estáticas o fluyentes. Una atmósfera fluyente tiene las siguientes ventajas sobre las condiciones estáticas:

- a) Reduce la condensación de los productos de la reacción.
- b) Enjuaga los productos corrosivos.
- c) Reduce las reacciones secundarias.
- d) Actúa como un refrigerante para el mecanismo de balance.

Para realizar la prueba se pueden utilizar diversos gases. En la **Tabla 3-1** se clasifican los gases utilizado durante el análisis TG de acuerdo al tipo de atmósfera al que pertenecen.

Tabla 3-1. Clasificación de las atmósferas utilizadas.

Tipo de atmósfera	Gases
Reductora	H ₂ , CO
Oxidante	O ₂ , aire
Inerte	N ₂ , Ar, He
Corrosiva	Cl ₂ , F ₂ , SO ₂ , HCN
Autogenerada	En esta los gases son producidos por la reacción de la muestra con la atmósfera.

Unidad registradora de datos

A través de un registrador gráfico o una microcomputadora se registran los datos de salida de la microbalanza, el horno y el programador de temperatura. Dependiendo del número de canales de entrada disponibles el registrador gráfico puede monitorear la temperatura del horno (T_r), temperatura de la muestra (T_s), Δm y $\Delta m/\Delta t$. La forma de la curva TG se ve afectada por la velocidad del registrador gráfico.

La ventaja que tiene la microcomputadora sobre el registrador gráfico es que está equipado con un software que permite guardar los datos, escalarlos y trazarlos de nuevo.

3.1.2. Medición de la temperatura

La temperatura de la muestra, T_s , por lo general es menor que la temperatura del horno, T_f ; y la medición de T_s no se realiza inmediatamente ya que interfiere el proceso de pesado. La diferencia entre las temperaturas, $T_f - T_s$, debe ser máximo de 30°C.

Sensores

Existen diversos tipos de sensores para la medición de la temperatura cuyo principio está basado en el cambio de una propiedad específica con la temperatura. Sin embargo la mayoría de las termobalanzas utilizan termopares, el cual se selecciona de acuerdo al rango de temperaturas y a la atmósfera a la que se somete durante el experimento.

El tiempo de respuesta de un termopar y vida útil dependen fuertemente del diámetro del alambre. Los diámetros mayores incrementan la resistencia mecánica y la vida útil sin embargo también incrementan la pérdida térmica, disminuyen la sensibilidad y aumentan el tiempo de respuesta. Así mismo, el tiempo de respuesta se incrementa al aumentar la resistencia térmica del sensor.

Usualmente se utilizan termopares distintos para medir la temperatura de la muestra y controlar el calentamiento del horno.

Control de la Temperatura

El control típico para una termobalanza se basa en la comparación de la temperatura de un sensor con un perfil tiempo-temperatura predeterminado. Después se suministra energía al

horno para mantener una diferencia mínima entre el sensor y el control de ajuste. El controlador determina de manera continua la diferencia entre los valores de temperatura medidos y los deseados, esta diferencia es amplificada y se aplica una señal proporcional a la fuente de alimentación del horno.

El otro método para programar la temperatura es el control mediante el cambio de masa. En este enfoque se preestablecen los parámetros para el cambio en una propiedad, la masa en el caso de TG, como función de tiempo o la temperatura. Este método se puede aplicar de tres maneras diferentes:

- ◆ En la primera simplemente se prescribe una tasa de pérdida de masa y se utiliza la diferencia entre la tasa de pérdida observada contra la tasa de pérdida programada como señal de entrada al programador del horno. Cuando la tasa de pérdida se encuentra por debajo de la tasa prescrita, se suministra mayor corriente al horno.
- ◆ La segunda forma es fijar un límite para la menor tasa de pérdida de masa. Si el valor de tasa de pérdida es menor al límite fijado se aplica una tasa lineal de calentamiento hasta alcanzar el valor máximo fijado de pérdida de masa. Una vez alcanzado este valor, la temperatura se mantiene constante hasta que la tasa de pérdida de masa disminuya de nuevo y así el ciclo se repite.
- ◆ La tercera manera es muy similar a la segunda, la diferencia es que al llegar al valor máximo fijado de pérdida de masa la temperatura no se mantiene constante, sino que se reduce la velocidad de calentamiento aplicada.

3.1.3. Clasificación de las curvas TG

Las curvas obtenidas a través del análisis TG se pueden clasificar en los tipos que se observan en la **Figura 3-2**. De acuerdo a este esquema, las curvas se clasifican de acuerdo a la forma que presentan en siete categorías:

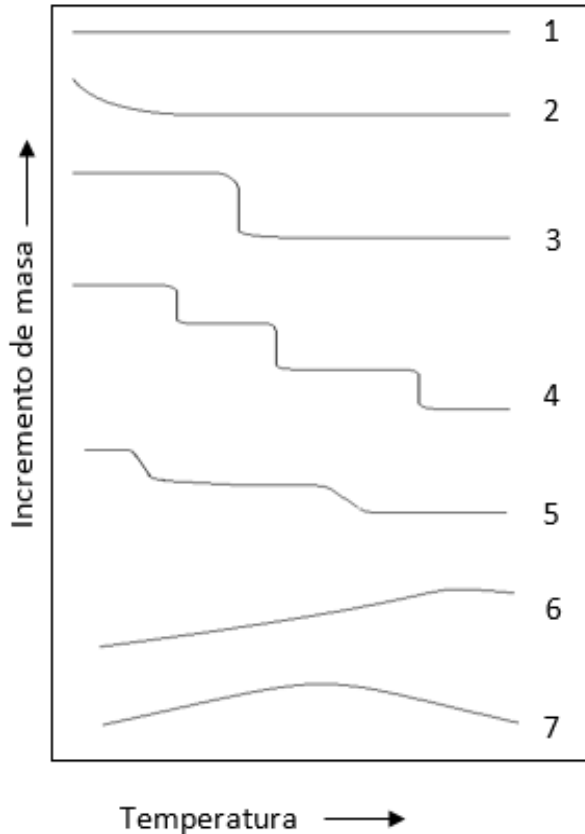


Figura 3-2. Principales tipos de curvas TG (Modificado de Brown, 1988).

En la *curva tipo 1* no existe cambio de masa en el rango de temperaturas en el que se realizó el análisis por lo que la temperatura de descomposición es mayor a la máxima temperatura del experimento, para este tipo de curvas se requiere realizar pruebas adicionales para obtener la información requerida.

Las *curvas tipo 2* se registra una gran pérdida de masa inicial, lo cual puede deberse a la desorción o secado de la muestra; también puede deberse al uso de bajas presiones lo que ocasiona efectos como convección o flujo termomolecular. Para determinar si la pérdida de masa es real se debe realizar una vez más la prueba.

Las *curvas tipo 3* representan la descomposición de la muestra en una sola etapa, esta curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactivo.

En la *curva tipo 4* se observa la descomposición multi-etapas donde las etapas de la reacción están claramente definidas, también se puede determinar a partir de esta curva la estabilidad del reactivo así como la estequiometría de la reacción.

La *curva tipo 5* también representa una descomposición multi-etapas sin embargo las etapas de la reacción no están claramente definidas por lo que es difícil obtener información de este tipo de curvas. Un factor importante en la resolución de este tipo de curvas es la velocidad de calentamiento.

Las *curvas tipo 6* muestran un incremento en la masa, lo cual se debe a la reacción entre la muestra y la atmósfera, por ejemplo la oxidación de una muestra metálica.

Las *curvas tipo 7* son difíciles de encontrar. Un ejemplo de esto ocurre cuando el producto de una reacción de oxidación se descompone de nuevo a altas temperaturas.

3.1.4. Termogravimetría Derivada (DTG)

La primera derivada de la señal del peso (masa) con respecto al tiempo se denomina DTG y es un criterio para la velocidad de la reacción. Es común que registrar los datos TG junto con los DTG. A fin de poder comparar ambas gráficas, es recomendable realizar las pruebas con la misma velocidad de calentamiento ya que la forma del gráfico depende de esta variable.

Este tipo de curvas se prefieren cuando los resultados se comparan con las curvas DTA, DSC o EGA, debido a la gran similitud visual que hay entre ellas. También se utilizan cuando la interpretación de las curvas TG es compleja, para detectar los cambios más sutiles o para establecer parámetros cinéticos.

Como se puede observar en la **Figura 3-3** los puntos de inflexión en las curvas TG que son asociados con el final de las reacciones se pueden visualizar mejor como máximos y mínimos en las curvas DTG.

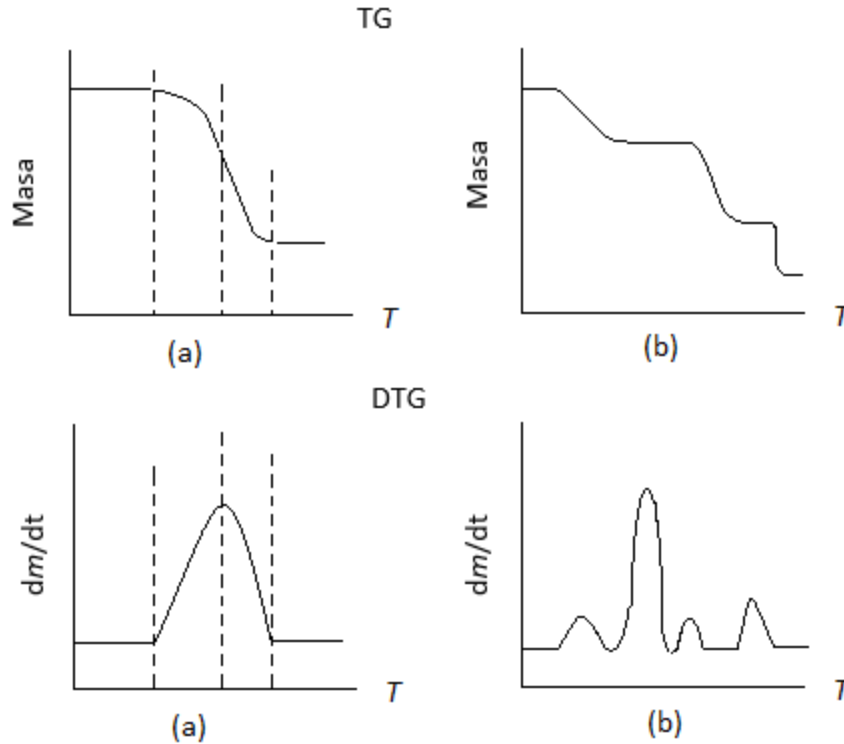


Figura 3-3. Comparación de las curvas TG y DTG.

3.1.5. Aplicaciones

Se utiliza para caracterizar procesos como la desorción, descomposición y oxidación de materiales que se encuentran bajo diversas condiciones.

Puede proporcionar la siguiente información:

- ◆ Rango de estabilidad térmica. El cual se utiliza para conocer los problemas de almacenamiento de los explosivos, vigencia de los fármacos, entre otras aplicaciones.
- ◆ Conocer (mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno) las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
- ◆ Análisis cinético. Mediante el cual puede obtenerse el valor de la energía de activación que se utiliza para conocer las condiciones de reacciones muy lentas a bajas temperaturas (para estimar la velocidad de procesos naturales como la génesis del petróleo) y de reacciones muy rápidas a altas temperaturas (comportamiento de explosivos).

- ◆ Análisis de suelos. Es posible determinar la humedad, contenido orgánico y contenido minerales.

3.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

3.2.1. Definiciones de DTA y DSC

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Es la técnica más simple y la de mayor uso. Durante un DTA se mide y registra el cambio en la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un material de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperatura.

Al someter al horno a la velocidad de calentamiento programada, la temperatura tanto de la muestra como del material de referencia incrementa de manera uniforme. Si la muestra sufre un cambio de fase, la energía se absorbe o se desprende entonces se detecta la diferencia entre la temperatura de la muestra y el material de referencia. La diferencia de temperatura registrada se grafica en el eje de las ordenadas, mientras que en el eje de las abscisas se grafica el tiempo o la temperatura del material de referencia.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la técnica denominada DSC, la muestra y el material de referencia se mantienen a la misma temperatura ($\Delta T = T_s - T_r = 0$) durante todo el programa de temperatura, por lo tanto lo que se registra es cualquier diferencia en el flujo de calor (energía) suministrado de manera independiente a la muestra y el material de referencia.

Diferencia entre DTA y DSC

Existen algunas similitudes entre las técnicas DTA y DSC, incluyendo la apariencia de las curvas obtenidas. La principal diferencia es que en el DSC la muestra y el material de referencia se calientan de manera independiente por lo que se puede medir directamente la diferencia de flujo de calor y así mantener una temperatura igual en ambas muestras.

Material de Referencia

Para llevar a cabo los experimentos DTA y DSC se requiere un material de referencia, el cual se emplea para medir la diferencia entre este y la muestra, ya sea de temperatura o de flujo de calor.

Este material debe ser una sustancia térmicamente inerte y debe presentar las siguientes características:

- ◆ No debe experimentar eventos termales en el rango de temperatura del experimento.
- ◆ No debe reaccionar con el porta muestras ni con el termopar.
- ◆ La conductividad térmica y capacidad calorífica del material de referencia deben ser similares a los de la muestra.

3.2.2. Consideraciones generales de los instrumentos DTA y DSC

Las partes principales que componen cualquier aparato DTA y DSC son las siguientes:

- a) Sensores DTA o DSC, con crisoles y un amplificador de señal
- b) Horno, sensor de temperatura para horno y controlador de atmósfera
- c) Programador de temperatura
- d) Registrador, graficador y procesador de datos

Sensores

La selección del sensor depende de la temperatura máxima deseada, la reactividad química de la muestra, la sensibilidad del amplificador y el equipo de registro. El dispositivo más empleado es el termopar, aunque también se pueden emplear termopilas, termistores o termómetros de resistencia, la elección depende de las condiciones que se tendrán durante el experimento.

Porta muestras o crisoles

Es uno de los componentes más importantes de los aparatos DTA. La selección del crisol depende de la cantidad y tipo de muestra que se analiza así como del rango de temperatura al que se somete durante el experimento, por lo que se recomienda realizar un análisis preliminar de la muestra.

Existen diferentes diseños: se encuentran en varias formas, pueden ser cerrados o abiertos, y el material del cual están hecho puede ser aluminio, carbón, oro, platino, plata y acero inoxidable.

Una vez que se ha realizado el análisis térmico es recomendable pesar el crisol para confirmar que no haya pérdida de masa.

Horno

El horno puede colocarse de manera vertical u horizontal y se puede calentar mediante un elemento de resistencia, o mediante una tubería a través de la cual se circula un líquido o gas calentado o enfriado.

El principal requerimiento para un horno DTA y DSC es la capacidad de los elementos de calentamiento para calentar de manera uniforme.

Control de la temperatura en el horno

Para llevar a cabo un buen análisis DTA o DSC se debe controlar la temperatura de manera precisa por lo que el controlador de temperatura debe tener un rango amplio en las velocidades de calentamiento. Se recomienda utilizar programadores electrónicos y control por computadora ya que estos permiten establecer regímenes de temperatura más sofisticados.

Control de la atmósfera

La mayoría de los instrumentos DTA y DSC cuentan con instalaciones para controlar la atmósfera del gas elegido. Es importante tomar en cuenta que la conductividad térmica del gas afecta la respuesta del sensor. Por eso es recomendable utilizar gases inertes como nitrógeno, argón o helio.

3.2.3. Sistema de medición DTA

Existen dos diseños diferentes:

Con crisoles de pie

En este sistema los crisoles están contactados por termopares para medir la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia (ΔT_{SR}) y la temperatura de referencia (T_R). En la **Figura 3-4 (a)** se puede observar el esquema de los crisoles de pie.

De medición de bloques

Los sensores o termopares se colocan en el interior de las muestras. En la **Figura 3-4 (b)** se presenta un esquema de este tipo de sistema. Como puede observarse, el instrumento tiene un solo bloque dentro del horno con cavidades simétricas en las cuales se coloca el porta muestras, el cual contiene a la muestra y el material de referencia. El porta muestras debe tener una conductividad termal baja para asegurar que la señal de la diferencia de temperatura sea la adecuada durante el experimento. El termopar que se coloca dentro de cada porta muestras mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia.

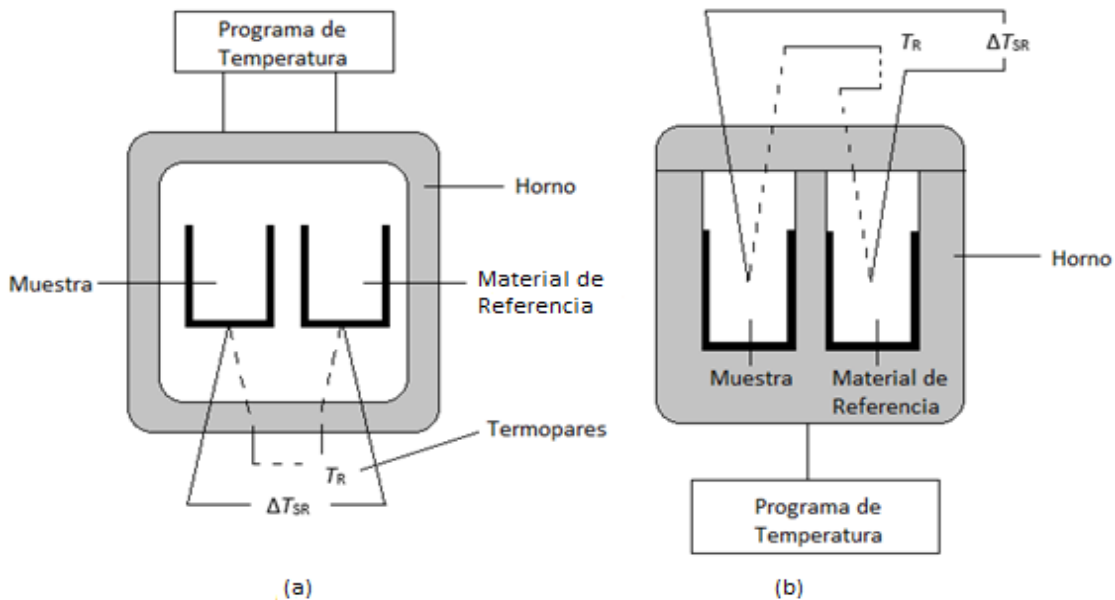


Figura 3-4. Esquemas comparativos de los aparatos DTA. (a) Con crisoles de pie. (b) De medición de bloques. (Modificado de Brown, 1988).

La diferencia de temperatura mínima que puede medirse es de 0.01 K. Algunos dispositivos utilizados para realizar el análisis DTA son capaces de medir cantidades grandes de la muestra (> 100 g).

3.2.4. Sistemas de medición DSC

De acuerdo al sistema de medición, se cuenta con dos diseños: flujo de calor DSC y compensación de potencia DSC

Flujo de calor DSC

También llamado DTA cuantitativo. En este tipo de instrumentos se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia como función del tiempo o de la temperatura de la temperatura del horno. La diferencia en la temperatura es función del cambio en el flujo de calor y se asigna mediante calibración calorimétrica.

Existen dos tipos de instrumentos:

- a) *DSC de tipo disco*. Como puede observarse en la **Figura 3-5 (a)**, los crisoles con la muestra y el material de referencia se colocan en un disco (hecho de metal, cerámica o similar). La diferencia de temperatura, ΔT_{SR} , se mide con los sensores que están integrados en el disco o que tienen contacto con la superficie del disco.

- b) *DSC de tipo cilindro*. En la **Figura 3-5 (b)** se observa que el horno tiene dos cavidades cilíndricas con celdas cilíndricas de fondo cerrado en las cuales se colocan la muestra y el material de referencia directamente o en crisoles. Entre el horno y la celda se colocan termopilas (sensores termoeléctricos semi-conductores), las cuales miden la diferencia de temperatura entre el horno y el cilindro. Así mismo se cuenta con otra conexión entre las termopilas la cual proporciona la diferencia de temperatura entre los dos cilindros huecos, que se registra como la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia.

Para el funcionamiento óptimo del instrumento la muestra debe pesar <10 mg y debe ser plana y delgada.

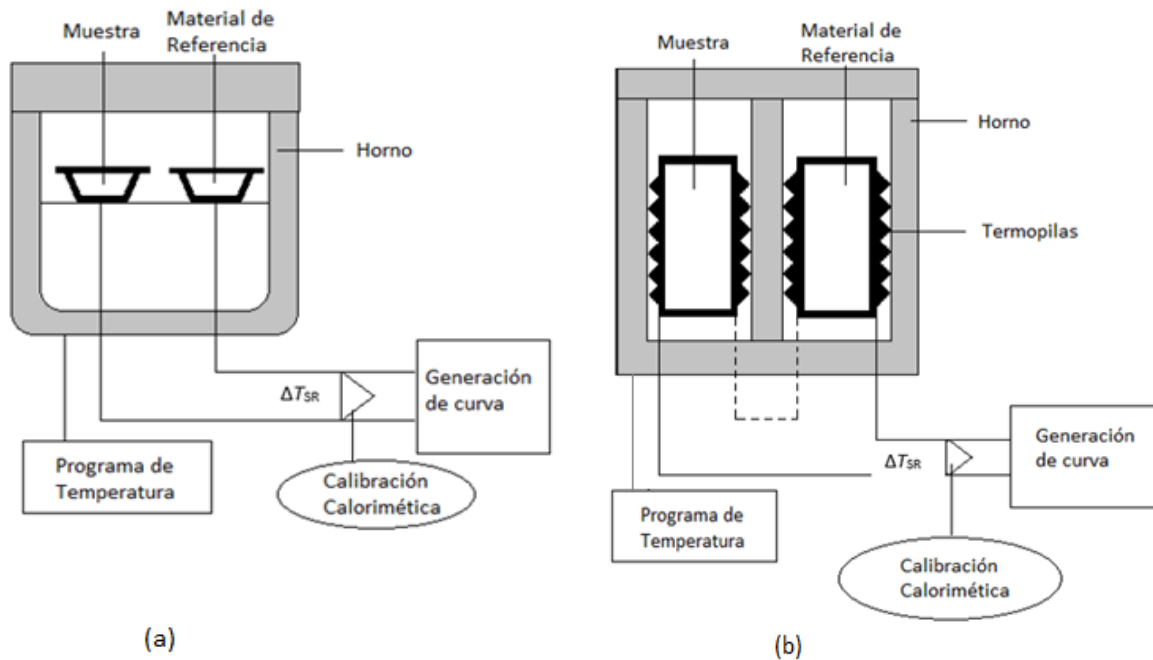


Figura 3-5. Instrumentos de flujo de calor DSC. (a) DSC de tipo disco. (b) DSC de tipo cilindro. (Modificado de Brown, 1998).

Compensación de potencia DSC

Para este sistema la muestra y el material de referencia se colocan en dos hornos diferentes, cada uno con una unidad de calentamiento y un sensor de temperatura (**Figura 3-6**). Durante las mediciones, la diferencia de temperatura entre los dos hornos se mantiene al mínimo mediante un circuito de control que adapta las potencias de calentamiento (P_S y P_R). Si se presenta un diferencial entre la temperatura de la muestra y el material de referencia se suministra energía hasta que la diferencia entre las temperaturas sea <0.01 K.

En la curva se grafica la energía suministrada por unidad de tiempo, que es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra, como función de la temperatura o tiempo.

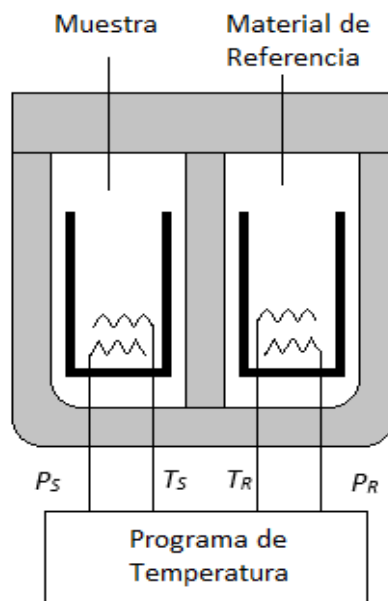


Figura 3-6. Compensación de potencia DSC (Modificado de Brown, 1998).

3.2.5. DSC Modulado (MDSC, por sus siglas en inglés).

De acuerdo a la ICTAC, el MDSC es una técnica en la cual se monitorea la diferencia en las tasas de flujo que son suministradas a la muestra y al material de referencia mientras son sometidas a un programa de temperatura modulado. Es decir que al programa de temperatura se le aplica una perturbación en forma de onda sinusoidal oscilante con una frecuencia conocida. Se puede aplicar tanto en flujo de calor DSC como en compensación de potencia DSC y no es necesario realizar cambios al instrumento, solamente se requieren modificaciones en el software que controla el programa de temperatura. Los datos que se obtiene se analizan utilizando diversos procedimientos matemáticos, para deconvolucionarlos en flujo de calor y una señal de temperatura.

3.2.6. Procesos Térmicos durante el DTA y DSC

DTA

Pueden ocurrir dos tipos de eventos térmicos: endotérmicos y exotérmicos.

Endotérmicos (endo). Se produce cuando la temperatura de la muestra, T_s , sea menor que la temperatura de referencia, T_r . El ΔH (cambio de entalpía) es positivo, un ejemplo es la fusión. Al graficar el ΔT registrado contra la T_r se obtiene una curva similar a la de la **Figura 3-7**. Curva típica DTA (Modificado de Brown. 1988).

Exotérmicos (exo). Cuando se presenta este tipo de proceso la curva representativa es en la dirección opuesta a la que se muestra en la **Figura 3-7**. El ΔH es negativo, un ejemplo es la oxidación.

En cada curva se debe especificar la dirección del evento térmico endo o exo.

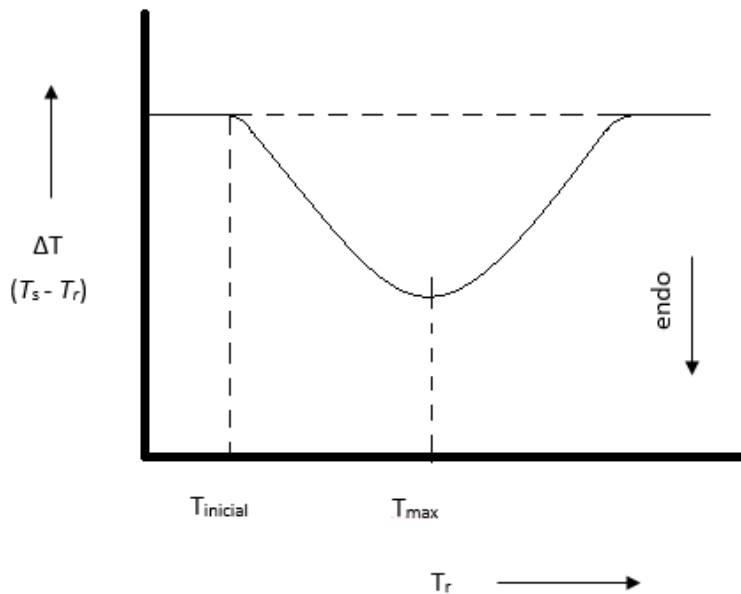


Figura 3-7. Curva típica DTA (Modificado de Brown. 1988).

DSC

Los eventos térmicos también se presentan en dirección endotérmica y exotérmica, dependiendo si se requiere suministrar más o menos energía a la muestra en relación con el material de referencia. En las curvas DSC al contrario de las curvas DTA, los procesos endotérmicos usualmente se representan de manera positiva, tal como se muestra en la **Figura**

3-8, lo que representa un incremento en la transferencia de calor a la muestra comparada con el material de referencia.

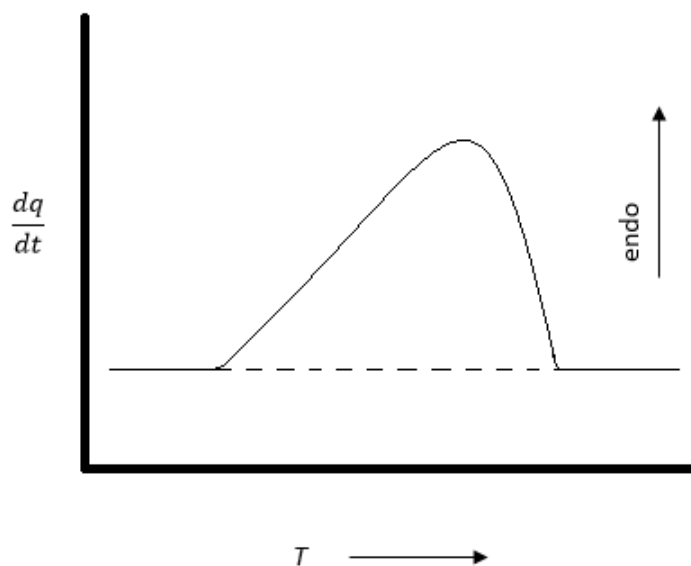


Figura 3-8. Curva típica DSC (Modificado de Brown, 1988).

3.2.7. Factores que afectan los métodos DTA y DSC

Atmósfera

Tiene una gran influencia en las curvas DTA y DSC especialmente cuando la muestra emite gases al reaccionar, si estos gases no son desalojados se produce una contrapresión en la reacción, lo que podría alterar el proceso de la reacción.

Comúnmente se recomienda tener una atmósfera fluyente para asegurar que las condiciones son uniformes en todos los experimentos realizados.

Tamaño de la muestra

No se recomienda utilizar muestras de gran tamaño debido a que se tiene problemas con la transferencia de calor. Se realizan excepciones al analizar muestras que constan de tamaños de grano diferentes y una muestra pequeña no sería representativa.

3.2.8. Aplicaciones del DTA y DSC

Los resultados obtenidos mediante DTA y DSC son cualitativamente similares. Sin embargo el DTA puede utilizarse a temperaturas mayores (máx. 725°C) pero se obtiene información cualitativa más exacta con el DSC.

De acuerdo a Brown (1988), las curvas obtenidas mediante DTA y DSC se utilizan principalmente para realizar comparaciones con otras curvas; sin embargo también son de gran utilidad para extraer información sobre:

- ◆ Los cambios en la temperatura y en la entalpía a los que ocurren los eventos térmicos.
- ◆ La forma del pico endotérmico de fusión se puede utilizar para estimar la pureza de la muestra.
- ◆ Detectar la transición sólido-sólido y el cambio de entalpía entre cada transición.
- ◆ La degradación u oxidación de los polímeros (mediante el DSC en modo isotérmico).
- ◆ El comportamiento de los cristales líquidos.
- ◆ Las transiciones líquido-vapor y sólido-vapor y medir las entalpías de vaporización y sublimación.
- ◆ Los cambios estructurales en grasas y ceras.

3.3. Análisis Termomecánico (TMA)

Los métodos termomecánicos miden diversos parámetros mecánicos mientras se mide la temperatura.

El TMA es la técnica en la cual se mide la deformación de una muestra que es sometida a carga constante, como función de la temperatura o del tiempo (Wendlandt & Gallagher, 1981). Se utiliza para medir la expansión lineal, compresión, elongación, flexión, hinchazón, etc.

En las curvas TMA se grafica la deformación en el eje de las ordenadas contra la temperatura o tiempo en el eje de las abscisas.

Atmósfera

Al igual que en las técnicas revisadas anteriormente, las mediciones pueden realizarse en una gran variedad de atmósferas que va desde al vacío o diferentes gases. Así mismo la muestra puede ser sólida, líquida o gel.

Se pueden llevar a cabo dos tipos de experimentos:

- ◆ Medición de la dilatación variando la temperatura con una carga fija.
- ◆ Medición de la dilatación variando la carga a una temperatura fija.

Aparato TMA

Como puede observarse en la **Figura 3-9**, usualmente, un analizador termomecánico consta de:

- ◆ Generador de presión.
- ◆ Sonda o detector de desplazamiento.
- ◆ Horno y controlador de temperatura del horno.
- ◆ Programador de temperatura.
- ◆ Sensor de temperatura.

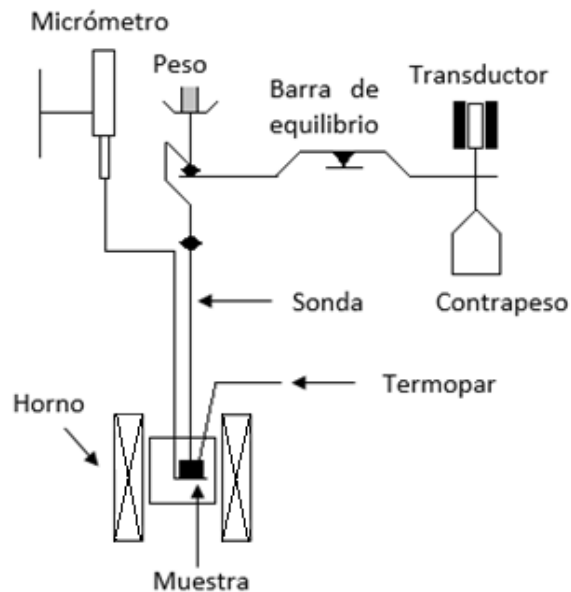


Figura 3-9. Arreglo típico de un analizador Termomecánico (Modificado de Hatakeyama & Zhenhai, 1998).

El *termopar* que se utiliza para medir la temperatura de la muestra raramente está en contacto directo con la muestra, pero sí debe de estar lo más cerca posible de esta. La distancia de la muestra al termopar debe mantenerse constante para todas las muestras con el fin de minimizar el efecto de las condiciones atmosféricas en la temperatura registrada.

Con el fin de medir los cambios de dimensión en la muestra bajo presión o tensión se pueden emplear diferentes tipos de *sondas*. Con las sondas que se muestran en la **Figura 3-10** se pueden medir:

- a) Expansión
- b) Compresión
- c) Flexión
- d) Extensión

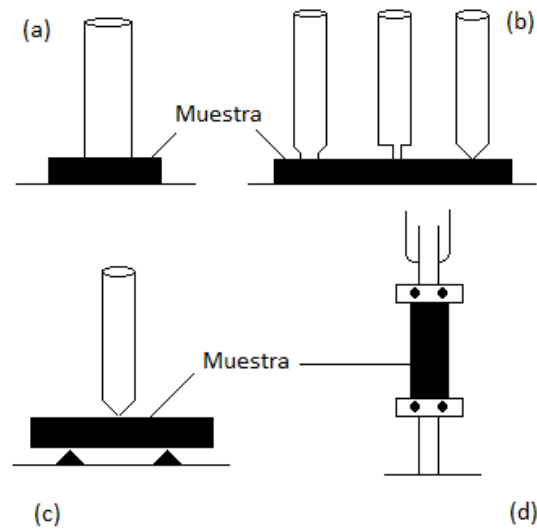


Figura 3-10. Tipos de sondas utilizadas durante el TMA (Modificado de Hatakeyama & Zhenhai, 1998).

El desplazamiento de la sonda se calibra utilizando un micrómetro. La carga aplicada se calibra usando masas estándar. Se debe considerar la masa de la sonda al estimar la carga aplicada a la muestra.

Para poder llevar a cabo el TMA la *muestra* debe ser homogénea y las superficies superior e inferior deben ser paralelas y lisas.

Aplicación del TMA

A través de la curva TMA se puede obtener:

- ◆ El coeficiente de expansión térmica lineal, el cual se determina mediante la pendiente de la curva.
- ◆ La temperatura de transición vítrea.
- ◆ Información sobre la elasticidad de la muestra.
- ◆ Ensayos de compresión-dilatación.

Estos valores tienen su principal aplicación en el control de calidad de productos como compuestos inorgánicos (cerámicas, minerales, metales), productos farmacéuticos, plásticos, compuestos orgánicos, etc.

3.3.1. Termomecanometría dinámica (DMA)

Esta técnica involucra la medición de las dimensiones de la muestra mientras la carga aplicada se incrementa y la temperatura se mantiene constante. De esta manera se determinan las curvas tensión-deformación de la muestra. La carga está relacionada con la presión que se aplica (fuerza/área), mientras que el cambio en la dimensión está relacionada con la deformación (elongación/longitud original).

Aparato DMA

El instrumento empleado para realizar el experimento DMA depende del tipo de presión aplicada en la muestra, como puede ser flexión, extensión, torsión, etc. En la **Figura 3-11** se muestra un esquema de un aparato DMA usando fuerza de flexión.

El DMA puede ser aplicado a un amplio rango de materiales utilizando diferentes configuraciones en la sujeción de la muestra y modos de deformación. Así mismo, una sujeción adecuada anula los efectos de resonancia.

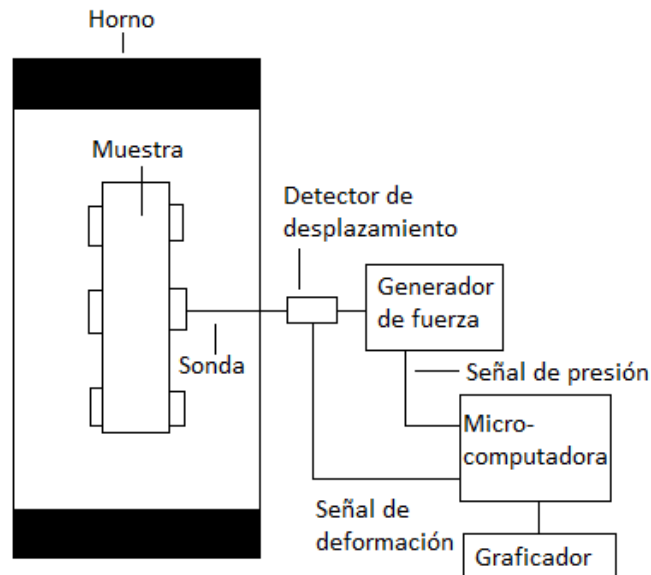


Figura 3-11. Diagrama de un DMA (Modificado de Hatakayema, Zhenhai, 1998).

Aplicación del DMA

- ◆ Mediante esta técnica se puede obtener el módulo de Young, el cual indica cambios en la rigidez y por lo tanto en la fuerza de la muestra.
- ◆ La medición de la amortiguación ofrece información práctica de las transiciones vítreas, cambios en la cristalización y muestra las características de las cadenas de polímeros.
- ◆ La información obtenida ha sido empleada en algunas áreas prácticas como estudios de disipación de la vibración, resistencia al impacto y disminución del ruido.

3.4. Detección de Gas Desprendido (EGD) y Análisis de Gas Desprendido (EGA)

3.4.1. Diferencia entre EGD y EGA

Muchas muestras, al ser calentadas, presentan liberación de gas o vapor debido a la desorción o descomposición. Aunque los procesos térmicos pueden ser analizados mediante DTA, DSC o TG, este tipo de análisis no identifica el gas desprendido, lo cual puede ser información esencial en ciertos experimentos. Mediante la técnica EGD se detecta el gas liberado de la muestra como función de la temperatura mientras esta es sometida a un programa de temperatura. La

técnica EGA es similar, sin embargo en esta se determina la naturaleza y cantidad de los productos volátiles (Wendlandt, 1981). En muchos casos las técnicas EGD-EGA se realizan de manera simultánea con otras técnicas.

3.4.2. Detección de Gas Desprendido (EGD).

Tiene la ventaja de que las mediciones se pueden realizar de manera continua por lo que se pueden relacionar fácilmente con las curvas de análisis térmico.

Aparato EGD

En casi todas las técnicas de TA se utiliza un gas purgante o limpiador que se convierte en gas portador para "barrer" los gases desprendidos a un detector, esto se puede observar en la **Figura 3-12**. El detector debe estar lo más cerca posible de la muestra, con lo que se reduce la condensación de vapor, reacciones secundarias en la fase gaseosa y retrasos entre las curvas del análisis térmico y el EGD (Brown, 1988).

Los detectores que se utilizan comúnmente son:

- ◆ Detectores de conductividad termal.
- ◆ Detectores de densidad del gas.
- ◆ Detectores de ionización.

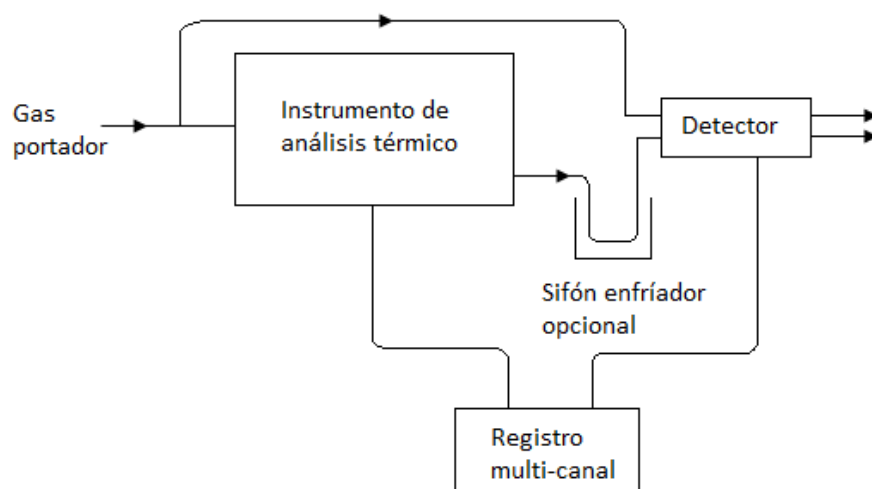


Figura 3-12. Esquema representativo de la detección del gas desprendido, EGD (Modificado de Brown, 1988).

Para tener la mayor sensibilidad del detector, la propiedad medida del gas desprendido debe ser notablemente diferente de la del gas portador.

3.4.3. Análisis de Gas Desprendido (EGA)

De acuerdo con la ICTAC este método se utiliza para determinar la naturaleza y cantidad de los productos volátiles o productos formados durante el análisis térmico. Esta definición incluye las técnicas acopladas y otras técnicas mediante las cuales se liberan e identifican los gases. Para las técnicas acopladas existen dos métodos diferentes:

- ◆ *Técnicas simultáneas en serie.* En estas técnicas el TA se conecta en serie con cromatografía de gases (GC), espectrometría de masa (MS), transformada de Fourier por infrarrojo (FTIR) o espectrómetro. El muestreo se lleva a cabo de forma continua analizando el gas liberado durante las reacciones ocurridas en el TA.
- ◆ *Métodos combinados off-line.*

A continuación se presentan una breve descripción de las técnicas más utilizadas para llevar a cabo el EGA.

Espectrometría de Masa (MS)

Es una técnica muy sensible para identificar compuestos desconocidos. Al bombardear una sustancia con electrones esta se ioniza y fragmenta de una forma única. El espectro de masa, en el que se registra la masa y la abundancia relativa de los fragmentos de iones, da un gráfico diferente para cada compuesto.

Cromatografía de gas

Para llevar a cabo esta técnica el muestreo es intermitente ya que se debe dar suficiente tiempo al componente de la mezcla de gas de ser eluido de la columna, antes de que se introduzca la siguiente muestra. Esta es la principal desventaja ya que la separación puede llevar a cabo varios minutos. La principal ventaja que presenta es que al seleccionar el material adecuado de la columna, la mayoría de separaciones se pueden llevar a cabo.

Espectroscopía Infrarroja

Comúnmente se acopla en serie con el aparato DTA. Consiste en dos haces de radiación infrarroja de igual energía los cuales pasan de manera simultánea a través de las celdas de la muestra y el material de referencia y hacia un detector. El detector consiste en dos cámaras simétricas divididas por un diafragma sensible a la presión y llenos con una muestra del tipo de gas que se mide. La celda de referencia se llena con un gas no absorbente. Cuando el gas de la muestra se pasa a través de cualquier celda absorbe energía lo que causa una deflexión en el detector del diafragma, lo que se convierte en una señal eléctrica.

3.4.4. Aplicaciones del EGD y EGA

La principal aplicación de estas técnicas es distinguir entre las transiciones de fase y las descomposiciones endotérmicas, lo cual se utiliza particularmente para estudiar compuestos coordinados. Un compuesto de coordinación es el conjunto formado por un átomo o ion metálico rodeado por un número de iones, átomos o moléculas.

3.5. Termoptometría (TO)

Son un grupo de técnicas en las cuales se miden las propiedades ópticas de una muestra como función de la temperatura. Las propiedades ópticas que se miden en la muestra pueden ser la luz reflejada o transmitida, el índice refractivo, la longitud específica de la onda de luz, la luz emitida, o la observación directa de la muestra en el microscopio..

A continuación se describen algunas técnicas que se incluyen dentro de la termo-optometría.

3.5.1. Termomicroscopía

Esta técnica implica la observación directa de la muestra ya que la apariencia exterior de la muestra puede proveer mucha información fidedigna de los procesos que están ocurriendo.

Aparato de Termomicroscopía

Para llevar a cabo esta técnica se cuenta con platinas de temperatura controlada para microscopio que pueden abarcar temperaturas desde -180°C a 3000°C . Como se puede observar en la **Figura 3-13** se puede utilizar equipo fotográfico estándar o cámaras de video para grabar las observaciones.

El equipo para llevar a cabo esta técnica está integrado por:

- ◆ Termomicroscopio.
- ◆ Platina caliente o fría.
- ◆ Porta muestras.
- ◆ Fuente de luz.
- ◆ Dispositivos para registrar y documentar.
- ◆ Analizador de proceso de datos e imágenes.

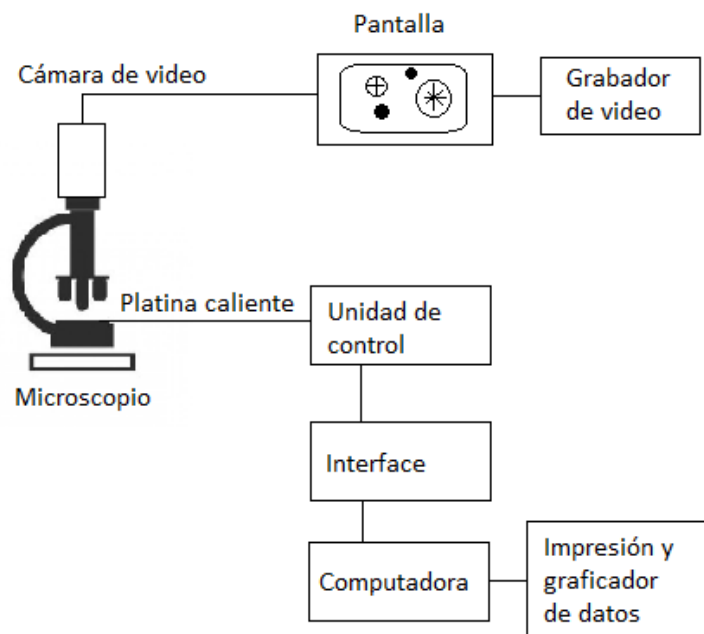


Figura 3-13. Configuración para microscopía con platinas calientes (Modificado de Brown, 1988).

Esta técnica es de gran ayuda para la investigación de materiales, caracterización de sustancias y aseguramiento de la calidad. Para obtener resultados más significativos, esta técnica puede combinarse con DSC o DTA.

3.5.2. Termo-optometría

Con esta técnica se mide la intensidad de la luz reflejada o transmitida por la muestra.

Aparato de Termo-optometría

El equipo utilizado tiene prácticamente los mismos componentes que el utilizado para la termomicroscopía (**Figura 3-14**), pero adicionalmente, al microscopio se le equipa con un fotómetro el cual registra la transmisión de luz a través de la muestra.

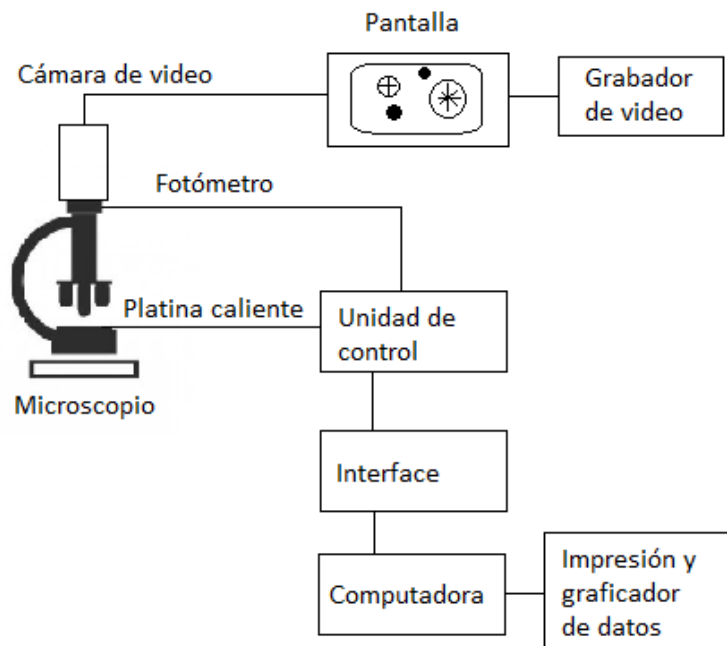


Figura 3-14. Configuración de la microscopía con platinas calientes con termo-optometría.

Aplicaciones de la Termo-optometría

Esta técnica puede utilizarse para el estudio de polímeros donde las transiciones de superposición como fusión y degradación o cristalización y fusión pueden llevar a interpretaciones ambiguas.

3.5.3. Termoluminiscencia

Esta técnica implica la medición de la luz emitida por la muestra que ha sido irradiada mediante radiación UV, rayos X, rayos γ o un haz de electrón como función de la temperatura. Las partes principales del instrumento utilizado para realizar las mediciones consiste en un tubo fotomultiplicador que actúa como detector de luz de alta sensibilidad, encerrado en una caja hermética a la luz y una celda de muestreo controlada a una velocidad de calentamiento constante. A fin de obtener resultados confiables y reproducibles, las muestras irradiadas se colocan en un lugar oscuro y frío hasta que se realicen las mediciones.

Usualmente las muestras tienen forma de discos de 100 μm de espesor, sin embargo también pueden realizarse mediciones de muestras en polvo, fibras o secciones pequeñas.

3.6. Termoelectrometría

Las principales propiedades eléctricas de la muestra que deben medirse como función de la temperatura son la resistencia (o conductividad) y la capacitancia. La mayoría de estudios termoeléctricos se llevan a cabo de manera simultánea con otras técnicas, especialmente con el DTA.

Aparato para termoelectrometría

Se han modificado celdas de DTA y DSC para llevar a cabo las mediciones simultáneas de resistividad eléctrica. Se utiliza una pieza de asbesto como material de referencia a fin de compensar la capacidad calorífica de la muestra. Para formar una conexión eléctrica entre el fondo de la muestra y la parte superior del material de referencia se utiliza una lámina de platino. La parte superior de la muestra y el material de referencia están en contacto con unos electrodos de alambre de platino con aislamiento de vidrio. La corriente a través de la muestra se graba como función de la temperatura. Las dimensiones de la muestra se usan para calcular la resistividad (Brown, 1988).

La medición de la constante dieléctrica se basa en el desplazamiento de fase y atenuación de una señal sinusoidal una vez que pasó por la muestra. Se utiliza una configuración del electrodo de tipo coaxial con dos terminales. La muestra puede ser líquida, en polvo o sólida.

Aplicaciones de la Termoelectrometría

Las mediciones de conductividad eléctrica son de utilidad para detectar la aparición de las fases líquidas en las reacciones entre reactivos sólidos. También se ha atribuido la pérdida de conductividad eléctrica a cambios en la concentración de los defectos cristalinos.

Las gráficas de resistividad contra temperatura para polímeros muestran fuertes caídas a una temperatura cercana a la de la transición vítrea.

También es de gran utilidad para el estudio del efecto de los aditivos negro de carbón en las propiedades de los polímeros.

3.7. Termosonimetría (TS) y termoacustimetría

3.7.1. Termosonimetría (TS)

En la termosonimetría se miden las ondas de sonido emitidas por una muestra como función de la temperatura durante un programa de temperatura controlado. El sonido que se emite se origina a partir de la liberación de la tensión térmica en la muestra. La tensión se libera por cualquier evento térmico, así como por el movimiento y creación de defectos cristalinos.

Aparato para TS

Los sonidos se emiten como vibraciones mecánicas. Esta actividad en la muestra se capta y transmite a través de medios adaptados a un estetoscopio. Las ondas mecánicas se convierten en señales eléctricas mediante transductores piezoeléctricos convencionales. La salida consiste en una cascada de señales en declive las cuales son convertidas a voltaje y posteriormente se pasan a través de un amplificador antes de ser registradas.

El estetoscopio está hecho de cuarzo, cerámica o metales nobles para altas temperaturas. La muestra se coloca en el cabezal de muestras el cual funciona como un transformador acústico y está conectado a través de una barra de transmisión a una celda piezoeléctrica.

En la **Figura 3-15**. Esquema del aparato para TS. se muestra un esquema del aparato utilizado para la técnica TS.

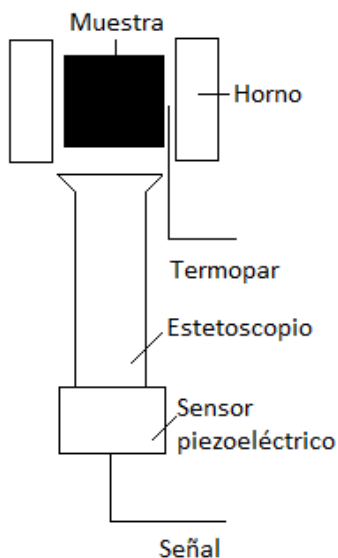


Figura 3-15. Esquema del aparato para TS.

La señal obtenida durante el TS puede presentar variaciones debido al tamaño de partícula, masa, naturaleza química y forma de la muestra. Así mismo las curvas pueden variar debido a la frecuencia de resonancia del sensor piezoeléctrico.

Aplicaciones

La técnica TS generalmente se usa con otras técnicas de manera simultánea para obtener una visión completa de los procesos que están ocurriendo en la muestra durante su calentamiento.

3.7.2. Termoacustimetría

Esta técnica mide las características (velocidad y amplitud) de las ondas acústicas impuestas después de pasar a través de la muestra como función de la temperatura mientras la muestra es sometida a un programa de temperatura controlado.

Aparato para Termoacustimetría

En la **Figura 3-16** se muestra un esquema del instrumento utilizado durante la termoacustimetría, el cual consta de dos transductores de niobato de litio en contacto con las caras opuestas de la muestra. Uno de los transductores induce la señal acústica y el otro detecta la señal transmitida. Durante el experimento también se monitorea de manera

continúa la expansión termal para que los cambios en la dimensión de la muestra se incluyan en los cálculos.

La señal transmitida es invertida y amplificada y una versión atenuada del impulso de activación se añade a la señal de salida.

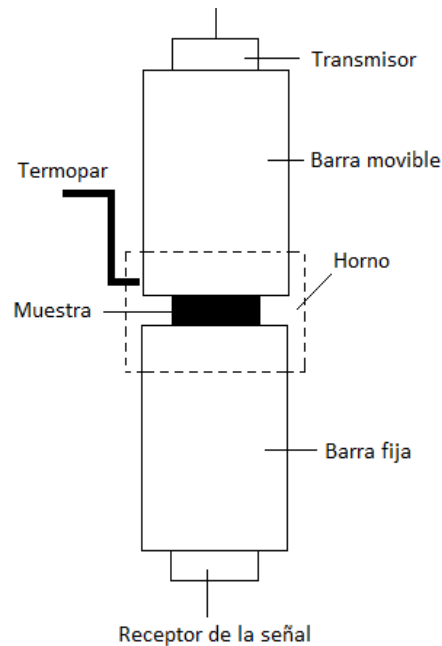


Figura 3-16. Esquema del aparato para Termoacustimetría.

Las muestras generalmente tienen la forma de hojas o gránulos.

Aplicaciones

- ◆ Mediante esta técnica se pueden deducir las propiedades viscoelásticas y orientación de un polímero medio.
- ◆ La combinación de esta técnica con el DTA se ha utilizado para caracterizar fibras sintéticas.

3.8. Efectos de factores experimentales

La velocidad de calentamiento puede tener los siguientes efectos:

- a) Esta tiene influencia en la distribución de la temperatura dentro de la muestra ya que cuando la velocidad de calentamiento es baja la diferencia entre la temperatura interior y exterior es despreciable.
- b) Cuando la velocidad de calentamiento es alta, la reacción ocurre con mayor velocidad en la región de alta temperatura, por lo que la reacción se da en un intervalo pequeño de temperatura lo que hace que las curvas derivadas (DTG, DTA, DSC) sean más nítidas.

Debido a que el comportamiento térmico contradictorio ocurre de manera simultánea en un mismo rango de temperatura, es necesario elegir una velocidad de calentamiento adecuada para el análisis térmico a realizarse. Algunas veces se recomienda seguir estándares relacionados con el experimento a realizar. De no haber requerimientos especiales, la velocidad puede estar entre los 5 y 10°C min⁻¹ (Hatekayema, Zenhai, 1998).

Masa y tamaño de partícula de la muestra

Cuando la cantidad de la muestra es pequeña, el gradiente de temperatura desde el exterior al interior de la muestra es menor. El gas que conforma la atmósfera hace que la temperatura que rodea a la muestra sea uniforme y reduce la diferencia entre la temperatura de la muestra y del crisol.

El tamaño de la partícula tiene influencia sobre los resultados obtenidos en el análisis térmico. En general, en una reacción de descomposición, tanto la temperatura inicial como la final disminuyen al disminuir el tamaño de partícula de la muestra. También se ha observado que en una muestra con mayor tamaño de partícula la descomposición de es más lenta.

Atmósfera

Usualmente la atmósfera se modifica con el fin de confirmar el origen físico-químico de los eventos térmicos que ocurren en la muestra.

Para una atmósfera auto-generada, si los gases producidos no se remueven a tiempo la reacción pasa al lado de mayor temperatura.

Respecto a la atmósfera debe considerarse lo siguiente.

- a) En atmósferas estáticas, los productos gaseosos no pueden ser removidos rápidamente cerca de la muestra, lo cual puede incrementar la temperatura de la reacción. En atmósferas fluyentes sí se pueden remover los gases liberados cercanos a la muestra.
- b) Se debe considerar el tipo de atmósfera a utilizar (**Tabla 3-1**), y que se pueden controlar variando la presión.
- c) La tasa de flujo de la atmósfera afecta la temperatura de descomposición de la muestra así como la precisión para determinar la temperatura.
- d) Se debe monitorear de manera continua la presión parcial de los gases, conductividad térmica, etc. ya que el gas de la atmósfera puede reaccionar con distintos elementos del aparato y causar daños.

Empuje y corrientes de convección

El empuje ejercido sobre la muestra disminuye al incrementar la temperatura, lo cual causa un aparente incremento en la masa. Esto se debe a que la densidad del gas contenido entre la muestra y el crisol disminuye al incrementarse la temperatura.

La pérdida aparente de masa se da al tener una corriente de gas fluyendo cerca del crisol, la cual se puede reducir al cambiar el tipo de crisol empleado.

Porta muestras y alcance de la reacción

La elección del recipiente se basa en la naturaleza de la muestra, las condiciones experimentales y requerimientos. Como ya se ha visto anteriormente, este puede estar hecho de diferentes materiales. La temperatura máxima de operación del equipo debe ser menor que la temperatura máxima de seguridad del material del cual esté conformado el crisol. Uno de los requerimientos básicos para elegir el material del recipiente es que no sea interactivo con la muestra y sus productos.

El alcance de la reacción varía dependiendo de la ubicación de la muestra en el recipiente.

Densidad de empaquetamiento de la muestra

Materiales no consolidados y gruesos contienen espacios vacíos, lo cual reduce la conductividad térmica de la muestra. Las partículas más pequeñas permiten un empaquetamiento denso, lo cual resulta en una conductividad térmica mayor. La densidad de empaquetamiento puede cambiar la apariencia de las curvas TG, DTA y DSC. Esta también puede afectar el contacto de la muestra con la atmósfera.

4. Cinética de las reacciones del análisis térmico

De acuerdo a Brown (1998) los estudios cinéticos de las reacciones químicas tienen dos objetivos principales. El primer objetivo es determinar la ecuación de velocidad que describa de manera satisfactoria la conversión de los reactivos o formación de productos a medida que la reacción avanza. Los datos obtenidos durante el análisis térmico realizado se comparan con los valores previstos en un rango de expresiones cinéticas teóricas, para así poder determinar la ecuación que describe las mediciones experimentales de manera más precisa. El segundo objetivo del análisis cinético es determinar la influencia de la temperatura en la velocidad de la reacción. Los parámetros más afectados por la temperatura son las constantes o coeficientes de velocidad. Esta dependencia de la temperatura usualmente se expresa mediante la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 4**).

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \left(\text{ó } k = AT^m e^{-\frac{E}{RT}} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

donde:

A= Factor de frecuencia, independiente de la temperatura.

E= Energía de activación, $\frac{J}{mol}$ o $\frac{cal}{mol}$.

R= constante de los gases, $8.314 \frac{J}{mol K}$, $1.987 \frac{cal}{mol K}$.

T= Temperatura absoluta, K.

El *factor de frecuencia* (A) se refiere a la frecuencia con la que se producen las colisiones en la mezcla reactiva por unidad de volumen. Mientras que la *energía de activación* (E) se define como la energía mínima que deben poseer las moléculas antes de poder iniciar la reacción. Los valores de los parámetros de Arrhenius, E y A, se pueden determinar al realizar una serie de experimentos en un rango de temperaturas diferentes pero constantes y en reacciones homogéneas.

El fundamento esencial de cualquier estudio cinético es realizar una serie de mediciones de la extensión de la reacción como función del tiempo o de la temperatura. La cantidad total de reactivos y/o productos (o de cualquier parámetro cuantitativamente relacionado con estos) presentes en un determinado tiempo se utilizan como medida de la extensión de la reacción o reacción fraccional (α) (Brown 1988).

En el análisis térmico la mayoría de las reacciones son heterogéneas y la temperatura de la reacción usualmente se incrementa o disminuye de manera continua de acuerdo al programa. Al llevar a cabo el método isotérmico (α vs t), se obtiene una reacción cinética homogénea ya que la temperatura no tiene variaciones, mientras que al aplicar el método dinámico (α vs T), se tiene una reacción heterogénea. Debido a estas diferencias se han realizado diversas investigaciones para obtener la información cinética de los experimentos que se realizan en el análisis térmico (Brown, 1988).

4.1. Reacciones homogéneas

La cinética de reacciones homogéneas se determina a partir de las mediciones de los cambios de concentración de uno o más de los reactivos o productos en el tiempo, a temperatura constante. Las ecuaciones de velocidad para las reacciones homogéneas usualmente presentan la forma de la **Ecuación 5**.

$$\text{Velocidad} = k(T)f(\text{concentración de los reactivos y/o productos}) \quad \text{Ecuación 5}$$

4.2. Reacciones heterogéneas

Las reacciones heterogéneas se diferencian de las homogéneas en que los constituyentes químicos idénticos de los reactivos pueden poseer distintas reactividades dependiendo de su ubicación dentro de la muestra así como de la historia de preparación de la muestra. Es por ello que para las reacciones heterogéneas el concepto de concentración de los productos o reactivos no tiene la misma relevancia que para las reacciones homogéneas y el proceso de la reacción debe medirse de alguna otra manera. Usualmente la reacción fraccional, α , se mide en

términos del cambio de masa en la muestra (termogravimetría), de la cantidad de gas liberado o del calor absorbido o liberado (Brown, 1988).

La teoría general de las reacciones cinéticas en las reacciones de los sólidos está basada en la observación de la descomposición de compuestos cristalinos seleccionados individualmente. Estos estudios han confirmado que los cambios químicos ocurren preferencialmente en las superficies de cristal, o en las regiones de contacto directo entre las fases de los reactivos y los productos (interface de la región). Cada cambio químico que ocurre en esta zona de reactividad, incrementa la cantidad de la fase del producto presente. La interface de la reacción se crea por los procesos de nucleación y cada uno avanza después por el proceso de crecimiento.

Es por ello que el análisis cinético requiere la consideración de los cambios sistemáticos en la disposición de la interface activa, así como las posibles influencias sobre la velocidad de difusión de los reactivos o productos.

4.2.1. Formulación del problema

Mediante el análisis cinético se intenta relacionar los valores de α observados con los valores predichos por un conjunto de modelos basados en los procesos de nucleación y crecimiento, difusión o alguna forma geométrica más simple del progreso de la interface reactivo/producto. Las expresiones derivadas de estos modelos pueden escribirse en forma integral (**Ecuación 6**) o diferencial (**Ecuación 7**), a temperatura constante de la siguiente manera:

$$f(\alpha) = k(t - t_0) \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) g(\alpha) \quad \text{Ecuación 7}$$

El efecto de la temperatura se introduce mediante la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 4**), entonces:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} g(\alpha)$$

Ecuación 8

Para mediciones dinámicas, la aproximación que se emplea usualmente es la mostrada en la **Ecuación 9**.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \left(\frac{dt}{dT}\right) = \left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$$

Ecuación 9

donde:

$$\beta = \frac{dT}{dt}, \text{ es la velocidad de calentamiento.}$$

La relación entre los términos $\frac{d\alpha}{dT}$ y $\frac{d\alpha}{dt}$ se puede considerar como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} g(\alpha)$$

Ecuación 10

Separando las variables se tiene:

$$\frac{d\alpha}{g(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Ecuación 11

Integrando entre los límites $\alpha = 0$ a $T = T_0$ y $\alpha = \alpha$ a $T = T$ se obtiene:

$$\int_0^{\alpha} \left(\frac{1}{g(\alpha)}\right) d\alpha = \int_{T_0}^T \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Ecuación 12

$$f(\alpha) = \int_{T_0}^T \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} dT = \int_0^T \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad \text{Ecuación 13}$$

Debido a que:

$$\int_0^T \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} dT = 0 \quad \text{Ecuación 14}$$

Las incógnitas son A , E así como la forma $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$. Para determinar el valor de las incógnitas se han desarrollado diversos métodos. Generalmente se asume que la reacción es análoga a un proceso de primer orden por lo que $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ se pueden definir como las **Ecuaciones 15 y 16**.

$$f(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad \text{Ecuación 15}$$

$$g(\alpha) = 1 - \alpha \quad \text{Ecuación 16}$$

En ocasiones $g(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ donde n es el orden aparente de la reacción y por tanto es otra incógnita.

Las incógnitas deben ser obtenidas a partir de mediciones experimentales, las cuales son convertidas a valores de α y/o $d\alpha/dT$ a temperaturas, T , obtenidas a una velocidad de calentamiento β . Los métodos empleados para los datos cinéticos dinámicos usualmente se dividen en métodos diferenciales, basados en la **Ecuación 10** y los métodos integrales basados en la **Ecuación 14** (Brown, 1998).

4.3. Métodos para determinar los parámetros cinéticos de la reacción

4.3.1. Métodos diferenciales

Estos métodos están basados en la Ecuación 10. Al asumir una forma de $g(\alpha)$ se tiene:

$$y = \ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{dT}}{g(\alpha)} \right] = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) - \left(\frac{E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación 17}$$

Por lo que al graficar y contra $(1/T)$ se encuentran los valores de E y A .

Si se cuenta con varios conjuntos de datos (por ejemplo una serie de análisis térmico a diferentes velocidades de calentamiento β), se pueden aplicar distintos procedimientos matemáticos. Uno de ellos es el método de *Friedman* en el cual se grafica $\ln(d\alpha/dt)$ contra $1/T$ para el mismo valor de α y a diferentes valores de β . El método de *Carroll & Manche* es muy parecido al e *Friedman*, pero se sugiere graficar $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$ contra $1/T$. *Flynn* realizó una variación de este último método al graficar $T \ln(d\alpha/dt)$ contra T .

Los métodos más empleados son los siguientes:

Método de Freeman & Carrol

Para este método se asume que $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ y considera incrementos diferenciales de $(d\alpha/dT)$, $(1 - \alpha)$ y $1/T$. Lo cual lleva a la **Ecuación 18**.

$$\Delta \log \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = n \Delta \log(1 - \alpha) - \left(\frac{E}{R} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

donde:

E = Energía de activación, $\frac{J}{mol}$ o $\frac{cal}{mol}$

R = constante de los gases, $8.314 \frac{J}{mol K}$ ó $1.987 \frac{cal}{mol K}$

T= Temperatura absoluta, K

n= Orden de la reacción

A partir del gráfico de $\left[\Delta \log \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) / \Delta \log(1 - \alpha) \right]$ contra $\left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) / \Delta \log(1 - \alpha) \right]$ se obtiene una línea recta, mediante la cual puede obtenerse el valor de E (Hatekayema, Zenhai, 1998).

Método de Ozawa-Flynn-Wall

La **Ecuación 19** representa este método.

$$\frac{d[\log(\beta)]}{d(1/T)} = 0.4567 \left(\frac{E}{R} \right) \quad \text{Ecuación 19}$$

donde:

β = Velocidad de calentamiento

E = Energía de activación, $\frac{J}{mol}$ o $\frac{cal}{mol}$

R= constante de los gases, $8.314 \frac{J}{mol K}$ ó $1.987 \frac{cal}{mol K}$

T= Temperatura absoluta, K

De acuerdo a la **Ecuación 19**, al graficar $\log(\beta)$ contra $1/T$ se obtiene una línea recta y la energía de activación puede obtenerse a partir de la pendiente como $E = \frac{d(\log(\beta))/d(1/T)}{R/0.4565}$.

Este método se puede emplear para las reacciones donde existe pérdida de masa durante el calentamiento. Para llevar a cabo este experimento se requieren al menos tres velocidades de calentamiento diferentes, es por ello que se obtienen varios valores para la energía de activación, cuando estos no sean constantes para todo el proceso, este método no es válido (Hatekayema, Zenhai, 1998).

Algunas aproximaciones incluyen el uso de la segunda derivada de la **Ecuación 10**, o la versión de $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, con respecto a la temperatura o α . De la derivación se obtiene la **Ecuación 20**.

$$\frac{d^2\alpha}{dT} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left[\left(\frac{E}{RT^2}\right) - n \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{(1-\alpha)} \right] \quad \text{Ecuación 20}$$

Y debido a que esta derivada debe ser cero en los puntos de inflexión de una curva TG o en los máximos de un DSC, se obtiene:

$$\frac{E}{RT_{max}^2} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{max} \left(\frac{n}{(1-\alpha)_{max}}\right) \quad \text{Ecuación 21}$$

A partir de la cual se puede calcular el valor de E , si se conoce n y se han medido T_{max} , $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ y α_{max} .

4.3.2. Métodos integrales

Se emplea la **Ecuación 14**. Lo cual involucra la evaluación de la integral de la temperatura. Usualmente los límites de la integral son cambiados por $\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$. El problema se simplifica al introducir el término $x = E/RT$ entonces:

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty (e^{-x}/x^2) dx = \frac{E}{R} p(x) \quad \text{Ecuación 21}$$

La **Ecuación 14** se convierte en:

$$f(\alpha) = \left(\frac{AE}{R\beta}\right) p(x) \quad \text{Ecuación 22}$$

Los métodos más empleados son los siguientes:

Método de Arrhenius

Para este método se asume que la velocidad de pérdida de masa de la muestra total depende únicamente de la constante de velocidad, la masa de la muestra constante y la temperatura. La

Ecuación 22 representa el modelo de Arrhenius.

$$\log \left[\frac{\left(\frac{dW}{dT} \right)}{W} \right] = \frac{\log A - E}{2.303 RT} \quad \text{Ecuación 23}$$

donde:

$\frac{dW}{dT}$ = Tasa de cambio de masa

E = Energía de activación, $\frac{J}{mol}$ o $\frac{cal}{mol}$

A = Constante de Arrhenius

R = constante de los gases, $8.314 \frac{J}{mol K}$ ó $1.987 \frac{cal}{mol K}$

T = Temperatura absoluta, K

La aplicación de este modelo a las curvas TG/DTG es fácil y rápido.

Al graficar $\log \left(\frac{dW}{dT} \right) / W$ contra $1/T$ se obtiene una línea recta, la cual tiene una pendiente igual a $-\frac{E}{2.303 R}$ a partir de la cual se puede calcular el valor de E (Kok, 2011).

Modelo de Coats and Redfern

Para este modelo, la velocidad de pérdida de masa en la muestra se puede expresar de la siguiente manera:

$$\log \left[\frac{-\log(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log \left[(AR/\beta E)(1 - 2RT/E) \right] - [E/(2.303RT)] \quad \text{Ecuación 24}$$

donde:

α = Conversión fraccional de masa

β = Velocidad de calentamiento

E = Energía de activación, $\frac{J}{mol}$ o $\frac{cal}{mol}$

A = Constante de Arrhenius

R = constante de los gases, $8.314 \frac{J}{mol K}$ ó $1.987 \frac{cal}{mol K}$

T = Temperatura absoluta, K

Al graficar $\log[-\log(1 - \alpha)/T^2]$ contra $1/T$ se debe obtener una línea recta cuya pendiente sea igual a $-\frac{E}{2.303 R}$ para calcular el valor de E (Kok, 2011).

5. Técnicas TG/DTG y DSC

A continuación se presentan las técnicas de TG/DTG y DSC que se realizaron en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) a una muestra de crudo extrapesado de 6°API.

5.1. Termogravimetría (TG)

Esta prueba se realiza en el laboratorio de tamaño de partícula y termoanálisis. Se cuenta con dos aparatos de marca Perkin-Elmer: el TGA 7 el cual tiene un rango de temperaturas que va de temperatura ambiente a 900°C; y el TGA 7 HT que se utiliza para experimentos en los que se requiere alta temperatura (HT) y se puede operar hasta los 1200°C. En la **Figura 5-1** se muestran las partes principales del termogravímetro, mientras que en la **Figura 5-3** se muestran los dos tipos de

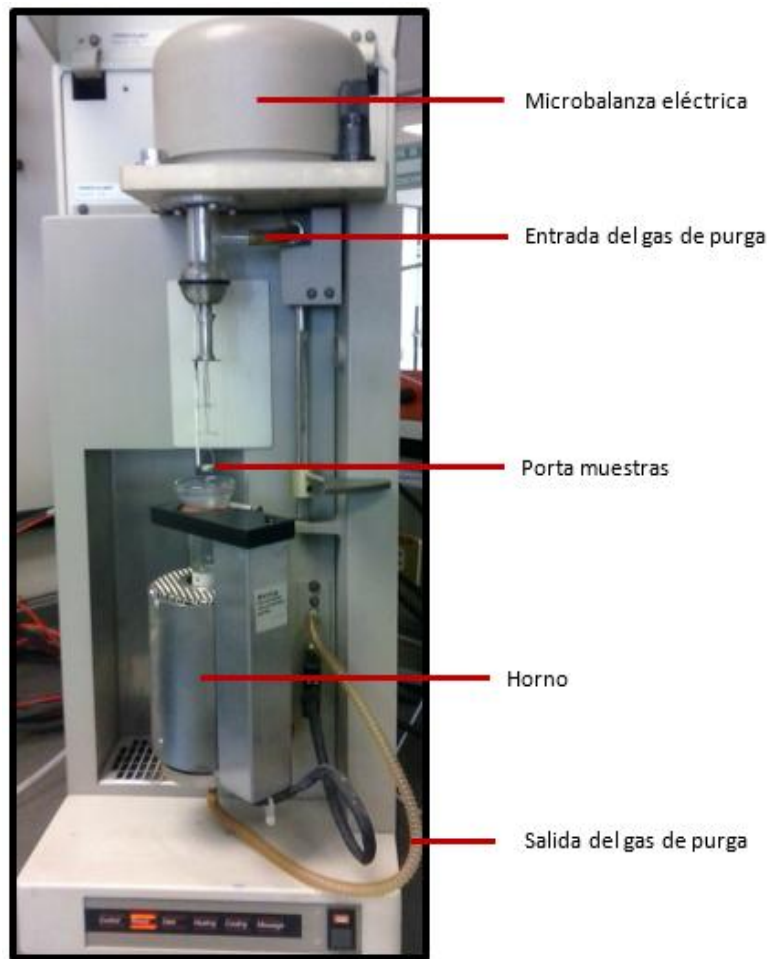


Figura 5-1 Partes principales del termogravímetro.

termogravímetros.

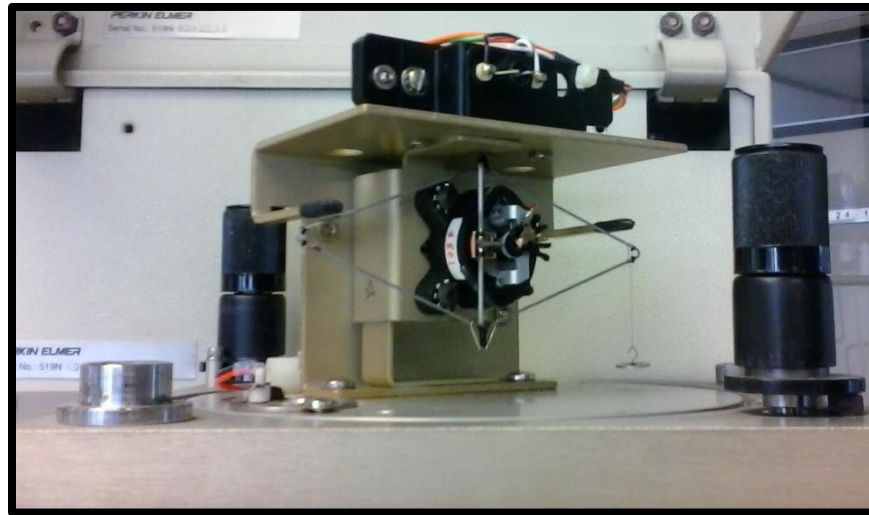


Figura 5-2. Microbalanza eléctrica.



Figura 5-3. Tipos de termogravímetros. a) Termogravímetro de alta temperatura (HT). b) Termogravímetro de temperatura normal.

Para realizar la técnica de TG se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. Se prende el aparato, después se inicia el controlador del equipo. Una vez encendidos estos dos equipos se inicia el software controlador.
2. La balanza debe estar equilibrada para lo cual se debe tarar a cero. Esto se realiza a través del software con el cual se controla la técnica.
3. Para colocar la muestra en el crisol o porta muestras, primero debe prepararse la sustancia que se analiza. Si la muestra es sólida debe determinarse si se analiza en forma de láminas o pulverizada. Si la muestra es líquida se debe agitar para que se encuentre lo más homogénea posible, posteriormente se coloca o gotea la sustancia al porta muestras hasta tener un máximo 15 mg.

4. Se debe verificar que el porta muestras esté bien centrado en la mufa que conecta con el horno (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.4) ya que si se pega a las paredes la prueba no es útil y se debe repetir.

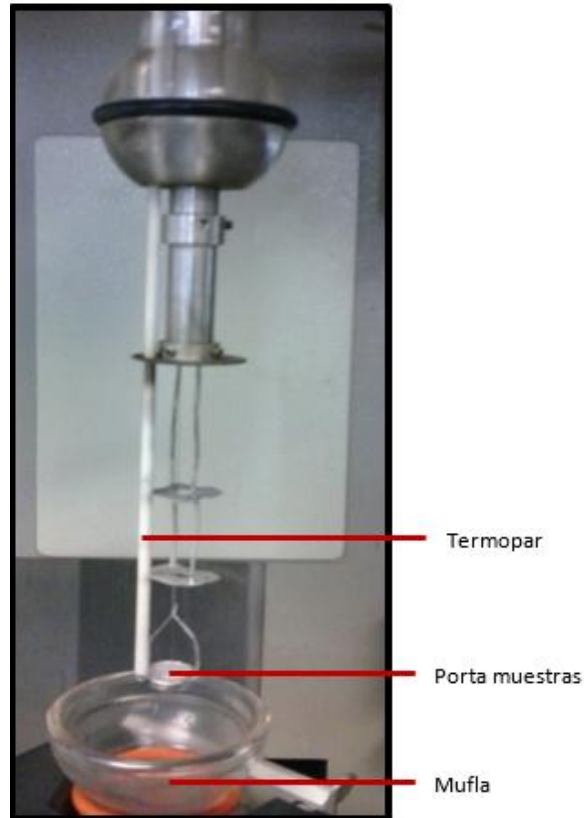


Figura 5-4. Porta muestras colocado en el centro.

5. Una vez colocado el porta muestras en su lugar se sube el horno a través del software, mediante un mecanismo neumático y se hace circular el gas de purga (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.5). Se debe dar el tiempo suficiente para que circule el gas antes de comenzar a calentar la muestra, esto con el fin de que se establezca la atmósfera con el gas elegido, generalmente se da 1 minuto para estabilizar.



Figura 5-5. Horno colocado en su lugar para iniciar el experimento.

6. En el software se programan las rampas que deben de ocurrir durante el experimento, es decir los cambios en las condiciones del análisis, como son: la velocidad de calentamiento, la atmósfera y el flujo de gas. La programación de las rampas depende del material que se esté analizando y se programa antes de iniciar con el experimento.
7. Para iniciar el proceso, el software registra la temperatura inicial de la muestra y del horno que midieron los termopares, así como la masa de la muestra, a la cual se le asigna el valor del 100% de la masa.
8. Al incrementarse la temperatura, la muestra sufre pérdida de masa, la cual se registra y el software le asigna el porcentaje correspondiente. Así en el gráfico se trazan los valores de porcentaje de masa contra temperatura.

Es importante tener en cuenta los siguientes aspectos:

- ◆ El gasto del gas de la atmósfera nunca debe ser mayor al gasto de gas que hay en la microbalanza ya que esto podría dañar el mecanismo de la balanza. Para ello se recomienda que el flujo de gas (comúnmente Helio) en la microbalanza se controle mediante un regulador de presión (**Figura 5-6**) a un gasto entre los 40 y 60 ml/min. Mientras que el gasto del gas de la atmósfera durante el experimento no debe superar el rango entre 20 y 40 ml/min.

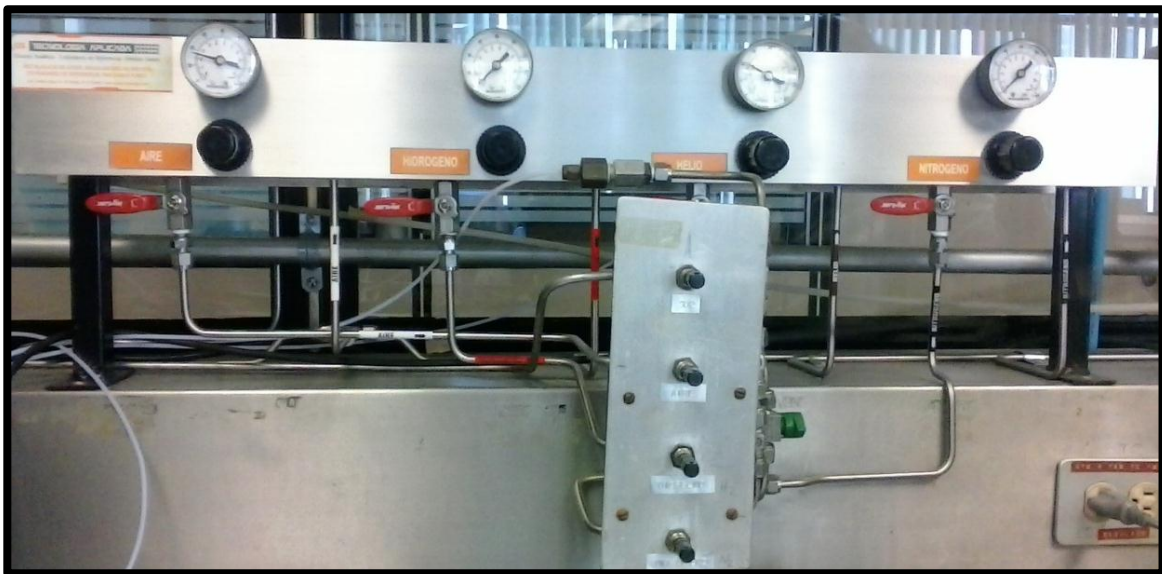


Figura 5-6. Regulador de flujo de gas.

- ◆ La pérdida de material depende en gran medida del tipo de atmósfera que se elija. Y la selección de la atmósfera depende del objetivo del análisis. Por ejemplo, si se desea conocer la estabilidad térmica de un material se recomienda utilizar una atmósfera inerte, sin embargo si se desea conocer el contenido de cenizas se recomienda usar una atmósfera oxidante.
- ◆ La velocidad de calentamiento influye en la forma que presenta la curva. Ya que a mayor velocidad de calentamiento se tiene grandes picos pero más amplios; mientras que a menor velocidad de calentamiento se tiene picos cortos y menos amplios, lo cual ayuda a determinar la descomposición de cada componente.

- ◆ En el momento en que se presenta la rampa, debido al incremento de la velocidad de calentamiento, si la muestra es muy sensible a los cambios de temperatura esta puede inflarse y derramarse del porta muestras. Esto se ve reflejado en la curva, formando muchos picos y la prueba debe repetirse con una menor cantidad de masa. Por ello es importante monitorear de manera continua la forma que presenta la curva que se está graficando en tiempo real.
- ◆ La calibración del termogravímetro se hace mediante el software y se realiza mediante tres pasos:
 - ✓ Calibración de la temperatura. Se puede realizar mediante estándares magnéticos en algunos equipos, sin embargo en algunos otros se realiza mediante algunos materiales de los cuales ya se cuenta con la temperatura registrada, en este caso son la plata e Iridio.
 - ✓ Calibración del módulo de peso. En este se calibra la balanza y el contrapeso.
 - ✓ Calibración del horno. Se calibra de acuerdo a las temperaturas que pueda alcanzar el aparato, ya sean 900°C o 1200°C.
- ◆ La mufa que conecta con el horno se debe limpiar luego de realizar cada determinado número de experimentos, ya que los gases liberados se pegan a las paredes ensuciando la mufa, como puede observarse en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.***7.**



Figura 5-7. Muffa sucia debido a los gases liberados por las muestras.

5.1.1. Prueba experimental TG

El equipo utilizado es de la marca Perkin-Elmer, modelo TGA 7 con mufla estándar, se utilizó el software Pyris Manager.

Se utilizó una muestra de crudo extrapesado de 6°API.

Para llevar a cabo el análisis de Termogravimetría se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Se lava el porta muestras para remover las impurezas que pueda tener y se coloca en el aparato TGA 7.
2. Se programan las condiciones experimentales en el software:
Atmósfera: Aire, a un gasto de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$.
Rango de temperatura: Ambiente a 900°C .
Velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. Mediante el software se sube la mufla hacia el porta muestras aún vacío con el fin de registrar el valor del peso del alambre que sostiene al porta muestras, así como del porta muestras.
4. Se indica en el software el gas que se utiliza durante el experimento, mediante el selector de gas se seleccionó el aire.



Figura 5-8. Selector de gas Perkin-Elmer.

5. Posteriormente se tara a cero la microbalanza y se deja que la atmósfera se estabilice durante 1 minuto. Una vez estabilizado se baja la mufla.
6. Se coloca la muestra de crudo en el porta muestras. Para este experimento se pesaron 9.811 mg de crudo de 6°API.



Figura 5-9. Muestra de crudo empleada para realizar la prueba TG.

7. Nuevamente se deja estabilizar a una temperatura de 25°C hasta que los 9.811 mg de la muestra correspondan al 100% en el software, de esta manera a cada pérdida de muestra que hay corresponde un valor en porcentaje.
8. Una vez estable la masa, se comienza el proceso incrementando la temperatura.
9. Se grafica el TG y DTG.

Del experimento realizado se obtuvo la **Figura 5-10**.

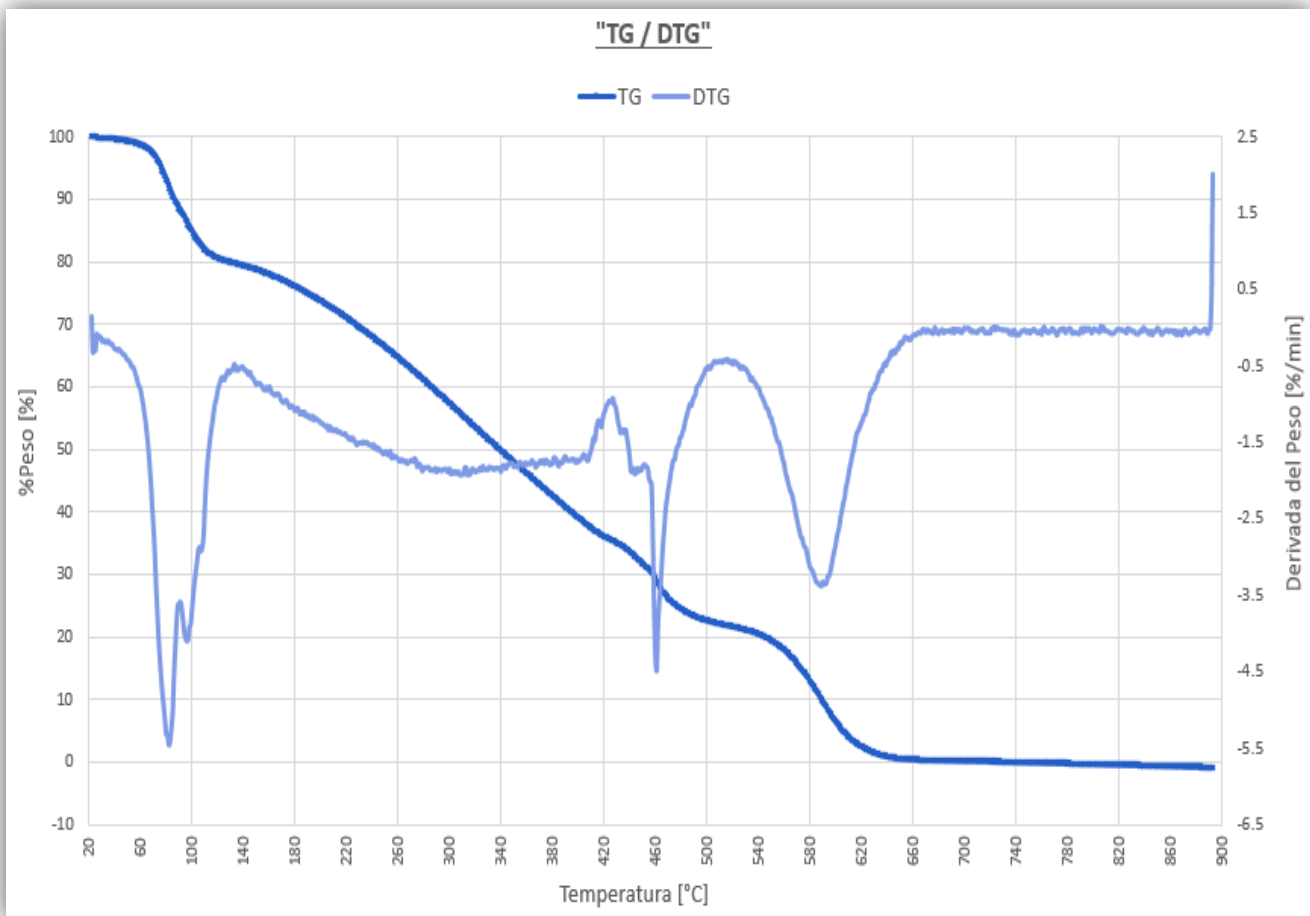


Figura 5-10. Gráfica de Termogravimetría (TG) y Termogravimetría Derivada (DTG).

5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La prueba se lleva a cabo en el laboratorio de análisis físicos del IMP. Se utiliza el Calorímetro Diferencial de Barrido Pyris 1 de Perkin-Elmer (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.11). Este equipo maneja un rango de temperaturas de -80°C a 750°C . Para alcanzar las bajas temperaturas que se manejan se emplea un dispositivo denominado Intracooler (Figura 5-12), el cual emplea nitrógeno o helio para enfriar las muestras, este se encuentra conectado a través de una manguera con el bloque que contiene las muestras.



Figura 5-12. Aparato DSC Pyris 1 de Perkin-Elmer



Figura 5-11. Intracooler empleado para las bajas temperaturas.

Los crisoles o porta muestras que se ocupan para llevar a cabo el experimento se clasifican como se muestra en la **Tabla 5-1**. En la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.13 se muestran los distintos tipos de porta muestras.

Al utilizar los porta muestras es importante cuidar que no se rebase la presión máxima de operación ya que estos podrían abrirse y la muestra se derramaría del porta muestras, lo que además de arrojar datos erróneos, puede llegar a dañar el aparato DSC.

Tabla 5-1. Clasificación de los porta muestras empleados en el DSC.

Presión máxima de operación [psi]	Temperatura máxima de operación [°C]	Material
Presión atmosférica	Hasta 450	Aluminio
1 a 9	Hasta 750	Grafito, oro, platino
10 a 50	Más de 750	Acero inoxidable, con o-ring

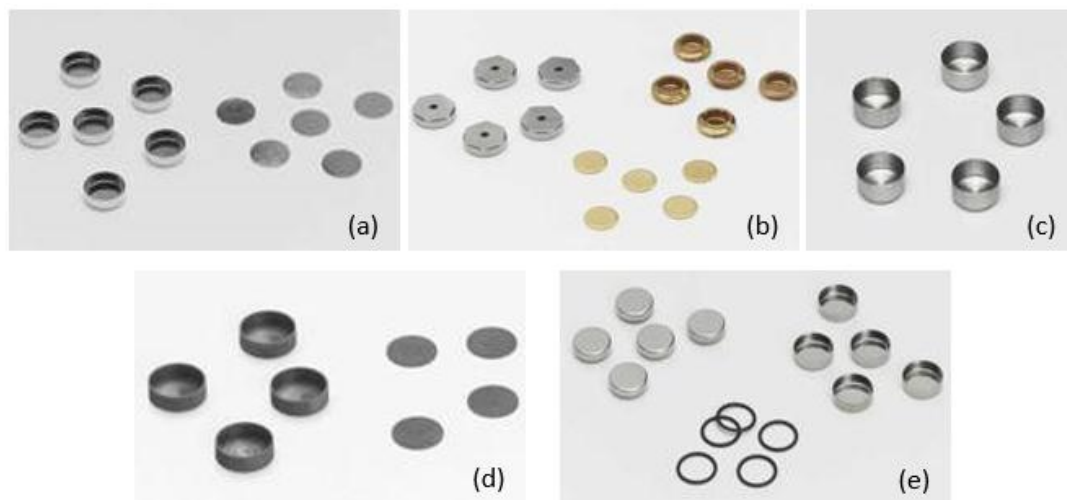


Figura 5-13. Tipos de porta muestras empleados para la prueba DSC. (a) Aluminio. (b) Oro. (c) Platino. (d) Grafito. (e) Acero Inoxidable.

El material de referencia que se emplea para llevar a cabo el análisis DSC es aire, es decir que el porta muestras de referencia se coloca vacío.

Para llevar a cabo la calibración el aparato DSC debe estar completamente limpio para lo cual se hace una corrida con los porta muestras vacíos, alcanzando una temperatura de 750 °C. Posteriormente se introducen las muestras de los materiales ya caracterizados, cada una por separado, en este caso se utiliza Indio, Zinc y Zafiro.

Una vez realizada la calibración, se puede realizar la prueba. La muestra se coloca en el horno izquierdo del bloque, mientras que el material de referencia se coloca en el horno derecho del bloque, esto se puede observar en la [Figura 5-14](#). **1.**

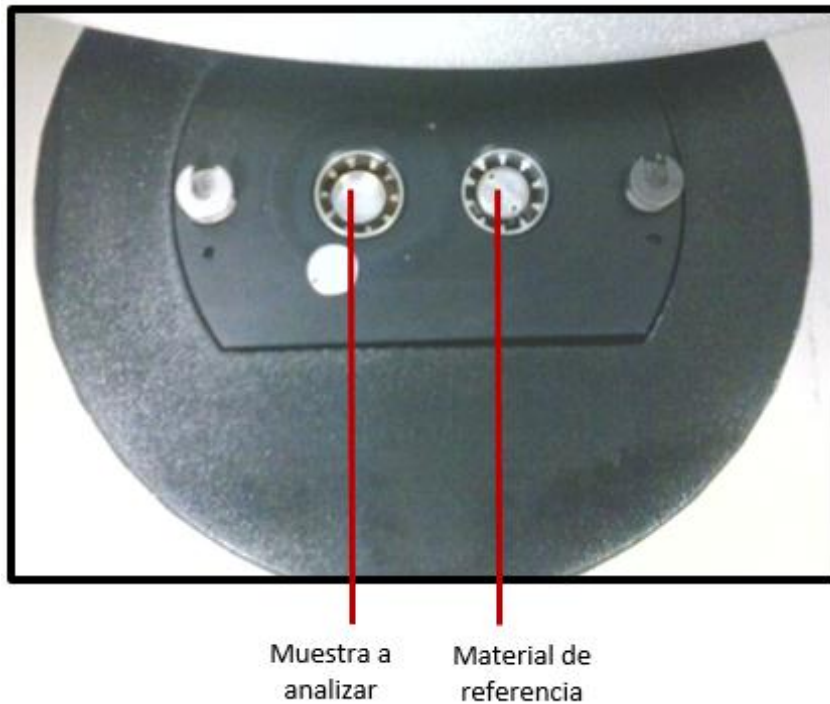


Figura 5-14. Colocación de la muestra y el material de referencia en el aparato DSC.

Es importante tomar en cuenta las siguientes consideraciones al realizar la prueba DSC:

- ◆ El porta muestras debe estar cerrado ya que de esta manera la medición de energía liberada o absorbida es más exacta.
- ◆ Se debe programar en el software el sentido de las reacciones que se grafican en la curva, se debe especificar en el gráfico con el fin de determinar si los picos máximos y mínimos corresponden a eventos endotérmicos o exotérmicos, como se mencionó en la sección 3.2.6.
- ◆ Para limpiar este instrumento se hace circular aire a través del horno.
- ◆ Comenzar el calentamiento de la muestra 20°C por debajo de la temperatura inicial que se programó para el experimento, con el fin de que la temperatura de la muestra y del equipo se encuentren estables al alcanzar la temperatura inicial del experimento y así obtener datos confiables, repetibles y reproducibles.

- ◆ Mantener la temperatura isotérmica a la cual se comienza el experimento durante 2 minutos.
- ◆ Mantener la temperatura final del experimento isotérmica durante 2 minutos.
- ◆ Una vez que comenzó el experimento las celdas no deben ser abiertas ya que esto puede dañar el calorímetro.

5.2.1. Prueba experimental DSC

El equipo utilizado es de la marca Perkin-Elmer, modelo Pyris 1, se utilizó el software Pyris. Es importante mencionar que dentro de la instalación del laboratorio se debe contar con aire extra seco para poder llevar la muestra a temperaturas bajas.

Se utilizó una muestra de crudo extrapesado de 6°API.

Para llevar a cabo la prueba DSC se realizan los siguientes pasos:

1. Se inicializa tanto el equipo DSC como el equipo de cómputo. A continuación se libera el gas de purga (nitrógeno) hacia el equipo a una presión de 30 a 40 psi.
2. Se debe calibrar la balanza (**Figura 5-15**) para realizar la medición exacta de la masa de la muestra. Para ello se enciende la balanza y se deja estabilizar de 2 a 3 minutos. A continuación se programa la medición de 100 mg y se coloca el material de referencia empleado para calibrar la balanza (láminas de aluminio) en el lado derecho de la balanza y se espera hasta que la balanza realice la medición exacta de 100 mg. Esta medición se realiza tres veces.



Figura 5-15. Balanza empleada para medir la masa de la muestra.

3. Se debe calibrar la línea base del equipo para revisar que éste se encuentre estabilizado al realizar el experimento. Para ello se debe realizar dos pruebas DSC a los materiales de referencia establecidos en la norma ASTM E967 – 08 y se emplean porta muestras de aluminio para presión barométrica.

El primer material de referencia es el aire, es decir los porta muestras se introducen al equipo vacíos. Esta calibración se realiza en un rango de temperaturas de 30°C a 200°C por lo que no es necesario emplear el Intracooler, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Una vez que llega a la temperatura final el equipo debe regresar a la temperatura inicial por lo que se deja que el equipo se estabilice durante unos minutos. Lo ideal para esta prueba es que la línea base sea una línea recta, sin embargo se puede presentar una ligera curvatura debido al desgaste del equipo, lo cual es aceptable.

El segundo material de referencia empleado es el indio. Para realizar la prueba se pesa la muestra estándar con que se cuenta, teniendo un peso de 3.807 mg. Se realiza en un rango de temperaturas de 30°C a 200°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Este gráfico presenta un pico el cual representa la temperatura de fusión del material, esa es la temperatura de calibración del indio. Para este caso se obtuvo una temperatura de 158.19°C, mientras que la temperatura de fusión teórica del indio es de 156.598°C, la diferencia que se presenta en las temperaturas no es muy amplia por lo que el equipo se encuentra en las condiciones necesarias para realizar la prueba.

4. Se enciende el Intracooler para comenzar a enfriar el equipo y realizar una línea base ahora con temperaturas menores a los 30°C. Por medio del software se coloca un escudo de aire, con lo cual se evita la formación de escarcha en el equipo. Para que el Intracooler alcance la temperatura mínima de -90°C se debe esperar 1 hora.
5. Una vez que el Intracooler alcanzó la temperatura mínima se corre otra prueba para la última línea base. Esta se realizó con indio en un rango de temperatura de -40°C a 200°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.
6. Cuando se finalizó la corrida de las líneas base se puede realizar la prueba a la muestra.
7. Se homogeneiza la muestra.
8. Se empleó un porta muestras de acero inoxidable, con o-ring. Se coloca la muestra en el porta muestras y se pesa en la balanza. La muestra de crudo pesada fue de 6.632 mg. Se coloca la muestra en el horno izquierdo del aparato DSC. El rango de temperatura para la prueba fue de -40°C a 210°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La atmósfera empleada fue nitrógeno, a un gasto de 20 ml/min.

A fin de que la temperatura se estabilice esta prueba se realiza en tres etapas:

- Se mantiene la temperatura inicial de -40°C durante 2 minutos.
- Se calienta la muestra en el rango de temperatura establecido de -40°C a 210°C a 10°C/min.
- Se mantiene la temperatura final de 210°C durante 2 minutos.

El gráfico obtenido se muestra en la **Figura 5-16**.

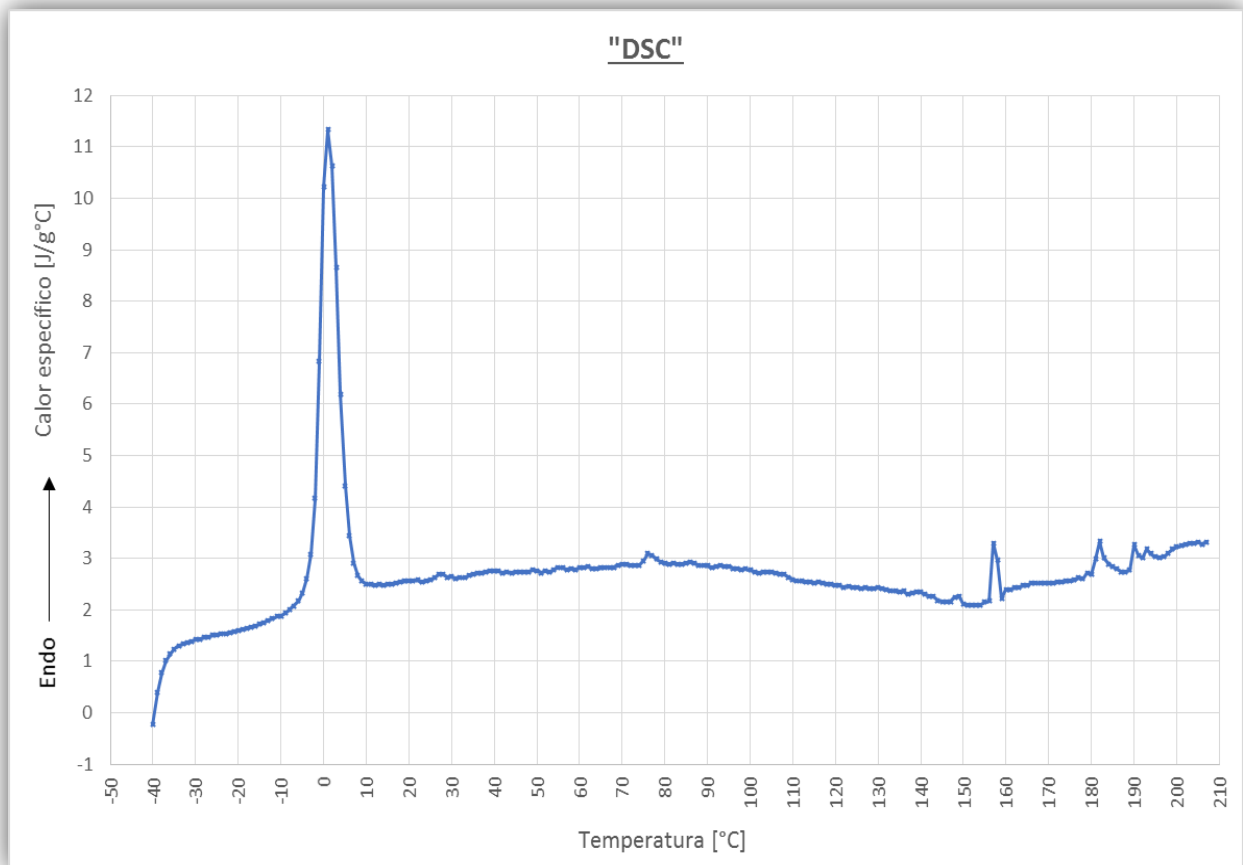


Figura 5-16. Gráfica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

6. Caso de Aplicación y análisis de resultados

A partir de los datos obtenidos en la técnica de termogravimetría se determinan las etapas de pérdida de masa que se presentaron en la muestra y se calculan la energía de activación mediante dos métodos distintos.

6.1. Gráfica TG/DTG

6.1.1. Delimitación de las etapas

Como ya se ha mencionado antes la técnica de termogravimetría es de gran utilidad para determinar la pérdida de masa que se da en la muestra debido a la variación en la temperatura. Esta pérdida de masa se puede seccionar en el gráfico TG/DTG en distintas etapas, las cuales se asocian con el final de una serie de reacciones químicas o al cambio en el mecanismo de la reacción. Algunas veces estas etapas pueden identificarse claramente como un punto de inflexión en la curva TG sin embargo estas etapas son más visibles en la curva DTG.

Como se observa en la **Figura 6-1** la muestra analizada presentó 8 distintas etapas. En la **Tabla 6-1** se presentan las temperatura inicial, temperatura final y pérdida de masa para cada una de las etapas. Al final de la etapa ocho la pérdida total de masa fue de 99.583%, sin embargo al alcanzar la temperatura de 744.88°C la pérdida de masa fue del 100%.

Generalmente cada etapa se asocia a la reacción de algún componente de la muestra analizada. De acuerdo a lo propuesto por Ali et al, los componentes libres entre 20-280°C son hidrocarburos volátiles, de 280-400°C son hidrocarburos de bajo peso molecular, de 410-510°C son hidrocarburos de peso molecular medio y de 510-620°C son hidrocarburos de alto peso molecular. Con estos datos se pudieron asociar las etapas obtenidas durante la prueba TG a estos rangos de temperatura y determinar qué componentes se perdieron durante cada etapa.

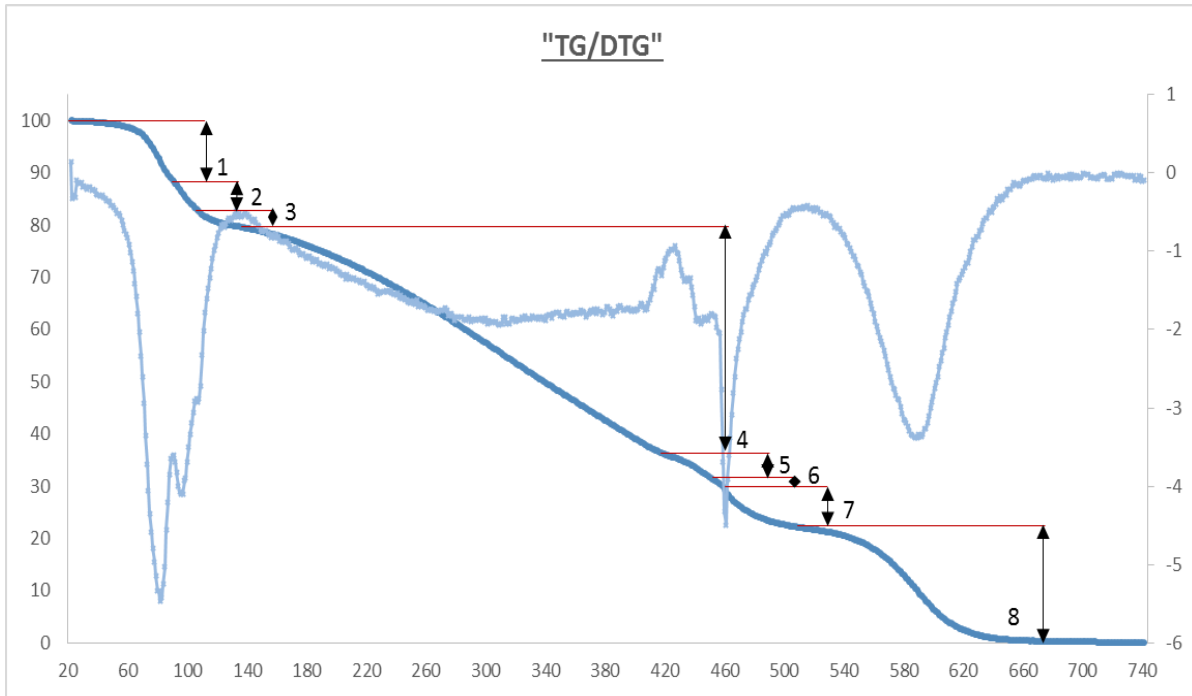


Figura 6-1. Etapas de pérdida de masa durante la prueba TG/DTG.

Tabla 6-1. Pérdida de masa en las etapas de la prueba TG/DTG, temperatura inicial y final de cada etapa y componentes que se pierden durante las etapas.

Etapa	T _i [°C]	T _f [°C]	Pérdida de masa [%]	Componentes
1	20.88	88.40	10.773	Hidrocarburos volátiles
2	88.40	107.43	6.506	
3	107.43	136.28	3.080	Hidrocarburos de bajo peso molecular
4	136.28	404.81	41.274	
5	404.81	436.99	4.154	
6	436.99	453.64	3.097	Hidrocarburos de peso molecular medio
7	453.64	520.21	9.389	
8	520.21	670.01	21.310	Hidrocarburos de alto peso molecular

Como puede observarse en la **Tabla 6-1** de la etapa 1 a la 3 la pérdida principal fue de hidrocarburos volátiles, durante la etapa 4 se perdieron hidrocarburos de bajo peso molecular, de la etapa 5 a la 7 se tuvo pérdida de masa por hidrocarburos de peso molecular medio y finalmente durante la etapa 8 se perdieron los hidrocarburos de alto peso molecular.

Sin embargo las reacciones que se presentan durante la combustión del aceite crudo son tan complejas que ha sido difícil caracterizar cada etapa que se presentan en el gráfico TG/DTG. Por ello se prefiere seccionar el gráfico en regiones.

6.1.2. Delimitación de las regiones

En estudios anteriores las muestras sometidas a la prueba TG/DTG eran de aceite crudo mezclado con arenas, mediante las curvas obtenidas se identificaron tres reacciones químicas dominantes: la oxidación a baja temperatura (LTO), la deposición de combustible (FD), y la oxidación a alta temperatura (HTO) (Gundogar A. S., Kok M. V., 2014). La reacción denominada LTO ocurre a temperaturas sobre los 300°C. La segunda reacción denominada FD se presenta entre los 350 y 475°C. Finalmente, la reacción HTO se presenta entre los 475 y 600°C (Brown M., 2003). Sin embargo, en el presente estudio, la muestra analizada no contenía granos de arena por lo cual se identifican únicamente dos regiones de oxidación: LTO y HTO. Es importante señalar que antes de estas tres regiones se presenta la destilación de los componentes más ligeros, esta suele asociarse junto con la región LTO como una sola región de reacciones.

De acuerdo con Gundogar A. S. y Kok M. V. (2014) la pérdida de masa en la región de destilación y LTO se debe a la humedad que puede contener la muestra y a los hidrocarburos más ligeros presentes. Debido a la complejidad de los componentes presentes en el crudo aún no se ha analizado a fondo la química de las reacciones que ocurren. Sin embargo se ha observado que el principal cambio composicional durante la etapa LTO es un incremento de los materiales más complejos y de mayor peso molecular, mientras que se destilan grandes cantidades de saturados. En cambio, las reacciones HTO son responsables principalmente del calor liberado, los asfaltenos pierden gran cantidad de masa en esta región. Es por ello que los aceites ligeros son más susceptibles a perder la mayor parte de su masa en la región LTO

debido a su relativamente alto contenido de hidrógeno. Pero al analizar una muestra de crudo pesado o extrapesado la pérdida de masa no es tan evidente en la región LTO.

En la prueba realizada en la presente tesis se empleó una muestra de crudo extra pesado. De la **Figura 6-1** se puede observar que la pérdida de masa en las regiones de destilación y LTO fue de 65.787% lo cual corresponde a los hidrocarburos volátiles y de bajo peso molecular, mientras que en la región HTO el valor de pérdida de masa fue de 34.213% correspondiente a los hidrocarburos de peso molecular medio y alto. En la **Tabla 6-2** se pueden observar las pérdidas de masa que se presentaron en las regiones, el intervalo de temperatura de cada región y el pico de temperatura.

Tabla 6-2. Pérdida de masa en las regiones que se presentaron durante el experimento.

Región	Intervalo de temperatura [°C]	Pico máximo [°C]	Pérdida de Masa [%]
Destilación - LTO	20.88 – 436.99	82.88	65.787
HTO	436.99– 744.88	460.88	34.213

6.2. Análisis Termocinético

6.2.1. Métodos de Arrhenius y Coats and Redfern

Debido a que el experimento realizado se llevó a cabo solamente con una velocidad de calentamiento (β) los cálculos de la energía de activación deben realizarse mediante métodos integrales. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de los métodos de Arrhenius y Coats and Redfern.

Los datos fueron filtrados, ya que para aplicar los métodos se requieren intervalos cerrados a fin de evitar los errores debido a mediciones mal realizadas por la termobalanza.

Para calcular el valor de la energía de activación mediante el método de *Arrhenius* se grafica

$\log \frac{(dW)}{W}$ contra $1/T$ obteniendo una línea recta, la cual tiene una pendiente igual a $-\frac{E}{2.303 R}$ a partir de la cual se puede calcular el valor de E (**Ecuación 25**).

$$E = -(pendiente * 2.303 * R)$$

Ecuación 25

La gráfica obtenida se puede observar en la **Figura 6-2**.

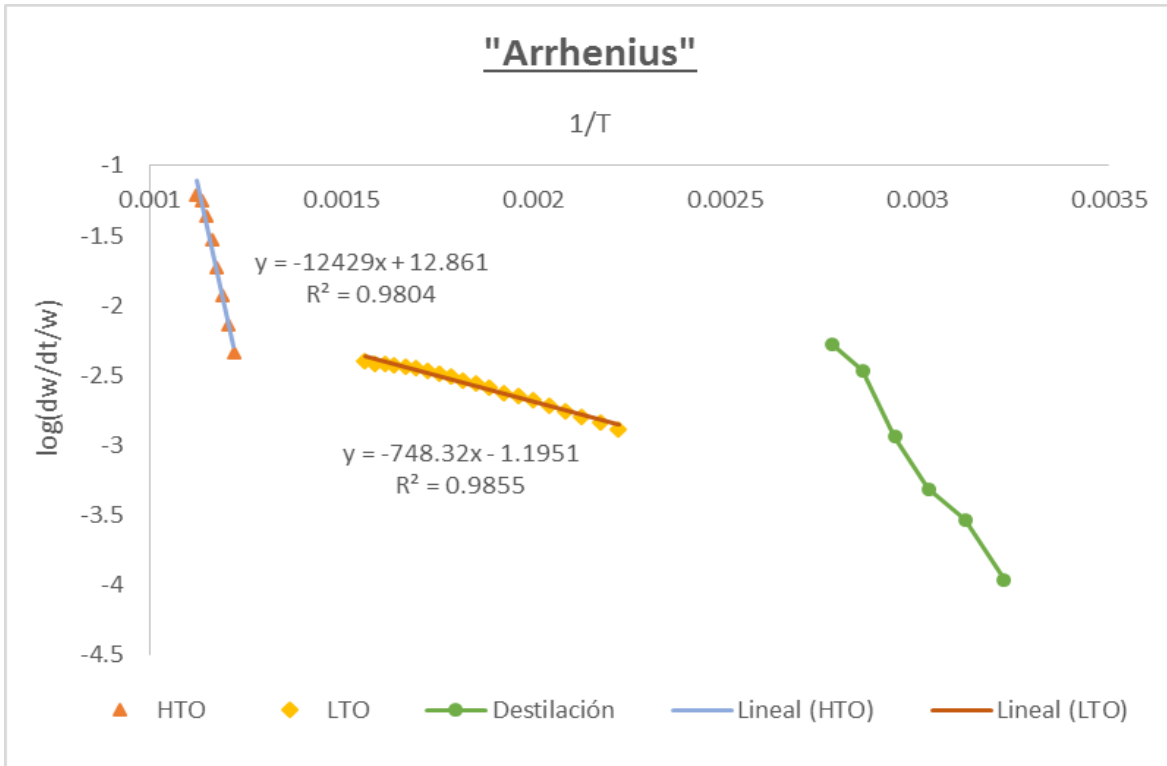


Figura 6-2. Gráfica de Arrhenius para las regiones HTO y LTO.

En la **Tabla 6-3** se presentan los valores de la temperatura inicial y la temperatura final para cada región en el método de Arrhenius.

Y en la **Tabla 6-4** se presentan los valores calculados de la energía de activación por el método de Arrhenius.

Tabla 6-3. Rango de temperaturas para cada región en el método de Arrhenius.

Región	Temperatura inicial [°C]	Temperatura final [°C]
Destilación	41.88	91.88
LTO	161.88	391.88
HTO	551.88	621.88

Tabla 6-4. Resultados de E obtenidos mediante el método de Arrhenius para LTO y HTO.

Región	Pendiente	R ²	E [kJ/mol]	E [kJ/mol]
LTO	-780.81	0.9778	14950.27	14.9502
HTO	-13524	0.9804	258945.94	258.9459

Para el método de Coats and Redfern se grafica $\log[-\log(1 - \alpha)/T^2]$ contra $1/T$. Se obtiene una línea recta cuya pendiente sea igual a $-\frac{E}{2.303 R}$. Para calcular el valor de E también se emplea la **Ecuación 25**. La gráfica obtenida se puede observar en la **Figura 6-3**.

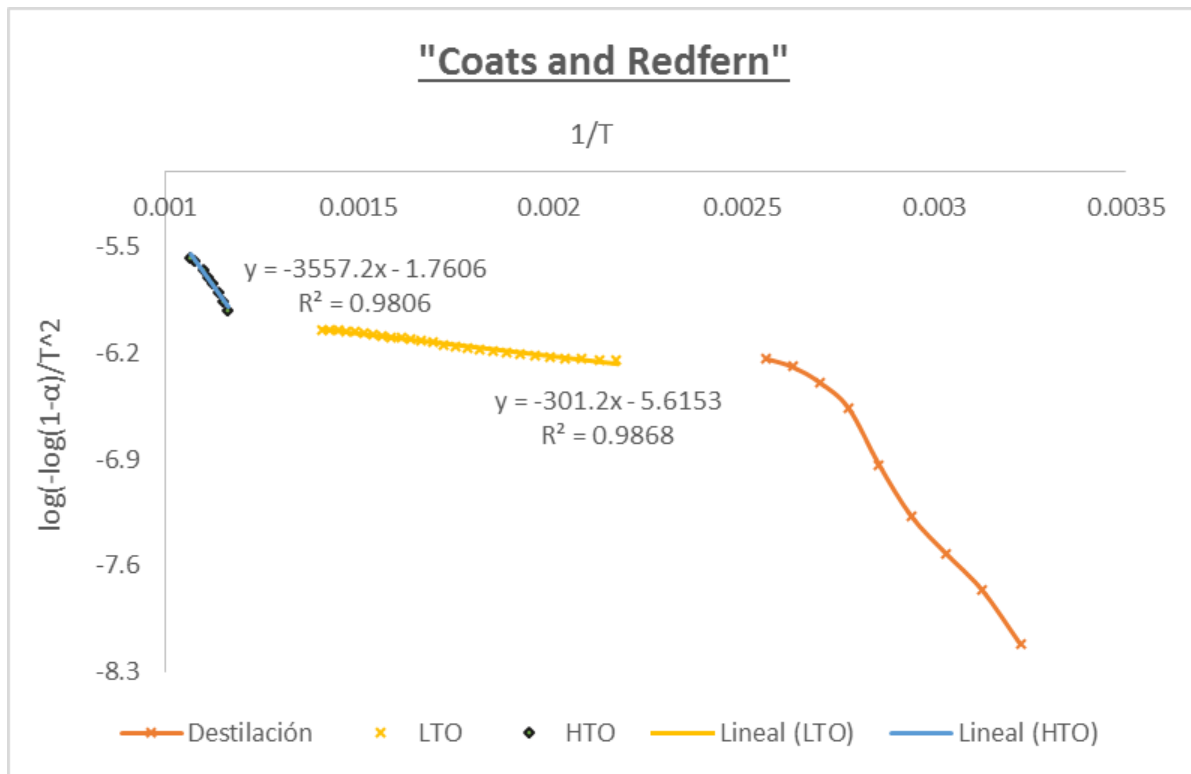


Figura 6-3. Gráfica de Coats and Redfern de las regiones LTO y HTO.

En la **Tabla 6-5** se presentan los valores de la temperatura inicial y la temperatura final para cada una de las regiones en el método de Coats and Redfern. Y en la **Tabla 6-6** se presentan los valores calculados de la energía de activación por el método de Coats and Redfern.

Tabla 6-5. Rango de temperaturas para cada región en el método de Coats and Redfern.

Región	Temperatura	Temperatura
--------	-------------	-------------

	inicial [°C]	final [°C]
Destilación	41.88	121.88
LTO	191.88	441.88
HTO	591.88	671.88

Tabla 6-6. Resultados de E obtenidos mediante el método de Coats and Redfern para LTO y HTO.

Región	Pendiente	R ²	E [J/mol]	E [kJ/mol]
LTO	-301.2	0.9868	5767.11	5.7671
HTO	-3557.2	0.9806	68110.21	68.1102

Comparación de Resultados

Como puede observarse en la **Tabla 6-7** los valores de energías de activación obtenidos en ambos métodos son mucho mayores en la región HTO que en la región LTO, lo cual se debe al alto contenido de asfaltenos.

Tabla 6-7. Comparación de los resultados de E obtenidos mediante los dos métodos empleados.

Método	LTO	LTO	HTO	HTO
	E [J/mol]	E [kJ/mol]	E [J/mol]	E [kJ/mol]
Arrhenius	14950.27	14.9502	258945.94	258.9459
Coats and Redfern	5767.11	5.7671	68110.21	68.1102

La diferencia en los valores de la energía de activación obtenidos mediante los dos métodos se deben a las suposiciones en las que está basado cada método. El método de Arrhenius se basa en la suposición de que la pérdida de masa depende de la velocidad de calentamiento constante, de la masa de la muestra y de la temperatura. Mientras que el método de Coats and Redfern además de considerar estos tres factores introduce el término de la extensión de la reacción (α).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizaron dos técnicas de análisis térmico a una muestra de crudo extrapesado sin granos de arena. De lo cual se pueden realizar las siguientes conclusiones:

- En la prueba TG/DTG se observaron ocho etapas en las cuales existe una pérdida importante de masa. Sin embargo las reacciones a las que se asocian estas etapas no se han definido aún en la literatura debido a la complejidad de estas.
- Los aceites pesados y extrapesados finalizan la etapa de oxidación a altas temperaturas lo cual se debe al alto contenido de asfaltenos, para la muestra analizada en el presente trabajo la temperatura a la cual terminó la etapa de oxidación fue de 744.88°C.
- La combustión de la muestra se realizó bajo una atmósfera de aire. Se pudieron detectar dos regiones principales de oxidación: LTO y HTO. Se observó que los valores de energía de activación de la región HTO son mucho mayores que los de la región LTO, esto es debido al contenido de hidrocarburos de medio y alto peso molecular.
- Para calcular los valores de energía de activación se utilizaron dos métodos integrales: Arrhenius y Coats and Redfern para los cuales solamente se requirió una velocidad de calentamiento.
- La velocidad de calentamiento tiene influencia directa en el gráfico que se obtiene al realizar el experimento, por lo que es recomendable usar la velocidad establecida en los lineamientos específicos para cada experimento.
- La diferencia en los valores de la energía de activación obtenidos mediante los métodos de Arrhenius y Coats and Redfern se deben a las suposiciones en las que está basado cada método. Por lo que si se analiza más de una muestra con fines comparativos el análisis termocinético se debe realizar con el mismo método en todas las muestras.

- En cuanto a la prueba DSC se puede observar algunos picos máximos en el gráfico los cuales son indicativos de las reacciones que están ocurriendo en el crudo, sin embargo como ya se ha mencionado estas reacciones son tan complejas que para poder determinar a qué se deben estos picos máximos es necesario realizar un estudio más profundo de la muestra
- Las pruebas realizadas en el presente trabajo se realizan en un corto tiempo (máximo 2 horas cada prueba) y requieren una muestra pequeña de crudo por lo que es una manera eficiente de obtener parámetros importantes para la comprender el comportamiento térmico del crudo.

RECOMENDACIONES

De acuerdo a lo investigado en el presente trabajo se recomienda lo siguiente:

- Se podrá realizar una mejor interpretación de los resultados obtenidos si se realizan distintas pruebas experimentales a la muestra y se correlacionan entre sí.
- Se recomienda investigar a fondo las condiciones óptimas para el estudio de crudo, de acuerdo a las características del mismo; lo que permitirá indicar los parámetros bajo los cuales la prueba es confiable.
- Llevar a cabo este experimento a diferentes tasas de calentamiento, para poder comparar los resultados de los métodos integrales con los métodos diferenciales.
- En este trabajo solamente se realizaron dos técnicas del análisis térmico a la muestra, las cuales han sido las más empleadas en la industria petrolera, sin embargo se sugiere el estudio y posible aplicación de otras técnicas indicadas en este trabajo.
- A pesar de que en la literatura se puede encontrar suficiente información sobre los estudios DSC en polímeros no es así con los crudos, por lo cual se recomienda seguir realizando investigación sobre la aplicación de esta prueba al crudo.

Referencias

1. Asli S. Gundogar, Mustafa V. Kok. *Thermal characterization, combustion and kinetics of different origin crude oils*. Fuel 123 (2014) 59–65.
2. Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamaluddin, A., Marshall, A., Rodgers, R., Mullins, O., Solbakken, T. (2007). Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. *Oilfield Review*. 25-26.
3. Alayón, M. (2004). Asfaltenos ocurrencia y floculación. Cuaderno FIRP 369. Venezuela.
4. Brown, M. E. (1998). *Handbook Of Thermal Analysis and Calorimetry, Volumen 1 Principles and Practice*. Amsterdam: Elsevier Science B. V.
5. Brown, M. E. (1988). *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*. London, Chapman & Hall.
6. Brown, M. E., Gallagher, P.K. (2003). *Handbook Of Thermal Analysis and Calorimetry, Volumen 2 Aplicaciones to inorganic and miscellaneous materials*. Amsterdam: Elsevier Science B. V.
7. Chang, R. (2010). Química orgánica. *Química*. México D.F.: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V.
8. Correa Betancourt, A. (1998). *Efecto de los depósitos orgánicos (asfaltenos y parafinas) en la producción de hidrocarburos*. (Tesis inédita de grado). UNAM, México D.F.
9. Costa López, J., Cervera March, S., Cunill García, F., Esplugas Vidal, S., Mans Teixidó, C., Mata Álvarez, J. (2004). *Curso de Ingeniería Química*. Barcelona: Editorial Reverté, S.A.
10. Firoozabadi, A. (1999). *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. New York: McGraw-Hill.
11. Frank, A., *Understanding Rheology of Structured Fluids*, 1-2. Recuperado de http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN016_V1_U_StructFluids.pdf
12. Hatakeyama, T. (1998). *Handbook of Thermal Analysis*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
13. Hatakeyama, T, Quinn, F.X. (1994). *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester, John Wiley & Sons Ltd.
14. Kok, M.V. *Characterization of medium and heavy crude oils using thermal analysis techniques*. Fuel processing technology 92, (2011) 1026-1031.

15. Kopsch, H. (1995). *Thermal Methods in Petroleum Analysis*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
16. McCain, W.D. Jr. (1990). Components of Naturally Occurring Petroleum Fluids. *The properties of petroleum fluids*. Tulsa: PenWell Publishing Company.
17. McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K., Stankiewicz, A. (2011). La geoquímica básica del petróleo. *Oilfield Review*, 23(2), 40-43.
18. Meléndez Heiva, F. (1982). *El origen de petróleo*. COL-PA. 37. 61-65. Recuperado de <http://revistas.ucm.es/index.php/COPA/article/view/COPA8282110061A/34403>
19. Mothé, M. G., Carvalho, C. H., Sérvulo F. C., Mothe C. G. *Kinetic study of heavy crude oils by thermal analysis*. J Therm Anal Calorim (2013) 111:663–668.
20. Mott, R. L. (1996). *Mecánica de fluidos aplicada*. Naucalpan de Juárez: Prentice Hall Hispanoamericana, S.A.
21. Ortuño Arzate, S. (2009). *El mundo del petróleo*. México D.F.: Fondo de Cultura Económica.
22. Ozawa, T. (2000). *Thermal analysis – review and prospect*. Thermochimica Acta 355, (2000) 35-42.
23. Paris de Ferrer, M. (2009). Conceptos básicos. *Fundamentos de ingeniería de yacimientos*. Maracaibo: Ediciones Astro Data, S.A.
24. Pazmiño Morillo, K. A. (2013). *Validación de los métodos de ensayo de sal en crudo sedimentos por extracción y azufre en el petróleo crudo y sus derivados*. (Tesis inédita de grado). Universidad Central del Ecuador, Quito.
25. Ramírez Jaramillo, E. (2001). *Modelación Matemática de la depositación de sólidos orgánicos (ceras y asfaltenos) en tuberías de producción y transporte de hidrocarburos*. (Tesis inédita doctoral) UNAM, México D.F.
26. Sergey Vyazovkin*, Charles A. Wight. *Model-free and Model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data*. Thermochimica Acta 340±341 (1999) 53-68.
27. Takeo Ozawa. *Thermal analysis-Review and prospect*. Thermochimica Acta 355 (2000) 35-42.
28. Wendlandt, W. W., Gallagher, P.K. (1981). *Thermal Characterization of Polimeric Materials*. Morristown: Academic Press.

29. Wunderlich, B. (2005). *Thermal Analysis of Polimeric Materials*. Países Bajos: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.