

# COMPOSICIONES DE NANOCELULOSA PARA INHIBIR LA FORMACIÓN DE EMULSIONES

## CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se encuentra en el campo de la química, específicamente, en composiciones para inhibir la formación de emulsiones estables durante los procesos de extracción del petróleo.

## DESCRIPCION DEL ESTADO DE LA TECNICA

- 10 La industria petrolera es una de las actividades económicas más importantes del mundo. Durante el proceso de extracción y bombeo de crudo, se da la formación de emulsiones estables de agua en aceite, las cuales se generan por la mezcla de agua de formación con asfaltenos, resinas y algunos ácidos nafténicos presentes en el crudo, lo que dificulta su transporte por tuberías y su posterior procesamiento. El crudo emulsionado ocasiona  
15 corrosión y depósitos de sal en las refinerías, así como el deterioro de los catalizadores empleados en el proceso.

- La nanocelulosa es un material de origen natural conformado por nanofibras de celulosa cuya estructura y propiedades le permiten ser útil en diversas aplicaciones en varios campos industriales que incluyen la medicina, implantes biomédicos, productos farmacéuticos, y en  
20 la industria química como tensioactivo en emulsiones de pickering, en películas antimicrobianas, rellenos de refuerzo para polímeros, pantallas flexibles, tejidos y textiles.

- En el estado de la técnica se describen diferentes composiciones y formulaciones que contienen nanopolímeros de celulosa para mejorar el proceso de extracción y bombeo de crudo. El documento US20150368541A1 describe composiciones biodegradables de  
25 fluidos de perforación para reducir la fricción, la presión y aumentan la tasa de penetración, que contienen nanofibras y/o nanocristales de celulosa. Las composiciones allí descritas contienen nanocelulosa hidrófoba (entre 0,001% y 10% p/p) junto con una base que contiene agua, lignosulfatos, enzimas, inhibidor de corrosión, arcilla y otros componentes derivados de la biomasa.

- 30 El documento US20130274149A1 divulga composiciones que comprenden celulosa nanocristalina modificada (5% y 70% p/p) con longitudes entre 100 y 1000nm en un disolvente acuoso. La celulosa nanocristalina se modifica químicamente por esterificación, eterificación, oxidación, sililación, fosfonación, la aminación, sulfuración o halogenación. El fluido obtenido puede contener aditivos y estar en forma de suspensión.

- 35 El documento US2016200964A1 describe un aditivo para la recuperación de crudo con alta resistencia al cizallamiento mecánico, estable a altas temperaturas y con capacidad de flujo pseudoplástico. El aditivo comprende entre 10% y 50% de nanofibras de celulosa dispersos

en agua o en un solvente orgánico. Las fibras de celulosa se encuentran modificadas selectivamente en C-6 de cada unidad de glucosa a través de oxidación de un grupo aldehído, cetona y carboxilo.

Si bien en el estado de la técnica se encuentran divulgadas composiciones de aditivos y fluidos de perforación, preparados a partir de nanopolímeros de celulosa, para mejorar los procesos de extracción, bombeo y transporte de crudo, es necesario el desarrollo de nuevas composiciones que permitan inhibir la formación de emulsiones estables y disminuir así la corrosión e incrementar el ciclo de vida de los catalizadores.

## 10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a una composición líquida a que comprende nanocelulosa junto con uno o más aditivos incorporados en un solvente adecuado. La composición de la invención permite inhibir la formación de emulsiones estables en el crudo.

## 15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**FIG. 1.** Espectros Infrarrojos de nanocristales (A) y nanofibrillas (B).

**FIG. 2.** Difractograma de Rayos X de nanocristales (A) y nanofibrillas (B).

**FIG. 3.** Fotografías por SEM de los nanocristales (A y B), y nanofibrillas (C y D).

**FIG. 4.** Análisis estabilidad térmica por TGA nanocristales (A) y nanofibrillas (B).

20 **FIG. 5.** Análisis por Turbiscan de la estabilidad de las emulsiones agua/aceite control (A) y composición con 0,4%p/p de nanocristales (B).

**FIG. 6.** Cinéticas de desestabilización global y de fondo de emulsiones al añadir formulación con composición con 0,4%p/p de nanocristales.

**FIG. 7.** Efecto inhibición formulación en emulsión agua-aceite (fotografía tubos).

25 **FIG. 8.** Análisis por Turbiscan de la estabilidad de las emulsiones agua/aceite control (A) y composición con 0,6%p/p de nanofibrillas (B).

**FIG. 9.** Cinéticas de desestabilización de emulsiones al añadir composición con 0,6%p/p de nanofibrillas.

30 **FIG. 10.** Análisis por Turbiscan de estabilidad de emulsiones preparadas con crudo real (pH=10), (A) Retrodispersión. (B) Cinética desestabilización zona baja del vial.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las composiciones líquidas de la invención comprenden nanocelulosa y aditivos incorporados en un solvente adecuado. La celulosa es un polímero ampliamente distribuido en la naturaleza, es el principal componente de las paredes secundarias de las células vegetales, además se encuentra en algunos animales marinos (tunicado), algas y bacterias.

Las fibras de celulosa contienen de secciones altamente organizadas o cristalinas, y otras relativamente desordenadas o amorfas. Las regiones cristalinas, son poco accesibles al ataque de ácidos y enzimas. Las regiones amorfas, en cambio, son más susceptibles a la hidrólisis. A partir de la celulosa se obtienen dos tipos de nanopartículas: las nanofibrillas con un ancho de unos 20 nm y largos de unas pocas micras, que contienen tanto celulosa cristalina como amorfa, y los nanocristales, más pequeños, con formas cilíndricas más definidas y un grado de cristalinidad mucho mayor.

La reacción de las microfibrillas de celulosa con 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-Oxyl (TEMPO), es un método común para la obtención de nanofibrillas. El TEMPO es un oxidante fuerte que ataca preferiblemente los OH de los carbonos 6 de la celulosa, creando grupos carboxílicos, los cuales introducen una repulsión entre fibrillas lo que permite una fácil separación.<sup>12</sup> El método más utilizado para la obtención de nanocristales de celulosa, es la hidrólisis con ácido sulfúrico que comprende la protonación del átomo de oxígeno glicosídico y la ruptura del enlace.

Las regiones amorfas presentan cadenas más separadas, con menor densidad y por tanto más accesibles al ataque del ácido<sup>34</sup>. Este proceso suministra cargas negativas a la celulosa en forma de grupos sulfato en los carbonos 6 de las unidades presentes en los cristales, esto permite obtener suspensiones estables en agua pues la repulsión de las cargas evita la tendencia aglomerarse típica de la celulosa<sup>5</sup>. La nanocelulosa de las composiciones puede estar en forma nanocristales y/o nanofibrillas bien sea de celulosa oxidada y/o sulfonada, La concentración de nanocelulosa en las composiciones de la invención está entre 0,005% y 3,5% (p/p), preferiblemente entre 0,2 % y 2,5 % (p/p) y más preferiblemente entre 0,4% y 1,3% (p/p).

---

<sup>1</sup> Puangsin, B.; Yang, Q.; Saito, T.; Isogai, A. Comparative Characterization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Films Prepared from Non-Wood Resources. *Int. J. Biol. Macromol.* 2013, 59, 208–213.

<sup>2</sup> Saito, T.; Okita, Y.; Nge, T. T.; Sugiyama, J.; Isogai, a. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose: Microscopic Analysis of Fibrous Fractions in the Oxidized Products. *Carbohydr. Polym.* 2006, 65, 435–440.

<sup>3</sup> Rosa, M. F.; Medeiros, E. S.; Malmonge, J. a.; Gregorski, K. S.; Wood, D. F.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G.; Orts, W. J.; Imam, S. H. Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior. *Carbohydr. Polym.* 2010, 81, 83–92.

<sup>4</sup> Viet, D.; Beck-Candanedo, S.; Gray, D. G. Dispersion of Cellulose Nanocrystals in Polar Organic Solvents. *Cellulose* 2006, 14, 109–113.

<sup>5</sup> Martínez-Sanz, M.; López-Rubio, A.; Lagaron, J. M. Optimization of the Nanofabrication by Acid Hydrolysis of Bacterial Cellulose Nanowhiskers. *Carbohydr. Polym.* 2011, 85, 228–236.

Para efectos de la presente invención, el término “solvente adecuado” corresponde a un solvente o mezcla de solventes, en diferentes proporciones de cada uno de ellos, seleccionados del grupo que consiste de agua, alcoholes (v.g. metanol, etanol, isopropanol, butanol), glicoles (v.g. polietilenglicol, propilenglicol, etilenglicol) y alcoholes etoxilados (v.g. 3EO: Alcohol láurico etoxilado, 6EO Alcohol nonilfenólico etoxilado). En una modalidad de la invención el solvente adecuado es agua. En otra modalidad de la invención, el solvente adecuado es una mezcla de agua y alcohol isopropílico en proporción 99:1.

Las composiciones de la invención incluyen, además de la nanocelulosa, aditivos, con funciones específicas para darle forma y características propias a la presentación final, mejorar la estabilidad y aumentar la vida útil durante el almacenamiento. La concentración de los aditivos en las composiciones de la invención, bien sea de manera individual o en su conjunto, está preferiblemente entre 0,001% y 5% (p/p), más preferiblemente entre 0,01% y 0,1% (p/p) y aún más preferiblemente entre 0,002 y 0,02 % (p/p).

De acuerdo a la presente invención, el termino aditivos incluye todos aquellos conocidos en el campo técnico, entre los que se pueden mencionar: agentes cosurfactantes, protectores para la corrosión, estabilizantes y reguladores de pH. Los agentes cosurfactantes incluyen, pero no se limitan a 1-butanol, 2-butanol, etilenglicol, 1-propanol, butilenglicol y sus mezclas.

Los agentes protectores para la corrosión incluyen, pero no se limitan a: p-toliltiourea, sulfuro de propilo, diamilamina, formaldehído, p-tiocresol y sus mezclas, en tanto que los estabilizantes incluyen, pero no se limitan a goma xantan, carboximetil celulosa hidrolizada y sus mezclas. Los agentes reguladores de pH incluyen, pero no se limitan a: carbonatos, fosfatos, sulfatos, boratos y sus mezclas.

Para preparar las composiciones de la invención, se sintetizan nanocristales y nanofibrillas de celulosa, según la característica final deseada (v.g. tamaño, grado de cristalinidad, grado de sulfatación, grado de oxidación), empleando cualquier método convencional descrito en el estado de la técnica (v.g. los métodos descritos por Saito, T.<sup>6</sup> y Bondeson D.<sup>7</sup>). En una modalidad de la invención, los nanocristales (NCC) y nanofibrillas de celulosa (NFC) se sintetizan por hidrólisis ácida y oxidación con TEMPO, respectivamente, lo que le otorga cantidades de grupos sulfatos (en el caso de las NCC) y carboxilo (en el caso de las NFC) a la superficie, confiriéndole así cargas electrostáticas superficiales.

Como resultado de estos procesos de síntesis, los nanocristales y las nanofibrillas se obtienen como suspensiones acuosas estables. Para preparar composiciones liquidas para la

<sup>6</sup> Saito, T., Okita, Y., Nge, T. T., Sugiyama, J., & Isogai, A. (2006). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers*, 65(4), 435–440.

<sup>7</sup> Bondeson, D., Mathew, A., & Oksman, K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13(2), 171–180.

inhibición de emulsiones, se disuelven en agua los aditivos (v.g. 2-Butanol, Butilenglicol) y posteriormente se adiciona lentamente entre 0,4% y 1,3% (p/p) de la suspensión acuosa de los nanocristales y nanofibrillas obtenidas en la síntesis, finalmente se agita a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea.

- 5 Para determinar el efecto de inhibición de las composiciones de la presente invención se pueden emplear emulsiones modelos agua-aceite (W/O), donde la fase acuosa se compone de una salmuera elaborada con KCl, CaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O y NaCl y la fase oleosa se compone de una solución de gasolina, asfaltenos o crudo. El método para inhibir la formación de emulsiones comprende dopar la fase acuosa de formación, antes de que está entre en  
10 contacto con la fase oleosa, con las composiciones de la presente invención.

La presente invención será presentada en detalle a través de los siguientes ejemplos, los cuales son suministrados solamente con propósitos ilustrativos y no con el objetivo de limitar su alcance.

**EJEMPLOS**

15 **Ejemplo 1: Síntesis de nanocristales de celulosa (NCC):**

- Se tomó papel filtro (5 gramos) y se sometió a hidrólisis ácida (45°C por 2 horas) con ácido sulfúrico concentrado. La reacción se detuvo adicionando 600 ml de agua fría y posteriormente se centrifugó a 4500 rpm durante 20 min y se desechó el sobrenadante. El procedimiento se repitió hasta obtener un pH=1 en el sobrenadante. Seguidamente, se  
20 ultrafiltro con una membrana de poro de 10kDa durante 8 días para eliminar todos los residuos no celulósicos y finalmente se sometió a ultrasonido durante 20 min en un baño de agua helada.

- La suspensión se liofilizó y los NCC se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (IR-ATR) (FIG.1A), Resonancia Magnética Nuclear (RMN)  
25 (FIG. 2A), difracción de rayos X y se determinó la cristalinidad y tamaño de cristalito. El tamaño de partícula y morfología se realizó por DLS y microscopia electrónica de barrido (SEM) (FIG. 3A y B), la estabilidad térmica se evaluará por TGA y DSC con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una corriente de nitrógeno (FIG. 4A).

- El proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico provee de cargas tipo sulfato a la superficie de  
30 los nanocristales, estos se determinaron por titulación conductimétrica y la estabilidad de la suspensión se evaluó midiendo el potencial zeta (ζ) del producto. La caracterización de tres muestras de nanocristales de celulosa (NCC) sintetizadas se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1. Caracterización de síntesis de Nanoparticulas (NCC)**

| Parámetro | NCC 1 | NCC 2 | NCC 3 |
|-----------|-------|-------|-------|
| pH        | 5     | 5     | 5     |

|                                      |      |     |     |
|--------------------------------------|------|-----|-----|
| Potencial zeta ( $\zeta$ )           | -39  | -42 | -44 |
| Concentración de nanocelulosa (%p/p) | 1,5  | 3,5 | 2,5 |
| Grado de sulfatación (mol/kg)        | 28   | 46  | 70  |
| Grado de cristalinidad (%)           | 88   | 87  | 87  |
| Relación aspecto NCC                 | 10,0 | 9,5 | 9,6 |

**Ejemplo 2: Síntesis de nanofibrillas de celulosa (NFC)**

Las nanofibrillas de celulosa se preparan según el procedimiento descrito por Fukuzumi<sup>8</sup> y colaboradores. La celulosa microcristalina se dispersa en agua desionizada y se añaden cantidades catalíticas del radical TEMPO y NaBr. Se agita a 100 rpm y 25°C, se añade una solución de NaClO, se ajusta el pH entre 10 y 11 y se mantiene la agitación durante el tiempo de reacción. La reacción es asistida por ultrasonido. Al terminar la reacción se añade HCl hasta alcanzar pH ácido, se centrifuga, se lava y se somete a ultrasonido hasta obtener una dispersión de las nanofibrillas oxidadas con carboxilos libres.

Las nanofibrillas obtenidas se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (IR-ATR) (FIG.1B), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (FIG. 2B), difracción de rayos X y se determinó la cristalinidad y tamaño de cristalito. El tamaño de partícula y morfología se realizó por DLS y microscopia electrónica de barrido (SEM) (FIG. 3C y D), la estabilidad térmica se evaluará por TGA y DSC con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una corriente de nitrógeno (FIG. 4B). La caracterización de tres muestras de nanofibrillas de celulosa (NFC) sintetizadas se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2. Caracterización de síntesis de Nanofibrillas (NFC)**

| Parámetro                            | NFC 1 | NFC 2 | NFC 3 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| Potencial zeta ( $\zeta$ )           | -59   | -50   | -54   |
| Concentración de nanocelulosa (%p/p) | 2,6   | 3,3   | 2,9   |
| Grado de oxidación (mmol/kg)         | 1,25  | 1,07  | 1,12  |
| Grado de cristalinidad (%)           | 66    | 65    | 64    |
| Relación aspecto NFC                 | 150   | 166   | 70    |

**Ejemplo 3: Composiciones liquidas de nanopolímeros de celulosa para la inhibición de emulsiones**

Para preparar composiciones liquidas para la inhibición de emulsiones se mezcló agua junto con 2-butanol y butilenglicol en una concentración entre 0,001 y 0,5%p/p y posteriormente

<sup>8</sup> Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., & Isogai, A. (2011). Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 579–583.

se adicionó lentamente entre 0,005 y 3,5 %p/p de la suspensión de nanocristales y/o nanofibrillas obtenidas de acuerdo al ejemplo 1 y 2, finalmente se agitó a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea y se almacenó hasta su utilización.

Composiciones liquidas ejemplares A, B y C se prepararon de acuerdo con las especificaciones descritas en la Tabla 3, 4 y 5 respectivamente, donde se enumeran las cantidades relativas de los componentes utilizados. Las composiciones pueden diluirse adicionando agua para obtener una emulsión diluida con una concentración de nanocelulosa de al menos 0,2 %p/p. La dilución dependerá de las características de la emulsión a tratar. Con la composición A y C se realizan ensayos para emulsiones modelo agua/aceite donde el aceite es gasolina y a partir de la composición B se realizaron ensayos para emulsiones agua/aceite donde el aceite es crudo real.

**Tabla 3. Composición A para inhibir formación de emulsiones**

| Componente              | Intervalo de Concentración (%) | Concentración Exacta (%) |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Nanocristales (NCC)     | 0,005 – 3,5                    | 0,4                      |
| Nanofibrillas (NFC)     | 0                              | 0                        |
| Surfactante (2-Butanol) | 0,001 - 0,5                    | 0,02                     |
| Solvente (Agua)         | 95,0 - 99,9                    | 99,58                    |

| Componente                    | Intervalo de Concentración (%) | Concentración Exacta (%) |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Nanocristales (NCC)           | 0,005 – 3,5                    | 0,4                      |
| Nanofibrillas (NFC)           | 0                              | 0                        |
| Cosurfactante (Butilenglicol) | 0,0 - 0,5                      | 0,01                     |
| Solvente (Agua)               | 94,5 - 99,5                    | 99,59                    |

**Tabla 4. Composición B para inhibir formación de emulsiones**

**Tabla 5. Composición C para inhibir formación de emulsiones**

| Componente                    | Intervalo de Concentración (%) | Concentración Exacta (%) |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Nanocristales (NCC)           | 0                              | 0                        |
| Nanofibrillas (NFC)           | 0,005 – 3,5                    | 0,6                      |
| Cosurfactante (Butilenglicol) | 0,0 - 0,5                      | 0,01                     |
| Solvente (Agua)               | 94,5 - 99,4                    | 99,39                    |

**Ejemplo 4: Pruebas de inhibición con NCC en emulsiones modelo**

Se prepararon 40 ml de una emulsión tipo agua/aceite estable en el tiempo. Como fase acuosa se tomaron 10 mL de la formulación A y 10 mL de una salmuera elaborada disolviendo 0,6176 g de KCl, 5,04 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 19,86 g de NaCl en 1 Litro de agua. Como fase oleosa se utilizó gasolina junto con 1 mL de una solución de asfaltenos.

- 5 Posteriormente se adicionó la fase acuosa a la fase oleosa y se agitó la mezcla en un homogeneizador de alta agitación ultraturrax a 13000 rpm durante 3 minutos. Como control del proceso se prepararon emulsiones cuya fase acuosa solo contenía la salmuera.

- Se ajustó el pH a 10 con NaOH, y se trabajó a temperatura ambiente, se utilizó una relación 1:1 de agua: aceite y la concentración final de la nanocelulosa fue de 1000 ppm en el  
10 volumen total de la emulsión, se trabajó a 30°C. La estabilidad de las emulsiones se midió por retro dispersión de la luz con un equipo Turbiscan Lab. Se graficaron los Índices de estabilidad de Turbiscan (TSI) y se determinó el efecto de la nanocelulosa en la cinética de desestabilización de las emulsiones como se ilustra en las FIG. 5, 6 y 7.

#### **Ejemplo 5: Pruebas de inhibición con NFC en emulsiones modelo**

- 15 Se prepararon 40 ml de una emulsión tipo agua/aceite estable en el tiempo. Como fase acuosa se tomaron 10 mL de la composición C y 10 mL de una salmuera elaborada disolviendo 0,6176 g de KCl, 5,04 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 19,86 g de NaCl en 1 Litro de agua. Como fase oleosa se utilizó gasolina junto con 1 mL de una solución de asfaltenos. Posteriormente se adicionó la fase acuosa a la fase oleosa y se agitó la mezcla en un  
20 homogeneizador de alta agitación ultraturrax a 13000 rpm durante 3 minutos. Como control del proceso se prepararon emulsiones cuya fase acuosa solo contenía la salmuera.

- Se ajustó el pH a 10 con NaOH, se trabajó a temperatura ambiente y se utilizó una relación 1:1 de agua: aceite. La concentración final de la nanofibrillas de celulosa fue de 1500 ppm en el volumen total de la emulsión. La estabilidad de las emulsiones se midió por retro  
25 dispersión de la luz con un equipo Turbiscan Lab. Se graficaron los índices de estabilidad de Turbiscan (TSI) y se determinó el efecto de la nanocelulosa en la cinética de desestabilización de las emulsiones como se ilustra en las FIG. 8 y 9.

#### **Ejemplo 6: Pruebas de inhibición en crudos**

- Se prepararon 40 ml de una emulsión tipo agua/aceite estable en el tiempo. Como fase  
30 acuosa se tomaron 10 mL de la composición B y 10 mL de una salmuera elaborada disolviendo 0,6176 g de KCl, 5,04 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 19,86 g de NaCl en 1 Litro de agua. Como fase oleosa se utilizó crudo. Posteriormente se adicionó la fase acuosa a la fase oleosa y se agitó la mezcla en un homogeneizador de alta agitación ultraturrax a 13000 rpm durante 3 minutos. Como control del proceso se prepararon emulsiones cuya fase acuosa  
35 solo contenía la salmuera. La concentración final de nanocristales en la mezcla fue de 1000 ppm

La estabilidad de las emulsiones se midió por retro dispersión de la luz con un equipo Turbiscan Lab. Se graficaron los índices de estabilidad de Turbiscan (TSI) y se determinó el efecto de la nanocelulosa en la cinética de desestabilización de las emulsiones como se ilustra en la FIG. 10.