

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE TECNOLOGÍAS  
CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE GASES ÁCIDOS  
EN LA INDUSTRIA DEL GAS, CON FRACCIONES  
PROVENIENTES DEL *ALOE VERA*.**

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Nadales V., Rosa D.  
para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2007

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE TECNOLOGÍAS  
CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE GASES ÁCIDOS  
EN LA INDUSTRIA DEL GAS, CON FRACCIONES  
PROVENIENTES DEL *ALOE VERA*.**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yáñez

TUTORES INDUSTRIALES: Dr. Alfredo Vilorio e Ing. Luis Castillo

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Nadales V., Rosa D.  
para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2007

Nadales V., Rosa D.

**ESTUDIO COMPARATIVO DE TECNOLOGÍAS  
CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE GASES ÁCIDOS  
EN LA INDUSTRIA DEL GAS, CON FRACCIONES  
PROVENIENTES DEL *ALOE VERA*.**

**Tutor Académico: Prof. Francisco Yáñez. Tutores Industriales: Dr. Alfredo  
Viloria e Ing. Luis Castillo. Tesis. Caracas. UCV. Facultad de Ingeniería.  
Escuela de Ingeniería Química. Año 2007, n° pág. 96.**

**Palabras clave:** *Aloe vera*, secuestrantes, endulzamiento, gas natural.

**Resumen:** La presencia de gases ácidos como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el gas natural, ocasiona innumerables problemas que intervienen en el adecuado desempeño de las operaciones asociadas con la producción de este recurso energético. Actualmente existen muchas tecnologías disponibles para remover gases ácidos de corrientes de gas natural, las cuales abarcan el proceso industrial denominado endulzamiento. Dentro de estas tecnologías, una de las más empleadas en Venezuela se basa en los secuestrantes sólidos de óxidos metálicos, los cuales generan pasivos ambientales al final de su vida útil, además de ser muy costosos. Considerando esto, en la actualidad existen amplias líneas de investigación enfocadas hacia la búsqueda de tecnologías con menos o ningún impacto sobre el ambiente, entre las cuales destaca la del *Aloe vera*, la cual propone a los componentes de esta planta como posible solución a diversos problemas de aseguramiento de flujo en la industria de hidrocarburos.

En este ámbito, se evaluó la factibilidad técnica del empleo de fracciones de *Aloe vera* como secuestrante de gases ácidos. Para ello se caracterizaron fracciones de *Aloe vera* correspondientes al gel y acíbar deshidratados, mediante análisis elementales, espectrometría de infrarrojo, estudios reológicos, conductividad y pH. Se obtuvo que ambas poseen estructuras hidrocarbonadas, con altos pesos moleculares, presentando comportamiento newtoniano en solución acuosa, y son compuestos del tipo ácidos débiles. Los secuestrantes de óxidos metálicos fueron caracterizados mediante área superficial y porosidad, resultando con mayor área y porosidad el de óxido de zinc. Todas las muestras fueron analizadas en su comportamiento térmico, observándose que el gel y acíbar son estables térmicamente hasta 125 y 225°C, respectivamente, mientras que los óxidos metálicos resultaron estables en todo el intervalo de temperaturas de estudio (25 a 300°C). La eficiencia en la remoción de gases ácidos se evaluó mediante ensayos de capacidad de adsorción de las diferentes muestras, a tres temperaturas distintas (40, 100 y 120°C, aproximadamente) resultando el más eficiente a 40°C, tanto para H<sub>2</sub>S como CO<sub>2</sub>, el secuestrante de óxido de zinc. Ni el gel ni el acíbar de *Aloe vera* poseen aplicabilidad como secuestrantes de H<sub>2</sub>S. El gel de *Aloe vera* presentó la mayor eficiencia en la adsorción de CO<sub>2</sub> a 115 y 120°C, ubicándolo así como potencial secuestrante de este gas en operaciones donde se presenten dichas temperaturas.

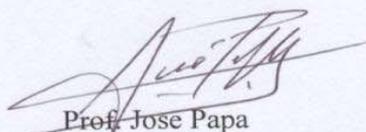
Adicionalmente se estudió la influencia de la estimulación química y luminosa sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las fracciones de *Aloe vera*, y sobre el contenido de gel por longitud de hoja, respectivamente, observándose que la estimulación luminosa (mediante irradiación UV) no mejoro la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, mientras que la estimulación química con soluciones acuosas de dextrosa, ocasionaron un aumento en la cantidad de gel por longitud de hoja, mejorando así el potencial de adsorción de CO<sub>2</sub> ante un mayor contenido de gel

Caracas, julio de 2007.

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Rosa Daniela Nadales Villamizar, titulado:

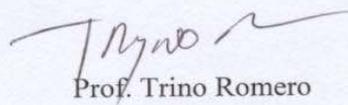
**“ESTUDIO COMPARATIVO DE TECNOLOGÍAS  
CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE GASES ÁCIDOS  
EN LA INDUSTRIA DEL GAS, CON FRACCIONES  
PROVENIENTES DEL *Aloe vera*”**

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



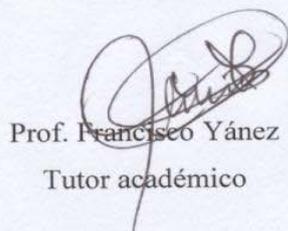
Prof. Jose Papa

Jurado



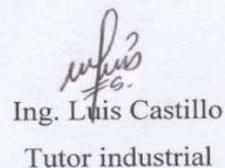
Prof. Trino Romero

Jurado



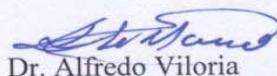
Prof. Francisco Yáñez

Tutor académico



Ing. Luis Castillo

Tutor industrial



Dr. Alfredo Viloria

Tutor industrial

*A Todos mis seres queridos...*

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar a Dios y a la Virgen Santísima, por haberme dado fortaleza y constancia para alcanzar esta meta.

A mis padres, Cecilia y Daniel, por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de toda mi carrera universitaria. Sin ellos no hubiese podido llegar hasta aquí.

A Katty y Juan Pablo, mis hermanos, por estar ahí siempre que los necesité.

A José Rivas, mi amor, por su apoyo, y por todo el ánimo que me dio en los momentos más difíciles. Fuiste una gran ayuda.

A la Universidad Central de Venezuela, por ser mi casa de estudios y proporcionarme la formación que tengo hoy en día.

A mis amigos Leonardo, Tatiana, Edilia, Ana María, Mónica, Alexis, Lily, Yefrenck, Nury, Bárbara, Gabriela, y a los muchos que no menciono pero que son también importantes. Gracias por su apoyo y compañía en todos estos años.

A mis compañeros de tesis en Intevap, Carlos Mata, Eduardo Torres, Yusmary de Abreu, Libertad Arias y Tomy Gutierrez Gracias por todos los momentos compartidos.

A Luis Castillo y al Sr. Alfredo Vilorio, por brindarme esta oportunidad, por su paciencia, consejos, dedicación y confianza.

A mi tutor académico, Francisco Yáñez, por la confianza y apoyo.

A todo el personal de Intevap, y todas aquellas personas que colaboraron en la realización de este trabajo. Gracias por todo el apoyo prestado

***A TODOS, GRACIAS...***

## ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS .....	3
Planteamiento del problema .....	3
Objetivos .....	5
Objetivo general.....	5
Objetivos específicos .....	5
CAPITULO II MARCO TEÓRICO .....	6
Gas Natural .....	6
Gases ácidos .....	9
Corrosión por gases ácidos .....	9
Corrosión por CO <sub>2</sub> .....	10
Corrosión por H <sub>2</sub> S .....	11
Acondicionamiento y Procesamiento del gas natural .....	12
Endulzamiento .....	13
Absorción química con líquidos regenerables .....	14
Absorción física con líquidos regenerables .....	15
Adsorción con conversión del H <sub>2</sub> S a azufre elemental.....	15
Absorción/Adsorción con sólidos o líquidos no regenerables.....	16
Secuestrantes Líquidos .....	17
Secuestrantes Sólidos .....	18
Procesos de adsorción gas-sólido.....	20
Química verde .....	23
Fotosíntesis.....	24
Fases de la fotosíntesis.....	25
Clorofila y pigmentos accesorios.....	25
Cloroplasto y las membranas fotosintéticas.....	26
Fotosíntesis y efecto invernadero .....	27
Organismos extremófilos .....	29
<i>Aloe vera</i> .....	29
Descripción botánica del <i>Aloe vera</i> .....	30
Zonas de producción de <i>Aloe vera</i> .....	31
Composición química de la planta de <i>Aloe vera</i> .....	32
Procesamiento convencional del <i>Aloe vera</i> .....	36

Aplicaciones industriales del <i>Aloe vera</i> .....	37
CAPITULO III MÉTODO EXPERIMENTAL Y DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.	39
Método Experimental.....	39
Caracterización fisicoquímica de las fracciones de <i>Aloe vera</i> .....	40
Caracterización de los secuestrantes de óxidos metálicos .....	41
Estudio del comportamiento térmico .....	41
Ensayos de capacidad de adsorción.....	42
Descripción del equipo.....	43
Equipo para caracterización fisicoquímica. ....	43
Equipo para el estudio de comportamiento térmico .....	44
Equipo de capacidad de adsorción estática.....	44
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
Caracterización fisicoquímica de las fracciones de <i>Aloe vera</i> .....	46
Caracterización de los secuestrantes de óxidos metálicos .....	60
Comportamiento térmico de las fracciones de <i>Aloe vera</i> y de los secuestrantes de óxidos metálicos .....	64
Eficiencia de las fracciones de <i>Aloe vera</i> y de los secuestrantes de óxidos metálicos en la remoción de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> .....	76
Influencia de la temperatura sobre el desempeño de las fracciones de <i>Aloe vera</i> y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos en atmósferas de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> , y comparación entre el desempeño de las muestras. ....	79
Estudios adicionales .....	84
CONCLUSIONES .....	88
RECOMENDACIONES .....	90
BIBLIOGRAFÍA .....	91

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Intervalos típicos de composición del gas natural .....	6
Tabla 2. Descripción botánica del <i>Aloe vera</i> .....	30
Tabla 3. Componentes del <i>Aloe vera</i> .....	32
Tabla 4. Muestras empleadas en los ensayos de capacidad de adsorción.....	43
Tabla 5. Condiciones de los ensayos de capacidad de adsorción. ....	43
Tabla 6. Características del reactor. ....	44
Tabla 7. Rango de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura .....	45
Tabla 8. Composición elemental de las fracciones de <i>Aloe vera</i> .....	46
Tabla 9. Características generales de los secuestrantes de óxidos metálicos.....	61
Tabla 10. Caracterización superficial de los secuestrantes de óxidos metálicos .....	61
Tabla 11. Resultados de TGA para el gel de <i>Aloe vera</i> .....	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reservas probadas de gas natural. ....	8
Figura 2. Distribución de las reservas de gas en Venezuela .....	8
Figura 3. Esquema general de acondicionamiento y procesamiento del gas natural ..	13
Figura 4. Esquema general del proceso de endulzamiento con aminas .....	14
Figura 5. Proceso de remoción de H <sub>2</sub> S con conversión directa a azufre elemental. ...	16
Figura 6. Reacción de secuestro líquido con triazina.....	17
Figura 7. Métodos de aplicación de secuestrantes líquidos: .....	18
Figura 8. Método de aplicación por carga de secuestrantes sólidos de H <sub>2</sub> S. ....	19
Figura 9. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.....	21
Figura 10. Adsorción química sobre la superficie de un sólido.....	22
Figura 11. Función de las clorofilas durante la fotosíntesis.....	26
Figura 12. Estructura interna de cloroplasto .....	27
Figura 13. Concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera y temperatura media global en los últimos 1000 años .....	28
Figura 14. Estructura de una hoja de <i>Aloe vera</i> .....	30
Figura 15. Zonas existentes (cultivadas) y zonas potenciales a ser cultivadas .....	31
Figura 16. Compuestos generales del <i>Aloe vera</i> . ....	33
Figura 17. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de <i>Aloe vera</i> .....	34
Figura 18. Estructura química de las principales antraquinonas presentes en el <i>Aloe vera</i> .....	35
Figura 19. Patentes clasificadas en la base de datos DERWENT .....	38
Figura 20. Reactor tipo Batch .....	45
Figura 21. Espectro infrarrojo del gel de <i>Aloe vera</i> .....	48
Figura 22. Espectro infrarrojo del acíbar de <i>Aloe vera</i> .....	49
Figura 23. Viscosidad específica en función de la concentración del gel de <i>Aloe vera</i> .....	51
Figura 24. Viscosidad intrínseca en función del peso molecular para un polímero estándar .....	51
Figura 25 Viscosidad específica en función de la concentración del acíbar de <i>Aloe vera</i> .....	52
Figura 26 Esfuerzo de corte en función de la tasa de corte para gel de <i>Aloe vera</i> en solución a distintas concentraciones .....	53
Figura 27. Viscosidad en función de la concentración para el gel de <i>Aloe vera</i> .....	54
Figura 28. Esfuerzo de corte en función de la tasa de corte y viscosidad para acíbar de <i>Aloe vera</i> en solución a distintas concentraciones .....	55
Figura 29. Conductividad y pH de soluciones de gel de <i>Aloe vera</i> a diversas concentraciones .....	56
Figura 30. pH y conductividad de soluciones de acíbar de <i>Aloe vera</i> a diversas concentraciones .....	59
Figura 31. DRX para el gel de <i>Aloe vera</i> .....	63

Figura 32. TGA del gel de <i>Aloe vera</i> hidratado (izquierda) y deshidratado (derecha)	65
Figura 33. TGA para la lignina, celulosa y madera. ....	66
Figura 34. TGA del gel de <i>Aloe vera</i> hidratado y deshidratado .....	67
Figura 35. Modelo de Nandi y Bagchi de influencia del agua en la estructura biológica.....	68
Figura 36. Diferencia de pérdida de peso para los geles de <i>Aloe vera</i> hidratado y deshidratado .....	68
Figura 37. DSC del <i>Aloe vera</i> deshidratado e hidratado a la rampa de .....	70
Figura 38. DSC del gel de <i>Aloe vera</i> deshidratado (izquierda) e hidratado (derecha) a diversas velocidades de calentamiento .....	71
Figura 39. TGA del acíbar de <i>Aloe vera</i> deshidratado, para una velocidad de calentamiento de 20°C/min.....	73
Figura 40. TGA (izquierda) y DSC (derecha) para el secuestrante comercial de óxido de hierro .....	74
Figura 41. TGA (izquierda) y DSC (derecha) para el secuestrante en desarrollo de óxido de zinc .....	75
Figura 42. Capacidad de adsorción de H <sub>2</sub> S de los diferentes secuestrantes .....	77
Figura 43. Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> para los diversos secuestrantes estudiados .....	78
Figura 44. Capacidad de adsorción de H <sub>2</sub> S (izquierda) y CO <sub>2</sub> (derecha) en función de la temperatura.....	80
Figura 45. Influencia de la temperatura sobre el área superficial de los residuos de los ensayos de capacidad de adsorción de H <sub>2</sub> S, en los secuestrantes metálicos.....	83
Figura 46. Relación entre el área superficial y la capacidad de adsorción de H <sub>2</sub> S, en función de la temperatura.....	84
Figura 47. Influencia de la radiación UV sobre la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> en las fracciones de <i>Aloe vera</i> .....	85
Figura 48. Efecto de diferentes agentes estimulantes sobre la producción de gel de <i>Aloe vera</i> .....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS

$a$  = Exponente de la relación Mark-Houwink-Sakurada

$[A^-]$  = Concentración de la base conjugada del ácido

$C$  = concentración (g/dL)

Capacidad = Capacidad de adsorción (lb gas/ lb secuestrante)

$d\sigma$  = Diferencial de esfuerzo de corte (Pa)

$d\tau$  = Diferencial de tasa de corte (1/s)

$F$  = Factor de conversión = 0,0022 lb/gr

$[H^+]$  = Concentración de protones

$[HA]$  = Concentración del ácido

$K_a$  = Constante de equilibrio ácido

$K_H$  = constante Huggins

$K_\eta$  = Constante de la relación Mark-Houwink-Sakurada (ml/g)

$M$  = peso molecular (gr/mol)

$M_{sec}$  = masa del secuestrante (lb)

$\mu$  = Viscosidad (Pa\*s)

$\eta$  = Viscosidad intrínseca (dL/g)

$\eta_{sp}$  = Viscosidad específica (adim)

$P_f$  = Presión parcial final del gas (psi)

$P_o$  = Presión parcial inicial del gas (psi)

$R$  = Constante universal de los gases = 1,20687 psi.L/(mol. K)

$T$  = Temperatura de ensayo (K)

$V$  = Volumen del gas inyectado (L)

$Z_o$  = Factor de compresibilidad a las condiciones iniciales (adim)

$Z_f$  = Factor de compresibilidad a las condiciones iniciales (adim)

## INTRODUCCIÓN

En el mercado energético mundial, el valor del gas natural es determinado por su potencial energético, sinónimo de calidad para este recurso. La presencia de gases ácidos como el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en corrientes de gas natural disminuyen su potencial energético, a la vez que intervienen de forma negativa en la adecuada distribución y transporte de los fluidos de producción. La problemática ocasionada por estos factores a motivado a las industrias encargadas de la producción de hidrocarburos a invertir recursos en la investigación y desarrollo de productos destinados para llevar a cabo procesos para el acondicionamiento del gas natural, así como a desarrollar estrategias de explotación cada vez más rentables que minimicen los problemas de producción asociados a las diversas actividades de la cadena de valor del negocio.

El gas de producción presente en yacimientos, esta constituido principalmente por gases hidrocarburos, y necesita ser acondicionado con el objeto de otorgarle especificaciones comerciales y eliminar contaminantes presentes que ocasionan problemas de operación y daños a las instalaciones, además de estar sujetos a estrictas normativas ambientales. En la industria se requieren transportar los fluidos de producción de un lugar a otro, de una manera económica, confiable y eficiente. Por lo tanto, es indispensable predecir, prevenir y corregir los problemas de obstrucción y deterioro de las tuberías, que se originan como consecuencia de los cambios físicos y químicos que ocurren en el sistema; a esto se le conoce como aseguramiento de flujo, el cual involucra el tratamiento de los fenómenos de corrosión de los metales, incrustaciones e hidratos, entre otros.

El  $H_2S$  y el  $CO_2$  son los principales contaminantes del gas natural, ya que al disolverse en el agua libre producto de la condensación del vapor de agua presente en el mismo, poseen propiedades corrosivas, que comprometen la integridad de las líneas de transporte y distribución del gas, lo cual conlleva a constantes reemplazos y

elevados gastos para la industria petrolera nacional. Asimismo, el contenido de H<sub>2</sub>S en el gas natural presenta estrictas especificaciones concernientes a normativas ambientales, por lo que la remoción de dichos gases, el tratamiento y acondicionamiento del gas natural resulta de gran importancia. [1]

En el mercado existen diversos métodos de remoción de gases ácidos del gas natural, que van desde los lechos sólidos, los sistemas de aminas regenerables, generalmente utilizados cuando se procesan altos volúmenes y contenidos de H<sub>2</sub>S; hasta los secuestrantes líquidos, utilizados en el gas tratado, para alcanzar niveles muy bajos de H<sub>2</sub>S en la corriente de gas.

Por otro lado, PDVSA se ha propuesto en sus planes de negocios 2006-2012, el desarrollo y crecimiento diferencial de tecnologías derivadas de materias primas nacionales y con un bajo impacto ambiental, que permitan incentivar a la agroindustria del país. Por ello se ha iniciado la búsqueda de materiales biológicos para ser utilizados en distintos procesos de la industria del gas y el petróleo. En tal sentido, se ha comenzado a explorar la alternativa de utilizar el *Aloe vera* en el aseguramiento de flujo, debido a que estudios recientes han encontrado gran potencialidad para ser empleado como secuestrante de gases ácidos y como inhibidor de corrosión e incrustaciones.

De acuerdo con lo anterior, la presente investigación busca estudiar la incursión del *Aloe vera* como una tecnología verde (amigable con el ambiente), para el endulzamiento del gas natural. En este ámbito se realizará un estudio comparativo entre tecnologías convencionales y fracciones de *Aloe vera*, para la remoción de gases ácidos.

## CAPITULO I

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

#### Planteamiento del problema

El gas natural, es una mezcla de gases que está constituido principalmente por hidrocarburos, y en menor proporción por nitrógeno ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), mercaptanos ( $R-SH$ ) y agua ( $H_2O$ ), entre otros. Su principal función es servir como combustible doméstico e industrial y como materia prima en la industria petroquímica.

El  $H_2S$  es un gas en condiciones ambientales con propiedades altamente corrosivas y tóxicas. Es incoloro, de olor repulsivo a bajas concentraciones, soluble en agua y posee una densidad mayor a la del aire, por lo cual tiende a acumularse a nivel del suelo. Este compuesto proviene principalmente de los fondos de los yacimientos petrolíferos y se encuentra formando parte del gas natural.

Por su parte, el  $CO_2$  también es un gas a condiciones ambientales, incoloro, inodoro, no inflamable, es soluble en agua y más pesado que el aire por lo que también tiende a acumularse en espacios confinados y a nivel del suelo. No es tóxico a bajas concentraciones pero en concentraciones elevadas incrementa la frecuencia respiratoria y puede provocar sofocación. [2]

La problemática ocasionada por el  $H_2S$  y el  $CO_2$  ha motivado a las industrias encargadas de la producción de hidrocarburos a invertir recursos en la investigación y desarrollo de productos destinados para llevar a cabo procesos para el acondicionamiento del gas natural, así como a desarrollar estrategias de explotación cada vez más rentables que minimicen los problemas de producción asociados a las diversas actividades de la cadena de valor del negocio. [3]

Uno de los procesos empleados para el endulzamiento de gas natural en la industria consiste en el uso de secuestrantes sólidos, que constituyen lechos formados por óxidos de metales como por ejemplo de hierro o zinc, generalmente soportados sobre una matriz de substrato inerte. Estos sólidos no son regenerables, constituyéndose un problema para su disposición final, debido a la generación de pasivos ambientales. Por otro lado su utilización resulta rentablemente económica para concentraciones de H<sub>2</sub>S menores a 100 ppm y para volúmenes de gas natural inferiores a 125 MMPCND, es decir, para una remoción inferior a 400 – 600 lb H<sub>2</sub>S/día. [4, 5]

Una alternativa que se ha comenzado a explorar es la utilización del *Aloe vera* en el aseguramiento de flujo. Estudios recientes han encontrado gran potencialidad de este biopolímero para ser empleado como supresor de las incrustaciones y secuestrante de gases ácidos. [6]

Si la aplicación del *Aloe vera* en la industria petrolera posee factibilidad técnica, esta novedad se traduciría en un fomento de la agroindustria nacional ya que los productores dispondrían de un mercado confiable en el país. Además, no se requeriría especificaciones tan estrictas como el destinado al consumo humano.

Debido a lo antes mencionado, el presente proyecto busca estudiar la incursión del *Aloe vera* como una tecnología amigable con el ambiente (verde), para el acondicionamiento del gas natural.

## **Objetivos**

### ***Objetivo general***

Comparar tecnologías convencionales para remoción de gases ácidos en la industria del gas natural, con las que utilizan fracciones de *Aloe vera*.

### ***Objetivos específicos***

- Caracterizar física y químicamente las fracciones del *Aloe vera*, con el fin de determinar las estructuras presentes que posean potencial para la remoción de gases ácidos.
- Caracterizar mediante análisis de superficie los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos.
- Evaluar el comportamiento térmico de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos.
- Evaluar la eficiencia de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos en la remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.
- Evaluar la influencia de la temperatura sobre el desempeño de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos en atmósferas de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.
- Comparar el desempeño de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos, a fin de determinar el más eficiente en las atmósferas de estudio.

## CAPITULO II

### MARCO TEÓRICO

#### *Gas Natural*

El gas natural es un tipo de combustible fósil considerado un recurso natural no renovable. Esta fracción está constituida por una mezcla de gases hidrocarburos que van desde metano ( $C_1$ ) hasta pequeñas fracciones de dodecano e hidrocarburos mas pesados ( $C_{12+}$ ), y con cantidades menores de gases orgánicos como mercaptanos (R-SH) e inorgánicos como gases inertes, nitrógeno ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), vapor de agua ( $H_2O$ ) e inclusive mercurio (Hg) [7]. En la tabla 1 se observan los componentes y porcentajes típicos presentes en el gas natural de producción. [8]

**Tabla 1. Intervalos típicos de composición del gas natural**

<b>Metano</b>	$CH_4$	70-90%
<b>Etano</b>	$C_2H_6$	0-20%
<b>Propano</b>	$C_3H_8$	
<b>Butano (+)</b>	$C_4H_{10 (+)}$	
<b>Dióxido de Carbono</b>	$CO_2$	0-8%
<b>Oxígeno</b>	$O_2$	0-0,2%
<b>Nitrógeno</b>	$N_2$	0-5%
<b>Sulfuro de Hidrógeno</b>	$H_2S$	0-5%
<b>Gases Inertes</b>	Ar,He,Ne,Xe	Trazas

El gas natural se presenta actualmente como una de las principales fuentes de energía en el ámbito mundial, logrando ubicarse favorablemente en el campo energético a través de su utilización en la generación de electricidad y el desarrollo de la industria petroquímica, además del uso doméstico, así como para combustible en vehículos a motor, entre otros [9]. Este recurso se acumula en yacimientos subterráneos en regiones geológicas conocidas como "cuencas sedimentarias de hidrocarburos" y

puede existir en ellas en forma aislada (gas no asociado) o mezclado con el petróleo (gas asociado), por lo que su composición varía dependiendo del yacimiento.

La denominación "Gas Natural" incluye un conjunto de sustancias, cuyo aprovechamiento económico deriva de diversos procesos industriales: [10]

- La fracción más liviana del gas natural es el metano ( $C_1$ ), también llamado simplemente gas natural o gas combustible. El metano puede ser licuado (Gas Natural Licuado, GNL) mediante procesos criogénicos con fines de transporte marítimo (mercado de exportación). [10]
- El gas etano ( $C_2$ ) es utilizado como materia prima en la industria petroquímica para la producción de plásticos derivados del etileno, como es el caso del polietileno de alta y baja densidad y los glicoles. [11]
- Como GLP, o gases licuados de petróleo, se denomina al gas propano ( $C_3$ ) o las mezclas de éste con gas butano ( $C_4$ ) en forma líquida. Esta fracción del gas natural se utiliza generalmente para uso doméstico, y se comercializa al minoreo, en bombonas o cilindros, o al mayoreo, en gandolas o barcos especializados. [10]
- La fracción mas pesada del gas natural corresponde a las gasolinas naturales ( $C_{5+}$ ) o condensados de gas natural, y se utiliza mayoritariamente en la producción de combustibles limpios y en la industria de los solventes [12].
- Como LGN o líquidos del gas natural, se conoce la fracción licuable del gas natural, mas pesada que el metano. Incluye al gas etano, al GLP y las gasolinas naturales. [10]

Actualmente, Venezuela cuenta con reservas probadas de gas natural por el orden de 151 BPC, ubicándose en el octavo lugar a nivel mundial con mayores reservas probadas y el primero de América Latina, constituyendo una potencia en cuanto a la oferta a largo plazo de este recurso estratégico [10].

En la figura 1 se observan las reservas probadas de los principales países productores de gas en el ámbito mundial.

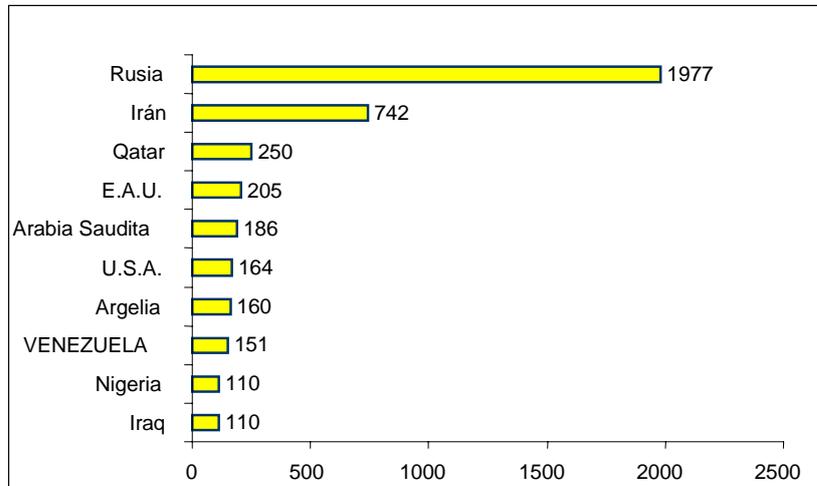


Figura 1. Reservas probadas de gas natural.

El 71% de las reservas probadas se encuentran en la zona oriental del país, 24% en la zona occidental, 2,5% en el Norte de Paria, 2,4% en la Plataforma Deltana y el 0,10% restante en la zona sur [10]. En la figura 2, se observa la distribución territorial de las reservas gasíferas en Venezuela. [13]

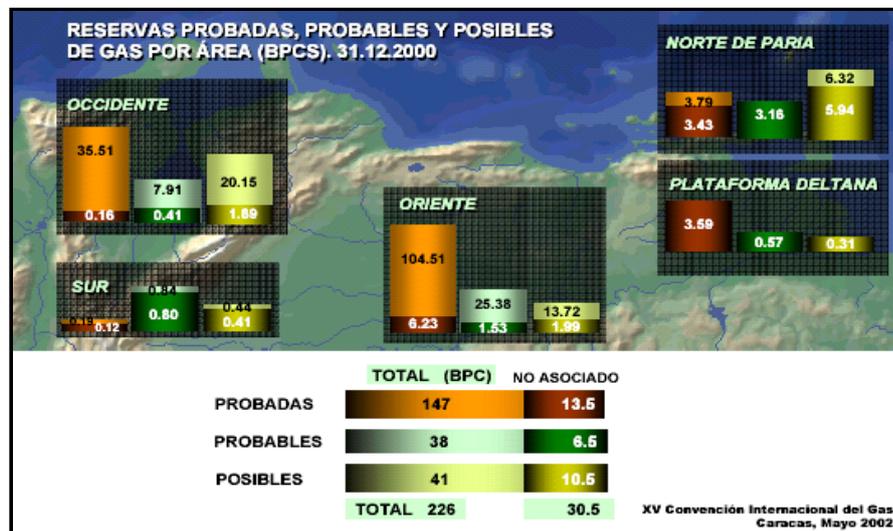


Figura 2. Distribución de las reservas de gas en Venezuela

El 90,8% de estas reservas probadas de gas natural corresponden a gas asociado al petróleo y 9,2% de gas no asociado [4]. El gas natural producido en el país se destina

para el consumo interno y, en un futuro próximo, para la exportación en el mercado internacional.

### ***Gases ácidos***

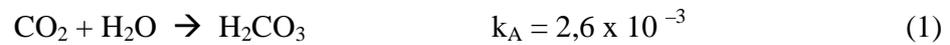
Entre los posibles componentes del gas natural se encuentran el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), los cuales forman parte de los denominados gases ácidos y representan los principales contaminantes del gas debido, entre otras cosas, a sus propiedades corrosivas en presencia de agua libre producto de la condensación del vapor de agua presente en el gas, o del agua presente en el yacimiento [5]. Dentro de la clasificación de gases ácidos también se incluye a los mercaptanos ( $R-SH$ ), al sulfuro de carbonilo ( $COS$ ) y al disulfuro de carbono ( $CS_2$ ). En muchos campos donde la presencia de estos gases es elevada, se le da la denominación de “gas amargo” al gas natural.

La presencia de estos gases en corrientes de gas natural reduce el potencial energético del mismo y genera problemas de producción en las diversas actividades de la cadena de valor del negocio. Por otro lado, la remoción de los gases ácidos es necesaria si se desea cumplir las normativas ambientales vigentes, las cuales se enfocan hacia evitar la combustión de  $H_2S$  a  $SO_2$ , que es el principal componente de la lluvia ácida. Adicionalmente su eliminación se justifica por razones de seguridad, especificaciones de producto (máximo 4 ppm de  $H_2S$ ), reducción en costos de compresión, prevención de envenenamiento de catalizadores utilizados en procesos aguas abajo, entre otras. [14,15]

### ***Corrosión por gases ácidos***

La corrosión es un fenómeno que consiste en la destrucción de metales y aleaciones por interacciones del tipo químico o electroquímico con el medio circundante, a través de la cual los metales pasan a formas más estables (óxidos o sales), provocando la pérdida parcial o total de sus propiedades físicas y mecánicas de diseño La

presencia de gases ácidos como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en medios acuosos, origina la disociación de los mismos según las siguientes reacciones [16]:



Este tipo de reacciones genera medios ácidos que favorecen la oxidación del hierro, promoviendo la degradación del material por procesos corrosivos.

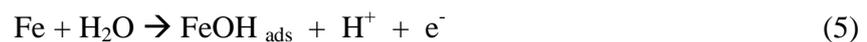
### ***Corrosión por CO<sub>2</sub>***

Cuando el CO<sub>2</sub> en forma gaseosa entra en contacto con el agua contenida en los sistemas de transmisión del gas natural, éste se disuelve en concentraciones proporcionales a su presión parcial, produciéndose ácido carbónico según la reacción (1). El dióxido de carbono disuelto se distribuye en la solución, formando ácido carbónico, el cual se disocia en dos etapas: la formación de iones bicarbonatos y la subsecuente formación de iones carbonatos. [17]

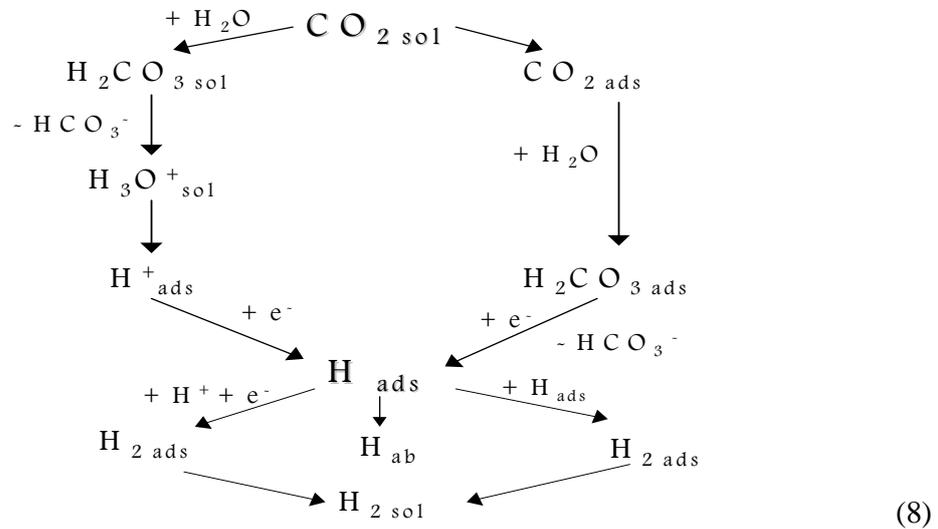
El proceso de corrosión se lleva a cabo a través de diversos mecanismos de reacción, los cuales dependen del gas ácido que reaccione con el metal.

Cuando el gas ácido que promueve la corrosión es el CO<sub>2</sub>, el mecanismo que describe la reacción es el propuesto por Schmitt, y el mismo consta de una fase de oxidación y otra de reducción. [18]

- **Mecanismo de Oxidación:**



- **Mecanismo de Reducción:**



- **Reacción Global:**



**Corrosión por H<sub>2</sub>S**

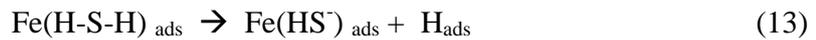
El ataque del H<sub>2</sub>S sobre la superficie metálica puede considerarse despreciable cuando se encuentra en fase gaseosa, a las condiciones de presión y temperatura a las que normalmente operan las líneas de transmisión [19]. Sin embargo, la velocidad de corrosión aumenta rápidamente cuando el H<sub>2</sub>S está disuelto en agua. La corrosión por sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) también es conocida como corrosión agria [20].

La corrosión de metales por H<sub>2</sub>S según el mecanismo propuesto por A. Iofa consta de una primera etapa donde ocurre la adsorción del ion HS<sup>-</sup> sobre la superficie metálica, conduciendo a la formación de un intermediario que favorece la disolución anódica del hierro [21]. Estos iones son quimisorbidos sobre la superficie metálica formando una monocapa:





Luego el ion intermediario se regenera y el protón se reduce, según la ecuación (13):



- **Reacción global:**

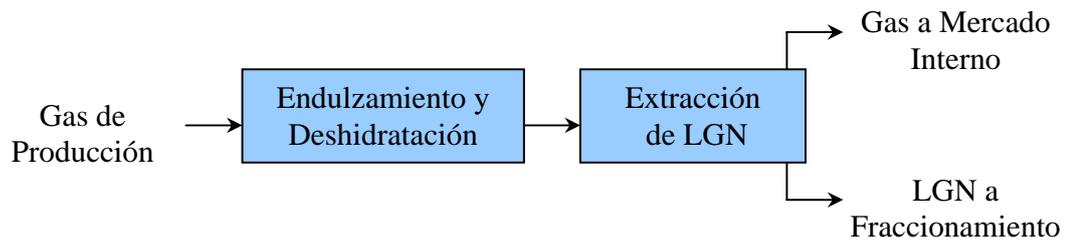


La corrosión puede ser prevenida dosificando inhibidores de corrosión, que protejan las tuberías e instalaciones de acero inoxidable y acero al carbón. Un inhibidor de corrosión es una sustancia que retarda o disminuye una reacción química y al ser añadido en pequeñas cantidades en un ambiente determinado reduce la acción nociva que ejerce el medio sobre el metal. Otra forma de minimizar la corrosión es mediante la remoción de los componentes corrosivos a través de procesos de endulzamiento, y a través del proceso de deshidratación del gas natural. [22]

### ***Acondicionamiento y Procesamiento del gas natural***

Los procesos para el acondicionamiento del gas natural son llevados a cabo con el objetivo de darle al gas natural de producción características comerciales bajo especificaciones de calidad, que dependen del destino final del recurso en las diferentes opciones de negocio que son visualizadas para su valoración.

Los principales procesos realizados para acondicionar el gas natural hasta especificaciones de calidad para comercialización son la deshidratación, el endulzamiento y la extracción de líquidos. En la figura 3 se puede apreciar un esquema simplificado de las etapas de acondicionamiento y procesamiento del gas natural.



**Figura 3. Esquema general de acondicionamiento y procesamiento del gas natural**

Durante las diversas etapas se eliminan aquellos contaminantes que ocasionan problemas de operación y daños en las instalaciones, entre los que se pueden mencionar: los componentes corrosivos, los que reducen el poder calorífico y los que forman depósitos sólidos a bajas temperaturas. El gas natural se procesa en centros operativos y en estaciones según su presión, riqueza, acidez, contenido de agua y volumen manejado [23].

### ***Endulzamiento***

El proceso de endulzamiento de gas natural consiste en la remoción o eliminación de los gases ácidos de corrientes de gas amargo. La corriente de gas natural libre de gases ácidos obtenida en el proceso de endulzamiento, se denomina comúnmente como “gas dulce”.

En la industria existen diversos métodos de endulzamiento del gas natural; todos ellos involucran diversos factores que deben considerarse a la hora de seleccionar una aplicación determinada. Estos factores incluyen [24]:

- ◆ El tipo de contaminantes a ser removidos de la corriente de gas.
- ◆ El nivel de concentración de estos contaminantes y el grado de remoción deseado.
- ◆ La selectividad hacia un gas ácidos específico, si se requiere.
- ◆ El volumen de gas a ser procesado y las condiciones de presión y temperatura a las cuales se encuentra disponible.
- ◆ La factibilidad y requerimiento de la recuperación de azufre.
- ◆ La economía relativa del proceso conveniente. [24]

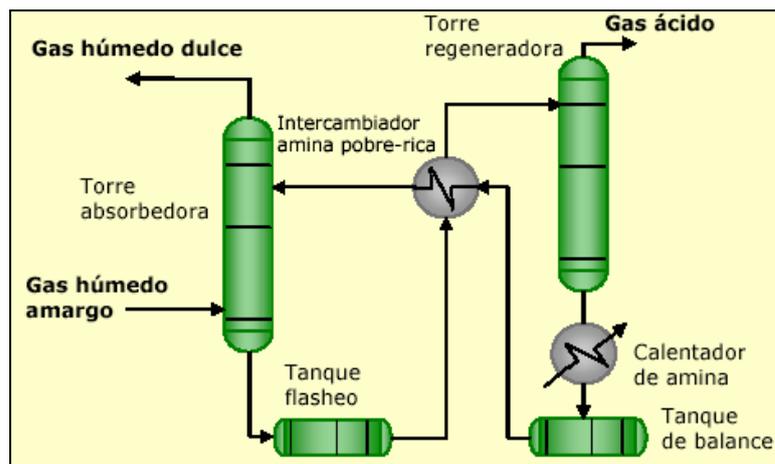
A continuación se describen las tecnologías más comunes disponibles en la actualidad para el endulzamiento de gas natural.

### ***Absorción química con líquidos regenerables***

Esta tecnología se emplea para el tratamiento de grandes volúmenes de gas natural (superiores a 100 MMPC) con alto contenido de H<sub>2</sub>S (mayor a 20 ppm), y cuando la remoción de CO<sub>2</sub> se justifica. Posteriormente, el H<sub>2</sub>S es recuperado y convertido a azufre elemental. Los líquidos regenerables utilizados se denominan comúnmente solventes, y en su mayoría consisten en reactivos de carácter básico como alcanolaminas o carbonato de potasio, que reaccionan químicamente con los gases ácidos [25,15,13].

El ejemplo mas relevante de esta tecnología son los procesos que utilizan aminas, los cuales son los más antiguos y más comúnmente empleados a nivel mundial [20]. En la figura 4 se presenta el diagrama de flujo de una planta típica de aminas.

Este proceso consiste en la absorción selectiva de los contaminantes mediante una solución acuosa a base de aminas, la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su continua utilización. [26]



**Figura 4. Esquema general del proceso de endulzamiento con aminas**

Las soluciones acuosas utilizadas en este proceso pueden ser de aminas primarias (MEA, DGA), secundarias (DEA, DIPA), o terciarias (TEA, MDEA), siendo las primeras las menos selectivas (remueven tanto H<sub>2</sub>S como CO<sub>2</sub>) [23].

### ***Absorción física con líquidos regenerables***

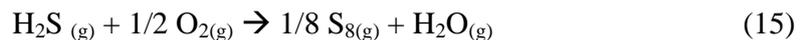
En estos procesos no hay reacción química entre los gases ácidos y la disolución. La absorción depende únicamente de la solubilidad del gas, y por tanto de la presión parcial del mismo. [24]

A baja presión parcial, la capacidad de absorción de los absorbentes físicos es considerablemente inferior a la de los químicos, pero esta situación se revierte cuando la presión parcial es suficientemente alta. Por tanto, la absorción física suele emplearse en procesos a alta presión. Se debe considerar que la temperatura ejerce influencia sobre la solubilidad de los gases en líquidos, por lo que las altas temperaturas desfavorecen el proceso. [27]

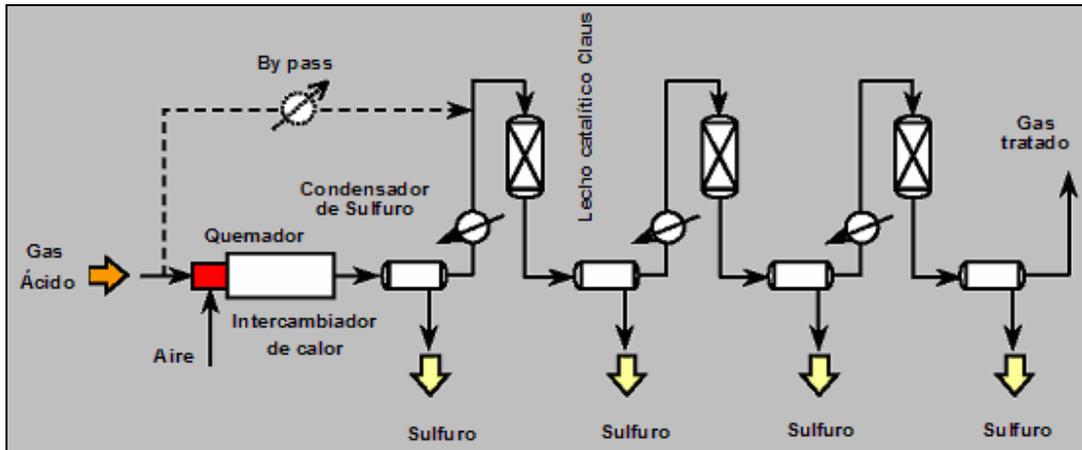
Una de las ventajas más resaltantes de la absorción física es que, al no haber reacción química entre los gases ácidos y la solución absorbedora, no existe la posibilidad de formación de compuestos indeseados. Entre los solventes físicos más comunes se encuentran el metanol, el carbonato de propileno y diversos éteres, entre otros. [24]

### ***Adsorción con conversión del H<sub>2</sub>S a azufre elemental***

Esta tecnología se basa en la oxidación del H<sub>2</sub>S mediante la utilización de catalizadores con alta selectividad. La reacción química que ocurre es la mostrada en la ecuación 15:



En la figura 5 se observa el esquema general del proceso de adsorción de H<sub>2</sub>S con conversión directa a azufre elemental.



**Figura 5. Proceso de remoción de H<sub>2</sub>S con conversión directa a azufre elemental.**

El gas ácido es calentado junto al aire, que proporciona el oxígeno de la reacción, a fin de llevarlo a condiciones favorables que favorezcan la misma. Posteriormente los reactantes ingresan a un tren de reactores de lecho catalítico Claus que operan en serie. A la salida de cada reactor se dispone de separadores donde se retira el azufre, y también de calentadores que acondicionan la mezcla reactante residual. La operación se puede llevar a cabo para altos volúmenes de gas con bajo costo de inversión, y recuperándose porcentajes mayores al 90% en un solo paso. La eficiencia del proceso se ve afectada por la concentración de H<sub>2</sub>S y la presencia de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación. [13]

### ***Absorción/Adsorción con sólidos o líquidos no regenerables***

Estos compuestos son denominados secuestrantes y convierten a los gases ácidos en componentes más fáciles y seguros de disponer. Se emplean cuando las concentraciones de H<sub>2</sub>S son menores a 100 ppm y para el tratamiento de corrientes de gas de bajo volumen (de 40 a 125 MMPCND). Los secuestrantes pueden ser líquidos y sólidos. [28]

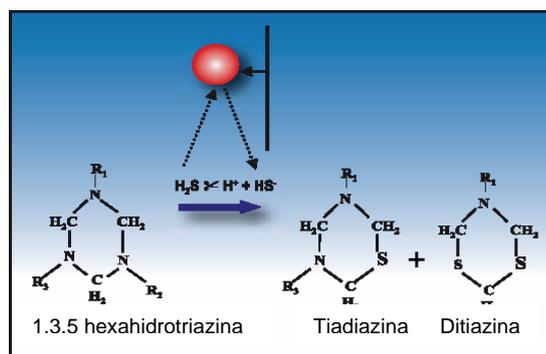
### ***Secuestrantes Líquidos***

Son compuestos que poseen como fase activa aminas no regenerables, nitritos, triazinas y otros componentes. Se emplean para volúmenes de gas inferiores a 60 MMPCND [29].

Entre los secuestrantes líquidos no regenerables más importante se encuentra la formulación de condensados amina-aldehído, cuya utilización a escala industrial abarca alrededor del 80% de todas las operaciones con secuestrantes líquidos. [29]

El condensado amina-aldehído utilizado como secuestrante es el 1,3,5-tri (2-hidroxietil)- hexahidro-S-triazina, el cual es comúnmente conocido en la industria como “triazina” [30].

La reacción química general de secuestro de H<sub>2</sub>S con triazina se presenta en la figura 6.



**Figura 6. Reacción de secuestro líquido con triazina**

En campo, los secuestrantes líquidos se aplican en diversos métodos, siendo los dos más comúnmente usados los siguientes:

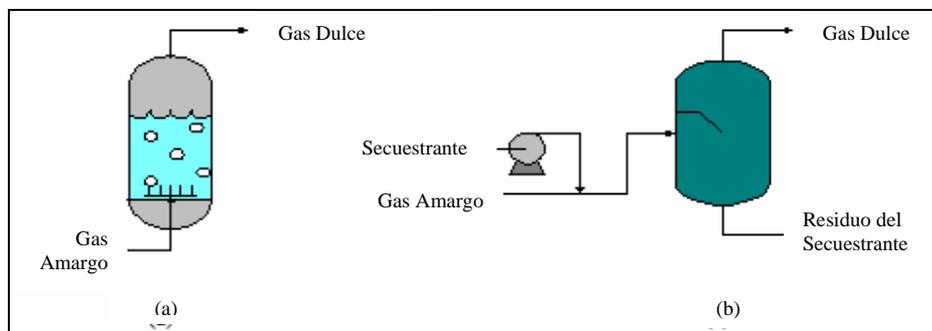
- ***Aplicaciones en batch de secuestrantes líquidos en torres contactoras.***

En este método se coloca una carga de líquido en la torre, la cual secuestra los gases ácidos contenidos en el gas que fluye continuamente a través del equipo [31].

- ***Inyección directa continua de secuestrante líquido.***

Este método consiste en la instalación de una bomba de inyección, un medio de introducción del agente secuestrante dentro de la tubería de gas natural, una longitud de tubería que permita el mezclado y un equipo de separación aguas abajo para eliminar el exceso de secuestrante y de productos de reacción del gas [31] .

En la figura 7 se ilustran los principales métodos de aplicación de secuestrantes líquidos en campo.



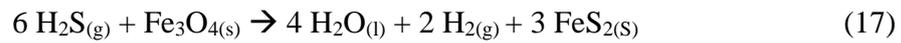
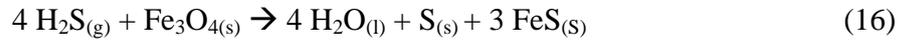
**Figura 7. Métodos de aplicación de secuestrantes líquidos:  
(a) aplicación por carga (batch), (b) Inyección directa y continua.**

### ***Secuestrantes Sólidos***

Están formados por óxidos metálicos, como el óxido de hierro o de zinc, generalmente soportados en un material inerte como cerámica o fibra de vidrio. Se presentan en forma granulada, con la finalidad de aumentar la superficie activa para la transferencia de masa con los gases ácidos y son empleados para volúmenes de gas inferiores a 125 MMPCND [32,13].

En la remoción de gases ácidos con secuestrantes sólidos, primero se produce un fenómeno de adsorción entre el gas y el lecho, donde las partículas gaseosas quedan retenidas en la superficie del sólido, debido a fuerzas de atracción, ocurriendo posteriormente una reacción química. En el caso de un secuestrante con base en

óxidos de hierro se pueden presentar algunas de las reacciones químicas observadas en las ecuaciones (16), (17) y (18), para el caso de remoción de H<sub>2</sub>S [32, 29] :

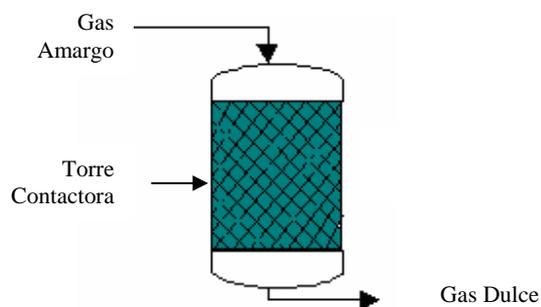


Los pasos que posiblemente controlan la velocidad de reacción global del sistema gas-sólido son la transferencia de masa a través de la capa gaseosa que rodea una partícula, la difusión de los gases a través de los poros intraparticulares, la difusión de los gases a través de la capa de sulfuro formado y la reactividad intrínseca en la interfase sulfuro-secuestrante fresco. [33]

- ***Aplicación por carga de secuestrantes sólidos en un lecho contactor.***

En los sistemas de secuestrantes sólidos, el gas de alimentación atraviesa un separador con la finalidad de remover los líquidos, y por un filtro para eliminar cualquier partícula extraña, como arena, sales, entre otros. Luego el gas entra en la torre contactora por la parte superior, es decir, por el tope y se dirige hacia el fondo del mismo. Dependiendo del tamaño de la torre, el secuestrante se dispone en varios lechos separados por material inerte como cerámica o fibra de vidrio [32].

En la figura 8 se presenta de manera esquemática el método de aplicación de secuestrantes sólidos.



**Figura 8. Método de aplicación por carga de secuestrantes sólidos de H<sub>2</sub>S.**

Este proceso podría necesitar de múltiples paradas, para cambiar el secuestrante cuando este pierde su comportamiento efectivo, es decir, cambiar secuestrante saturado en gases ácidos por secuestrante fresco. Para resolver este problema es común observar sistemas de torres contactoras en paralelo, de manera que cuando una torre se encuentra operando, en la otra se está renovando el secuestrante saturado. [32]

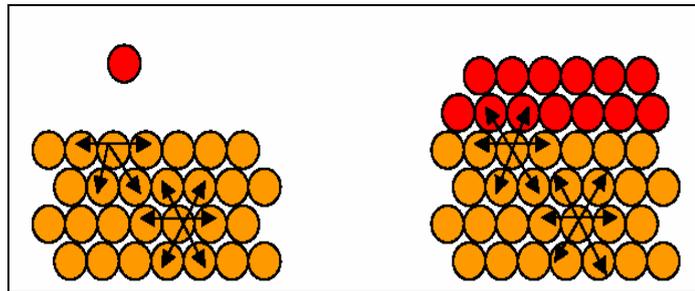
Existen propiedades que caracterizan a los secuestrantes sólidos y los diferencian entre si, a saber: [34]

- ◆ Capacidad de adsorción: es la habilidad de reaccionar con el contaminante hasta su completa saturación.
- ◆ Selectividad: es la propiedad de favorecer la captura de determinada especie en una mezcla de gases.
- ◆ Estabilidad: es la capacidad de mantener sus propiedades, en especial la capacidad de adsorción y la selectividad, durante un periodo de tiempo lo suficientemente largo como para ser aplicado industrialmente.
- ◆ Disposición final: está referido a su impacto sobre el ambiente luego de su uso.
- ◆ Regenerabilidad: es la propiedad de poder ser reusado satisfactoriamente.
- ◆ Velocidad de reacción: define la cinética de la reacción y en muchos casos la inyección y dosificación a utilizar.

Estas propiedades determinan la eficiencia de un secuestrante para remover eficientemente los gases ácidos. [32]

### ***Procesos de adsorción gas-sólido***

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable, o al menos condiciona muchas de sus propiedades. En la figura 9 se observa un esquema de las fuerzas de cohesión que actúan en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido. [35]



**Figura 9. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.**

La adsorción se define como la acumulación de un material (denominado adsorbato) sobre una superficie. En la figura 9 se observa como las fuerzas de cohesión presentes en la superficie del sólido atraen a las moléculas de gas, permitiendo que estas se depositen sobre la superficie. La adsorción es muy diferente de la *absorción*, que es un fenómeno de volumen.

Existen diversos tipos o procesos de adsorción, los cuales se pueden diferenciar por su comportamiento físico y químico.

La *adsorción física* es un fenómeno fácilmente reversible y es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción (fuerzas del tipo Van der Waals que son relativamente débiles) entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida [36]. Por ejemplo, cuando las fuerzas de contacto entre las moléculas de un gas y un sólido son mayores que las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas mismo, el gas se condensa sobre la superficie del sólido aunque su presión sea menor que la presión de vapor que corresponde a la temperatura predominante. Los compuestos fisisorbidos conservan su naturaleza química, y en la actualidad existen varias teorías que indican que son adsorbidos sobre la superficie del sólido en varias capas. [35]

Por otra parte, se sabe que la adsorción física está asociada con una entalpía de adsorción numéricamente inferior a  $-40$  KJ/mol, siendo esta entalpía comparable con la de condensación de la sustancia gaseosa adsorbida. El valor negativo de dicha entalpía explica el porqué este tipo de proceso de secuestro es exotérmico, según la ecuación (19):

$$\Delta H_{ads} < 0 \Rightarrow \text{Proceso Exotérmico} \quad (19)$$

La *adsorción química* se refiere al proceso conocido como quimisorción, el cual es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de esta interacción puede variar considerablemente, en este tipo de adsorción la fuerza de adhesión es mucho mayor (fuerzas del tipo enlace covalente) que para el caso de la adsorción física [36]. De igual manera, la entalpía de este tipo de adsorción es negativa e igual a -80 KJ/mol, la cual es característica de la quimisorción. Un punto importante durante la quimisorción es que la liberación de calor es considerablemente alta y muy parecida al calor liberado durante una reacción química, debido a la transformación más o menos intensa que sufre la especie adsorbida, dando lugar a una especie distinta (producto de reacción). En la figura 10 se observa el proceso de adsorción química y la formación de la capa de producto de reacción sobre el sólido adsorbente.

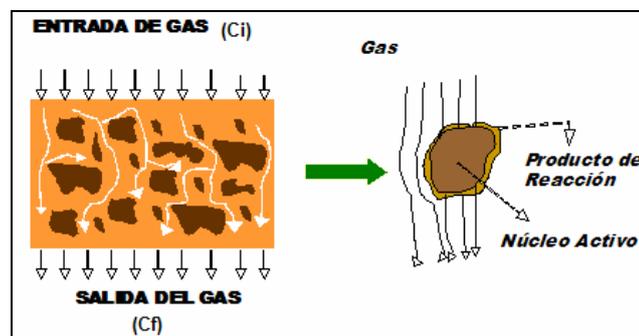


Figura 10. Adsorción química sobre la superficie de un sólido.

El adsorbato se adsorbe sobre la superficie del sólido en una única capa (llamada monocapa), deteniéndose la reacción química una vez que la superficie del sólido se encuentra saturada con el producto de la reacción. El proceso frecuentemente es irreversible; además pueden darse procesos paralelos de adsorción física y química [35,36]

Los procesos de adsorción con secuestrantes sólidos en la mayoría de los casos corresponden a procesos de *adsorción química*, la cual involucra principalmente la

reacción directa del gas ácido con las partes activas (óxidos de metales) que componen a los secuestrantes. La energía de activación asociada a los procesos de adsorción con secuestrantes sólidos es relativamente baja, permitiendo de esta manera que los mismos se lleven a cabo espontáneamente a temperatura ambiente y sin la necesidad de involucrar elementos externos que aceleren la reacción. [37]

### *Química verde*

El término química verde se refiere al diseño y desarrollo de productos y procesos químicos que reducen o eliminan la producción y el uso de sustancias peligrosas. Esta práctica se inició en Estados Unidos tras la promulgación de la Ley de Prevención de la Contaminación de 1990, que instituyó una política nacional para la prevención y reducción de la contaminación en la fuente productora en la medida de lo posible. [38]

La industria química genera muchos productos útiles, entre ellos: medicinas, plásticos, gasolina y otros combustibles, productos agroquímicos como fertilizantes y plaguicidas y telas sintéticas como el nylon, el rayón y el poliéster. Estos productos son importantes pero algunos de ellos, y los procesos químicos que se emplean para fabricarlos, perjudican el medio ambiente y la salud humana. La química verde se propone reducir la contaminación eliminando la generación de la misma. [38]

En la actualidad se habla de los principios de la química verde, los cuales pueden resumirse en el uso de rutas sintéticas y condiciones de reacción alternativas y en el diseño de sustancias químicas menos tóxicas que la disponibles en la actualidad. Estos principios surgieron de un conjunto de practicas diversas e investigaciones emergentes, y los mismos se resumen a continuación: [38]

- ◆ Prevenir los residuos.
- ◆ Economía atómica.
- ◆ Síntesis menos riesgosas.
- ◆ Químicos seguros.

- ◆ Solventes y sustancias auxiliares seguros.
- ◆ Eficiencia de la energía.
- ◆ Materias primas renovables.
- ◆ Reducir las derivaciones.
- ◆ Utilizar catalizadores.
- ◆ Diseño para degradación.
- ◆ Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación.
- ◆ Una química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes.[38]

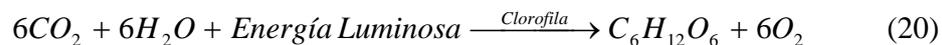
Considerando esto, el objetivo principal de la Química Verde es reducir los problemas medioambientales generados por la producción química no con soluciones de final de tubería, no eliminando la contaminación una vez producida, sino atacando el problema de raíz: utilizando procesos químicos que no produzcan residuos.

La cantidad de residuos producidos por las industrias químicas es sorprendente. Habitualmente se señala a la industria del petróleo como la más sucia, debido a que es la que produce la mayor cantidad de residuos en valor absoluto a escala mundial. Esta cifra corresponde a la generación de aproximadamente 100 gramos de residuo por cada kilogramo de producto. [39]

De acuerdo con esto, surge el interés por parte de PDVSA en desarrollar tecnologías que resulten amigables con el ambiente, enmarcadas dentro de los principios de la química verde. Tal es el caso del *Aloe vera*, el cual plantea su uso como inhibidor de incrustaciones y como sorbente de gases ácidos en la industria petrolera.

### ***Fotosíntesis***

La fotosíntesis es en esencia un proceso de óxido-reducción, en el que el carbono del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se reduce a carbono orgánico en forma de un glúcido simple (glucosa). La reacción global de la fotosíntesis puede resumirse en la ecuación (20): [40]



Durante la fotosíntesis, los electrones de las moléculas excitadas de agua en presencia de la clorofila son transportados a través de una cadena de aceptores redox que convierten la energía luminosa captada de la radiación solar en energía química, mediante la síntesis de los compuestos de ATP (trifosfato de adenosina) y NADPH (dinucleotido fosfato reducido de nicotinamida y adenina) y el consecuente desprendimiento de oxígeno. El ATP y el NADPH son moléculas ricas en energía, capaces de sintetizar materia orgánica a partir de  $\text{CO}_2$ .

### ***Fases de la fotosíntesis***

La fotosíntesis es un proceso que ocurre en dos fases. Durante la primera fase tiene lugar la captación de energía luminosa por las clorofilas, y su posterior transformación en energía química en forma de ATP y NADPH. Esta primera fase es dependiente de la luz, por lo que comúnmente es denominada *fase luminosa o fotoquímica*. Esta fase se lleva a cabo en el tilacoides del cloroplasto. [41]

La segunda fase es independiente de la luz, por lo que es frecuentemente llamada *fase oscura o bioquímica*. La fase oscura se realiza en la estroma de los cloroplastos, y es básicamente, la fase de fijación de  $\text{CO}_2$  a la materia orgánica. [41]

### ***Clorofila y pigmentos accesorios***

En las plantas y otros organismos fotosintéticos existen diferentes tipos de clorofilas, las cuales son pigmentos capaces de absorber luz. La clorofila a se encuentra en todos los organismos fotosintéticos (plantas, ciertos protistas, proclorobacterias y cianobacterias). Los pigmentos accesorios absorben energía que la clorofila es incapaz de absorber. Los pigmentos accesorios incluyen clorofila b (en algas y protistas las clorofilas c,d y e), xantofila (amarilla) y caroteno, betacaroteno (anaranjado). La clorofila a absorbe las longitudes de ondas violeta, azul, anaranjado-

rojizo, rojo y pocas radiaciones de las longitudes de onda intermedias (verde-amarillo-anaranjado).

En la figura 11 se observa un esquema simplificado del funcionamiento de los pigmentos durante el proceso de fotosíntesis.

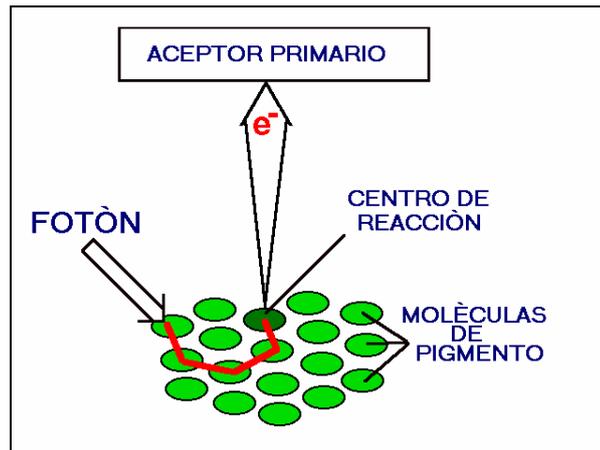
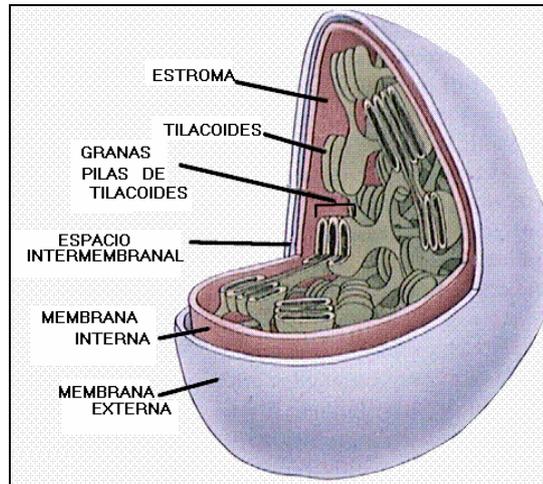


Figura 11. Función de las clorofilas durante la fotosíntesis

Los diferentes tipos de clorofilas funcionan como catalizadores en las reacciones de la fase luminosa de la fotosíntesis, y en esencia, constituyen los centros de reacción donde se transforma la energía luminosa (fotón) en energía química, mediante el proceso de óxido-reducción generado por la transferencia de electrones. Los pigmentos accesorios actúan como antena, conduciendo la energía que absorben hacia el centro de reacción. Una molécula de clorofila en el centro de reacción puede transferir su excitación como energía útil en reacciones de biosíntesis. [42]

### ***Cloroplasto y las membranas fotosintéticas***

La unidad estructural de la fotosíntesis es el cloroplasto. En la figura 12 se aprecia la estructura interna de un cloroplasto.



**Figura 12. Estructura interna de cloroplasto**

Los organismos fotosintéticos procariotes y eucariotes poseen sacos aplanados o vesículas llamadas tilacoides, que contienen los pigmentos fotosintéticos; pero solamente los cloroplastos de los eucariotes están rodeados por una doble membrana. Los tilacoides se disponen como una pila de panquecas, que recibe el nombre de grana. El interior del cloroplasto entre las granas es el estroma proteico, donde se encuentran las enzimas que catalizan la fijación del  $\text{CO}_2$ . Las mitocondrias constituyen un sistema con dos membranas como los cloroplastos, pero los cloroplastos tienen tres compartimentos: el estroma, el espacio tilacoidal y el espacio entre las membranas.

### ***Fotosíntesis y efecto invernadero***

En los últimos años se ha observado un incremento en la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, lo cual ha traído como consecuencia un aumento en la temperatura terrestre. Este fenómeno, conocido como efecto invernadero, se origina debido a la acumulación de  $\text{CO}_2$  y otros gases en la atmósfera, lo cual impide la salida hacia el espacio de los rayos solares reflejados sobre la superficie terrestre. En la figura 13 se observa el comportamiento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera en rojo, de la temperatura media global en azul, durante los últimos mil años. [43]

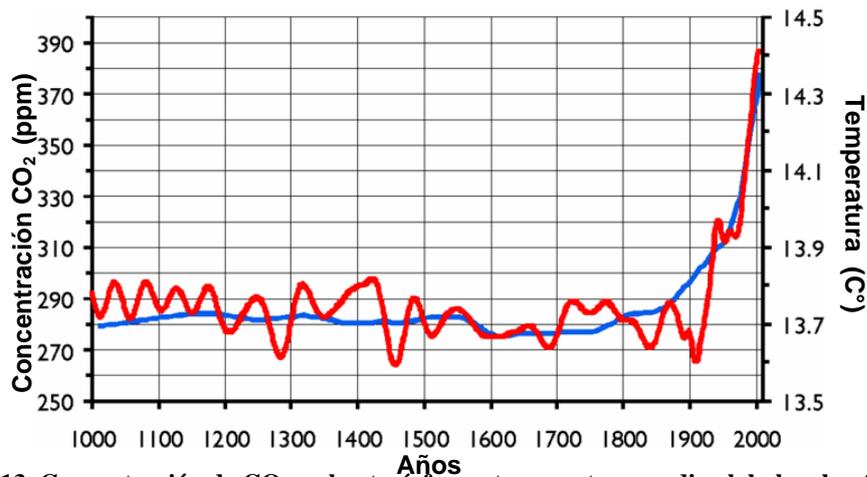


Figura 13. Concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y temperatura media global en los últimos 1000 años

Las tendencias de incremento observadas en la figura 13, tanto para la concentración de CO<sub>2</sub> como para la temperatura media global, resultan motivo de preocupación para la comunidad científica mundial. En la actualidad, se están discutiendo diversas opciones para la mitigación de emisiones gaseosas que acentúan el efecto invernadero, principalmente del CO<sub>2</sub>, ya que este es considerado el principal contribuyente para este fenómeno. Una de estas alternativas se basa en la captación del CO<sub>2</sub> a través de las plantas, mediante el proceso de fotosíntesis. En este ámbito, se ha comenzado a explorar también la alternativa de secuestrar CO<sub>2</sub> del gas natural mediante tejidos vegetales, como el caso del *Aloe vera*.

La cantidad de CO<sub>2</sub> fijado por la fotosíntesis es de grandes proporciones, como lo demuestran las cifras de la producción anual de materia orgánica seca, estimada en  $1,55 \times 10^{11}$  toneladas, con aproximadamente 60% formada en la tierra, el resto en océanos y aguas continentales. En una planta más del 90 % de su peso seco está constituido por las diferentes sustancias y moléculas orgánicas que forman sus estructuras celulares o que regulan su metabolismo. Las cadenas carbonadas iniciales que se emplean por todas las células las proporciona la fotosíntesis. [40]

### ***Organismos extremófilos***

Se conoce como *organismos extremófilos* a aquellos que pueden prosperar o vivir cómodamente bajo condiciones que, desde el punto de vista humano, son claramente extremas. Algunos extremófilos son conocidos desde hace varias décadas, pero la búsqueda de los mismos se ha intensificado recientemente, debido al gran potencial que poseen para diversas aplicaciones industriales [44].

Los organismos extremófilos se clasifican de acuerdo al tipo de condición o ambiente desfavorable donde pueden desarrollarse. Las condiciones extremas pueden ser altas o bajas temperaturas (termófilos o psicrófilos), ambientes ácidos o alcalinos (acidófilos o alcalófilos), altas concentraciones de sales o metales (halófilos o metalófilos), bajo contenido o calidad de nutrientes o agua (xerófilos), alta radiación (radiófilos), alta presión (barófilos) y baja concentración de oxígeno. Existen extremófilos que pueden vivir bajo múltiples condiciones de estrés, debido a su adaptación a nivel molecular para soportar condiciones adversas [45].

### ***Aloe vera***

El *Aloe vera* es una planta herbácea, perenne, de metabolismo crasuláceo (CAM), cuyas hojas están acondicionadas para almacenar grandes cantidades de agua durante mucho tiempo, provistas además de un sistema que les permite cerrar herméticamente sus estomas durante las horas de sol, a fin de evitar la evaporación [46]. Este mecanismo de adaptación es el que la ubica dentro de los organismos extremófilos, del tipo xerófilos.

El *Aloe vera* o sábila pertenece a la familia botánica de las Liliáceas al igual que los tulipanes, los espárragos, el ajo y la cebolla. La estructura de su hoja o penca es un núcleo gelatinoso y transparente (gel) envuelto con una fina capa líquida de color amarillo (acíbar) y protegido todo ello por una fina pero resistente corteza externa verde. En la Figura 14 se puede observar la estructura de una hoja de *Aloe vera*. [47]



**Figura 14. Estructura de una hoja de *Aloe vera***

El gel representa la mayor parte de la hoja, una vez eliminada la concha, y reviste gran importancia por su uso en las más variadas áreas [48]. Es en esta fracción donde se almacena la mayor cantidad de agua de la planta. [46]

#### ***Descripción botánica del Aloe vera***

En Venezuela, las especies de *Aloe* más conocidas e importantes a escala comercial por su alto contenido de acíbar son *Aloe ferox*, *Aloe perryi* y *Aloe vera* siendo esta última la más predominante de todas. En la tabla 2 se aprecia la descripción botánica de la planta de *Aloe vera*. [48,.49]

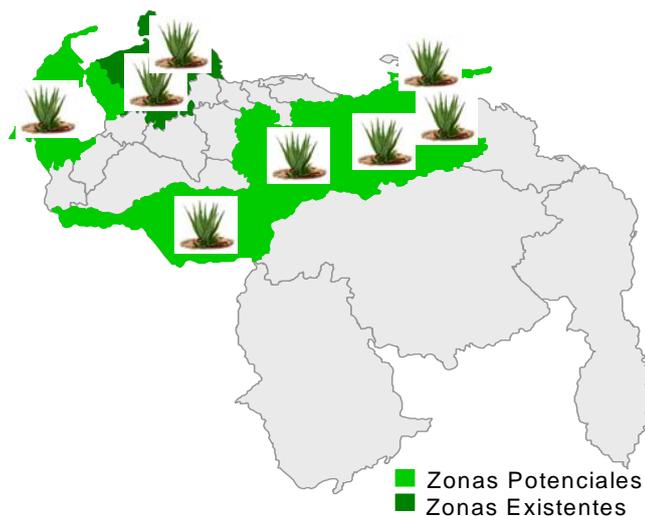
**Tabla 2. Descripción botánica del *Aloe vera***

<b>Reino</b>	Vegetal
<b>División</b>	Embriophyta
<b>Clase</b>	Angiosperma
<b>Sub-Clase</b>	Monocotiledonae
<b>Orden</b>	Liliflorae
<b>Familia</b>	Liliaceae
<b>Género</b>	Aloe
<b>Especie</b>	Aloe vera
<b>Nombres comunes</b>	Zábila, Sábila, Aloe, Acíbar

### ***Zonas de producción de Aloe vera***

El *Aloe vera* es una planta originaria de zonas tropicales, en su mayor parte de África, Madagascar y algunas regiones de Asia. También se cultivan en áreas cálidas de los Estados Unidos como en el Valle de Río Grande, Sur de Texas, en Florida y en el Sur de California. Además se le suele encontrar en México, India, Sudamérica, América Central, Caribe y Australia. [50]

En la figura 15 se muestran las zonas donde existen actualmente cultivos del *Aloe vera* en Venezuela (zonas existentes), teniendo en los estados Falcón y Lara cerca del 95% de la producción nacional, con unas 2300 hectáreas sembradas que producen unas 138.000 ton/años de gel dirigido principalmente a satisfacer el mercado internacional.



**Figura 15. Zonas existentes (cultivadas) y zonas potenciales a ser cultivadas**

De igual forma, se observa en la figura 15 las zonas potenciales, las cuales corresponden a las extensiones de suelo que cumplen con las exigencias agroclimáticas para el cultivo de la planta. Esta área geográfica representa aproximadamente el 38% del territorio nacional. Tanto las zonas existentes como las potenciales entran dentro de la clasificación de bosque muy seco tropical y bosque seco tropical.

### ***Composición química de la planta de Aloe vera***

Se estima que contiene unas 200 moléculas biológicamente activas. Muchas de estas moléculas se han podido identificar pero los investigadores siguen estudiando la planta e intentado develar el secreto de sus propiedades curativas. En la tabla 3 se presenta los elementos encontrados en cantidades significativas en la planta de *Aloe vera*. Es importante destacar que la composición presentada varía según la especie de *Aloe*, lugar de cultivo y época del año. [47, 48]

**Tabla 3. Componentes del *Aloe vera***

<b>VITAMINAS</b>				
Betacaroteno	Vitamina B1	Vitamina B2	Ácido fólico	Vitamina C
Vitamina B3	Vitamina B6	Vitamina E	Colina	
<b>MINERALES</b>				
Calcio	Magnesio	Sodio	Cobre	Hierro
Manganeso	Potasio	Zinc	Cromo	Cloro
<b>AMINOÁCIDOS</b>				
*Lisina	*Treonina	*Valina	*Metionina	* Leucina
* Isoleucina	* Fenilalanina	* Triptofano	Histidina	Arginina
Hidroxyprolina	Ácido aspártico	Serina	Ácido glutámico	Prolina
Glicina	Alanita	Cistina	Tirosina	
<b>ANTRAQUINONAS</b>				
Aloína	Isobarbaloína	Barbaloína	Ácido cinámico	Emodina
Emodina de Aloe	Esteros de ácido cinámico	Antracena	Antranol	Ácido aloético
Aceites etéreos	Resistanoles	Ácido crisofánico		
<b>MONO Y POLISACÁRIDOS</b>				
Celulosa	Glucosa	Manosa	Galatosa	Aldonotosa
L-ranosa	Ácido urónico	Xilosa	Ácido glucurónico	Arabinosa
<b>ENZIMAS</b>				
Oxidasa	Amilasa	Catalasa	Lipasa	Analisa

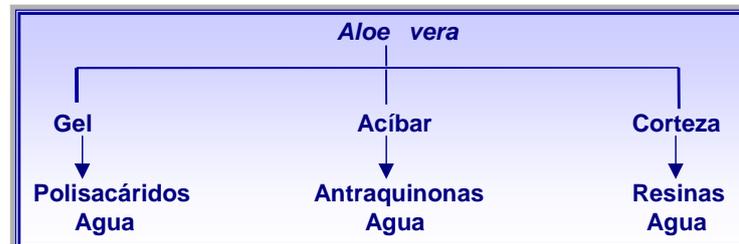
\*Aminoácidos esenciales

Las fracciones con mayor uso industrial provenientes de la sábila son el acíbar y el gel. El acíbar contiene principalmente aloína que es un compuesto de tipo catártico, es decir, representa una sustancia fuertemente irritante del aparato digestivo por lo que no se recomienda usarlo e ingerirlo de manera directa sino a través de las

adecuadas formulaciones que utiliza la industria farmacéutica que es su principal mercado.

Entre las aplicaciones del *Aloe vera* se encuentran: analgésicos, antiinflamatorios, antitóxico, antibiótico, digestivo, excretora, hemolítica, cicatrizante e hidratante. [48]

En forma genérica la composición del *Aloe vera* [51] se puede resumir básicamente en el esquema de la figura 16, donde se incluye la corteza que es una fracción de posible uso potencial en la industria de pinturas y recubrimientos. [52]



**Figura 16. Compuestos generales del *Aloe vera*.**

Entre los componentes mayoritarios de las especies del género *Aloe*, además de las antraquinonas se encuentran los polisacáridos, los cuales representan cerca del 20 % del total de los sólidos totales del parénquima mucilaginoso (gel) de las hojas o pencas. [53]

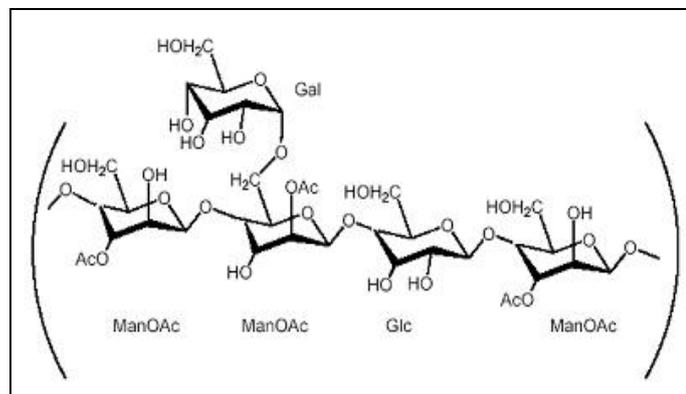
- ***Polisacáridos en el Aloe vera***

Los polisacáridos son compuestos que consisten en un gran número de monosacáridos (moléculas de azúcares simples) enlazados glucosídicamente. En las plantas pueden presentarse diversos tipos de polisacáridos, como la celulosa, el almidón, las pectinas, las gomas, los mucílagos y las hemicelulosas. Dentro de estos, las hemicelulosas constituyen el segundo compuesto más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, y junto con ésta constituyen las paredes celulares de los vegetales. Los principales polisacáridos presentes en el *Aloe vera* se encuentran dentro del grupo de las hemicelulosas, y en general pueden ser arabinoxilanas,

arabinogalactanas, galactomanas y glucomanas, dependiendo de la posición de los grupos hidroxilos en la cadena carbonada.

La mayoría de los azúcares se encuentran en la forma de anillos, unidos a cada átomo de carbono en la cadena átomos de hidrógeno y oxígeno en patrones particulares. La forma en la que un azúcar simple es convertido en moléculas más complejas es mediante la unión de anillos en cadenas, mediante la formación de enlaces glucosídicos [54]. Como regla, si las cadenas de azúcares contienen seis o más hexosas y un peso molecular de 1000 Daltons o más, son considerados como biopolímeros. [55]

La figura 17 muestra una estructura propuesta para los polisacáridos presentes en el gel de *Aloe vera*. El análisis se basa en resultados de cromatografía, análisis composicional de carbohidratos, análisis de enlaces y estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). [56]



**Figura 17. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de *Aloe vera***

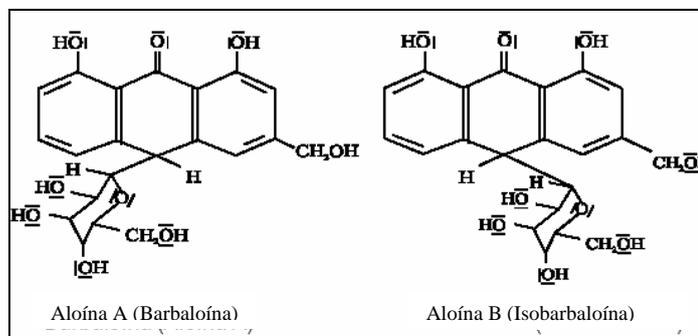
Los polisacáridos presentes en el gel del *Aloe vera* están compuestos parcialmente, por lo menos, por cuatro distintos glucomananos acetilados, los cuales son polímeros lineales (sin ramificaciones) y contienen uniones 1-4 glucosídico en el radio de la glucosa y la manosa. [57]

- **Antraquinonas en el Aloe vera**

Las antraquinonas son quinonas tricíclicas derivadas del antraceno. Son compuestos aromáticos polihidroxilados más o menos metilados, y representan el grupo más importante de las quinonas naturales siendo la base y fuente de una importante cantidad de colorantes. [58]

Las antraquinonas naturales se encuentran libres o unidas mediante enlaces glucosídicos, al igual que los polisacáridos, formando biopolímeros denominados poliantraquinonas. Pueden hallarse en la corteza y raíz de diversos géneros y especies de las familias: Rubiáceas, Rhamnáceas, Polygonáceas, Leguminosas, Escrofulariáceas, Verbenáceas y Liliáceas, como el caso del *Aloe vera*. También se pueden encontrar en algunos líquenes, hongos e insectos. [58]

En el *Aloe vera* las antraquinonas son los principales constituyentes del acíbar. Estas antraquinonas son del tipo 1,8-dihidroxi-antraquinonas, y las más abundantes son las aloínas A y B y la aloe-emodina. En la figura 18 se observa la estructura química de las aloínas A y B.



**Figura 18. Estructura química de las principales antraquinonas presentes en el Aloe vera**

En la figura 18 se aprecia la estructura aromática así como los diversos grupos hidróxilos presentes en las principales antraquinonas del *Aloe vera*. Estas antraquinonas poseen aplicación en la industria farmacéutica como laxantes o purgantes. [58]

### ***Procesamiento convencional del Aloe vera***

El proceso productivo del *Aloe vera* comienza en los campos donde se siembra y son cosechadas después de aproximadamente 3 años cuando las plantas alcanzan su máximo contenido nutricional y las pencas son trasladadas al sitio de procesamiento.

Para el cultivo del *Aloe vera* se prefiere suelos por debajo de los 800 metros sobre el nivel de mar, planos o semiondulados, sin características especiales en cuanto a su riqueza en materia de suelos, de hecho no requiere de materia orgánica ni de intensa actividad por parte de la microflora bacteriana. La densidad de plantas por hectáreas va a depender del criterio utilizado al momento de la preparación del suelo, comúnmente se pueden encontrar dos escenarios: (1) 10.000 plantas/hectáreas, considerando 1 m entre plantas y 1 m entre cada hilera de siembra, y (2) 40.000 plantas/hectáreas, considerando 0,35 m entre plantas y 0,35 m entre cada hilera de siembra. [48]

Transcurrido el tiempo óptimo de cultivo de la planta, se realiza la cosecha donde las hojas son lavadas con agua y secadas para evitar que se contaminen. Luego, mediante métodos físicos, se separan por un lado el acíbar y por otro lado el gel. [48]

El acíbar es sometido a un proceso de deshidratación, mediante el calentamiento en reactores de acero inoxidable, hasta obtener una pasta marrón oscura, la cual es empacada en pailas para su conservación.

El gel, necesita ser estabilizado rápidamente debido a que la exposición al aire lo oxida y lo descompone por haber actividad biológica. Esta descomposición degradativa del gel comienza con la reacción enzimática natural producto del desarrollo de bacterias dentro del gel y a la presencia del oxígeno. [57]

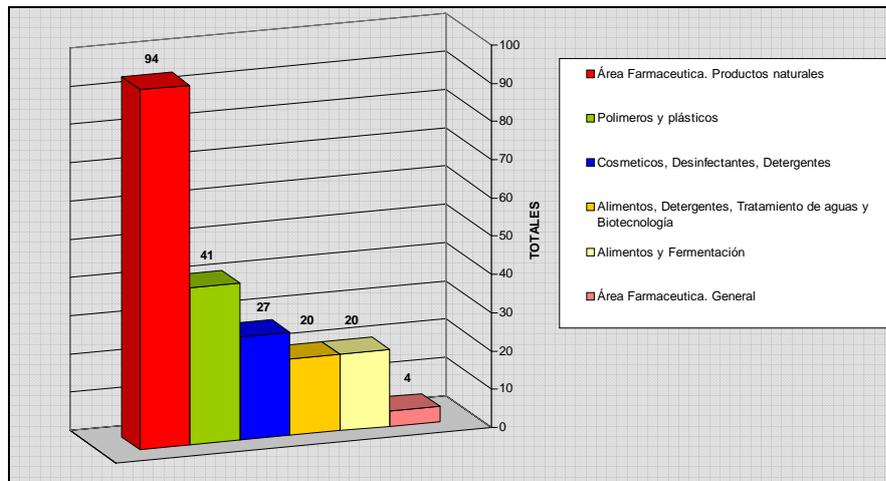
Uno de los métodos utilizados para la estabilización del gel es el Spray Dried. Durante este proceso la muestra es deshidratada en caliente, lo cual genera modificaciones cuando las temperaturas exceden los 60°C. El calentamiento

promueve marcados cambios incrementando el peso molecular promedio de los polisacáridos, siendo atribuido a modificaciones estructurales, como desacetilación y pérdida de galactosa del esqueleto manosa, reflejándose en cambios significativos en propiedades funcionales, exhibiendo una disminución significativa mientras la temperatura de deshidratación aumenta. Otro de los métodos de estabilización del gel es la liofilización o freeze drying que consiste en remover el agua presente en la estructura mediante un proceso en frío, pasándola del estado sólido al gaseoso obteniendo el secado del producto a temperaturas bajas, sin el deterioro que produciría el recalentamiento [59]

### ***Aplicaciones industriales del Aloe vera***

El *Aloe vera* ha sido considerada, como una planta milagrosa y se le han atribuido diversas propiedades curativas. Es por ello que convencionalmente las investigaciones más importante en *Aloe vera* se realiza en la industria farmacéutica, cosméticos y de alimentos.

En la figura 19 se muestra la tendencia mundial de las investigaciones relacionadas al *Aloe vera*. Esta tendencia se obtuvo a partir de una búsqueda bibliométrica en la base de datos DERWENT, y en ella se observa que las investigaciones actuales relacionadas con el *Aloe vera* están enfocadas hacia el área farmacéutica, de alimentos y de cosméticos. Sin embargo, existen algunas investigaciones de empleo del *Aloe vera* en la industria de los polímeros y plásticos básicamente en la reformulación de recubrimientos.



**Figura 19. Patentes clasificadas en la base de datos DERWENT**

En otro ámbito, se sabe que la planta de *Aloe vera* en su estado natural puede absorber aproximadamente el 90% de la toxicidad producida por materiales como el PVC, la fibra de vidrio, el barniz o la pintura, así como las radiaciones nocivas que emiten los ordenadores o televisores.

En la presente investigación se pretende evaluar la factibilidad técnica de aplicar fracciones de *Aloe vera* en el campo del aseguramiento de flujos en la industria petrolera, específicamente en el campo del endulzamiento de gas natural, de forma tal de incursionar en nuevas aplicaciones para esta planta, tan cultivada en nuestro país.

## CAPITULO III

### MÉTODO EXPERIMENTAL Y DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

#### Método Experimental

Las fracciones de *Aloe vera* a estudiar serán el gel deshidratado y la pasta de acíbar deshidratada; mientras que los secuestrantes convencionales estarán constituidos por dos sólidos compuestos por óxidos de hierro y zinc, respectivamente.

La fase de caracterización fisico-química de las fracciones de *Aloe vera* se realizará con apoyo del Departamento de Química Analítica de INTEVEP, mediante análisis elementales, pruebas de espectroscopia en el infrarrojo, análisis reológico en solución acuosa, viscosidad, conductividad y pH de soluciones acuosas a diversas concentraciones. Por otro lado, los secuestrantes convencionales serán caracterizados mediante análisis de superficie, a saber: área superficial y distribución de tamaño y volumen de poro.

Con el fin de evaluar el comportamiento térmico de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos, se realizaran análisis térmicos: termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por siglas en inglés).

Para evaluar la eficiencia en la remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, tanto de las fracciones de *Aloe vera* como de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos, se realizarán ensayos de capacidad de adsorción de dichos gases.

La evaluación de la influencia de la temperatura en el desempeño de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos, se realizará llevando a cabo los ensayos de capacidad de adsorción para cada muestra a tres temperaturas diferentes: 40°C, una temperatura comprendida entre 80 y 110°C, y otra

temperatura superior a 110°C. Una vez obtenidos los resultados de capacidad de adsorción de las diferentes muestras, para las temperaturas planteadas, se procederá a compararlos entre sí, a fin de determinar los más eficientes en las atmósferas de estudio.

### ***Caracterización fisicoquímica de las fracciones de Aloe vera***

En esta sección se describen los fundamentos que permitirán estudiar fisicoquímicamente las fracciones de *Aloe vera*, con el fin de determinar las principales estructuras presentes tanto en el gel como en el acíbar.

- ***Análisis elementales***

Tiene como finalidad determinar el contenido de elementos presentes en una muestra, y se emplean diferentes métodos (ICP, espectrometría, rayos X, entre otros) de acuerdo al elemento que se desee detectar. Para el caso específico de las fracciones de *Aloe vera*, se realizarán determinaciones de carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre, calcio y magnesio.

- ***Espectroscopia de adsorción en el Infrarrojo (IR)***

El infrarrojo es una técnica analítica que permite determinar los grupos funcionales presentes en una muestra. Dicha técnica se basa en que cada elemento químico tiene su espectro característico. [60]. El espectro IR se origina por las transiciones producidas en las moléculas, entre los niveles de energía vibracional discretos y los niveles de energía rotacional. Por ejemplo, la adsorción de la radiación de una frecuencia particular puede corresponder a una transición entre el nivel fundamental y el primer nivel de una molécula. La energía sería tomada de un haz infrarrojo para que tenga lugar la transición y así aparecerá una banda de adsorción a la frecuencia apropiada. [61]

- ***Viscosidad (Estudios reológicos)***

Se estudia la propiedad de los fluidos a oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza. La fuerza con la que una capa de fluido en movimiento arrastra consigo a las capas adyacentes de fluido determina su viscosidad. [62]

Esta propiedad es importante para esta investigación ya que en algunos casos la presencia de pequeñas cantidades de un polímero produce efectos importantes en el comportamiento del fluido y esos efectos tienen influencia en las operaciones industriales de transporte, mezclado, entre otras [63]. Además es posible estimar el peso molecular promedio del material biológico mediante la viscosidad de la solución. [64]

### ***Caracterización de los secuestrantes de óxidos metálicos***

- ***Área Superficial y porosidad mediante BET***

El método de adsorción de gases se ha venido empleando para caracterizar la microestructura de materiales. En general, este método permite obtener y analizar datos experimentales de isotermas de adsorción de cualquier tipo de gas no-corrosivo (por ejemplo: N<sub>2</sub>, Ar, Kr, CO<sub>2</sub>, etc.) y sobre la base de ellos hacer cálculos de áreas superficiales (BET, Langmuir) y porosidades de una gran variedad de materiales, ya sean estos sólidos o particulados. [65]

El BET es un modelo de adsorción desarrollado por Branaumer, Emmett y Teller que se basa principalmente en que la adsorción en un sólido ocurre en multicapas. [37]

### ***Estudio del comportamiento térmico***

- ***Análisis termogravimétrico (TGA)***

Es un análisis mediante el cual se registra continuamente la masa de una muestra que ha sido sometida a un incremento de la temperatura, en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. [60]

- ***Calorimetría diferencial de barrido (DSC)***

Es una técnica de análisis de comportamiento térmico en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un incremento de temperatura. Las diferencias en la cantidad de calor pueden evidenciar transiciones térmicas de diferente índole sufridas por la muestra tratada. [66]

### ***Ensayos de capacidad de adsorción***

- ***Método de los ensayos de capacidad de adsorción***

En los ensayos de capacidad de adsorción se coloca una masa determinada de la muestra a analizar dentro de un autoclave de 100 mL. Luego, se arma el autoclave ajustando las mordazas y el anillo de seguridad (la figura del equipo se presenta más adelante). Seguidamente se calienta el sistema hasta la temperatura de estudio, la cual es mantenida durante el experimento mediante un sistema de control de temperatura. Finalmente, se procede a la inyección del gas en estudio. [34]

Mediante una interfaz se registra la variación de la presión dentro del autoclave en función del tiempo durante 24 horas aproximadamente, o hasta que la presión del sistema se mantenga constante en un tiempo considerable. Empleando las condiciones de presión y temperatura iniciales y finales y haciendo uso de una ecuación de estado, se determina la capacidad de adsorción de los secuestrantes en las atmósferas de estudio seleccionadas, en unidades de lb gas ácido/lb secuestrante. [34]

La ecuación (21) permite determinar la capacidad de adsorción de los secuestrantes en estudio.

$$Capacidad = \frac{V}{R.T} \cdot \left( \frac{(P_o + 14,7)}{Z_o} - \frac{(P_f + 14,7)}{Z_f} \right) \cdot \frac{M}{msec} \cdot \frac{F}{14,7} \quad (21)$$

- ***Fracciones de Aloe vera y Secuestrantes sólidos de óxidos metálicos a emplear.***

Las muestras analizadas en los ensayos de capacidad de adsorción se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Muestras empleadas en los ensayos de capacidad de adsorción

Muestra	Observación
Gel y Acíbar de <i>Aloe vera</i>	Proveniente de la región Noroccidental de Venezuela.
Secuestrante de óxido de zinc	Secuestrante sólido de óxido de zinc, actualmente en desarrollo en las instalaciones de INTEVEP
Secuestrante Comercial	Secuestrante sólido comercial a base de óxido de hierro

- *Condiciones de los ensayos de capacidad de adsorción.*

En los ensayos de capacidad de adsorción se aplicarán dos gases, con la finalidad de analizar el comportamiento de las muestras en atmósferas de H<sub>2</sub>S y de CO<sub>2</sub>, para diferentes temperaturas de estudio. Las condiciones de presión y temperaturas propuestas se encuentran registradas en la Tabla 5. Las condiciones de temperatura pueden ser modificadas dependiendo del desarrollo de los ensayos y de los resultados que se vayan obteniendo.

Tabla 5. Condiciones de los ensayos de capacidad de adsorción.

Gas ácido de ensayo	Temperaturas de estudio fracciones <i>Aloe vera</i> (°C)	Temperaturas de estudio secuestrantes convencionales (°C)	Presiones (psig)
En H <sub>2</sub> S	40, 110, 115 y 120	40, 110 y 120	120
En CO <sub>2</sub>	40, 110, 115 y 120	40, 110 y 120	120

### Descripción del equipo

#### *Equipo para caracterización fisicoquímica.*

- ♦ **Análisis elemental:** Las determinaciones de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizarán en un equipo Leco CHNS-932/VTF-900 Furnance.
- ♦ **Análisis de infrarrojo (IR):** Para este análisis se empleará un espectrómetro FTIR marca Nicolet modelo Magna 750 serie II.

- ♦ **Determinación de propiedades texturales:** Se empleará para el análisis de Fisorción con N<sub>2</sub> un equipo Micromeritics modelo TrisStar 300 v3.01, con pretatamiento de la muestra de 300°C durante 6h, mientras que para el análisis de Porosimetría de Hg un equipo Micromeritics modelo AUTOPORO II 9220.
- ♦ **Análisis reológicos:** Para este análisis se empleará un reómetro Bohlin CS, y un viscosímetro de Ostwald

#### *Equipo para el estudio de comportamiento térmico*

- **Análisis térmico (TGA-DSC):** Para este análisis se empleará un equipo de termogravimetría acoplado a un sistema Escaneo Calorimétrico Diferencial marca SETARAN modelo SETSYS Evolution, provisto de un software Setsoft 2000 v1.6.4.

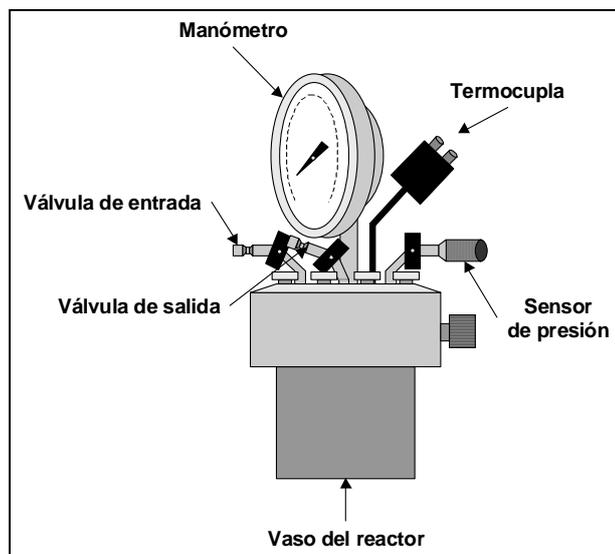
#### *Equipo de capacidad de adsorción estática*

Está constituido por un reactor tipo batch marca Parr modelo 4561 M, cuyas características son mostradas en la Tabla 6. [34]

**Tabla 6. Características del reactor.**

	<b>Características</b>
<b>Geometría</b>	Cilíndrica
<b>Capacidad</b>	100 mL y 150 mL
<b>Material</b>	Aleación Hastelloy C
<b>Temperatura máxima de trabajo</b>	182 °C (360 °F)
<b>Presión máxima de trabajo</b>	20,4 MPa (2.000 psi)

El reactor mostrado en la figura 20 está compuesto de un vaso con una tapa que tiene una conexión de entrada y otra de salida de gas, un manómetro, un transmisor de presión acoplado a una interfaz que registra la presión del sistema en función del tiempo, y una termocupla que permite el registro de la temperatura del sistema, y envía la señal a la misma interfaz. Adicionalmente, el reactor tiene dos mordazas con tornillos y un anillo de seguridad para ajustar la tapa al vaso del reactor y evitar cualquier tipo de fuga durante los ensayos. [34]



**Figura 20. Reactor tipo Batch**

Los rangos de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura se encuentran reportados en la Tabla 7.

**Tabla 7. Rango de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura**

EQUIPO	RANGO DE MEDICIÓN	ERROR DE LECTURA
Transmisor de temperatura	(0,000 – 750,000) °C	± 0,001 °C
Transmisor de presión	(0,000 – 2000,000) psig	± 0,001 psi
Manómetro del autoclave	(0 – 300) psig	± 5 psi

La inyección del gas a tratar se realiza mediante la conexión de una manguera acoplada a una bombona. En caso de que el gas contenga H<sub>2</sub>S, los residuos del mismo son desalojados del autoclave hacia una trampa de NaOH, con la finalidad de neutralizar los gases ácidos remanentes antes de expulsar el gas a la atmósfera. Los residuos de CO<sub>2</sub> son desalojados directamente a la atmósfera. [34].

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### *Caracterización fisicoquímica de las fracciones de Aloe vera*

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los diferentes análisis realizados a las fracciones de *Aloe vera* propuestas en este estudio. Es importante señalar que la caracterización fisicoquímica del gel de *Aloe vera* forma parte de una investigación previa realizada para determinar las posibles estructuras presentes en el gel con potencial como inhibidor de incrustaciones en el campo de la industria petrolera.

#### *Análisis Elemental*

La reactividad de las fracciones de *Aloe vera* estudiadas durante este trabajo, tanto con el dióxido de carbono como con el sulfuro de hidrógeno, puede estar relacionada con su composición química, así como con la presencia de grupos funcionales capaces de interactuar con estos compuestos. Considerando esto se determinó el contenido de los elementos principales con el fin de visualizar la composición química, e indagar acerca de los grupos funcionales que las conforman. En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para el análisis elemental realizado para el gel y acíbar de *Aloe vera*. [67]

**Tabla 8. Composición elemental de las fracciones de *Aloe vera***

<b>Elemento</b>	<b>(%) en el Gel</b>	<b>(%) en el Acíbar</b>
<b>C</b>	27,76	47,17
<b>H</b>	5,90	5,84
<b>O</b>	49,80	N.D*
<b>N</b>	0,66	1
<b>S</b>	1,05	N.D
<b>Ca</b>	2,32	0,07
<b>Mg</b>	0,80	0,01

\*N.D = No determinado

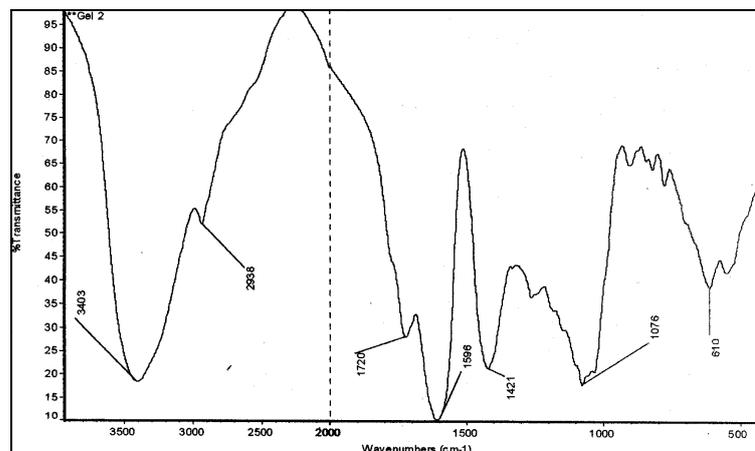
De acuerdo con los resultados de la tabla 8, se observa que en ambas fracciones, tanto en el gel como en el acíbar, los elementos más abundantes son el carbono e hidrógeno, y en el caso del gel de *Aloe vera* también existe un gran porcentaje de oxígeno, lo cual permite inferir la presencia de estructuras orgánicas hidrocarbonadas. De igual forma, para ambos casos se observa la presencia minoritaria de elementos como nitrógeno, calcio y magnesio. En el caso del acíbar de *Aloe vera* no se determinaron los porcentajes de oxígeno y azufre ya que la técnica analítica empleada en el análisis elemental no era aplicable para el tipo de muestra.

Al observar el porcentaje de carbono en cada una de las fracciones, se visualiza que el acíbar posee un porcentaje mayor de este elemento, lo cual se puede atribuir a la cantidad de carbonos presente en las moléculas de antraquinonas, la cual es mas elevada que en las moléculas de azúcares del tipo hexosas que constituyen los polisacáridos.

### ***Espectroscopia en infrarrojo***

La estructura orgánica hidrocarbonada de cada una de las fracciones de *Aloe vera* se confirmó mediante un análisis de infrarrojo realizado sobre cada una de las muestras. Los espectros obtenidos en cada uno de los casos se observan en las figuras 21 y 22.

En la figura 21 se observan diversos picos asociados con los tipos de vibraciones de los enlaces presentes en las moléculas presentes en el gel deshidratado de *Aloe vera*. La absorción observada a los  $3403\text{ cm}^{-1}$  esta asociada a las vibraciones de tensión de los enlaces OH, ya sea por la presencia de agua o de alcoholes. La absorción observada a los  $2938\text{ cm}^{-1}$  está asociada vibraciones de tensión en enlaces C-H, los cuales podrían representar grupos funcionales del tipo  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  o  $-\text{CH}$ . El enlace cetónico C=O se evidencia en la absorción observada a los  $1720\text{ cm}^{-1}$ .

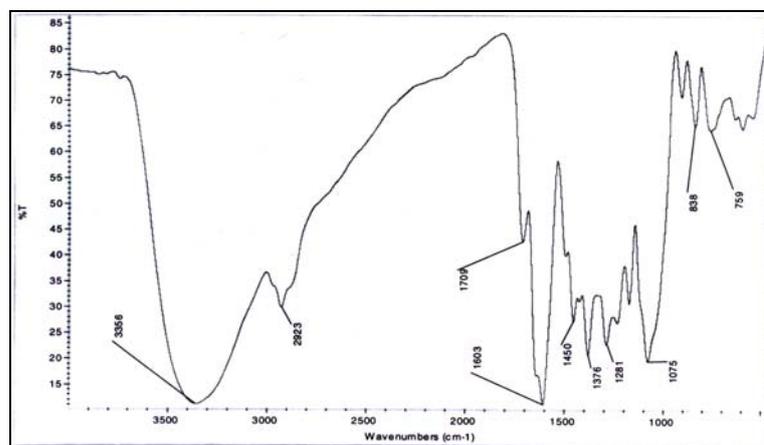


**Figura 21. Espectro infrarrojo del gel de *Aloe vera***

El pico que se observa a  $1596\text{ cm}^{-1}$  corresponde enlaces aromáticos C=C. La absorción observada a  $1421\text{ cm}^{-1}$  se asocia con deformaciones en los enlaces C-H, mientras que la observada a  $1076\text{ cm}^{-1}$  esta asociada a vibraciones de tensión de enlaces C-O de alcoholes, éteres o ésteres. La absorción a  $610\text{ cm}^{-1}$  se aprecia con solapamiento por lo que se infiere que podría tener diversas vibraciones de origen, tales como enlaces del tipo -CH y -CH<sub>2</sub>. [68, 69]

Por otro lado, en la figura 22 se observa el espectro infrarrojo obtenido para el acíbar deshidratado de *Aloe vera*. En este espectro se aprecia una absorción a los  $3356\text{ cm}^{-1}$ , la cual se encuentra dentro del rango del espectro asignado a las vibraciones de tensión de los enlaces OH, asociados a la presencia de agua o alcoholes.

La absorción que se observa a  $2923\text{ cm}^{-1}$  corresponde a tensiones en enlaces C-H, los cuales podrían representar grupos funcionales del tipo -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> o -CH, al igual que en el caso del gel de *Aloe vera*. De igual forma se observa el enlace cetónico C=O, característico de las antraquinonas, en la absorción observada a los  $1709\text{ cm}^{-1}$ . La absorción que se observa a  $1603\text{ cm}^{-1}$  corresponde enlaces aromáticos C=C, los cuales también coinciden con la estructura de los compuestos antraquinónicos presentes en el acíbar. [58]



**Figura 22. Espectro infrarrojo del acíbar de *Aloe vera***

El pico observado a  $1450\text{ cm}^{-1}$  está asociada con deformaciones en los enlaces,  $-\text{CH}$ , específicamente cuando en la molécula existen enlaces del tipo  $-\text{CH}_2$ . A  $1376\text{ cm}^{-1}$  se observa la absorción asociada a deformaciones en los enlaces de sustituyentes del tipo  $-\text{CH}_3$ . Los picos correspondientes a la absorción en  $1281$  y  $1075\text{ cm}^{-1}$  están asociados con enlaces del tipo C-O que podrían relacionarse con la presencia de éteres o ácidos carboxílicos. La absorción observada a  $838$  y  $759\text{ cm}^{-1}$  se asocia a deformaciones en enlaces del tipo C=C, muy comunes en compuestos antraquinónicos. [68, 69]

De acuerdo al análisis elemental y al espectro IR de ambas muestras, se confirma la presencia de estructuras hidrocarbonadas en estos compuestos.

### ***Estudios Reológicos***

Los estudios reológicos realizados en esta investigación se encuentran enfocados hacia el análisis del comportamiento de la viscosidad de soluciones acuosas de las fracciones de *Aloe vera*.

La estructura y las propiedades viscoelásticas de una solución de biopolímeros se ve influenciada por el peso molecular y su distribución. Especialmente, la formación de entramados de cadenas poliméricas sobre el peso molecular crítico originan fuertes cambios en el comportamiento del polímero en solución. [70]

Existen varios métodos para la determinación del peso molecular promedio de un compuesto. Pueden utilizarse métodos absolutos donde se provee de una medida que permite calcular el peso molecular conociendo la estructura química y física como los de membrana osmótica, ultracentrifugación y barrido ligero. Por otro lado, se han desarrollado métodos relativos en los que se emplean una estructura y un peso molecular conocido para calibrar la medida, los cuales emplean técnicas de viscosimetría y cromatografía de exclusión de tamaño. [70]

Para los fines de esta investigación la determinación del peso molecular aparente de la estructura polimérica se realizó mediante el estudio reológico. El método consiste en relacionar la viscosidad intrínseca de la solución con su peso molecular, entendiéndose como viscosidad intrínseca, la viscosidad reducida de cada molécula individual cuando la concentración tiende a cero. [70]

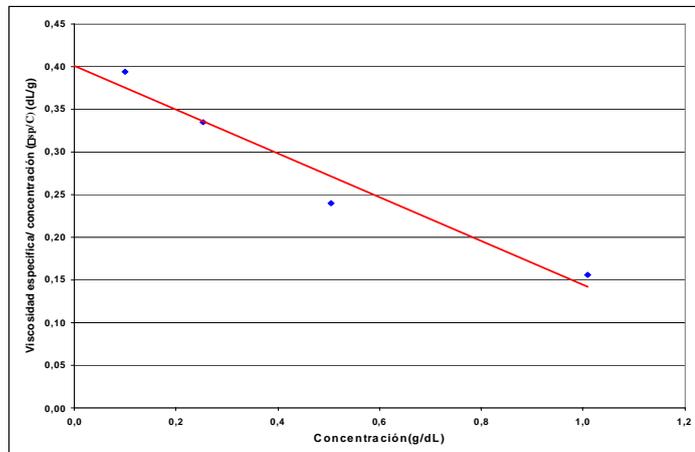
$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (24)$$

Con lo que la viscosidad intrínseca se puede relacionar con el peso molecular promedio por medio de la relación Mark-Houwink-Sakurada. [70]

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad (25)$$

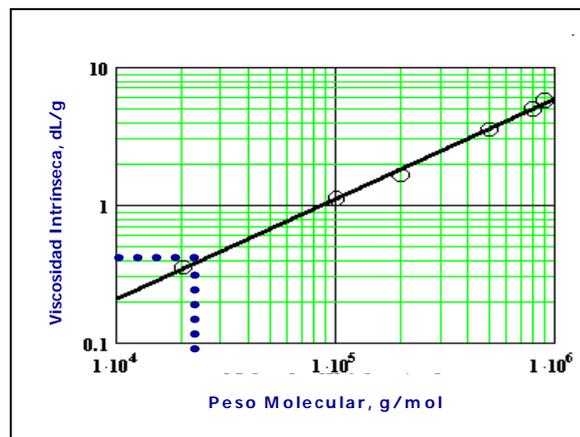
De acuerdo a los datos de viscosidad a diversas concentraciones obtenidos para el gel de *Aloe vera*, mediante el empleo de un viscosímetro de Ostwald, y utilizando agua como solvente, se obtuvo la gráfica presentada en la figura 23.

El corte con el eje de las ordenadas de la recta de ajuste, representa el valor de la viscosidad intrínseca, el cual corresponde al punto donde la concentración tiende a cero. Como puede observarse la viscosidad intrínseca es de 0,4dL/g aproximadamente.



**Figura 23. Viscosidad específica en función de la concentración del gel de *Aloe vera***

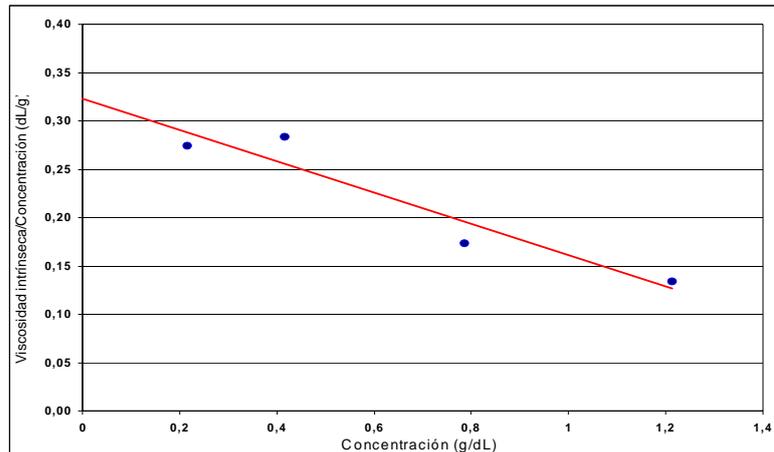
Una vez conocida la viscosidad intrínseca, se determinó el peso molecular conociendo la relación entre ésta y el peso molecular dada por la figura 24.



**Figura 24. Viscosidad intrínseca en función del peso molecular para un polímero estándar**

Con el valor de viscosidad intrínseca determinada y utilizando los datos desarrollados para un polímero estándar (figura 24), específicamente para soluciones de celulosa, se obtiene un peso molecular de aproximadamente 25000g/mol (25000Da). Este valor corrobora que se trata de biopolímeros, ya que se encuentra por encima de los 1000Da. [71]

Del mismo modo se procedió en la determinación del peso molecular promedio del acíbar de *Aloe vera*, obteniéndose los resultados de viscosidad en función de la concentración presentados en la figura 25:



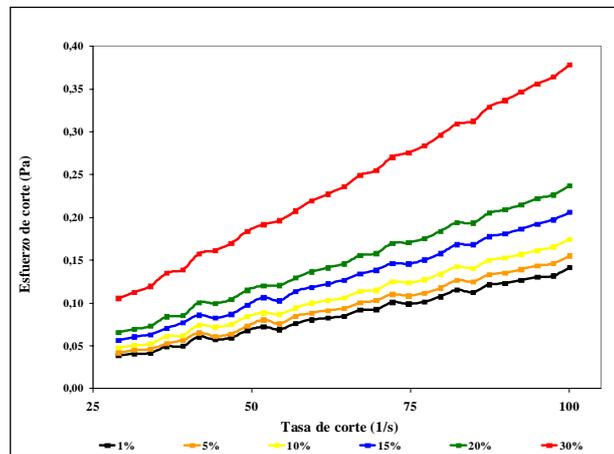
**Figura 25** Viscosidad específica en función de la concentración del acíbar de *Aloe vera*

Para el caso del acíbar de *Aloe vera*, se observa un valor de viscosidad intrínseca cercano a 0,32 dL/g, el cual nos permite inferir un peso molecular promedio menor que el de la fracción de *Aloe vera* correspondiente al gel. Esta hipótesis se verifica al ingresar de nuevo en la gráfica de la figura 24, que correlaciona el peso molecular de biopolímeros estándar diluídos en agua como solvente.

El valor de viscosidad intrínseca obtenido para el acíbar de *Aloe vera*, corresponde a un peso molecular promedio aproximado de 18000 g/mol, según la figura 24. En efecto, el valor del peso molecular del acíbar resultó menor al obtenido para el caso del gel. Este hecho puede atribuirse a que las cadenas poliantraquinónicas presentes en el acíbar de *Aloe vera* son de menor longitud que las cadenas de polisacáridos predominantes en el gel, las cuales al formar parte del grupo de las hemicelulosas, deben poseer una longitud suficiente que les confiera firmeza para la constitución de las paredes celulares de la planta.

Por otro lado, se determinó la relación entre la variación de esfuerzos de corte y la tasa de corte, observada para soluciones a diversas concentraciones para cada uno de los biopolímeros.

Para el caso del gel de *Aloe vera*, la relación entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte, en cada una de las soluciones preparadas, se presenta en la figura 26, donde se observa que en todos los casos, el esfuerzo de corte aumenta de manera proporcional a la tasa de corte, siguiendo de esta forma el modelo matemático propuesto por Isaac Newton para los fluidos viscosos, también llamados fluidos newtonianos.



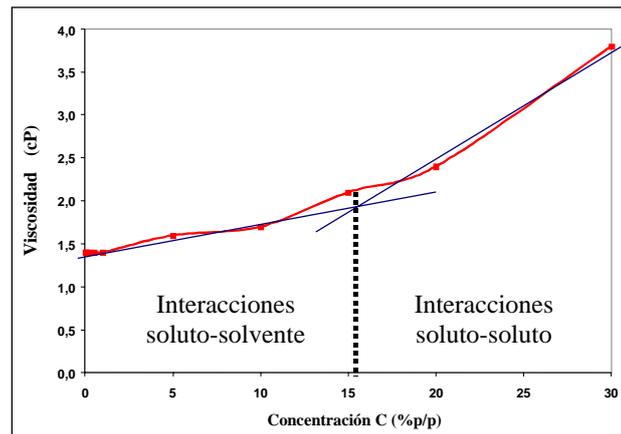
**Figura 26 Esfuerzo de corte en función de la tasa de corte para gel de *Aloe vera* en solución a distintas concentraciones**

La relación matemática que describe el comportamiento de los fluidos newtonianos, define a la viscosidad del fluido como la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo de corte y el cambio de velocidad en el fluido, o tasa de corte.[72] Esta relación se observa en la ecuación (26)

$$\frac{d\sigma}{dt} = \mu \cdot \frac{d\tau}{dt} \quad (26)$$

En la ecuación 26 se puede observar que para los fluidos newtonianos la viscosidad es constante, e independiente de la tasa de corte. Considerando esto, se tiene que al graficar el esfuerzo de corte en función de la tasa de corte para un fluido newtoniano,

la pendiente de la recta resultante corresponderá a la viscosidad del fluido. De esta manera se determinó la viscosidad de cada una de las soluciones de gel de *Aloe vera*, y al graficar estos datos en función de la concentración de las soluciones, se obtuvo la figura 27.



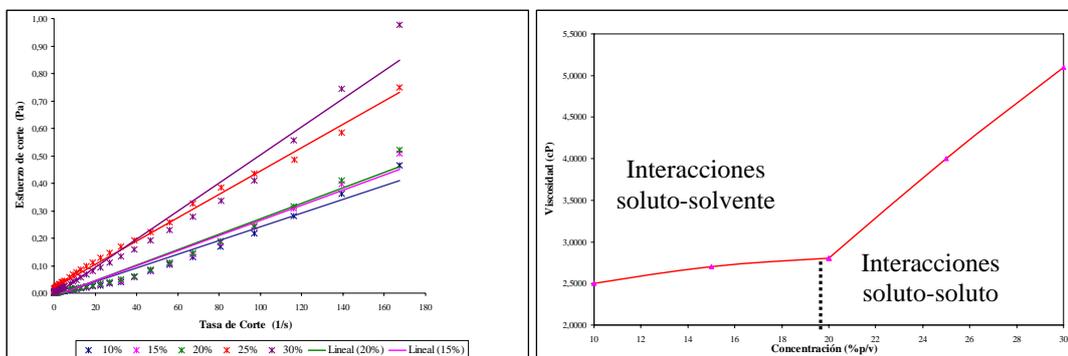
**Figura 27. Viscosidad en función de la concentración para el gel de *Aloe vera***

En la figura 27 se puede apreciar que a medida que la concentración de las soluciones aumenta, la viscosidad de las mismas también presenta un incremento, Este comportamiento resulta lógico ya que al existir mayor presencia de especies en la solución la resistencia a fluir como consecuencia de la fricción entre capas tiende a ser superior.

En la figura 27 también se puede apreciar un punto de inflexión o cambio de pendiente en el comportamiento de la viscosidad en función de la concentración del gel de *Aloe vera*. Esta variación en el comportamiento ocurre a una concentración de 15% aproximadamente, la cual corresponde a la concentración crítica. La concentración crítica de un biopolímero se define como aquella en la cual ocurre un cambio brusco en alguna propiedad física de la solución, y en este caso se observa un cambio en el comportamiento de la viscosidad. A partir de esta variación en el comportamiento de la viscosidad con la concentración, se pueden diferenciar dos zonas en la figura 27. La primera zona corresponde a las concentraciones inferiores a

la concentración crítica, las cuales son consideradas diluidas, ya que en ellas prevalecen las interacciones del tipo soluto-solvente, y la segunda zona corresponde a las concentraciones superiores a la concentración crítica, o soluciones concentradas, ya que en ellas predominan las interacciones del tipo soluto-soluto. [73]

Para el caso del acíbar de *Aloe vera*, la relación entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte en cada una de las soluciones preparadas, y la variación de la viscosidad con la concentración se presentan en la figura 28.



**Figura 28. Esfuerzo de corte en función de la tasa de corte y viscosidad para acíbar de *Aloe vera* en solución a distintas concentraciones**

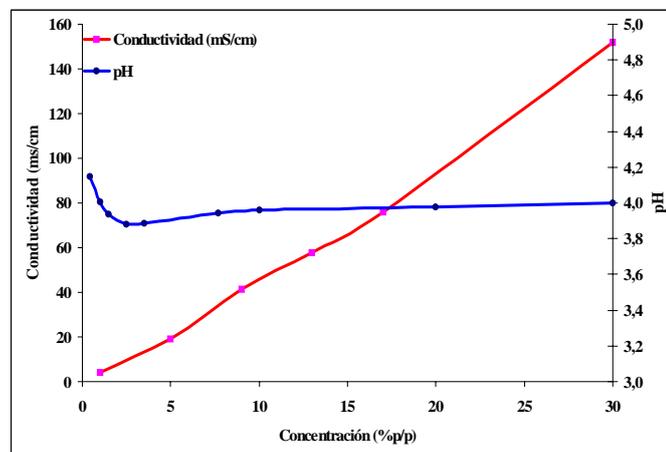
Al igual que para el caso del gel deshidratado, el acíbar de *Aloe vera* también presenta una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte, lo cual permite deducir el comportamiento newtoniano de las soluciones poliméricas de acíbar, y por consiguiente también se puede modelar este comportamiento mediante la ecuación 26.

Al igual que para el gel de *Aloe vera*, en la figura 28 también se observa un aumento de la viscosidad con la concentración de las soluciones, y de igual forma se presenta un cambio de pendiente correspondiente a la concentración de acíbar de 20%. Ésta corresponde a la concentración crítica de acíbar de *Aloe vera* para la cual, para concentraciones inferiores a la misma las soluciones se consideran diluidas, y predominan las interacciones soluto-solvente; mientras que para las concentraciones

superiores a la concentración crítica, las soluciones son consideradas concentradas, y las interacciones que allí prevalecen se consideran del tipo soluto-soluto.

Como puede observarse, la variación de la viscosidad con la concentración según los patrones observados en las figuras 27 y 28, poseen marcadas desviaciones con respecto a la idealidad de soluciones acuosas, tanto para el caso del gel, como para el caso del acíbar de *Aloe vera*. Este comportamiento puede atribuirse a la gran diferencia de tamaño de moléculas, reflejado en los pesos moleculares, entre cada soluto o biopolímero y las moléculas de solvente. [74]

Continuando con la caracterización fisicoquímica de las fracciones de *Aloe vera* en estudio, se realizó un análisis del comportamiento químico en solución tanto del gel como del acíbar, mediante un estudio de pH y conductividad de soluciones de cada uno de los biopolímeros a diversas concentraciones. En primer lugar se presenta la figura 29, donde se aprecia el comportamiento del pH y la conductividad para soluciones a diversas concentraciones de gel de *Aloe vera* deshidratado.



**Figura 29. Conductividad y pH de soluciones de gel de *Aloe vera* a diversas concentraciones**

En la figura 29 se observa que a medida que aumenta la concentración de las soluciones de gel de *Aloe vera*, la conductividad también se incrementa, hasta alcanzar un valor de 150 mS/cm para concentraciones no superiores a 30% p/p de gel.

Este comportamiento resulta lógico ya que la conductividad representa una medida de la capacidad de una solución de transmitir corriente eléctrica, y por tanto está directamente relacionada con la presencia de iones en la solución, y como es sabido, la cantidad de iones se refleja en la concentración.

Por otro lado, se observa que el pH de todas las soluciones estudiadas se encuentra por debajo de 7, lo cual permite incluir a las soluciones de gel de *Aloe vera* dentro de la clasificación de soluciones ácidas. También se puede observar que para el conjunto de soluciones estudiadas, el pH se mantuvo alrededor de 4 con ligeras variaciones entre las concentraciones de 0 y 15%, para luego estabilizarse en este valor. El conocimiento del carácter ácido de las soluciones de gel de *Aloe vera* resulta importante ya que conociendo el carácter ácido tanto del H<sub>2</sub>S como del CO<sub>2</sub>, se visualiza que no existirán reacciones de neutralización entre ambas especies.

La tendencia del pH a permanecer estable evidencia que la reacción de disociación del ácido ha alcanzado el estado de equilibrio. Esta reacción de disociación para ácidos débiles se puede expresar según la ecuación 27



Considerando la disociación de la molécula de ácido en sus correspondientes iones, la constante de equilibrio se expresa mediante la ecuación 28. [75]

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (28)$$

De acuerdo a la reacción de consumo del reactivo y generación de los productos y los coeficientes estequiométricos, se tiene que los moles de H<sup>+</sup> y A<sup>-</sup> son iguales, por tanto la expresión de la constante de equilibrio se transforma como se observa en la ecuación 29:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA] - [H^+]} \quad (29)$$

Considerando la estabilización del pH en torno a 4, observada en la figura 30, y mediante la definición del pH presentada en la ecuación 30 se puede obtener la concentración de protones  $[H^+]$  para la concentración crítica del biopolímero de gel de *Aloe vera* correspondiente al 15% p/p.

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (30)$$

$$[H^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Para la concentración crítica de 15% p/p del gel de *Aloe vera*, y utilizando el peso molecular promedio obtenido para el biopolímero, se calculó la concentración inicial de ácido, y luego de sustituir esta y la concentración de protones en la ecuación 29, se obtuvo el valor correspondiente a la constante de disociación ácida:

$$K_a = 1,7 \times 10^{-6}$$

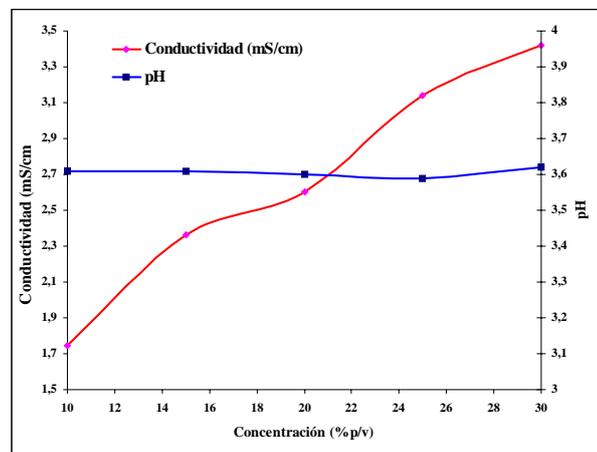
En la actualidad se prefiere expresar la fuerza relativa de un ácido mediante su valor de  $pK_a$ , el cual se define como el logaritmo negativo de la constante de disociación ácida. El  $pK_a$  permite ver de una manera sencilla en cambios pequeños de este parámetro los cambios asociados a grandes variaciones de  $K_a$ . Valores pequeños de  $pK_a$  equivalen a valores grandes de  $K_a$ , y a medida que el  $pK_a$  decrece, la fortaleza del ácido aumenta. Un criterio utilizado para definir la fortaleza de un ácido de acuerdo al valor de su  $pK_a$  indica que para valores pequeños de  $pK_a$  comprendidos entre -15 y 1, el ácido es considerado fuerte o con gran capacidad de disociación; mientras que para ácidos débiles el  $pK_a$  se ubica entre 2 y 50. Conocida la definición de  $pK_a$  expresada en la ecuación 31, y el valor de  $K_a$  se determinó dicho parámetro para el gel de *Aloe vera*. [76]

$$pK_a = -\log_{10}[K_a] \quad (31)$$

$$pK_a = 5,8$$

De acuerdo con el criterio enunciado, y observando el valor de  $pK_a$  obtenido para el gel de *Aloe vera*  $k$  de 5,8, se puede considerar a esta fracción como un ácido débil o con capacidad de disociación parcial. Al poseer poca capacidad de disociación, se tiene que el pH alcanzado en soluciones acuosas no debe ser muy ácido, como se evidenció en el comportamiento de pH de la figura 29.

Por su parte, el comportamiento químico del acíbar de *Aloe vera*, reflejado por el pH y la conductividad de soluciones acuosas a diversa concentraciones, se presenta en la figura 30.



**Figura 30. pH y conductividad de soluciones de acíbar de *Aloe vera* a diversas concentraciones**

En la figura 30 se observa un comportamiento similar al presentado en la figura 29, tanto para la conductividad como para el pH del acíbar de *Aloe vera*. En el caso de la conductividad se observa que aumenta con la concentración de acíbar, debido a la mayor cantidad de iones presentes en solución, pero las magnitudes de conductividad presentadas por las soluciones de acíbar, son en todos los casos menores a las conductividades de las soluciones de gel. Para el acíbar la conductividad de la solución al 30% fue de 3,4 mS/cm, mientras que para la solución de gel a esta misma concentración, la conductividad fue de 150mS/cm aproximadamente.

En la curva de conductividad en función de la concentración de acíbar, también se puede apreciar un punto de inflexión a la concentración de 20%, la cual se definió

como la concentración crítica de biopolímero de acuerdo a la figura 28. Aquí se evidencia nuevamente el cambio en el comportamiento de las propiedades físicas de las soluciones a partir del punto de concentración crítica, diferenciándose la zona diluida correspondiente a las interacciones soluto-solvente, y la zona concentrada correspondiente a las interacciones soluto-soluto.

Por otro lado, el comportamiento del pH para las diferentes concentraciones de estudio se mantuvo aproximadamente constante y alrededor de 3,61, resultando el acíbar ligeramente más ácido que el gel. La poca variación en los valores de pH de las soluciones confirma la existencia de un equilibrio en la disociación de las moléculas presentes en el acíbar de *Aloe vera*, al igual que en el caso del gel. De igual forma se determinó la constante de disociación ácida  $K_a$  y el  $pK_a$  del equilibrio establecido en la reacción de disociación, la cual en este caso también se puede representar mediante la ecuación 27. Al realizar los cálculos correspondientes se obtuvieron los siguientes valores para  $K_a$  y  $pK_a$  del acíbar de *Aloe vera*.

$$K_a = 5,8 * 10^{-6}$$

$$pK_a = 5,2$$

Los valores obtenidos tanto para la constante de disociación ácida como para el  $pK_a$  del acíbar de *Aloe vera* son indicativos de la poca fortaleza como ácido que presenta esta fracción, por lo cual también se le caracteriza como un ácido débil, al igual que en el caso del gel. De igual forma, los valores de  $K_a$  y  $pK_a$  también evidencian una acidez mayor para el caso del acíbar, en comparación con el gel de *Aloe vera*.

### ***Caracterización de los secuestrantes de óxidos metálicos***

Los secuestrantes de óxidos metálicos evaluados en este estudio fueron caracterizados a través de propiedades texturales como área superficial (A), volumen total de poros (V), diámetro de poros (D) y porosidad (P) mediante absorción de nitrógeno a 77,35 K. También se realizó un análisis macroscópico de las características generales de cada uno de los óxidos.

En la tabla 9 se presentan las características generales observadas para los secuestrantes de óxidos metálicos.

**Tabla 9. Características generales de los secuestrantes de óxidos metálicos**

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	 <b>Oxido de Hierro</b>	 <b>Óxido de Zinc</b>
<b>Estado</b>	Sólido	Sólido
<b>Morfología</b>	Partículas aglomeradas de forma irregular	Partículas aglomeradas de forma irregular
<b>Color</b>	Negro	Blanco
<b>Olor</b>	Inodoro	Inodoro

En la tabla 9 se observa que la única diferencia observada mediante la inspección visual realizada sobre cada uno de los secuestrantes es el color, siendo negro para el secuestrante comercial de óxido de hierro, y blanco para el secuestrante en desarrollo constituido por óxido de zinc. Las propiedades restantes resultaron muy similares en ambos casos.

Seguidamente se presenta la tabla 10, donde se resumen los parámetros texturales obtenidos para los secuestrantes de óxidos metálicos.

**Tabla 10. Caracterización superficial de los secuestrantes de óxidos metálicos**

<b>SECUESTRANTE</b>	<b>A</b> (m <sup>2</sup> /g)	<b>V</b> (cm <sup>3</sup> /g)	<b>D</b> (Å)	<b>P</b> (%)
 <b>Óxido de Hierro</b>	35.99	0,21	96,43	63,81
 <b>Óxido de Zinc</b>	89.04	0,39	90,00	75,13

En esta tabla se observa que tanto el área superficial como la porosidad resultaron mayores para el caso del secuestrante en desarrollo de óxido de zinc. Para el caso del secuestrante comercial de óxido de hierro se observaron valores de área superficial y porosidad de 35,99 m<sup>2</sup>/g y 63,81% respectivamente, mientras que para el óxido de zinc, estos valores corresponden a 89,04 m<sup>2</sup>/g y 75,13%.

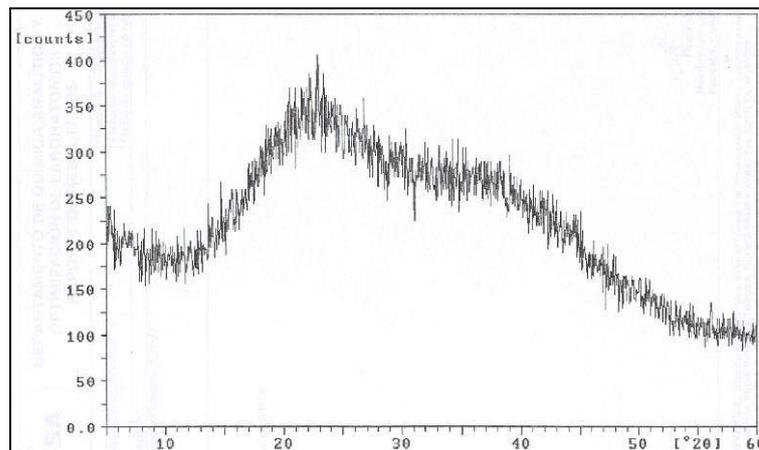
El comportamiento reflejado en la tabla 10 concuerda con lo esperado ya que al haber una mayor cantidad de poros, reflejados en el valor obtenido para la porosidad, y mientras más pequeños sean estos, como se observa en el valor obtenido para el diámetro, mayor será el área superficial del sólido. Tanto el área superficial como la porosidad constituyen los parámetros típicos de caracterización de adsorbentes sólidos, y al ser estos mayores para el secuestrante de óxido de zinc, se puede inferir que este presentará un mejor desempeño en los procesos de adsorción gas-sólido, en comparación con el secuestrante comercial de óxido de hierro. [77, 78]

De igual forma, se observa que el volumen ocupado por los poros en el caso del óxido de hierro es menor con el volumen ocupado por los poros en el secuestrante de óxido de zinc, siendo estos 0,21 y 0,39 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Este resultado concuerda con lo esperado ya que al haber una mayor cantidad de poros y al ser estos de menor tamaño, se puede inferir que el volumen ocupado por estos será mayor, similarmente a lo que ocurre con el área superficial

En la actualidad la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) posee una clasificación de los sólidos porosos de acuerdo a su tamaño o diámetro de poros. Según esta clasificación, los sólidos con diámetro de poro menor a 20 Å se denominan *microporosos*, aquellos cuyo diámetro de poro se encuentra entre 20 y 500 Å se denominan *mesoporosos*, mientras que los que poseen un diámetro de poro superior a los 500 Å son llamados *macroporosos*. Considerando este criterio, se observa que los secuestrantes de óxidos metálicos estudiados en el presente trabajo, pertenecen ambos a la clasificación de sólidos mesoporosos. Para el

caso del óxido de hierro, se observa un diámetro de poro de 96,43 Å, mientras que el óxido de zinc presenta un tamaño de poro menor, correspondiente a 90,00 Å. [77]

Por otro lado, se realizó un análisis de área superficial para el gel de *Aloe vera* pero el mismo no arrojó resultados significativos en comparación con los óxidos metálicos. También se realizó sobre el gel un análisis de difracción de rayos X (DRX), considerando el porcentaje de calcio evidenciado por el análisis elemental, el cual permitió suponer la existencia de redes cristalinas ocluidas. Este análisis se realizó con el fin de evidenciar la presencia de estructuras cristalinas o al menos alguna regularidad en su estructura molecular, que permitiera la identificación de sustancias químicas. El espectro (DRX) obtenido para el gel de *Aloe vera* se presenta en la figura 31.



**Figura 31. DRX para el gel de *Aloe vera***

En la figura 31 se observa el espectro de difracción de rayos X para una muestra de gel de *Aloe vera* deshidratado. En el se evidencia la presencia de estructuras amorfas no reconocibles por esta técnica analítica, y por lo tanto se descarta la presencia de estructuras cristalinas.

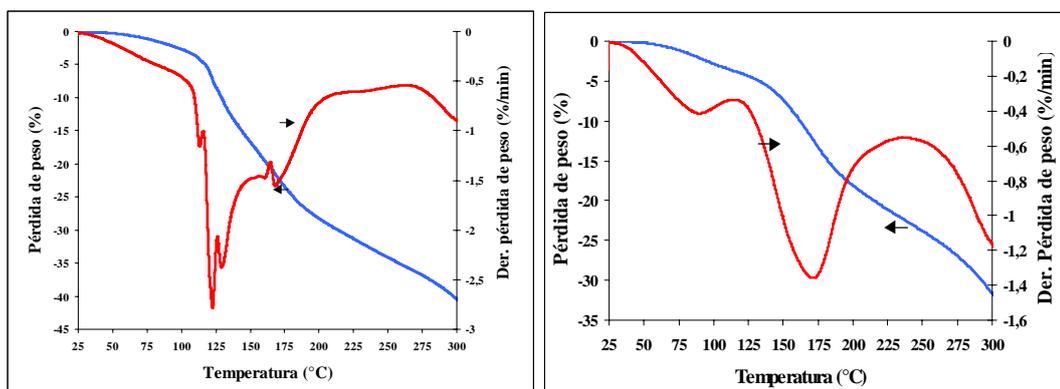
### ***Comportamiento térmico de las fracciones de Aloe vera y de los secuestrantes de óxidos metálicos***

Tanto las fracciones de *Aloe vera* como los secuestrantes de óxidos metálicos fueron sometidos a estudios de termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), con el fin de evaluar la estabilidad térmica de cada una de las muestras ante aumentos de temperatura. El rango de temperaturas considerado para todas las muestras de estudio varió entre 25 y 300°C, tomando en cuenta las temperaturas observadas en instalaciones de superficie y fondos de pozo.

Los análisis térmicos se realizaron considerando que son muchos los fenómenos térmicos que pueden ocurrir cuando una sustancia es sometida a calentamiento; tales como transición de fase, fusión, sublimación, descomposición térmica, oxidación, combustión, entre otros. Además, el conocimiento de la estabilidad térmica de los materiales permite evaluar posibles aplicaciones bajo ambientes de esfuerzo térmico, como lo son las instalaciones petroleras y gasíferas, donde en las operaciones en instalaciones de superficie se pueden observar temperaturas promedio de 40°C, mientras que en los procesos a fondo de pozo, se pueden presentar temperaturas de entre 50°C (pozos someros) y 140°C (pozos profundos a condiciones severas). [67, 79]

En la figura 32 se presentan los resultados obtenidos para los TGA realizados a dos muestras de gel de *Aloe vera*, una en su estado deshidratado y otra que estuvo expuesta al aire por un periodo de dos días, a la cual se llamará gel de *Aloe vera* hidratado. También se observa la primera derivada de cada una de las curvas, para una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno

En la figura 32 se observa que el comportamiento de la pérdida de peso en función de los aumentos de temperatura para ambos geles ocurre en forma similar, dentro del intervalo de temperaturas estudiado, observándose para el caso del gel hidratado una pérdida de hasta 40% de su peso original, y para el gel deshidratado una pérdida del 30%, aproximadamente.



**Figura 32. TGA del gel de *Aloe vera* hidratado (izquierda) y deshidratado (derecha)**

Por otro lado, se puede observar en las curvas de la derivada del TGA (en rojo), que la pérdida de peso en el gel hidratado ocurre a una mayor velocidad, en comparación con el gel deshidratado, lo cual permite inferir acerca de una mayor estabilidad térmica para el gel deshidratado. En ambos casos la pérdida de peso se puede asociar con la pérdida de agua en los biopolímeros, ya que alrededor de los 100°C se observan mínimos en las curvas correspondientes a la derivada, los cuales están directamente relacionados con las mayores velocidades de pérdida de peso, y además, esta temperatura coincide con la temperatura de vaporización del agua.

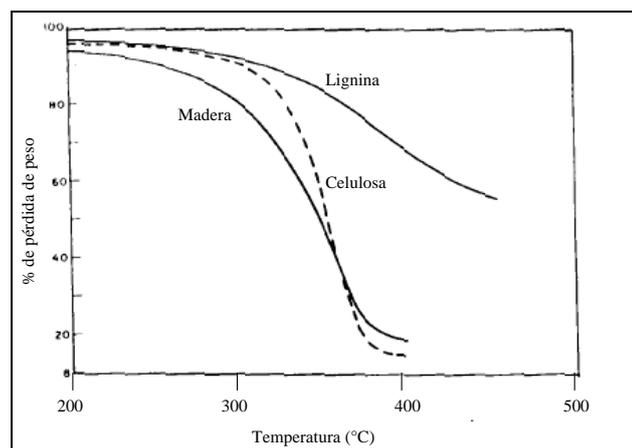
Seguidamente se presenta la tabla 11, donde se observan los resultados de pérdida porcentual de peso para varias temperaturas, tanto para el gel hidratado como deshidratado.

**Tabla 11. Resultados de TGA para el gel de *Aloe vera***

TEMPERATURA (°C)	PERDIDA DE PESO (%) GEL HIDRATADO	PERDIDA DE PESO (%) GEL DESHIDRATADO
50	2,5	3,5
100	10,0	5,0
125	24,5	14,0
150	31,0	22,0
300	40,0	32,0

Como se aprecia en la tabla 11, para temperaturas iguales, el porcentaje de pérdida de peso para el gel hidratado es mayor que para el gel deshidratado, así como también el porcentaje de peso total perdido en el rango de temperaturas de estudio, lo cual confirma que la pérdida de peso en función de la temperatura sucede en forma más rápida para el gel hidratado.

El comportamiento térmico reflejado por el estudio de TGA realizado sobre el gel de *Aloe vera* tanto hidratado como deshidratado, se asemeja en gran medida al comportamiento presentado por otros materiales biológicos como la lignina, la celulosa y la madera, cuyos TGA se presentan a manera de comparación en la figura 33.

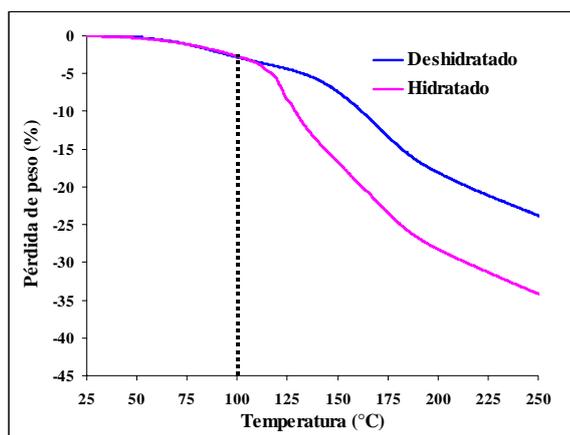


**Figura 33. TGA para la lignina, celulosa y madera.**

A fin de visualizar de forma más efectiva las diferencias entre las curvas presentadas en la figura 32, se presenta la figura 34, donde se observan en una misma gráfica las curvas de pérdida de peso para ambos geles.

En la figura 34 se aprecia nuevamente que ambas muestras de gel sufren una pérdida de peso lenta antes de alcanzar los 100 °C, temperatura a partir de la cual la velocidad de pérdida de peso se incrementa notablemente. De igual forma, se observa que la pérdida de masa a partir de los 100 °C es más rápida para el gel hidratado, en comparación con el deshidratado, siendo en total de 35% del peso original para el gel

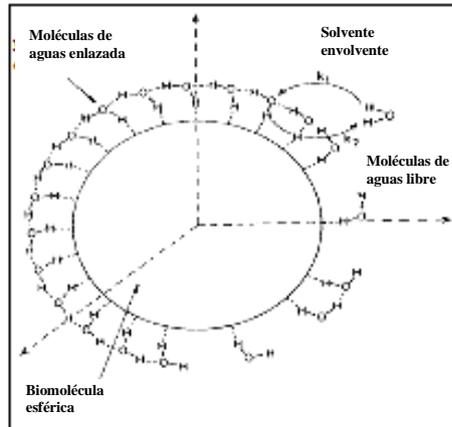
hidratado, y de 25 % del peso original para el gel deshidratado, dentro del intervalo de temperaturas estudiado. Esta similitud observada entre ambas curvas antes de los 100°C puede explicarse mediante la pérdida de agua libre en cada una de las muestras, mientras que la pérdida observada a partir de esta temperatura podría corresponder a la pérdida de agua enlazada en cada biopolímero.



**Figura 34. TGA del gel de Aloe vera hidratado y deshidratado**

Los términos de agua libre y agua enlazada se definen mediante el modelo de Nandi y Bagchi sobre la influencia del agua en estructuras biológicas. En este modelo se denomina agua enlazada a aquella que se encuentra unida a las moléculas de biopolímero mediante enlaces del tipo puente de hidrógeno, y que presenta rotaciones de una manera lenta y acoplada a la biomolécula. El agua libre corresponde a aquella ubicada en las adyacencias de la biomolécula, y que forma una cáscara de solvatación alrededor de la misma. Tanto el agua libre como el agua enlazada constituyen la denominada agua biológica, perteneciente a las moléculas de biopolímero. Cuando el biopolímero está en solución acuosa, más allá de la cáscara de solvatación existen las moléculas de agua que se comportan como solvente. [80]

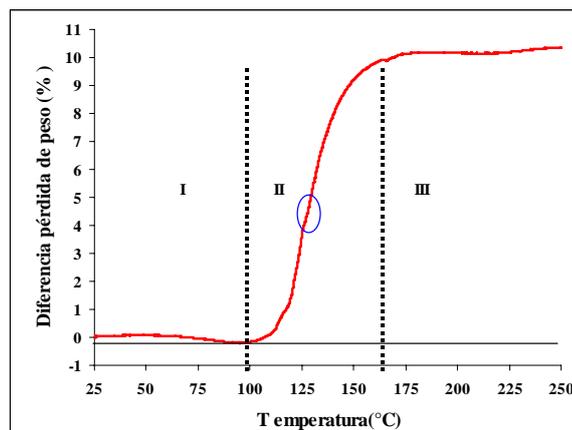
En la figura 35 se presenta una representación del modelo de Nandi y Bagchi, propuesto para explicar el comportamiento del agua alrededor de moléculas biológicas.



**Figura 35. Modelo de Nandi y Bagchi de influencia del agua en la estructura biológica**

En la figura 35 se observa la formación de los enlaces tipo puente de hidrógeno entre las moléculas de agua enlazada y la molécula de biopolímero, así como la presencia de agua libre en las cercanías de la biomolécula, formando la envoltente de solvatación.

Una vez definidos los términos de agua libre y agua enlazada dentro de las estructuras biológicas, se pueden diferenciar las zonas correspondientes a la pérdida de cada una conforme aumenta la temperatura. Para esto se graficó una curva correspondiente a la diferencia en pérdida de peso observada entre las muestras de gel hidratado y deshidratado, la cual se presenta en la figura 36.

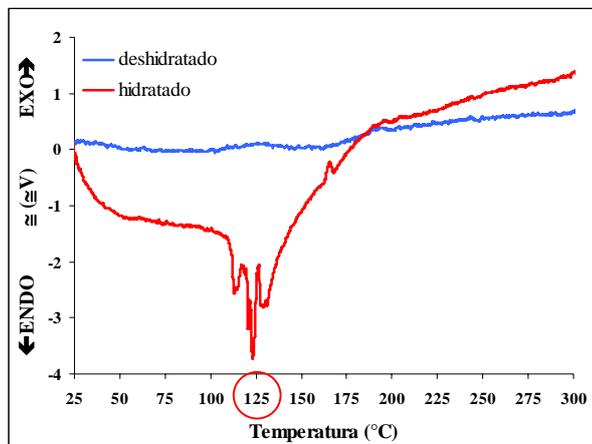


**Figura 36. Diferencia de pérdida de peso para los gels de Aloe vera hidratado y deshidratado**

Al observar la figura 36, se distinguen con mayor claridad las zonas correspondientes a la pérdida de agua libre y agua enlazada para el gel de *Aloe vera*. La zona I corresponde a la pérdida de agua libre, la cual al no estar fuertemente enlazada con las moléculas de biopolímero, puede ocurrir por debajo de los 100°C. La zona II pertenece a la pérdida de agua enlazada, la cual al estar unida fuertemente a las biomoléculas de polisacáridos, requiere de una mayor energía para desprenderse, y por tanto la temperatura requerida en esta transición es mayor.

En la zona III, a partir de los 160°C aproximadamente, se observa que la diferencia en la pérdida de masa en ambos casos permanece constante, y esta región se puede asociar con la degradación térmica de la estructura biológica, ya que investigaciones anteriores han concluido que las moléculas de agua desempeñan un papel muy importante en la estructura, la estabilidad, la dinámica, y la función de biomoléculas. Las fuerzas de hidratación son responsables del embalaje y de la estabilización de la estructura del biopolímero, por tanto si estas desaparecen, la estabilidad del biopolímero se ve comprometida. [67]

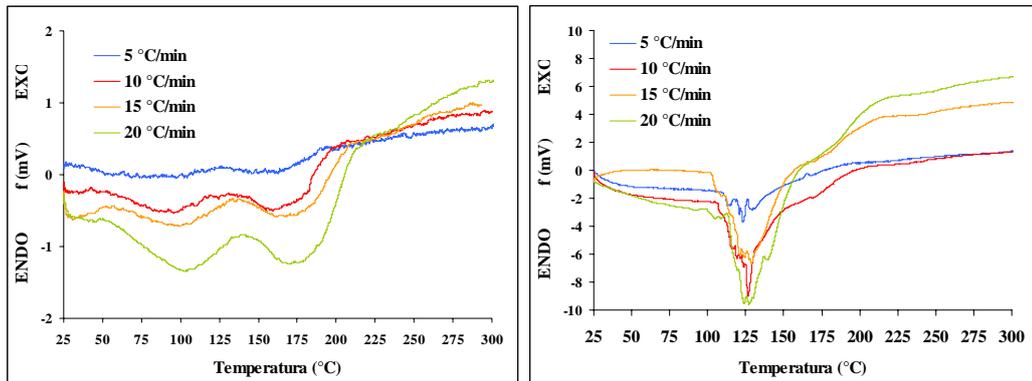
En la figura 36 también se observa un punto de inflexión alrededor de los 125 °C, el cual podría estar asociado con cambios conformacionales en la estructura biológica del gel, por lo que se realizó un estudio calorimétrico de DSC sobre ambos geles a fin de visualizar posibles transiciones térmicas. En la figura 37 se presentan las curvas de DSC para el gel de *Aloe vera* hidratado y deshidratado.



**Figura 37. DSC del *Aloe vera* deshidratado e hidratado a la rampa de calentamiento de 5 °C/min.**

En la figura 37 se observa que para el caso del DSC realizado a una velocidad de calentamiento de 5°C/min del gel de *Aloe vera* deshidratado, no se evidencian señales significativas asociadas a procesos endotérmicos o exotérmicos producto de cambios o transformaciones del sistema biológico; mientras que para el gel hidratado se identifica una temperatura de transición térmica a los 125°C aproximadamente. Esta temperatura coincide con las máximas velocidades de pérdida de masa evidenciadas en los TGA de la figura 32, por tanto se corrobora la pérdida del agua biológica enlazada que ocasiona la degradación térmica de la estructura.

En los estudios de DSC se recomienda realizar el barrido para una misma muestra a varias velocidades de calentamiento, con el fin de confirmar temperaturas de transición térmica o de visualizar cambios térmicos poco evidentes con bajas velocidades de calentamiento.[81] Considerando esto, se presenta la figura 38 donde se observan las curvas de DSC obtenidas tanto para el gel de *Aloe vera* hidratado y deshidratado, a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, para un intervalo de temperatura de 25 a 300 °C.



**Figura 38. DSC del gel de *Aloe vera* deshidratado (izquierda) e hidratado (derecha) a diversas velocidades de calentamiento**

En la figura 38 se observa que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento del gel de *Aloe vera* deshidratado, se evidencian dos cambios endotérmicos alrededor de los 100 y 175°C, respectivamente. Estos cambios son difíciles de visualizar en la figura 37, donde se presenta el DSC de la muestra para la menor velocidad de calentamiento. La aparición de estas leves y poco definidas transiciones endotérmicas se puede asociar con la pérdida de agua libre y enlazada evidenciadas en los estudios de TGA por parte de las moléculas de biopolímero, y también con la aparición de nuevas fases amorfas de polisacáridos poco estables a esas temperaturas. [82]

Para el caso del gel hidratado, se observa que la temperatura de transición térmica observada a los 125°C en la figura 37, se mantiene constante e independiente de la velocidad de calentamiento aplicada a la muestra de gel de *Aloe vera* hidratado. Este hecho permite clasificar esta transición térmica como irreversible, una vez que ha sido superada la temperatura de transición térmica, y por debajo de la misma los cambios térmicos observados pueden considerarse reversibles, sin pérdida significativa de estructura conformacional. Este comportamiento se puede inferir de acuerdo a resultados obtenidos en investigaciones similares. [51]

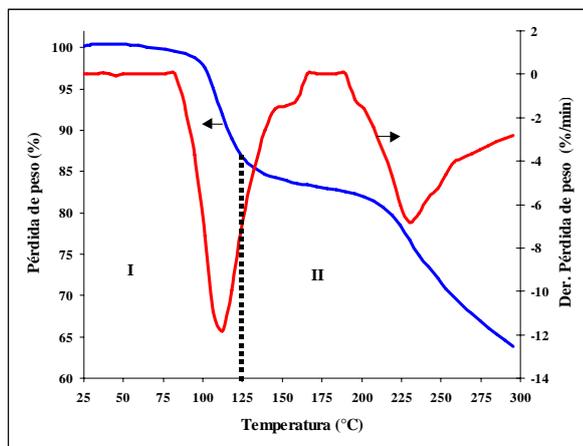
El umbral de irreversibilidad presentado a los 125°C aproximadamente se relaciona con la degradación térmica o desnaturalización de las cadenas de polisacáridos

presentes en la estructura biológica, la cual involucra la pérdida de conformación tridimensional de las cadenas de macromoléculas, originando cadenas lineales. Esta desnaturalización es promovida como consecuencia de la pérdida del agua biológica que envuelve a las moléculas de biopolímero, y que es la responsable de la conformación tridimensional y estabilidad térmica del mismo. [83]

De acuerdo con los estudios de estabilidad térmica realizados tanto para la muestra de gel de *Aloe vera* hidratado, como deshidratado, se observa que la forma deshidratada presenta una mayor estabilidad térmica, y que ambos pueden ser aplicados en sistemas donde las temperaturas no superen los 125°C, todo esto a fin de evitar la degradación térmica de las cadenas de polisacáridos.

Continuando ahora con el acíbar de *Aloe vera*, en la figura 39 se presenta la curva de TGA, donde se observa la pérdida de peso de una muestra de acíbar en función de la temperatura, para una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

En primer lugar, en la figura 39 se aprecia que la pérdida de peso total presentada en el acíbar de *Aloe vera* fue muy similar a la observada en el caso de los geles, y la misma corresponde a un 35% de su peso original, aproximadamente. Por otro lado, la curva de TGA para el acíbar de *Aloe vera*, indica una posible degradación térmica en dos etapas, con formación de compuestos intermedios relativamente estables. La primera etapa se puede relacionar, al igual que en el caso del gel de *Aloe vera*, con la pérdida de agua biológica que incluye tanto el agua libre perdida antes de los 100°C, así como el agua enlazada a las moléculas de biopolímero, cuya pérdida se evidencia con el mínimo observado en la curva de la primera derivada del TGA, el cual corresponde a la máxima velocidad de pérdida de peso, y que se encuentra ubicado entre los 100 y 125 °C. Seguidamente se observa una sección de la curva de TGA que permanece estable ante los aumentos de temperatura ocurridos hasta los 225 °C, temperatura a partir de la cual se evidencia una pérdida de peso continua hasta los 300°C. [79, 80]

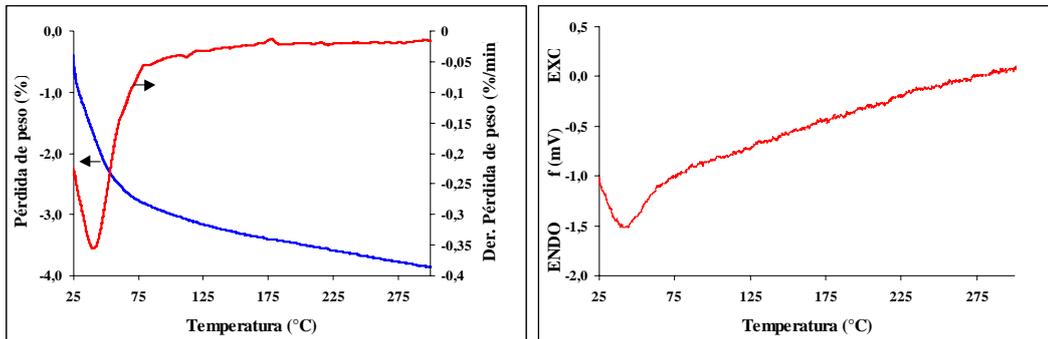


**Figura 39. TGA del acíbar de *Aloe vera* deshidratado, para una velocidad de calentamiento de 20°C/min.**

Este comportamiento insinúa que una vez que ha ocurrido la pérdida de agua biológica que rodea las moléculas de antraquinonas constitutivas del acíbar de *Aloe vera*, el biopolímero resultante es estable térmicamente hasta los 225°C, donde una vez alcanzada esta temperatura sí se inicia la degradación térmica o desnaturalización de las cadenas poliantraquinónicas. Es decir, la pérdida de agua biológica en el acíbar no ocasiona la degradación del material biológico, a diferencia del caso del gel de *Aloe vera*, donde la pérdida de agua biológica es la responsable de la desnaturalización de las cadenas de polisacáridos.

De acuerdo con el estudio de TGA realizado sobre el acíbar de *Aloe vera*, se deduce que esta fracción presenta estabilidad térmica hasta los 225°C, pudiéndose aplicar en sistemas donde no se sobrepase dicha temperatura, a fin de evitar la degradación térmica del material biológico.

Para el caso de los secuestrantes de óxidos metálicos, se realizaron estudios térmicos de TGA y DSC, tanto para el óxido de hierro como para el óxido de zinc. En primer lugar se presenta la figura 40 correspondiente al análisis de TGA y DSC para el secuestrante comercial constituido por óxido de hierro.

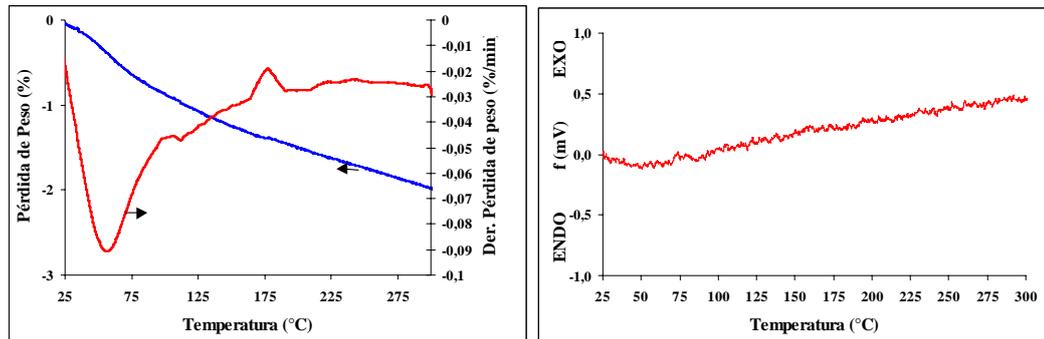


**Figura 40. TGA (izquierda) y DSC (derecha) para el secuestrante comercial de óxido de hierro**

En la figura 40 se observa que el secuestrante comercial de óxido de hierro sufrió una pérdida de peso cercana al 4% de su peso original, ante los aumentos de temperatura registrados entre 25 y 300°C. Esta pérdida de peso puede estar asociada con pérdida de humedad o agua fisisorbida en el sólido, ya que la derivada de la curva de TGA evidencia la mayor rapidez de pérdida de peso a una temperatura inferior a los 100°C, alrededor de los 50°C, aproximadamente.

Por otro lado, se observa la curva obtenida para el DSC realizado sobre el secuestrante de óxido de hierro, el cual sugiere que es estable térmicamente en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 300°C. También se observa un leve cambio endotérmico entre los 25 y 75 °C, el cual puede estar relacionado con la pérdida de humedad presente en el material reflejada en el TGA de la figura 40.

En el caso del secuestrante en desarrollo formado por óxido de zinc, se observó un comportamiento muy similar al observado en el secuestrante de óxido de hierro. La figura 41 presenta el TGA y el DSC obtenidos para el secuestrante de óxido de zinc, en un intervalo de temperatura de 25 a 300 °C.



**Figura 41. TGA (izquierda) y DSC (derecha) para el secuestrante en desarrollo de óxido de zinc**

Para el caso del secuestrante de óxido de zinc, se observa que la pérdida de peso en función de la temperatura se realiza de forma más lenta y en una menor proporción, en comparación con el óxido de hierro. Para el caso del secuestrante de óxido de zinc, la pérdida de peso total observada corresponde a un 2% de su peso inicial, aproximadamente, mientras que el secuestrante de óxido de hierro sufrió una pérdida de 4% de su peso original.

El comportamiento más lento de la pérdida de peso en función de la temperatura para el caso del óxido de zinc, se ve reflejado en los valores alcanzados por la primera derivada de la curva de TGA, los cuales alcanzan un valor de  $0,09\%/^{\circ}\text{C}$  para el óxido de zinc, y  $0,35\%/^{\circ}\text{C}$  para el óxido de hierro. Este comportamiento también se puede verificar al observar ambas curvas de TGA, ya que en el caso del óxido de hierro la pérdida de peso en función de los incrementos de temperatura ocurre de forma más brusca, en comparación con el óxido de zinc. Los cambios en el peso observados en el secuestrante de óxido de zinc, se pueden atribuir a la pérdida de humedad o agua fisisorbida por el sólido, al igual que en el caso del óxido de hierro, ya que la mayor velocidad de pérdida de peso se observa por debajo de la temperatura de vaporización del agua ( $100^{\circ}\text{C}$ ), y luego de esto no se observan cambios significativos atribuibles a otro tipo de transición térmica.

Por otro lado, en la gráfica correspondiente al DSC de la figura 41 se observa que el secuestrante de óxido de zinc no presenta ningún tipo de transición térmica

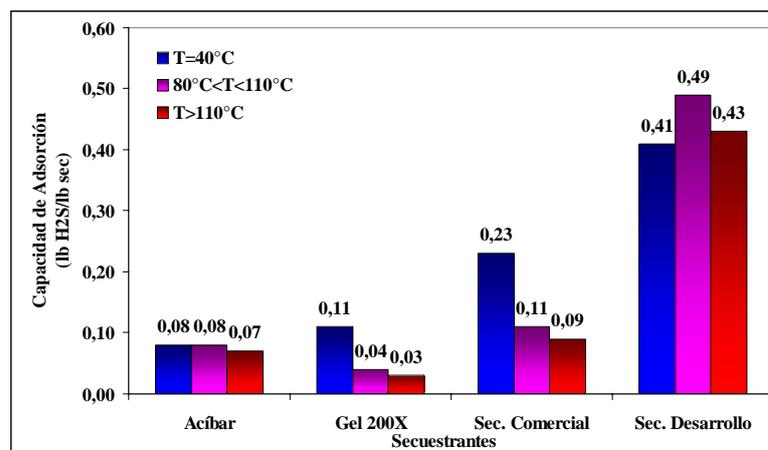
apreciable, ya que dentro del intervalo de temperaturas estudiado no se observaron señales significativas de cambios endotérmicos o exotérmicos asociados a transiciones provocadas por el aumento de la temperatura. Considerando esto, se deduce que el secuestrante de óxido de zinc es completamente estable dentro del intervalo de temperaturas estudiado.

El comportamiento estable presentado por los óxidos metálicos estudiados, se puede asociar con los altos puntos de fusión de cada uno de los materiales, los cuales en ambos casos sobrepasan los 1000°C, y por tanto es de esperarse que hasta 300°C no se presenten transiciones térmicas significativas.

#### ***Eficiencia de las fracciones de Aloe vera y de los secuestrantes de óxidos metálicos en la remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.***

Para estudiar la eficiencia en la remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en cada una de las muestras de estudio, se llevaron a cabo ensayos de capacidad de adsorción estáticos, mediante el procedimiento descrito en la sección correspondiente al método experimental, y bajo las condiciones de estudio planteadas allí. En primer lugar se presenta la figura 42, correspondiente a la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S presentada tanto por las fracciones de *Aloe vera*, como por los secuestrantes de óxidos metálicos.

En la figura 42 se aprecia que tanto las fracciones de *Aloe vera* como los óxidos metálicos estudiados, adsorben H<sub>2</sub>S bajo las condiciones de ensayo planteadas. El secuestrante en desarrollo constituido por óxido de zinc, presentó las mayores capacidades de adsorción de H<sub>2</sub>S en todos los casos, con una capacidad de adsorción mínima de 0,41 lb H<sub>2</sub>S/lb sec, y sobrepasando en gran medida el desempeño del secuestrante comercial y de las fracciones de *Aloe vera*.



**Figura 42. Capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S de los diferentes secuestrantes**

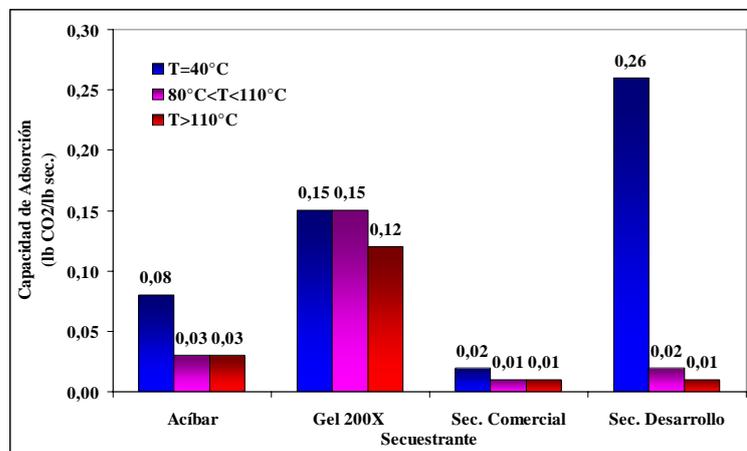
Al observar las barras correspondientes a las fracciones de *Aloe vera*, se puede apreciar que para el caso del acíbar, la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S permanece relativamente constante e independiente de la temperatura, alrededor de los 0,08 lb H<sub>2</sub>S/lb sec; mientras que para el gel se observa un decrecimiento en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S a medida que se incrementa la temperatura. Este hecho permite inferir que el proceso que gobierna la transferencia de masa en el gel de *Aloe vera* corresponde a un proceso de adsorción gas-sólido, el cual al ser exotérmico, se ve influenciado de forma negativa ante los aumentos de temperatura.

Por otro lado, en el caso de los secuestrantes de óxidos metálicos, se observa que la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S para el secuestrante comercial también disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual concuerda con lo esperado, considerando que el proceso es exotérmico. Además, el comportamiento presentado por el secuestrante de óxido de zinc, permite inferir acerca de una mayor reactividad entre este y el H<sub>2</sub>S, en comparación con el óxido de hierro. También se observa que la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S por parte del secuestrante de óxido de zinc, no se ve influenciada en gran manera por los incrementos de temperatura.

De acuerdo con los resultados de capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S, se observa que el único secuestrante que resultó competitivo con el secuestrante comercial, fue el de

óxido de zinc, ya que las fracciones de *Aloe vera* no superaron nunca la eficiencia obtenida para el secuestrante comercial, bajo las condiciones de estudio planteadas.

Para el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub> por parte de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes sólidos estudiados, el comportamiento observado difiere del presentado para la adsorción de H<sub>2</sub>S. En la figura 43 se presentan los resultados de los ensayos de capacidad de adsorción en atmósferas de CO<sub>2</sub> para las diferentes muestras, según las condiciones de ensayo de la tabla 7, del capítulo correspondiente al método experimental.



**Figura 43. Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> para los diversos secuestrantes estudiados**

En la figura 43 se observa que todas las muestras adsorben CO<sub>2</sub>, y en casi todos los casos, los aumentos de temperatura efectuados en cada ensayo, afectaron de forma negativa el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, ya que se observaron disminuciones en la capacidad de adsorción.

Para el caso del acíbar de *Aloe vera*, se observó la misma capacidad de adsorción tanto de H<sub>2</sub>S como de CO<sub>2</sub> para la temperatura de 40°C, pero a temperaturas superiores, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> disminuyó, a diferencia de la de H<sub>2</sub>S, que se mantuvo casi constante con la temperatura, por lo que se evidencia mayor afinidad del acíbar para el H<sub>2</sub>S en vez de para el CO<sub>2</sub>. Este comportamiento difiere de lo esperado, ya que conocida la presencia de tejidos vegetales en el acíbar, se

esperaba preferencia hacia la fijación de  $\text{CO}_2$ , mediante el proceso de fotosíntesis en las plantas.

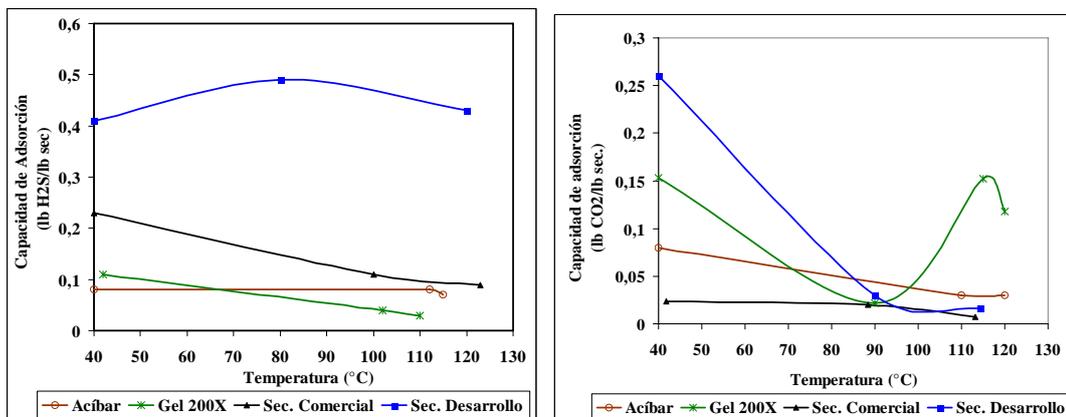
En el caso del gel de *Aloe vera*, si se observó una leve preferencia hacia la adsorción de  $\text{CO}_2$ , en comparación con el  $\text{H}_2\text{S}$ , ya que las capacidades de adsorción obtenidas para cada temperatura de estudio fueron siempre mayores. Incluso, se puede observar en la figura 44 que las capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  para el gel de *Aloe vera*, son mayores que para el secuestrante comercial, el cual presentó un desempeño poco eficiente en estas condiciones de estudio.

El secuestrante comercial de óxido de hierro presentó las menores capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  bajo las condiciones de estudio, mientras que el secuestrante en desarrollo de óxido de zinc, presentó un muy buen desempeño para la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , pero a temperaturas superiores su capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  se vio disminuida considerablemente, evidenciando la sensibilidad ante los aumentos de temperatura que presenta la reacción entre el óxido de zinc y el  $\text{CO}_2$ .

De acuerdo con los resultados obtenidos para la adsorción de  $\text{CO}_2$ , se observa que a  $40^\circ\text{C}$  el óxido de zinc resultó ser el más eficiente en la remoción de este gas ácido, mientras que a temperaturas superiores, el único que presentó una capacidad de adsorción significativa fue el gel de *Aloe vera*.

***Influencia de la temperatura sobre el desempeño de las fracciones de Aloe vera y de los secuestrantes convencionales de óxidos metálicos en atmósferas de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$ , y comparación entre el desempeño de las muestras.***

Para evaluar la influencia de la temperatura sobre el desempeño de las fracciones de *Aloe vera* y de los secuestrantes de óxidos metálicos en la remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  y de  $\text{CO}_2$ , se realizaron gráficos de capacidad de adsorción de cada uno de los respectivos gases ácidos de estudio, en función de la temperatura. En primer lugar se presenta la figura 44, donde se observa el comportamiento de la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura, para las diferentes muestras de estudio.



**Figura 44. Capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S (izquierda) y CO<sub>2</sub> (derecha) en función de la temperatura**

En la figura 44 se aprecia que para la mayoría de las muestras analizadas, el efecto de incrementos en la temperatura de los ensayos, se ve traducido en una disminución en la capacidad de adsorción, a excepción del secuestrante en desarrollo de óxido de zinc, el cual presenta las mayores capacidades de H<sub>2</sub>S, superiores a 0,4 lb H<sub>2</sub>S/lb sec, sin presentar una clara influencia de la temperatura. Para el caso del secuestrante comercial, la disminución de la capacidad de adsorción con la temperatura, tanto para adsorción de H<sub>2</sub>S como de CO<sub>2</sub> se justifica, ya que como se ha dicho, el proceso de adsorción de gas en sólidos es exotérmico, y por tanto se ve desfavorecido a altas temperaturas.

Por su parte, las fracciones de *Aloe vera* en atmósferas de H<sub>2</sub>S presentaron un comportamiento similar al del secuestrante comercial, siendo la influencia de la temperatura más brusca en el caso del gel de *Aloe vera* en comparación con el acíbar. Este hecho permite inferir que el proceso de remoción de H<sub>2</sub>S en este caso, también se lleva a cabo mediante adsorción gas-sólido. Cabe destacar que los valores de capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S obtenidos para las condiciones de estudio, no resultaron significativos delante de la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S obtenida para el secuestrante comercial, y mucho menos para los resultados obtenidos para el secuestrante en desarrollo constituido por óxido de zinc.

Considerando estos resultados, se tiene que los secuestrantes de óxidos metálicos resultaron ser los más eficientes en la remoción de H<sub>2</sub>S, dentro de las condiciones de estudio planteadas, y entre estos, el más eficiente resultó ser el secuestrante en desarrollo de óxido de zinc. Las fracciones de *Aloe vera* no arrojaron resultados que permitan visualizarlas como posibles secuestrantes de H<sub>2</sub>S en la industria del gas natural.

Con respecto a la adsorción de CO<sub>2</sub>, en la figura 44 se observa que las fracciones de *Aloe vera* presentaron un mejor desempeño en los ensayos de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, si se comparan con el secuestrante comercial, el cual resultó el menos eficiente para las condiciones de estudio. El secuestrante de óxido de zinc presentó la mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 40°C, siendo ésta de 0,26 lb CO<sub>2</sub>/lb sec., aproximadamente, pero a temperaturas superiores se observa una notable disminución. Un comportamiento similar se observa tanto para el óxido de hierro, como para el acíbar de *Aloe vera*, los cuales presenta disminuciones en su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, conforme aumenta la temperatura de ensayo.

Para el caso del gel de *Aloe vera* se observa un comportamiento muy particular, ya que presenta una capacidad de adsorción a 40°C, superior a la del secuestrante comercial, pero que disminuye con la temperatura para luego aumentar nuevamente a los 115°C aproximadamente. Para este caso en especial, se realizó la evaluación de un cuarto punto de temperatura a 90°C, donde no se presentó capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> apreciable, evidenciándose un pico luego de los 110°C. Este comportamiento podría atribuirse a que en las cercanías de los 115°C se evidencian cambios endotérmicos en el gel de *Aloe vera* (figura 40), los cuales podrían estar asociados a la formación de compuestos intermedios poco estables a esa temperatura, que podrían ser afines con el CO<sub>2</sub>. De cualquier modo, este comportamiento permite visualizar al gel de *Aloe vera* como agente endulzante en corrientes de gas natural con alto contenido de CO<sub>2</sub>, o en otras aplicaciones industriales que involucren la remoción de este gas ácido.

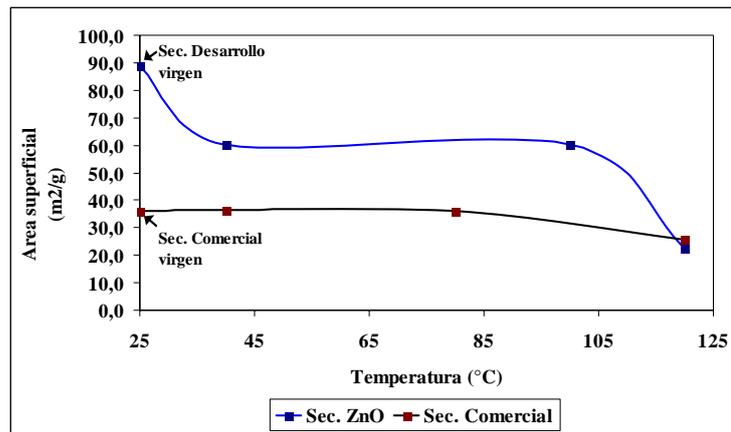
De acuerdo a los resultados obtenidos, el óxido de zinc resultó ser el secuestrante más eficiente a la temperatura de 40°C en atmósfera de CO<sub>2</sub>, mientras que a temperaturas superiores, fue el gel de *Aloe vera* el que presentó el mejor desempeño, colocándolo de esta forma como posible candidato para remoción de CO<sub>2</sub> a fondo de pozo, dado también a su resistencia a altas temperaturas.

En cuanto al desempeño de las fracciones de *Aloe vera* a 40°C, es importante señalar que las capacidades de adsorción observadas a esta temperatura tanto para el gel como el acíbar en ambos gases de estudio, son muy similares (ambas están alrededor de los 0,12 lb gas/lb sec), lo cual inclina a pensar que la adsorción a esta temperatura es independiente del gas, es decir, no se observó preferencia apreciable o selectividad por H<sub>2</sub>S o CO<sub>2</sub>. Considerando esto, se recomienda profundizar el estudio de capacidad de adsorción en mezclas de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, a fin de indagar acerca de la influencia que tiene estos gases sobre la capacidad de adsorción de las fracciones de *Aloe vera* estudiada.

Para el caso de los secuestrantes metálicos se realizó un estudio acerca del efecto de la temperatura sobre el área superficial, una vez que estos han sido sometidos a los ensayos de capacidad de adsorción. En la figura 45 se presentan las curvas correspondientes al área superficial en función de la temperatura, donde se aprecia tanto el área superficial de los secuestrantes metálicos antes de ser sometidos a los ensayos de capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S (secuestrante virgen), así como el área superficial obtenida para los residuos de reacción.

En la figura 45 se observa una disminución en el área superficial para ambos secuestrantes, una vez realizado el ensayo de capacidad de adsorción, lo cual se puede atribuir a la deposición sobre la superficie del producto formado a partir de la reacción entre el óxido metálico y el H<sub>2</sub>S. En el caso del secuestrante de óxido de zinc, se aprecia una disminución más notable, ya que como se puede observar en las curvas de capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S (figura 44), la cantidad de H<sub>2</sub>S adsorbida por el mismo resultó mucho mayor en comparación con el secuestrante comercial, por

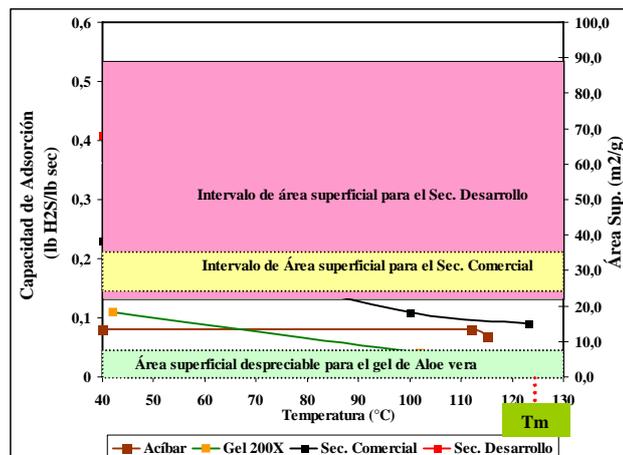
lo que cabe esperar que la cantidad de producto de reacción sea mayor. Una mayor cantidad de producto de reacción, ocasionaría el taponamiento de los poros expuestos en la superficie del sólido, formando una capa que impediría el contacto entre los reaccionantes, deteniendo de esta forma el curso de la reacción de adsorción. Este taponamiento de poros es el que se refleja en la disminución del área superficial



**Figura 45. Influencia de la temperatura sobre el área superficial de los residuos de los ensayos de capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S, en los secuestrantes metálicos.**

Para el caso del secuestrante comercial, esta disminución es menos evidente, lo cual confirma la menor eficiencia en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S observada en la figura 44. Con respecto a las áreas superficiales en estado virgen de los secuestrantes de óxidos metálicos estudiados, se aprecia que el área del secuestrante de óxido de zinc supera en más del doble a la del secuestrante comercial, por lo que era de esperarse que este presentara una mayor eficiencia en el proceso de adsorción, por poseer una mayor superficie disponible para el desarrollo del mismo.

Con el fin de relacionar el área superficial de las muestras estudiadas, con su capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S, se presenta la figura 46, donde se aprecian las curvas de capacidad de adsorción en función de la temperatura, y a su vez se observan los intervalos de área superficial obtenidos para las diferentes muestras, antes y después de realizados los ensayos de capacidad de adsorción.



**Figura 46. Relación entre el área superficial y la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>S, en función de la temperatura.**

En la figura 46 se observa como el secuestrante de óxido de zinc, al poseer una mayor área superficial, posee a su vez una mejor eficiencia en la adsorción de H<sub>2</sub>S, en comparación con el secuestrante de óxido de hierro.

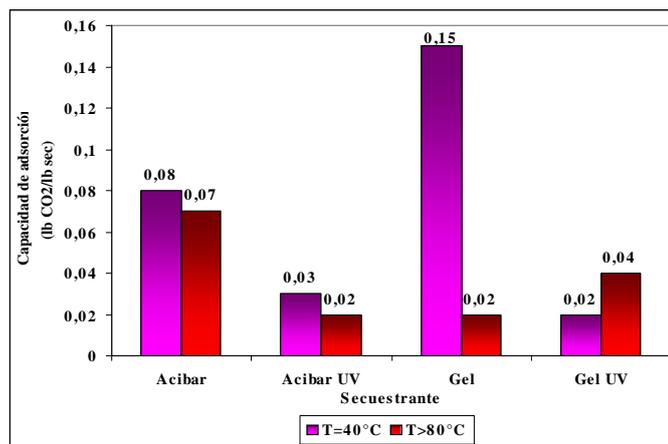
Por otro lado, se observa que el área superficial para el gel de *Aloe vera*, resultó despreciable en comparación con las áreas presentadas por los óxidos metálicos, pero su capacidad de adsorción se puede relacionar con la temperatura de transición térmica evidenciada en los estudios de DSC, ya que para el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub>, se observó una capacidad de adsorción significativa en las cercanías de esta temperatura. Resulta lógico que no se pueda analizar a los óxidos metálicos y a las fracciones de *Aloe vera* mediante los mismos criterios, ya que presentan estructuras totalmente diferentes que le confieren propiedades particulares a cada una de las muestras.

### ***Estudios adicionales***

Considerando el amplio potencial que posee el gel de *Aloe vera* como secuestrante de CO<sub>2</sub>, se realizó un estudio adicional de estimulación luminosa y química, a fin de observar su incidencia sobre variables como la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y la

cantidad de gel contenido por longitud de hoja en las plantas de *Aloe vera*, respectivamente.

Para el estudio de estimulación luminosa se evaluó la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> tanto del gel como del acíbar, luego de irradiar dichas muestras con una lámpara de rayos ultravioleta (UV), durante un periodo de una hora. Todo esto se realizó siguiendo la idea de que la captación de CO<sub>2</sub> mediante las fracciones *de Aloe vera* se realiza a través del proceso de fotosíntesis, y de ser así, cabe esperar que al estimular las fracciones mediante rayos UV antes de realizar los ensayos de capacidad de adsorción, la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido sea mayor. Los resultados de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenidos para estos ensayos, a dos temperaturas diferentes, se presentan en la figura 47, donde se comparan con los resultados obtenidos sin estimulación de rayos UV.



**Figura 47. Influencia de la radiación UV sobre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en las fracciones de *Aloe vera***

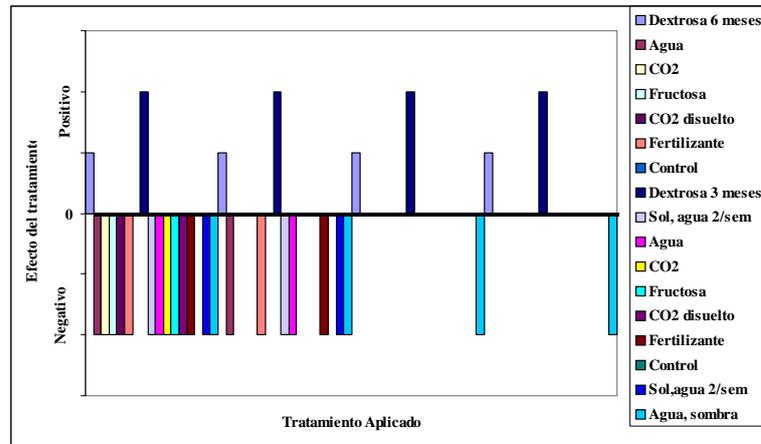
En la figura 47 se observa que al estimular las fracciones de *Aloe vera* con radiación UV, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se ve disminuida en todos los casos, a excepción de la muestra de gel estudiada a 80°C, en la cual se observó un leve incremento en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> al irradiar previamente la muestra con rayos UV. Este hecho difiere con la tendencia esperada bajo la suposición de adsorción mediante el mecanismo de fotosíntesis, por lo tanto es recomendable

profundizar en los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> mediante fracciones de *Aloe vera*, a fin de definir el mecanismo que gobierna dicho proceso.

La disminución observada en la capacidad de adsorción se atribuye en un primer instante a la formación de líquidos evidenciada luego de los ensayos irradiados con UV, lo cual permite suponer la posible formación de agua, ya que esta tendería a rodear las biomoléculas constitutivas de las fracciones de *Aloe vera*, impidiendo la fijación del CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, para el estudio de estimulación química se realizó un análisis cualitativo acerca de la influencia sobre la producción de gel, de la adición de factores estimulantes como dextrosa, CO<sub>2</sub>, fructosa, CO<sub>2</sub> en solución acuosa, fertilizante, agua y radiación solar. El estudio consistió en la medición de la cantidad de gel por longitud de hoja en un conjunto de 32 plantas de *Aloe vera* de 3 y 6 meses de edad, después de aplicar el tratamiento de estimulación, durante un periodo de dos meses. La comparación se hizo sobre la base de dos plantas que sirvieron de blanco o testigo, las cuales fueron regadas según criterios recomendados por especialistas en el cultivo de *Aloe vera*, y sin ningún tipo de estimulación adicional. Después de obtener la cantidad de gel contenido por longitud de hoja, y compararlo con la planta de control respectiva para cada una de las edades, se obtuvo la figura 48, donde se presentan de forma cualitativa los efectos de cada uno de los agentes estimulantes.

En la figura 48 se observa que el único factor estimulante que presentó efectos positivos sobre la producción de gel de *Aloe vera*, fue la adición de dextrosa (glucosa) en el agua de riego, ya que se evidenció un incremento en la cantidad de gel por longitud de hoja, con respecto a la planta de control para cada una de las edades.



**Figura 48. Efecto de diferentes agentes estimulantes sobre la producción de gel de *Aloe vera***

Este comportamiento permite suponer que las plantas de *Aloe vera* son capaces de tomar los polisacáridos contenidos en el agua de riego, e incorporarlos a la fracción correspondiente al gel, reflejando esto en un aumento en la cantidad del mismo. También se observa que las plantas de 3 meses de edad, presentaron mejores resultados en comparación con las plantas de 6 meses, lo cual permite inferir que las plantas jóvenes poseen mayor disposición a la incorporación de azúcares contenidos en el agua de riego a sus tejidos vegetales. Para todos los demás factores de estímulo se observaron resultados desfavorables, entre los que se pueden mencionar quemaduras en las hojas, disminución en la cantidad de gel con respecto a la planta de control, resequedad, entre otros.

Este estudio estuvo enfocado hacia la optimización en la producción de gel en las plantas de *Aloe vera*, considerando el gran potencial de aplicación a nivel industrial en la captación de CO<sub>2</sub> que presenta dicha fracción.

## CONCLUSIONES

- Tanto el gel como el acíbar de *Aloe vera* presentan estructuras hidrocarbonadas, con predominio de enlaces tipo  $\text{-OH}$ ,  $\text{C=O}$  y  $\text{C=C}$ .
- El peso molecular determinado para el gel de *Aloe vera* deshidratado es de 25000 Da, mientras que el del acíbar deshidratado corresponde a 18000Da
- El comportamiento de las soluciones acuosas tanto del gel como del acíbar de *Aloe vera* corresponde a fluidos newtonianos, distinguiéndose en el comportamiento reológico una concentración crítica asociada a las propiedades del biopolímero, en cada uno de los casos.
- Las soluciones acuosas de gel y acíbar de *Aloe vera* presentan un comportamiento ácido, del tipo ácido débil, con pKa de 5,8 y 5,2 respectivamente.
- El secuestrante de óxido de zinc posee mayor área superficial y porosidad que el secuestrante de óxido de hierro, siendo estos valores de 89,04 m<sup>2</sup>/g para el caso del área superficial y 75,13% para la porosidad.
- Los secuestrantes de óxidos metálicos estudiados se encuentran dentro de la clasificación de sólidos mesoporosos.
- El gel de *Aloe vera* no posee área superficial significativa, ni estructuras cristalinas dentro de su conformación.
- El gel de *Aloe vera* es estable térmicamente hasta los 125°C, mientras que el acíbar es estable hasta 225°C, por lo que ambas fracciones pueden ser aplicadas en instalaciones de superficie y pozos de poca profundidad.
- Los secuestrantes de óxidos metálicos son térmicamente estables dentro del intervalo de temperaturas de estudio.
- El secuestrante en desarrollo de óxido de zinc es el más eficiente en la remoción de H<sub>2</sub>S, para las condiciones de estudio.
- Las fracciones de *Aloe vera* no poseen aplicabilidad como secuestrante de H<sub>2</sub>S en la industria de gas natural.

- El secuestrante de óxido de zinc es el más eficiente para la remoción de CO<sub>2</sub> a 40°C.
- A temperaturas superiores, el gel de *Aloe vera* posee alta eficiencia en la remoción de CO<sub>2</sub>, pudiendo aplicarse en operaciones donde se observen dichas temperaturas.
- En la mayoría de los casos los aumentos de temperatura influyen de forma negativa sobre la capacidad de adsorción de gases ácidos
- La temperatura y la deposición de productos de reacción afectan negativamente el área superficial de los secuestrantes metálicos.
- La radiación UV no mejora la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> para las fracciones de *Aloe vera*
- La estimulación de plantas de *Aloe vera* con dextrosa en el agua de riego, incremento la producción de gel por longitud de hoja.
- Las plantas de *Aloe vera* jóvenes poseen mayor capacidad de incorporar polisacáridos a su tejido vegetal a través de las raíces.

## RECOMENDACIONES

- Ampliar la caracterización de las fracciones de *Aloe vera*, a fin de visualizar estructuras con posible aplicación dentro de la industria de los hidrocarburos.
- Extender el análisis térmico para los secuestrantes de óxidos metálicos para visualizar posibles transiciones térmicas.
- Evaluar la influencia de la presencia de mezclas de gases ( $H_2S$  y  $CO_2$ ) en la capacidad de remoción de las diferentes muestras de estudio.
- Evaluar la influencia de la presencia de agua sobre la capacidad de adsorción de las fracciones de *Aloe vera*.
- Extender el estudio del fenómeno de capacidad de adsorción de  $CO_2$  mediante gel de *Aloe vera*, a fin de evaluar su aplicación a nivel industrial.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Avila, Y., A. Vilorio y otros. *Corrosividad y compatibilidad de secuestrantes de H<sub>2</sub>S con diferentes tratamientos químicos en sistemas de recolección y transporte de gas*. Caracas: PDVSA-INTEVEP; 2002.
- [2] Universidad de Navarra, Servicio de Prevención de riesgos laborales. España, 2007. Consulta: 13/11/06. Disponible en: [www.unav.es/riesgoslaborales/gases/Gases%20puros/DIOXIDO\\_CARBONO.pdf](http://www.unav.es/riesgoslaborales/gases/Gases%20puros/DIOXIDO_CARBONO.pdf)
- [3] García, José Antonio *Estudio integrado de remoción de CO<sub>2</sub> en campos de gas libre*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas; 2006.
- [4] Juanes, José y otros *Informe Técnico INT-08607,2001*. Caracas: PDVSA – INTEVEP; 2001.
- [5] Rodrigues, Carolina *Estudio de métodos para la evaluación del desempeño de secuestrantes de H<sub>2</sub>S*. Trabajo de pasantía. Universidad Central de Venezuela. Caracas; 2003.
- [6] Ramirez, J. *Estudio técnico y económico del Aloe vera como posibles adsorbente del sulfuro de hidrogeno (H<sub>2</sub>S) en las instalaciones del manejo de gas natural*. Trabajo Especial de Grado. UNEXPO. Caracas; 2004.
- [7] Hunt, J *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2<sup>nd</sup> ed. San Francisco: W.H. Freeman and Company; 1996.
- [8] [naturalgas.org](http://www.naturalgas.org). Washington DC, Natural Gas Supply Association. 2004. Consulta: 14/11/06. Disponible en: <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>.
- [9] Yoll, Rafael J. L *Estudios de secuestrantes sólidos de H<sub>2</sub>S utilizados en la industria petrolera para el endulzamiento del gas natural*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 2004.
- [10] Enagas. Caracas: Ministerio de Energía y Petróleo, Ente Nacional de Gas. 2002 Consulta: 09/11/06. Disponible en: [www.enagas.gov.ve/publicaciones/publicaciones01\\_5.html](http://www.enagas.gov.ve/publicaciones/publicaciones01_5.html)
- [11] Quipusco E., Jaime. *Oportunidades en petroquímica para la industrialización del gas natural*. Congreso de la República del Perú. Lima, 2005. Consulta: 09/11/06. Disponible en: [www.congreso.gob.pe/congresista/2001/earanda/documentos/Presentacion\\_PQ\\_Congreso\\_JQuipusco.pdf](http://www.congreso.gob.pe/congresista/2001/earanda/documentos/Presentacion_PQ_Congreso_JQuipusco.pdf)
- [12] Grupo Energético Aguaytia. Lima: Grupo Energético Aguaytia. 2006 Consulta: 24/01/07. Disponible en: [www.aguaytia.com/i\\_energy01.htm](http://www.aguaytia.com/i_energy01.htm)

- 
- [13] Viloría, A. *Valorización del gas natural*. Presentación PDVSA-INTEVEP. Caracas. 2006
- [14] Shires, Terri y Kevin Fisher. *Field evaluation of a solid – based H<sub>2</sub>S scavenger*. EEUU: Gas Research Institute. 1995
- [15] ClearWater Engineering Chemistry. Houston, 2005. Consulta: 15/11/06. Disponible en: <http://www.cwichem.com/sulfaclear.html>.
- [16] Butler, J.. *Ionic equilibrium. A mathematical approach*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company. 1964
- [17] Waard C. y Lotz U.. *Prediction of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel*. Corrosion, 1993. Paper N° 69.
- [18] Schmitt, G. *Fundamental aspects of CO<sub>2</sub> corrosion*, Advances in CO<sub>2</sub> corrosion, 1984. p: 10-18.
- [19] Viloría A. y otros *Informe técnico INT-01675,86*. Caracas: PDVSA – INTEVEP. 1986.
- [20] Mendez, Milagros. *Efecto de la velocidad del fluido sobre las propiedades protectoras de crudos ante la corrosión por CO<sub>2</sub> mediante la técnica de electrodo de Cilindro Rotatorio*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Simón Bolívar, Caracas. 2001.
- [21] Viloría, A. y Vera, J. *Corrosión en la Industria Petrolera. Operaciones de perforación, producción y transporte de crudo y gas natural*. Guía Práctica de Corrosión, Subprograma XV-Corrosión/Impacto Ambiental sobre Materiales. Río de Janeiro. 1994
- [22] González V., Gabriela I. *Estudio del comportamiento de secuestrantes de H<sub>2</sub>S utilizados en corrientes de gas natural al norte del Estado Monagas*. Trabajo especial de Grado. Universidad Simón Bolívar, Caracas. 2001.
- [23] Campbell, John M. *Gas Conditioning and Processing*. Volumen 1. 8va ed. EEUU: John M. Campbell and Company. 2000
- [24] Maddox, R. N. *Gas and Liquid Sweetening*. EEUU: John M. Campbell and Company. 1977
- [25] Jiménez, V. y otros. *Aplicación de secuestrante comercial para la remoción de H<sub>2</sub>S del gas natural en el Complejo Muscar*. Caracas: PDVSA – INTEVEP. 1996
- [26] Pemex: Gas y Petroquímica Básica. Mexico D.F. 2005. Consulta: 23/11/06. Disponible en: [www.gas.pemex.com/PEMEX\\_Gas/Conozca+Pemex+Gas/Infraestructura/Producción/Plantas+de+Proceso/Endulzamiento](http://www.gas.pemex.com/PEMEX_Gas/Conozca+Pemex+Gas/Infraestructura/Producción/Plantas+de+Proceso/Endulzamiento)

- 
- [27] Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Madrid, 2007. Consulta: 23/11/06. Disponible en: [www.minas.upm.es/gaviota/Apuntes/rtorra/introduc\\_tratam\\_gas1.ppt](http://www.minas.upm.es/gaviota/Apuntes/rtorra/introduc_tratam_gas1.ppt)
- [28] Ramírez, M., A. Vilorio y otros. *Liquid H<sub>2</sub>S scavenger performance at hydrodynamic gas conditions*. Caracas: PDVSA – INTEVEP. 2003
- [29] Ramírez, Marjorie y otros. *Análisis de factibilidad para la aplicación de secuestrantes de H<sub>2</sub>S líquidos en San Tomé*. Caracas: PDVSA – INTEVEP. 2002
- [30] Eylander, J. R. G. y otros. *Developing low sour-gas reserves with direct-injection liquid hydrogen sulfide scavengers*. EUA: Baker Petrolite. 1999.
- [31] Fisher, Kevin S. y otros. *H<sub>2</sub>S scavenger process selection for natural gas treatment*. Gas Research Institute. GasTIPS. EEUU: Edit. Fall. 2000
- [32] Blanco, Francisco. *Estudio del comportamiento de secuestrantes sólidos de H<sub>2</sub>S utilizados en la industria petrolera*. Trabajo Especial de grado. Universidad Simón Bolívar, Caracas. 2003
- [33] Palacios, J.M. y otros. *Eliminación de H<sub>2</sub>S a alta temperatura de gases procedentes de la gasificación del carbón*. España: Instituto de Catálisis y Petroquímica. 2001
- [34] García P., José A. y Castillo M., Luis A. *Procedimiento para evaluar secuestrantes sólidos de gases ácidos en condiciones estáticas*. Caracas: PDVSA INTEVEP. 2005
- [35] Sanchez G., Luis. *Técnicas de caracterización de materiales Tema 1: Análisis Superficial*. Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias, Dpto. Química Inorgánica, Córdoba. 2005 Consulta: 11/06/07. Disponible en : <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAds.pdf>.
- [36]. Universidad de Alcalá. Facultad de Farmacia. Madrid. 2006. Consulta: 28/11/06. Disponible en: [www2.uah.es/farmacia/programas/fisicoquimica/fsuperficies/adsorcion.pdf](http://www2.uah.es/farmacia/programas/fisicoquimica/fsuperficies/adsorcion.pdf)
- [37] Ingold, C. K. *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, 2<sup>o</sup> ed, New York: Universidad de Cornell. 1966
- [38] Warner, John C., y otros. Green Chemistry. Environmental Impact Assessment Review. (24), 2004. p: 775-799
- [39] Universidad de Zaragoza. Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón. Zaragoza. 2007. Consulta: 15/04/07. Disponible en: <http://www.unizar.es/icma/divulgacion/quimica%20verde.html>

- 
- [40] Universidad Politécnica de Valencia. Facultad de Ciencias. Escuela de Biología. Valencia. 2006. Consulta: 16/04/07. Disponible en: [http://www.euita.upv.es/varios/biologia/Temas/tema\\_11.htm](http://www.euita.upv.es/varios/biologia/Temas/tema_11.htm)
- [41] Gobierno de Canarias. Centros de Audiovisual u Multimedia Escolar. Canarias, 2005. Consulta: 10/04/07. Disponible en: [www.proyectocame.org/sanbartolome/metabolismo.pdf](http://www.proyectocame.org/sanbartolome/metabolismo.pdf)
- [42] Hernández G., Rubén. *Libro Botánica OnLine*. Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. Departamento de Botánica, Mérida, 2002. Consulta: 10/04/07. Disponible en: [www.forest.ula.ve/~rubenhg/fotosintesis](http://www.forest.ula.ve/~rubenhg/fotosintesis)
- [43] Wikipedia: La enciclopedia libre. Florida, 2007. Consulta: 10/04/07. Disponible en: [es.wikipedia.org/wiki/Calentamiento\\_global](http://es.wikipedia.org/wiki/Calentamiento_global)
- [44] Madigan, Michael T. Y Barry L. Marrs. *Extremophiles*. Scientific American, (4), 1997. p: 82-87.
- [45] Gomes, Joseph y Walter Steiner. *The Biocatalytic potential of extremophiles and extremozymes*. Food Technol. Biotechnol. 42 (4), 2004, p: 223-225.
- [46] Hernández, Carolina y otros. *Aloe vera*, una planta de zonas áridas con propiedades funcionales. La Alimentación Latinoamericana, (266), 2006, p: 64-71
- [47] Casa Pía. Reus. 2004. Consulta: 19/11/06. Disponible en: [www.casapia.com/Paginacast/Paginas/Paginassolas/AloeVera.htm](http://www.casapia.com/Paginacast/Paginas/Paginassolas/AloeVera.htm).
- [48] Albonoz A. e Imery José. *Evaluación citogenética de ocho poblaciones de Aloe vera L. de la Península de Araya-Venezuela*. Departamento de Biología, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná. CIENCIA 11(1), 2003, p: 5-13.
- [49] Fundapyme. Caracas, 2005. Consulta: 15/11/2006. Disponible en: [www.fundapyme.gov.ve/Competitividad/Principal.htm](http://www.fundapyme.gov.ve/Competitividad/Principal.htm).
- [50] Mori: Farmacias y Perfumerías. Caracas, 2005. Consulta: 01/09/2004. Disponible en: [farmaciamori.com/htm/informes/aloe%20vera.htm](http://farmaciamori.com/htm/informes/aloe%20vera.htm).
- [51] Castillo M., Luis A. García P., José A. y Vilorio V., Dario A.. *Estado del arte y caracterización del Aloe vera y sus fracciones*. Caracas: PDVSA-INTEVEP. 2005
- [52] Ramírez R., Nelkys B. *Evaluación del efecto protector de recubrimientos de Aloe utilizando diagramas de impedancia electroquímica*. Punto Fijo: Centro de Investigaciones Tecnológicas (CITEC). Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda" Programa de Ingeniería Química. Área de Tecnología. 2002

- 
- [53] Larionova, M., Merendez, R., Valiente, O. y FUSTE, V. *Estudio químico de los polisacáridos presentes en Aloe vera L y Aloe arborescens Miller cultivadas en Cuba*. Plant Med. 2004. Consulta: 13/11/2006. Disponible en : [bvs.sld.cu/revistas/pla/vol9\\_01\\_04/pla04104.htm](http://bvs.sld.cu/revistas/pla/vol9_01_04/pla04104.htm).
- [54] Nutrigold Ltd. Birmingham. 2004 Consulta: 20/10/2004. Disponible en: <http://www.nutrigold.co.uk/news/aloevera12.htm>
- [55] Aloe Jaumave S.A. Mexico D.F. 2005. Consulta: 01/12/2006. Disponible en: [www.aloejaumave.com/infor\\_i.php](http://www.aloejaumave.com/infor_i.php).
- [56] Tai-Nin Chow, Jimmy ¶, David A. Williamson#, Kenneth M. Yates#, y Warren J. Goux. ¶*Chemical Characterization of the Immunomodulating Polysaccharide of Aloe Vera L.*. Department of Chemistry, The University of Texas , Dallas. 2006  
Consulta: 11/12/06. Disponible en: [www.iasc.org/AloeStructure080604.pdf](http://www.iasc.org/AloeStructure080604.pdf)
- [57] Kojo E. y Qian H. *Aloe vera: A Valuable Ingredient for the Food, Pharmaceutical and Cosmetic Industries- A Review*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2004
- [58] Carretero A., María Emilia. *Compuestos fenólicos: Quinonas*. Panorama Actual Med., 24 (236), 2000. p: 778-782
- [59] García, Femenia, Pascual Simal y Rosselló C. *Effects of Heat Treatment and Dehydration on Bioactive Polysaccharide Acemannan and Cell Wall Polymers from Aloe barbadensis Miller*. Carbohydrate Polymers, 2003. p: 397-405.
- [60] Skoog, D. *Análisis instrumental*. España: Edit. McGraw-Hill. 1994
- [61] Rosa-Brussin, M; Avendaño, F. y De Jesus, J. Caracterización fisicoquímica de catalizadores. Caracas: PDVSA – INTEVEP. 2004
- [62] [www.geocities.com/lebr7/viscosidad.htm](http://www.geocities.com/lebr7/viscosidad.htm) (Consulta: 12/12/06)
- [63] [ejeafche.uvigo.es/1\(1\)2002/002112002F.htm](http://ejeafche.uvigo.es/1(1)2002/002112002F.htm) (Consulta: 12/12/06)^
- [64] Clasen, C. y Kulicke W.. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivates. Progress in Polymer Science, 26, 2001. p: 1839-1919.
- [65] Román O., Mónica N. y otros. *Especificaciones de la caracterización fisicoquímica de sólidos utilizados como secuestrantes para la remoción de H<sub>2</sub>S de corrientes de gas natural*. Caracas: PDVSA-INTEVEP. 2006
- [66] Cooper A.. *Differential Scanning Microcalorimetry*. Glasgow: Glasgow University. 2002

---

[67] Castillo M., Luis A. *Estudio de la factibilidad técnica de aplicación de biopolímeros y efecto de las nanopartículas en el tratamiento de incrustaciones y corrosión en la industria del gas*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas. 2005

[68] Universidad Politécnica de Madrid. Unidad Docente de Análisis Instrumental y Operaciones Básicas. *Tema 9: Espectroscopia de absorción en el infrarrojo*. Madrid, 2007. Consulta (17/05/07). Disponible en:  
<http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/TEMA9.pdf>.

[69] Universidad de la República Montevideo- Uruguay. Facultad de Química. Departamento Estrella Campos. Química Analítica II. *Practica 5: Identificación cualitativa de polímeros por espectroscopia infrarroja*. Montevideo, 2006.  
Consulta: 07/05/07. Disponible en:  
<http://dec.fq.edu.uy/ecampos/analitica/analitica2/practico/lab5.pdf>.

[70] Hester R. (2001). Molecular Weight Determination by Dilute Solution Viscosity Measurements. <http://www.pslc.ws/macrog/lab/dsvh.htm>

[71] Danhof, I. The history of Biopolímer total process. 2004. Consultado en 01/09/2004. Disponible en: [www.aloejaumave.com/infor\\_i.php](http://www.aloejaumave.com/infor_i.php).

[72] García-Colín S., Leopoldo y Rodríguez Z., Rosalío. (1992) *Líquidos Exóticos*. Edit: Fondo de Cultura Económica, México. Consulta: 31/05/07.  
Disponible en:  
[http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/104/htm/sec\\_4.htm](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/104/htm/sec_4.htm)

[73] Bell A. *Complex carbohydrates*. 2004. Consultado en 03/12/2004. Disponible en [www.food.rdg.ac.uk/online/fbmf1/Fs355.ppt](http://www.food.rdg.ac.uk/online/fbmf1/Fs355.ppt).

[74] Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas. Departamento de química física I. *Macromoléculas y biopolímeros: Tema 3*. 2007. Consulta: 31/05/07. Disponible en: <http://oboe.quim.ucm.es/docuned/TEMA3.pdf>.

[75] <http://www.geo.utexas.edu/courses/376m/LectureNotes/acidbase.pdf>  
Consulta.[24/11/2006]

[76] Sherman, Jhon. *About pKa's*. Universidad de British Columbia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. 2006. Consulta: 06/06/07. Disponible en:  
<http://www.chem.ubc.ca/courseware/330/pKa.pdf>

[77] García L., Rafael. *Caracterización textural de adsorbentes*. Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile. 1999

---

[78] J. ROUQUEROL y otros. *Recommendations for the characterization of porous solids*. Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758, 1994.

[79] Sanchez G., Luis. *Técnicas de caracterización de materiales Tema 6: Análisis Térmico*. Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias, Dpto. Química Inorgánica, Córdoba. 2005 Consulta: 11/06/07. Disponible en : <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>.

[80] Nandi N. Y Bagchi B. *Dielectric Relaxation of Biological Water*. J. Phys. Chem. B, 101, 10954-10961. 1997

[81] Kishi A. y Toraya H. *Simultaneous measurements of X-Ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) data under controlled humidity condition: instrumentation and application to studies on hydration, de hydration, and rehydration processes of pharmaceutical compounds*. The Rigaku Journal, N° 1, Vol. 21, 2004. p: 25-30.

[82] Cassel, R. Bruce. () *New DSC technology for measuring the glass transition of amorphous engineering thermoplastics*. American Laboratory . 2002, p: 22-27.

[83] Pietrucha, Krystyna. *Changes in denaturation and rheological properties of collagen-hyaluronic acid scaffolds as a result of temperature dependencies*. International Journal of Biological Macromolecules N° 36, 2005, p: 299-304