

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE LA PARAFINA CRISTALINA NACIONAL CON EL FIN DE INCREMENTAR SU VALOR AGREGADO EN APLICACIONES PATOLÓGICAS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Wadou Baré

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Rosales M., Ennayaileth
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, junio de 2005

Caracas, junio de 2005

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 Ennayaileth Rosales Moreno, titulado:

**“Evaluación del proceso de refinación de la parafina cristalina nacional
con el fin de incrementar su valor agregado en
aplicaciones patológicas”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente 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. Francisco Yáñez
Jurado

Prof. Samir Marzuka
Jurado

Prof. Wadou Baré
Tutor Académico

Dedicatoria
A Dios
A mi novio Miguelángel, mi gran amor
A mis padres
A mi universidad

“Somos lo que hacemos cada día. De modo que la excelencia no es un acto, sino un hábito”. Aristóteles

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios, quien ha permitido que la sabiduría dirija y guíe mis pasos. Ha sido el todopoderoso, quien ha iluminado mi sendero cuando más oscuro ha estado. Ha sido el creador de todas las cosas, el que me ha dado fortaleza para continuar cuando a punto de caer he estado; por ello, con toda la humildad que de mi corazón puede emanar, le doy gracias a Dios.

A mis Padres, Emilia y Florencio, por haberme proporcionado una formación integral como persona y como profesional. A mi papá, quien me inculcó la importancia del estudio y a tí mamá por tu apoyo y comprensión en todo momento.

A tí, Miguelángel, por tu amor, tu cariño, tu paciencia y comprensión. Por estar a mi lado apoyándome desde el comienzo de mi carrera y darme ánimos para seguir adelante. Por estar presente en mis alegrías y tristezas; por confiar en mí y enseñarme que todo tiene solución. Este triunfo también es un logro tuyo, te amo.

A mis hermanas, Diamelys, Enit, Elibeth y Ennibeth, todas son un gran orgullo para mí y un ejemplo a seguir. Gracias por estar siempre pendiente de mí de una u otra forma, con sus consejos, amistad y su ayuda incondicional en todo momento.

A la familia Blanco, mis más sinceros sentimientos de gratitud por toda la ayuda prestada en la culminación de esta tesis y su colaboración desinteresada a lo largo de mi carrera.

Un trabajo como el que aquí se presenta, siempre es el resultado sinérgico de esfuerzos individuales, institucionales y comunitarios. Una página no alcanzaría para citar a todos los que directa o indirectamente contribuyeron para obtener los resultados que a continuación se presentan, sin embargo, y corriendo el riesgo de caer en odiosas omisiones, se referencia a continuación a los pilares de esta investigación.

Al Prof. Wadou Baré, por su asesoría y predisposición permanente e incondicional en aclarar mis dudas. Todo este esfuerzo no hubiese sido posible sin su ayuda, amistad e incondicional disposición para resolver las dificultades que enfrentamos.

A la Prof. Martha Mediavilla, por sus consejos oportunos y la asesoría prestada en pro del mejoramiento de los resultados obtenidos.

Al Prof. Rubén Bigott por estar siempre dispuesto a brindarme su ayuda para resolver los problemas que se me presentaron.

Al Ing. Marcos Colmenares, al Prof Luis Vázquez, al técnico Marcial Pérez, y a la técnica Nury Guarán, quienes me prestaron toda su ayuda y colaboración para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado.

A la Sra. Iraida Rojas, por su incondicional amistad y apoyo en todo momento.

“Gracias a Todos”

Rosales M., Ennayaileth A

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE REFINACIÓN DE LA PARAFINA CRISTALINA NACIONAL CON EL FIN DE INCREMENTAR SU VALOR AGREGADO EN APLICACIONES PATOLÓGICAS

Tutor Académico: Dr. Wadou Baré. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2005, 145 págs.

Palabras Clave: Parafinas, Refinación, Adsorción.

Resumen. La finalidad del presente trabajo es evaluar el proceso de refinación de la parafina cristalina nacional para incrementar su valor agregado en aplicaciones patológicas. Las series de la parafina (formula química del tipo C_nH_{2n+2}), se caracterizan por tener una gran estabilidad química. El nombre de cada miembro culmina en -ano, como ejemplos, metano, etano, hexano y hexadecano. En la naturaleza se encuentran grandes cantidades de parafina, pero también puede ser producida sintéticamente. San Roque es la única refinería en el país que produce parafinas desde hace más de treinta y siete años. La parafina tiene una amplia variedad de usos en nuestro país. Algunas industrias la utilizan para la elaboración del papel y cartón parafinados con sus derivados, – que se usan como artículos de escribir-, en la industria automotriz, en la manufactura de velas y en el sector médico, entre otros.

Para cumplir los objetivos propuestos, primero se realizaron ensayos de disolución a las parafinas nacional e importadas para escoger los solventes de trabajo a temperaturas de 27°C y 40°C por 24 horas. Seguidamente, las muestras fueron analizadas por análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, análisis infrarrojo y espectrometría de masas. Posteriormente, la parafina nacional fue sometida a pruebas experimentales de adsorción con carbón activado y bauxita, filtración utilizando extracción Soxhlet y cristalización mediante evaporación del solvente. Luego del proceso de refinación, se caracterizó nuevamente la parafina nacional mediante calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas, con el objetivo de observar los cambios de pureza de la muestra durante la secuencia experimental.

Analizando los resultados obtenidos, se puede decir que el proceso de refinación de la parafina cristalina nacional utilizando carbón activado como adsorbente fue favorable, debido a que se observaron cambios físicos en la parafina. Al comparar la parafina nacional antes y después del proceso de refinación mediante espectrometría de masas, se observaron cambios en las proporciones de los componentes presentes, los cuales son mayoritarios antes de la refinación.

En el espectro de masas de la parafina nacional refinada no se apreciaron trazas ni impurezas, lo cual indica que el método de refinación empleado fue favorable para la obtención de una parafina nacional de mayor pureza

Con estos resultados se recomendó la realización de secuencias experimentales para validar el proceso de refinación de la parafina cristalina nacional y así poder garantizar la reproducibilidad de los resultados obtenidos y estudiar el efecto de agregar aditivos o polímeros a la parafina nacional refinada para disminuir el punto de fusión de la misma e investigar su posible aplicación en el campo patológico

ÍNDICE

Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tablas	xv
Lista de Símbolos	xiii
 Capítulo 1: Introducción	 19
1.1. Objetivos de la Investigación	21
1.1.1. Objetivo General	21
1.1.2. Objetivos Específicos.....	21
 Capítulo 2: Revisión Bibliográfica.....	 23
2.1. La composición del Petróleo	23
2.2. Las series del Hidrocarburo.....	23
2.3. Proceso de Desparafrinación	29
2.3.1. El uso del propano como solvente del desparafrinado	31
2.3.2. El proceso Bari-Sol	32
2.3.3. Desparafrinado por medio de Mezclas de Cetonas	33
2.3.4. El proceso Edeleanu	33
2.4. Purificación de las Ceras de Parafina	34
2.5. Proceso de Extracción de parafinas usado en la Refinería San Roque.....	38
2.6. Clasificación de las Ceras de Parafina.....	43
2.7. Propiedades Químicas de las Parafinas Líquidas y Ceras de Parafina	46

2.7.1. Preparación y métodos analíticos para el estudio de las propiedades de las Parafinas Líquidas y Ceras de Parafinas.....	46
2.7.1.1. Métodos de Separación....	47
2.7.1.2. Métodos Basados en las características Físicas.....	53
2.7.1.3. Métodos Analíticos para la Determinación de los Componentes individuales ..	54
2.7.2. Composición Química de las Parafinas Líquidas y Ceras de Parafina	55
2.8. Recuperación de Hidrocarburos Parafínicos Normales por Cristalización Extractiva de Las fracciones del Petróleo por medio de La Urea	58
2.9. Propiedades Físicas de la Cera de Parafina.....	65
2.9.1. Temperatura de fusión y temperatura De ebullición	65
2.9.2. Densidad	66
2.9.3. Propiedades Ópticas	67
2.9.4. Propiedades Reológicas	68
2.9.5. Solubilidad	68
2.10. Aplicaciones de la Cera de Parafina	69
Capítulo 3: Metodología y plan de experiencias	71
3.1. Descripción de los equipos	72
3.1.1. Análisis Termogravimétrico.....	72
3.1.2. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	73
3.1.3. Espectroscopía de infrarrojo.....	74
3.1.4. Cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS).....	75
3.1.5. Extracción soxhlet.....	76
3.1.6. Rotaevaporador R-110.....	78
3.2. Procedimiento Experimental	78
3.2.1. Parafinas empleadas	80

3.2.2. Selección del solvente.....	80
3.2.3. Caracterización físico-química de las parafinas.....	81
3.2.4. Extracción Soxhlet.....	84
3.2.5. Adsorción con carbón activado y bauxita	85
3.3. Plan de Experiencias.....	86
 Capítulo 4: Resultados y Análisis del proceso de Refinación.....	88
4.1. Selección del solvente.....	88
4.2. Caracterización físico-química de las Parafinas.....	90
4.2.1. Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA).....	90
4.2.2. Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	94
4.2.3. Caracterización mediante espectroscopía infrarroja.....	101
4.2.4. Caracterización mediante espectrometría de masas.....	108
4.3. Refinación de la parafina cristalina nacional...	124
4.3.1. Determinación de la relación parafina-solvente óptimas.....	124
4.3.2. Extracción Soxhlet.....	125
4.3.3. Adsorción con carbón activado y bauxita.....	126
4.3.4. Diseño conceptual del proceso de refinación de la parafina cristalina nacional.....	131
4.3.5. Diagrama de flujo de la parafina cristalina nacional refinada	137
 Capítulo 5: Conclusiones.....	140
5.1. Recomendaciones.....	142
5.2. Bibliografía	144

Apéndices.....	A
Apéndice A	B
Apéndice B	C
Apéndice C	D.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Diagrama de Flujo de la eliminación del aceite contenido en una cera de parafina por el proceso Edeleanu GmbH	37
Figura 2.2.	Diagrama de flujo del proceso de Destilación en la Refinería San Roque	39
Figura 2.3.	Diagrama de flujo del proceso de obtención de Pasta de Parafina	41
Figura 2.4.	Diagrama de flujo del proceso de Purificación de pasta y recuperación del solvente en la Refinería San Roque	42
Figura 2.5.	Clasificación de las parafinas líquidas y ceras de parafina del petróleo	44
Figura 2.6.	Método para determinar el contenido de n-alcanos e iso-alcanos contenidos en la cera macro y microcristalina	50
Figura 2.7.	Combinación de métodos de separación en ceras macro y microcristalinas desarrollados por Spengler y Jantzen	52
Figura 2.8.	Diagrama de flujo del desparafinado del aceite por el proceso Edeleanu GmbH	63
Figura 2.9.	Densidad en función de la temperatura de Fusión de una cera de parafina comercial	67

Figura 3.1.	Equipo de Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analyzer 951)	73
Figura 3.2.	Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC821)	74
Figura 3.3.	Equipo de espectroscopía infrarrojo (FT-IR marca Nicolet, modelo magna 560)	75
Figura 3.4.	Equipo de cromatografía de gases con detector de masas (CG-MS)	76
Figura 3.5.	Equipo de Extracción tipo Soxhlet	77
Figura 3.6.	Rotaevaporador R-110.....	78
Figura 3.7.	Diagrama de flujo del Método experimental (I)	87
Figura 3.8.	Diagrama de flujo del Método experimental (II).....	87
Figura 4.1.	Termograma TGA de la parafina nacional en aire a 50 °C/min).....	91
Figura 4.2.	Termogramas TGA de las parafinas nacional e importadas en aire a 50 °C/min.....	92
Figura 4.3.	Termograma DSC de la Parafina Nacional.....	95
Figura 4.4.	Termograma DSC de la parafina importada.....	96

Figura 4.5.	Termograma DSC de la parafina importada paraplast	97
Figura 4.6.	Termograma DSC de la parafina importada granulada 1	99
Figura 4.7.	Termograma DSC de la Parafina importada granulada 2.....	100
Figura 4.8.	Espectro infrarrojo de la parafina nacional	102
Figura 4.9.	Espectro infrarrojo de la parafina importada	103
Figura 4.10.	Espectro infrarrojo de la parafina Importada paraplast	104
Figura 4.11.	Espectro infrarrojo de la parafina importada granulada 1.....	106
Figura 4.12.	Espectro infrarrojo de la parafina importada granulada 2.....	107
Figura 4.13.	Espectro de masas de la parafina nacional representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min).....	109
Figura 4.14.	Espectro de masas de la parafina importada representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min).....	112

Figura 4.15.	Espectro de masas de la parafina importada paraplant representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min).....	114
Figura 4.16.	Espectro de masas de la parafina importada granulada 1 representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min).....	118
Figura 4.17.	Espectro de masas de la parafina importada granulada 2 representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min).....	121
Figura 4.18.	Espectro de masas de la parafina nacional refinada representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min).....	128
Figura 4.19.	Espectros de masas de la parafina nacional antes y después de su refinación	130
Figura 4.20.	Diagrama de flujo del proceso de destilación en la Refinería San Roque.....	134
Figura 4.21.	Diagrama de flujo del proceso de obtención de pasta de parafina en la Refinería San Roque con un rango de fusión entre 54°C y 58°C, aproximadamente.....	136
Figura 4.22.	Diagrama de flujo de la parafina cristalina nacional refinada en San Roque.....	137
Figura 4.23.	Diagrama de flujo de la parafina cristalina nacional refinada.....	138

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Propiedades físicas de algunos alcanos en el Petróleo.....	25
Tabla 2.2.	Alcanos y cicloalcanos contenidos en las fracciones de gasolina de diferentes crudos.....	26
Tabla 2.3.	Alcanos y cicloalcanos contenidos en las gasolinas de crudos diferentes.....	27
Tabla 2.4.	Distribución de los átomos de carbono de los alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos en la refinación de aceites lubricantes.....	28
Tabla 2.5.	Composición de las fracciones de aceites lubricantes entre C ₂₅ -C ₃₅ átomos de carbono	29
Tabla 2.6.	Resultados de la eliminación de aceite en un crudo de cera parafínica por el proceso Edeleanu GmbH	38
Tabla 2.7.	Clasificación de la ceras de parafina macrocristalina, intermedia y microcristalina de acuerdo a sus características	46
Tabla 2.8.	Propiedades de dos n-alcanos y sus isómeros ramificados en el rango de la cera de parafina macrocristalina	57

Tabla 2.9.	Características de las ceras microcristalinas de diferentes crudos	58
Tabla 2.10.	Proporción molar de los compuestos en el producto de adición	59
Tabla 2.11.	Resultados de la operación de desparafinado de un aceite con urea	64
Tabla 2.12.	Rangos de fusión de algunos alcanos	65
Tabla 2.13.	Densidad de las ceras de parafina macrocristalina con diferentes temperaturas de Fusión.....	66
Tabla 2.14.	Solubilidad de la cera de parafina macrocristalina en diferentes solventes	67
Tabla 4.1.	Solventes apropiados para las parafinas en estudio a 27 y 40 °C.....	89
Tabla 4.2.	Compuestos presentes en la parafina nacional	110
Tabla 4.3.	Compuestos presentes en la parafina importada.....	113
Tabla 4.4.	Compuestos presentes en la parafina importada paraplast.....	116
Tabla 4.5.	Compuestos presentes en la parafina importada granulada 1	119

Tabla 4.6.	Compuestos presentes en la parafina importada granulada 2	122
Tabla 4.7.	Porcentaje másico de los n-alcanos mayoritarios presentes en las parafinas	123
Tabla 4.8.	Proporciones parafina-solvente utilizadas	124
Tabla 4.9.	Compuestos presentes en la parafina nacional refinada.....	129

LISTA DE SÍMBOLOS

➤ CG	Cromatografía de Gases
➤ d	Densidad (g/l)
➤ d_4^{20}	Densidad Relativa a 20 °C (g/l)
➤ d_4^{90}	Densidad Relativa a 90 °C (g/l)
➤ DSC	Calorimetría diferencial de barrido
➤ EM	Espectrometría de masas
➤ FT-IR	Espectrofotómetro de Infrarrojo de transformada de Fourier
➤ $m.p$	Temperatura de Fusión (°C)
➤ M	Peso Molecular (g/mol)
➤ n	Índice de Refracción
➤ n_D^{20}	Índice de Refracción a 20 °C
➤ n_D^{70}	Índice de Refracción a 70 °C
➤ RMN	Resonancia Magnética Nuclear
➤ TGA	Análisis Termogravimétrico
➤ tr	Tiempo de retención

1. INTRODUCCIÓN

Venezuela, debido a su riqueza petrolera, es uno de los países en desarrollo más interesantes. Su alta producción petrolera lo coloca en un lugar privilegiado por la variedad de sus productos refinados destinados a la exportación y consumo interno, los cuales sustentan una parte importante de su economía.

Dentro de la gama de derivados del petróleo para el sector nacional, existe uno de gran demanda: *la parafina*. San Roque es la única refinería en el país que la produce desde hace más de treinta y siete años. En la actualidad su producción diaria alcanza las ochenta toneladas, equivalentes a 5.300 barriles de crudo. ^[1]

La parafina tiene una amplia variedad de usos en Venezuela. Algunas industrias la utilizan para la elaboración del papel y cartón parafinados con sus derivados, – que se usan como artículos de escribir-, en la industria automotriz, en la manufactura de velas y en el sector médico, entre otros. ^[2]

Existen dos tipos de parafinas, la micro y la macro. En San Roque sólo se produce la macro y un tipo de parafina micro nacional que es una mezcla de la macro con una parte de la micro importada que por su alta pureza es la que se valoriza con un precio más alto en el sector nacional. Diariamente son distribuidas 80 toneladas de parafinas, 20% en forma sólida incluyendo la micro nacional y el resto en forma líquida. ^[1,3]

Debido a que dicha refinería se limita a la producción de estas parafinas, los usos de las mismas se encuentran restringidos a la manufactura de velas, fósforos, ceras, papel, etc., permaneciendo el sector salud sin la posibilidad de obtener la parafina nacional como materia prima para la elaboración de cortes de tejidos parafinosos utilizados en biopsias y autopsias que tienen un alto valor agregado. Por lo tanto, es

necesario importar parafinas de alta calidad y elevados costos para satisfacer las necesidades del mercado interno. ^[1,4]

Es por ello, que se evaluará el proceso de refinación de la parafina nacional con el fin de mejorar el procesamiento de la misma para obtener parafinas que cumplan las especificaciones requeridas para ser utilizadas en aplicaciones patológicas, lo cual permitirá aumentar su valor agregado y sustituir así la importación de otras parafinas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo General

El presente trabajo tuvo como finalidad evaluar el proceso de refinación de la parafina cristalina nacional producida en la refinería San Roque y su aplicación como sustituto de otras parafinas importadas utilizadas en aplicaciones patológicas.

1.1.2. Objetivos Específicos

A continuación, se presentan los objetivos específicos que se deben lograr en aras de alcanzar el objetivo general.

- 1.1.2.1. Caracterizar la parafina cristalina nacional (punto de fusión y composición, entre otros).
- 1.1.2.2. Caracterizar las parafinas importadas (punto de fusión y composición, entre otros).
- 1.1.2.3. Comparar las propiedades de dichas parafinas y establecer las diferencias fundamentales entre las mismas, con el fin de optimizar el proceso de producción de la parafina nacional.
- 1.1.2.4. Realizar pruebas a escala de laboratorio para mejorar las propiedades de la parafina nacional, evaluando el proceso de refinación de dicha parafina.

- 1.1.2.5. Caracterizar la parafina cristalina nacional mejorada y comparar los resultados obtenidos con los que se tienen a través de la parafina importada.
- 1.1.2.6. Diseñar un procedimiento conceptual del proceso de refinación de la parafina cristalina nacional mejorada.
- 1.1.2.7. Realizar el Diagrama de Flujo del Proceso (DFP).

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo, se presentan las definiciones básicas requeridas para familiarizarse con los términos y procesos involucrados en el proceso de refinación de las parafinas.

2.1. La composición de petróleo

La mayor parte de los componentes presentes en el petróleo consisten en carbono e hidrógeno. Además de estos compuestos llamados hidrocarburos, existen otros que contienen pequeñas cantidades de azufre, oxígeno y nitrógeno. Las operaciones físicas de refinamiento, como la vaporización, el fraccionamiento y el enfriamiento, están gobernadas en gran magnitud por las propiedades de los hidrocarburos, debido a que ellos constituyen el volumen del petróleo, pero las operaciones químicas, como tratamiento y filtración, son gobernados por la presencia de azufre, oxígeno, nitrógeno y en alguna magnitud, por pequeñas cantidades de hidrocarburos reactivos que pueden estar presentes. [5]

2.2. Las series de los hidrocarburos

De las diversas series de los hidrocarburos presentes en el petróleo, sólo algunas han sido estudiadas completamente para guiar el desarrollo comercial. Entre las más conocidas se encuentran: las parafinas, las olefinas, los naftenos y los compuestos aromáticos. [5]

Las series de la parafina (formula química del tipo C_nH_{2n+2}), se caracterizan por tener una gran estabilidad. El nombre de cada miembro culmina en -ano, como ejemplos, metano, etano, hexano y hexadecano. A temperatura ambiente los miembros, con la excepción de aquellos que contienen un átomo de

carbono terciario, son químicamente estables frente al vapor de ácido sulfúrico, álcalis concentrado, ácido nítrico o ácido crómico. Ellos reaccionan lentamente con el cloro en presencia de luz solar y con el bromo o el cloro en presencia de un catalizador. La reacción normalmente ocurre por la sustitución de un elemento o grupo químico por un átomo de cloro o bromo. [5,6]

En la naturaleza se encuentran grandes cantidades de parafina, pero también puede ser producida sintéticamente. Las parafinas de bajo peso molecular son encontradas en el gas natural y las de medio o alto peso molecular en el petróleo. En escala industrial, las parafinas pueden ser manufacturadas a partir de la hidrogenación del monóxido de carbono por la síntesis de Fischer Tropsch. Además, pueden ser obtenidas del alquitrán por la destilación seca del carbón (principalmente del carbón marrón) y otros materiales orgánicos (madera, lignito, etc).

Las parafinas líquidas a temperatura ambiente que contienen cadenas de alcanos superiores a 10 átomos de carbono, son producidas a partir del kerosene y de las fracciones de gasoil obtenidas por destilación de los crudos de hidrocarburos presión atmosférica. Las parafinas líquidas del petróleo se encuentran comprendidas en el rango de C_{10} a C_{18} átomos de carbono. El peso molecular promedio de dichas parafinas varía entre 150 y 250 g/mol. [6]

El término cera de parafina es usado para mezclas de varios grupos de hidrocarburos, esencialmente parafinas y cicloalcanos, los cuales son sólidos a temperatura ambiente. Actualmente, la cera parafínica es de gran valor y se obtiene como producto primario, es decir, ciertas fracciones de los crudos de aceite son desparafinados con el propósito de obtener ceras de parafina, mientras que los productos desparafinados son craqueados para la producción de gasolina.

Los aceites crudos y sus productos, contienen un largo número de parafinas individuales. Las principales características físicas en la mayoría de los alcanos se listan en la Tabla 2.1, donde se observa que el n-pentano es un líquido y el n-hexadecano es un sólido a temperatura ambiente.

Tabla 2.1: Propiedades físicas de algunos alcanos en el petróleo [6]

Componente	Peso Molecular (g/mol)	Punto de Fusión, °C (101 kPa)	Punto de ebullición, °C (101 kPa)	Densidad A 20 °C (g/cm ³)	Temperatura crítica, °C
Metano	16	-182,5	-161.5	0.424*	-82
Etano	30	-183.0	-88.5	0.546*	32
Propano	44	-187.0	-42.0	0.582*	96
Butano	58				
n-butano		-135.8	-0.5	0.602*	153
iso-butano		-159.5	-12.0	0.596*	134
Pentano	72				
n-pentano		-129.5	36.0	0.625	197
iso-pentano		-159.5	28.0	0.620	188
2,2-dimetilpropano		-16.5	9.5	0.613**	184
Hexano	86				
n-hexano		-94.0	69.0	0.659	235
2-metilpentano		-153.5	60.0	0.656	228
3-metilpentano		-118.0	63.0	0.664	227
n-Hexadecano	226	18.0	287	0.774	462

* En el punto de ebullición

** A 0°C

Las fracciones contenidas en el petróleo, dependen de la fuente del crudo y en adición con los alcanos, pueden variar la cantidad de otros hidrocarburos presentes (cicloalcanos y compuestos aromáticos).

La Tabla 2.2 presenta el contenido de alcanos y cicloalcanos presentes en los productos de la gasolina de diferentes crudos que se encuentran por encima del rango de destilación, comprendido entre 40-120 °C.

Tabla 2.2: Alcanos y cicloalcanos contenidos en las fracciones de gasolina de diferentes crudos [6]

Crudo	% En volumen			
	n-Alcanos	iso-Alcanos	Ciclopentanos	Ciclohexanos
Ponca Field, Oklahoma	35.7	20.5	23.4	20.4
Greendale Kawkalian field, Michigan	63.1	13.2	8.0	15.7
Conroe field, Texas	18.2	20.3	17.3	44.2
Lovaszi field, Hungria	26.0	17.2	27.0	29.8
Budafa field, Hungria	30.8	18.9	29.5	20.8

Al incrementarse el peso molecular, las composiciones de las fracciones del petróleo son cada vez más complejas. Los alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos contenidos en las diferentes gasolinas y fracciones de nafta obtenidos de tres crudos diferentes son mostrados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Alcanos y cicloalcanos contenidos en las gasolinas de crudos diferentes [6]

Rango de ebullición, °C (101 kPa)	% En volumen								
	Slaughter field			Wasson field			Yates field		
	Alcanos	Ciclo-alcanos	Aromáticos	Alcanos	Ciclo-alcanos	Aromáticos	Alcanos	Ciclo-alcanos	Aromáticos
38-95	49.9	30.4	19.7	55.1	34.4	10.5	81.6	18.4	0.0
95-115	31.9	37.9	30.2	35.5	37.6	26.9	29.1	70.9	0.0
115-140	35.1	40.2	24.7	34.5	41.0	24.5	38.0	61.0	1.0
140-160	43.1	38.6	18.3	44.6	34.5	20.9	34.1	62.5	3.4

Puede notarse que en el caso de las fracciones de Yates field, el contenido de alcanos decrece y el contenido de cicloalcanos crece sustancialmente en el rango del punto de ebullición. En el caso de los otros dos crudos, tal inequívoco cambio puede ser observado en los alcanos y cicloalcanos, en los compuestos aromáticos el volumen más alto se encuentra en la fracción de crudo comprendida entre 95°C y 115 °C.

Las fracciones y los residuos de la destilación favorables para la manufactura de aceites lubricantes, son más complejos en composición. En esta destilación fraccionada, el número de átomos de carbono de los componentes varía entre 25 y 40. Los componentes en el aceite residual se hallan comprendidos entre 50 y 60 átomos de carbono y en algunos casos, son encontradas cadenas por encima de 80 átomos de carbono. [2]

La composición química de los aceites lubricantes obtenidos por refinación de éstos materiales, difiere de la composición de los destilados y de los residuos de aceites actuales, como resultado de una operación de refinación. Las diferentes composiciones dependen del peso molecular promedio (determinado por la viscosidad) y de la magnitud de la refinación (índice de viscosidad). En la Tabla 2.4, se muestra el número total de átomos de carbono contenidos en los

componentes constituidos por los aceites lubricantes y los grupos individuales de hidrocarburos. [6]

La composición de las fracciones de aceites lubricantes con alto punto de ebullición son presentados en la Tabla 2.5, donde se presentan los compuestos de las fracciones de aceites lubricantes entre C₂₅-C₃₅ átomos de carbono, obtenidos de la destilación fraccionada del crudo de Ponca field. [6]

Tabla 2.4: Distribución de los átomos de carbono de los alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos en la refinación de aceites lubricantes [6]

Tipo de aceite	Índice de viscosidad	Viscosidad a 98 °C* (mm ² /seg)	Distribución de átomos de carbono, %		
			Aromáticos	Cicloalcanos	Alcanos
Alto índice de viscosidad, aceite para aviones	100	101	4	29	67
Alto índice de viscosidad, aceite de motor	100	49	5	29	66
Índice de viscosidad medio, aceite de motor	70	63	5	39	56
Aceite con bajo índice de viscosidad	0	62	21	30	49
Aceite grado médico	73	48	0	42	58

* Tiempo de flujo en segundos, medido con el viscosímetro Saybolt Universal

Tabla 2.5: Composición de las fracciones de aceites lubricantes entre C_{25} - C_{35} átomos de carbono [6]

Componentes	% En volumen
n-Alcanos	13.7
iso-Alcanos	8.3
Monocicloalcanos	18.4
Bicicloalcanos	9.9
Tri y policicloalcanos	16.5
Monociclo aromáticos con cicloalcanos anillados	10.5
Biciclo aromáticos con cicloalcanos anillados	8.1
Triciclo aromáticos con cicloalcanos anillados	6.6
Policiclo aromáticos con contenidos bajos de hidrógeno y componentes no hidrocarbonados	8.0

De la composición del crudo del petróleo, puede notarse que las ceras de parafina son producidas principalmente de los destilados con puntos de ebullición superiores, iso-alcanos y aceites residuales contenidos en los hidrocarburos normales.

2.3. Proceso de desparafinación

El volumen de cera de parafina en los aceites crudos es muy variable y depende de su origen. El contenido promedio de cera en el crudo de Pennsylvania es de aproximadamente de 2% a 4% de cera; los aceites con alto contenido de cera parafínica, -por encima del 7% de cera-, se encuentran en Texas. Además, altos contenidos de cera de parafina pueden ser encontrados en los aceites soviéticos. El aceite de Assam contiene aproximadamente 11% de cera de parafina. [2]

La mayoría de las ceras de parafina presentes en los aceites crudos tienen el mismo rango de temperatura de ebullición que el de los aceites lubricantes. Por consiguiente, es imposible efectuar una separación por destilación. En estas fracciones de aceites lubricantes, el volumen de las ceras de parafina tienen una

cadena de carbono recta, mientras que las altas fracciones evaporadas y los residuos del proceso de destilación contienen hidrocarburos parafínicos de una naturaleza predominantemente ramificada (ceras microcristalinas). [2]

Las fracciones de aceites lubricantes pueden tener más de 30% de cera de parafina. Por lo tanto, éstos deben ser libres de la misma, ya que si está presente solamente el 1% de cera de parafina en el aceite lubricante, puede producirse la formación de gel a temperaturas comprendidas en el rango de 10 a 20 °C.

La mayor cantidad de desparafinado en los aceites lubricantes es llevado a cabo por medio de solventes. Este procedimiento consiste en disolver las fracciones de aceites lubricantes con un solvente adecuado, para luego someterlo a un proceso de cristalización por enfriamiento, del cual la cera es separada en forma cristalina. El residuo filtrado, -de la cera de parafina-, es sometido a un proceso de refinamiento, previa eliminación del aceite. De allí se obtienen los aceites lubricantes. Después de la filtración, el solvente es recirculado al proceso.

Los requisitos que deben ser cumplidos por el solvente son los siguientes:

- El solvente no debe ser corrosivo
- No debe ser tóxico
- Debe ser volátil con el vapor de agua.
- Debe separarse fácilmente del agua
- No debe reaccionar con el agua.
- Debe ser miscible en cualquier proporción con el aceite a ser desparafinado a 35 °C
- Debe disolverse rápidamente en el aceite a -30 °C. A esta temperatura, la cera debe ser completamente insoluble.

El solvente más usado actualmente para el desparafinado es una mezcla de metil-etil-cetona y benceno técnico. Si la temperatura de enfriamiento es muy baja, se debe agregar tolueno a la solución, con el fin de prevenir la cristalización del benceno. Actualmente, se operan sesenta plantas de gran potencia con estos dos solventes en EE.UU. También es posible usar mezclas de acetona y benceno. Los desparafinados pueden llevarse a cabo en diferentes rangos de temperatura con la separación intermedia de la cera. [4]

En el proceso de Unión Oil, el solvente es añadido sólo durante la cristalización de la cera, la cantidad que fue agregada es incrementada cuando la cera es separada para mantener la masa en un rango de viscosidad aceptable. Cuando se alcanza la temperatura más baja, el solvente adicional es añadido, la mezcla es filtrada y el residuo es lavado. [4]

2.3.1. El uso de propano como un solvente del desparafinado

La solubilidad de cera de parafina en las fracciones de gasolina se incrementa al disminuir el peso molecular de las fracciones, cuando el peso molecular es superior a 90 g/mol, la solubilidad disminuye de nuevo. Por esta razón, es conveniente el desparafinado en hidrocarburos parafínicos gaseosos como los son el n-butano o el propano. El propano ha demostrado ser particularmente ventajoso. Tiene dos funciones primordiales: en primer lugar actúa como solvente y en el segundo lugar, puede emplearse simultáneamente como refrigerante en virtud de su bajo punto de ebullición, esto se consigue variando la presión en el equipo donde se realiza el proceso y manteniendo la temperatura en el rango establecido, eliminándose por completo las pérdidas por transferencia de calor. [2,4]

En este proceso, el propano y el aceite disuelto en la cera son mezclados y calentados a una presión reducida y a una temperatura tal, que la solución completa ocurre. Normalmente se usan 1-3 volúmenes de propano líquido por 1 volumen de aceite. La solución es enfriada gradualmente utilizando intercambiadores de calor hasta llegar a una temperatura de -35°C , la cual es alcanzada por la evaporación del propano. El refrigerante y la temperatura de filtración, deben encontrarse a 20°C por debajo de la temperatura establecida para el aceite. La pérdida de propano se compensa por la adición de propano fresco, de forma tal, que la proporción siempre es mantenida. La cera es filtrada continuamente y el residuo del filtrado es lavado con propano fresco. [2,4]

2.3.2. El proceso Bari-Sol

En este proceso, la parafina que contiene la fracción de aceite es tratada con un solvente mixto. El solvente tiene una alta gravedad específica. Por consiguiente, la mezcla aceite-solvente tiene una gravedad específica superior que la cera a separar. Para este propósito, los solventes comúnmente usados son mezclas de benceno (22% por el volumen) y bicloruro de etileno (78% por el volumen) u otros hidrocarburos clorados, como el tricloroetileno y el tetracloruro de carbono. De esta manera, la cera puede ser producida y separada continuamente, sin tener en cuenta la forma cristalina. La proporción de solvente a aceite es de aproximadamente 3:1 (partes por peso). La cera es mezclada con el solvente frío y otra vez centrifugada. De este modo, se obtiene una cera con un bajo contenido de aceite. En este proceso, el enfriamiento puede llevarse a cabo rápidamente con centrifugación, donde no hay formación de cristales grandes. [2,4]

2.3.3. Desparafinado por medio de las mezclas de cetonas

Este proceso, fue puesto en práctica por el Imperial Aceite C.A. en 1938, donde se utilizaron mezclas de cetonas, como la metil-n-propil-cetona y metil-n-butil-cetona, como solventes. La fracción que contiene la cera es tratada con aproximadamente 2 partes de solvente, obteniéndose un sistema homogéneo por medio del calentamiento. ^[5]

Después de obtener la solución con dichos componentes, es necesario realizar el enfriamiento, que permitirá obtener los cristales de cera, para posteriormente someterlo a un proceso de filtración, donde la torta de cera es lavada con mezclas de cetonas frías. La ventaja de este procedimiento consiste en la buena filtración de la cera de parafina. Del mismo modo, las pérdidas por solvente son bajas. La cera es libre del solvente en calentadores de vacío con ayuda de vapor de agua. ^[5]

En este momento, existen un número grande de patentes y propuestas para mejorar el campo del desparafinado. Las combinaciones extracto-solvente con desparafinado para mejorar el índice de viscosidad de los aceites lubricantes son muy conocidas.

2.3.4. El proceso Edeleanu

Este proceso es llevado a cabo con una mezcla de dióxido de azufre líquido (20 volúmenes) y benceno (80 volúmenes), también es usado para el refinamiento selectivo de aceites lubricantes. Sin embargo, en el último caso la proporción de mezcla de dióxido de azufre y benceno es 75:25 (en volumen). ^[2]

2.4. Purificación de las ceras de parafinas

Las ceras obtenidas por modernos procesos de desparafinado con solventes contienen aproximadamente 30-35% de aceite. Estas ceras son de color marrón y para ser empleadas en diferentes campos deben de ser decoloradas y libres de aceite. Esto es llevado a cabo mediante un proceso de refinación con ácido combinado con un tratamiento de tierra decolorante. El proceso de eliminación del aceite puede lograrse por filtración de la cera o por adición de solventes. [6]

El proceso de filtración consiste en colocar las tortas de cera que contienen el aceite en tamices de goteo, de forma directa o en sacos, para luego calentarlos hasta alcanzar el punto de rocío. Bajo estas condiciones, los constituyentes aceitosos comienzan a gotear, mientras que los componentes con pesos moleculares superiores son retenidos. [6]

En este proceso, la temperatura es aumentada únicamente de forma gradual. Se supone que a +32 °C la cera forma cristales de aguja. El aceite puede gotear en las afueras y a través de los espacios intermedios producidos. El proceso de filtración requiere un tiempo considerable (superior a las 70 horas) para ser llevado a cabo. Las ceras con puntos de fusión diferentes pueden ser obtenidas por filtración fraccionada según su temperatura. La parafina filtrada es refinada en el estado de fundición por medio de ácido sulfúrico descolorado con carbón o tierra descolorante. [6]

El proceso de filtración es difícil de llevar a cabo en la práctica y probablemente será reemplazado en el futuro por el proceso de eliminación del aceite por medio de solventes. El solvente a ser utilizado para eliminar el aceite de la cera de parafina, debe ser calentado con 1,2-dicloro-etano, enfriado y

posteriormente centrifugado. En este proceso, es necesario emplear grandes cantidades de solvente. La purificación final se lleva a cabo por refinación con ácido y decolorado con tierra decolorante. Mediante la eliminación del aceite utilizando solventes, se obtienen ceras con contenido de aceite menores al 3%. [2]

Otro proceso de eliminación del aceite, consiste en emulsionar la cera fundida en un líquido insoluble y enfriar. La cera es separada como un sólido, la masa relativamente libre de aceite puede ser centrifugada, mientras que el volumen de aceite permanece en la emulsión. [2]

Un nuevo método de eliminación del aceite de la cera de parafina fue desarrollado por tecnólogos del Edeleanu GmbH. Este proceso, consiste en fundir la cera, -la cual contiene el aceite a ser eliminado-, y rociarla en contracorriente con una corriente de aire frío, para lograr la solidificación de un fino granulado con una película de aceite sobre su superficie, dicho aceite es posteriormente disuelto en un solvente adecuado, por ejemplo, 1,2-dicloro-etano. [2]

Con el proceso convencional de eliminación del aceite por medio de solventes, el enfriamiento debe efectuarse muy lentamente (aproximadamente 1 a 2 °C por min). Si el enfriamiento se efectúa de manera rápida, las mezclas obtenidas sólo pueden ser filtradas con dificultad.

En la Figura 2.1. se presenta el diagrama de flujo de la eliminación de la cera de parafina por el proceso Edeleanu GmbH, donde la cera líquida es rociada en contracorriente en un medio gaseoso más frío que su punto de cristalización. Por lo tanto, la cera caerá al fondo de la torre rociadora en forma de cristales finos, sobre cuya superficie el aceite se encuentra como una película delgada. [2]

El producto rociado es un polvo sólido seco en el fondo de la torre rociadora. Este polvo es mezclado con 1,2-dicloro-etano (en el que la película de aceite está formada) y pequeñas cantidades de cera de baja temperatura de fusión. La mezcla en forma de suspensión cera-1,2-dicloro-etano, es transportada a un recipiente decantador, donde el producto finamente cristalino libre de aceite forma una capa superior y el 1,2-dicloro-etano que contiene el aceite y la cera de baja temperatura de fusión, forma la capa inferior. Después de la separación, la cera es agitada nuevamente en un mezclador con 1,2-dicloro-etano fresco y es transportada a un recipiente precipitado, donde la cera es separada nuevamente. La cera que se encuentra prácticamente libre de aceite, es centrifugada y es lavada varias veces en una centrífuga con 1,2-dicloro-etano frío y es liberada completamente del solvente (cerca del 40%) en la columna de destilación.

El solvente del primer decantador, es libre de aceite y de la cera de baja temperatura de fusión en la columna de destilación, el mismo puede ser alimentado directamente al segundo mezclador o utilizado para lavar la cera en la centrifuga antes de ser recirculado al segundo mezclador. El 1,2-dicloro-etano es separado en el segundo recipiente decantador. Cuando éste contiene pequeñas cantidades de aceite, es alimentado al primer mezclador.

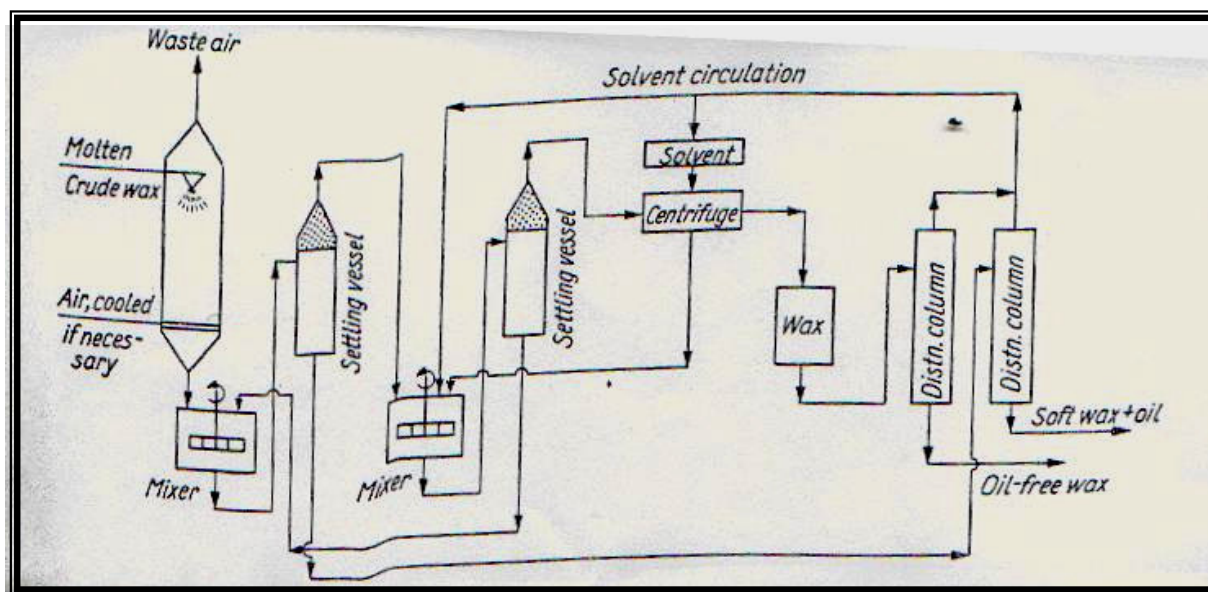


Figura 2.1: Diagrama de Flujo de la eliminación del aceite contenido en una cera de parafina por el proceso Edeleanu GmbH [2]

Por este procedimiento, es posible eliminar el aceite de la cera de parafina hasta obtener un contenido de aceite de 0.5 %. Para ello, debe emplearse alrededor de 300-400% en volumen de solvente.

Para eliminar el aceite de una cera de parafina hasta un contenido de 0.2 %, se requieren aproximadamente 500-600% en volumen de 1,2-dicloro-etano. El aire requerido para enfriar las gotas líquidas de la cera en la torre rociadora, sólo es pre-enfriado en los días calientes. La Tabla 2.6. muestra los resultados de este procedimiento.

Tabla 2.6: Resultados de la eliminación de aceite en un crudo de cera parafínica por el proceso Edeleanu GmbH [2]

Características de la parafina cruda	De los aceites livianos		De los aceites lubricantes livianos	
Densidad a 70 °C, (g/cm ³)	0.780		0.787	
Punto de Fusión, °C *	47		52	
Contenido de aceite, % en peso. **	5.0		8.0	
Cantidad total de solvente, % en volumen	300	500	400	600
Temperatura de Mezclado, °C.	12	12	15	15
Aceite eliminado, % en peso.	73	70	75	71
Contenido de aceite, % en peso.	0.4	0.2	0.4	0.2

* De acuerdo con las Normas ASTM 82-42

** De acuerdo con las Normas ASTM 72-115 T

2.5. Proceso de Extracción de parafinas usado en la Refinería San Roque

La Refinería San Roque, es la única planta en el país que produce parafinas para suplir la demanda en el mercado nacional. Sin embargo, dada su limitada capacidad de producción, ha sido necesario que la industria petrolera realice importaciones de dicho producto para cubrir la demanda global. [1,7]

En esta refinería se producen tres tipos de productos terminados parafinosos: parafina terminada líquida, la cual se expande al público tal como se produce en la planta, parafina moldeada, la cual se obtiene a partir de la anterior y la parafina microcristalina nacional, la cual se prepara a partir de mezclas de la parafina terminada líquida y la parafina microcristalina importada. [1,7]

El esquema de procesamiento de crudos para la obtención de productos parafinosos realizados en San Roque consta de las siguientes etapas básicas: destilación, cristalización, filtración, desnudación, separación del solvente y percolación. [7]

Los crudos provenientes de los campos cercanos como Santa Ana y El Toco con gravedad promedio de 37,5 ° API y un contenido de parafinas de 6-13% en peso del crudo, son alimentados, en primer lugar, a la torre de destilación atmosférica, con el fin de separar el destilado parafinoso liviano, el cual se retira de la torre a 650 °F aproximadamente. La temperatura de la línea de carga a la torre se mantiene a 700°F, lo cual garantiza un corte ideal de destilado para propósitos de la refinería. El residuo atmosférico pasa a través de un horno donde su temperatura aumenta a 720 °F para ser alimentado a la zona de expansión de una torre de vacío, la cual opera a 40 mm Hg. El corte obtenido a 630 °F constituye el destilado parafinoso pesado, el cual conjuntamente con el destilado parafinoso liviano sirve como alimentación a la siguiente etapa del proceso. En la Figura 2.2 se muestra un esquema sencillo del proceso descrito hasta ahora. [7]

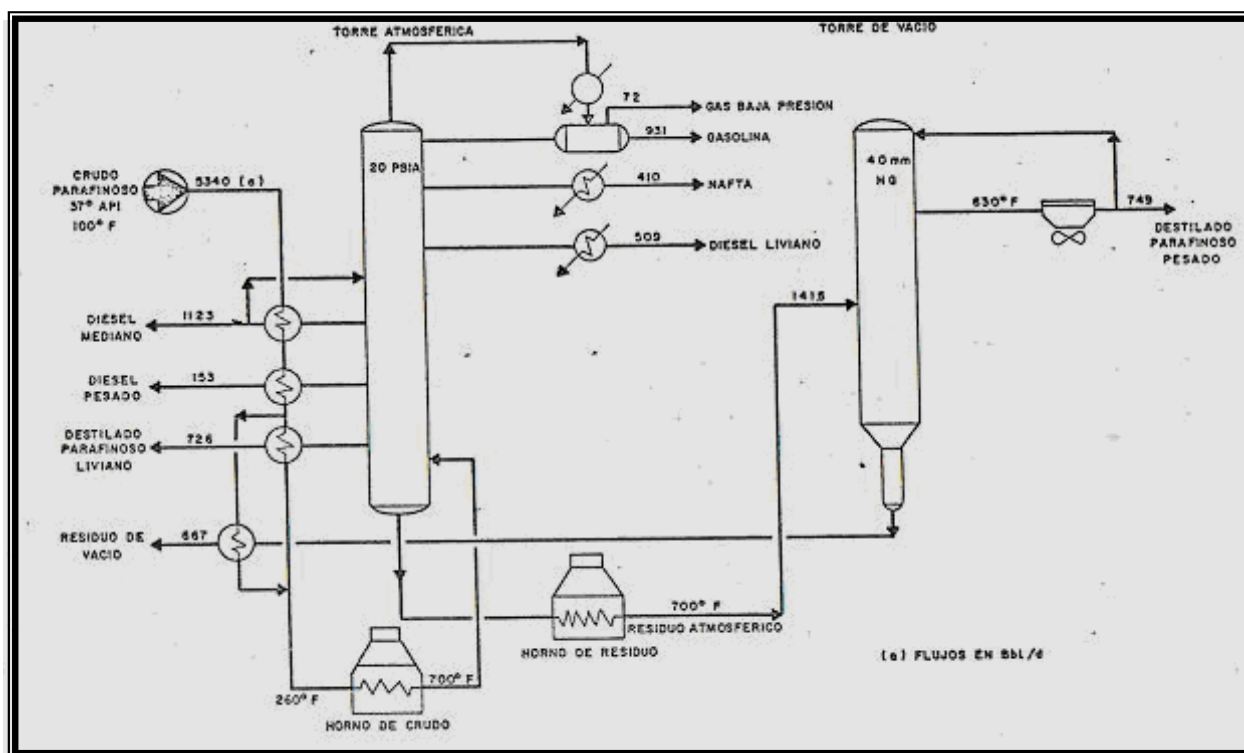


Figura 2.2: Diagrama de flujo del proceso de destilación en la Refinería San Roque [7]

La cristalización de parafinas contenidas en los destilados parafinosos se lleva a cabo en una bancada de intercambiadores, en los cuales éstos son sometidos a un progresivo descenso de temperatura. Existen dos trenes de procesamiento, en correspondencia con la calidad del destilado a manejar. Se denomina planta 1 la que recibe el destilado liviano y planta 2, la que procesa el destilado pesado. [1,7,8]

La temperatura de salida del destilado del tren de intercambiadores constituye la variable más importante a controlar, puesto que es un indicador de la calidad del producto a obtener. Esta temperatura es controlada en el último intercambiador proveniente de un sistema de refrigeración, que utiliza amoníaco como líquido de enfriamiento. [7,8]

El aumento de viscosidad del destilado, por efecto de la disminución de su temperatura y por la formación de cristales de parafinas, es contrarrestado con la inyección de un volumen determinado de nafta, la cual actúa como solvente que mantiene en suspensión los cristales de parafina formados y en solución el aceite contenido en el destilado. Además, esta inyección de nafta evita sobre-presiones y excesivos esfuerzos en el sistema. [7]

La separación de los cristales de parafina de la suspensión fría, se realiza en los filtros de tambor rotatorio a vacío. Existen igualmente dos trenes de filtración, correspondientes a los trenes de cristalización antes mencionados. Cada uno posee tres filtros, en los cuales la pasta de parafina aumenta su concentración, por eliminación del aceite inicialmente contenido en el destilado. La viscosidad de la pasta de parafinas es controlada con la inyección de nafta fría en el canal y en la tela de los filtros, con la finalidad de hacer manejable el producto obtenido. La temperatura de esta nafta se ajusta a 32 °F, en el sistema de refrigeración, que

usa amoníaco como líquido de enfriamiento. Del último filtro de cada planta se obtiene un producto que contiene aproximadamente 41,5% de parafinas, 2,1% de aceite y 50,4% de nafta. En la Figura 2.3, se muestra un esquema sencillo de los procesos de cristalización y filtración en la Refinería San Roque. [1,7]

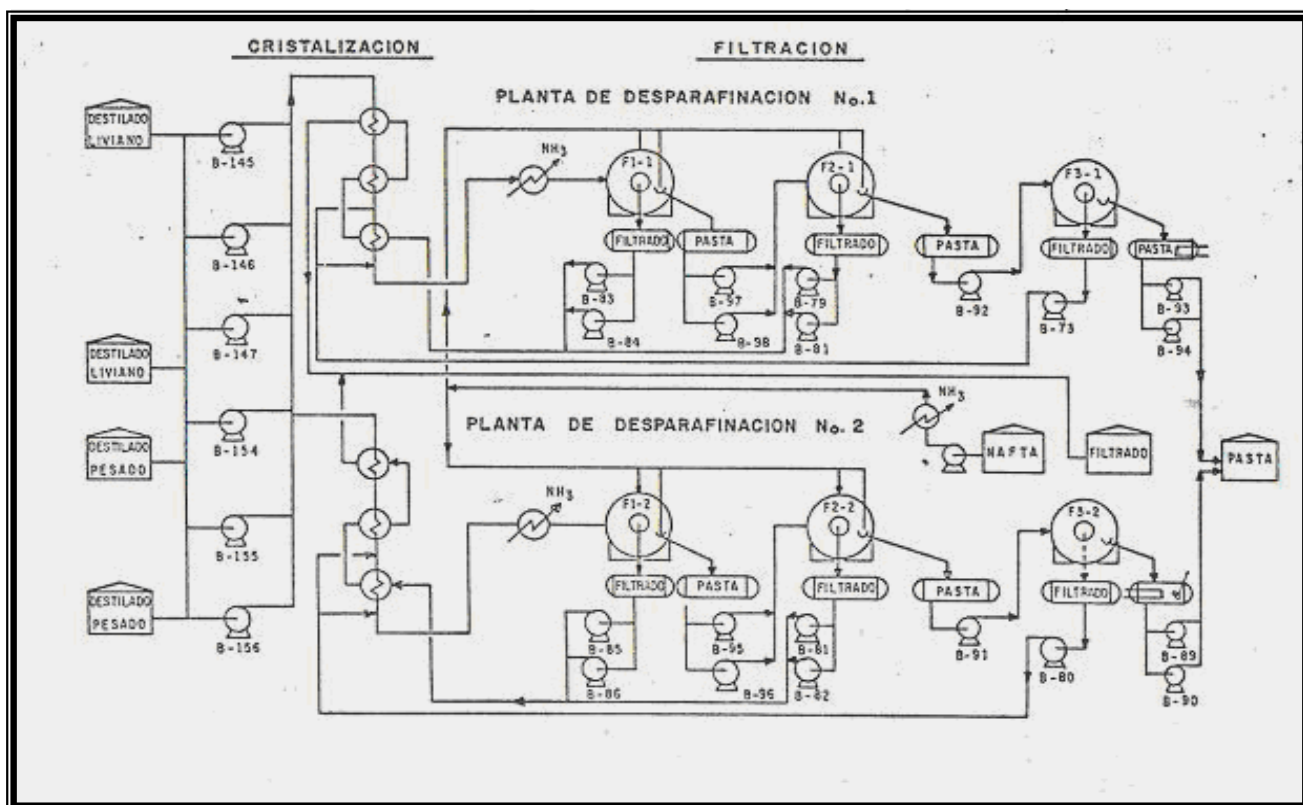


Figura 2.3: Diagrama de flujo del proceso de obtención de Pasta de Parafina en la Refinería San Roque [7]

La separación del solvente (nafta) de la pasta de parafina se realiza en una torre de destilación, a la cual se alimenta la pasta a una temperatura de 500 °F, lo cual garantiza la vaporización total del solvente. Este solvente es recuperado posteriormente, en un sistema de condensación, para ser reusado en el proceso. Por el fondo de la torre, se obtiene la parafina desnuda, la cual constituye la

alimentación del proceso de percolación, donde se purifica finalmente la parafina. [1,7,8] En el proceso de percolación, se remueven las impurezas que la parafina arrastra desde la destilación y que le proporcionan un color turbio que le resta calidad al producto. En este proceso, la parafina denudada se hace pasar a través de un lecho de bauxita, el cual absorbe las impurezas contenidas en la parafina. La bauxita se regenera mediante lavado con nafta y calentamiento en un horno, lo cual la deja lista para ser reusada. El producto final de este proceso lo constituye la parafina terminada líquida. [7] Un esquema sencillo de los procesos de separación del solvente y percolación se muestra en la Figura 2.4.

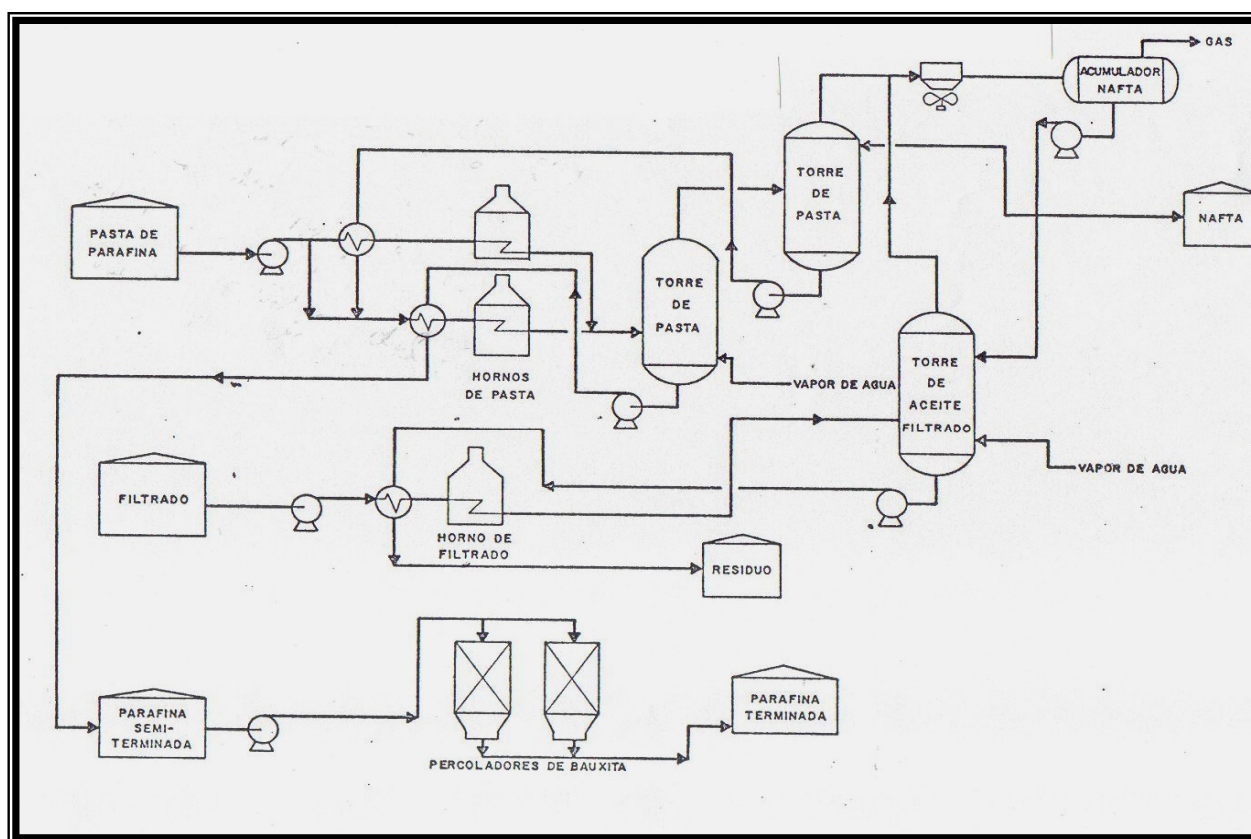


Figura 2.4: Diagrama de flujo del proceso de purificación de pasta y recuperación del solvente en la Refinería San Roque [7]

2.6. Clasificación de las ceras de parafina

De todos los tipos de ceras de parafinas, existen dos grupos que son esenciales. La cera de parafina macrocristalina, que consiste de mezclas principalmente saturadas, hidrocarburos normales entre C_{18} - C_{20} átomos de carbono y pequeñas cantidades de iso-alcanos y cicloalcanos y la cera de parafina microcristalina que contiene, además de los hidrocarburos normales, largas cantidades de iso-alcanos y naftenos con cadenas laterales de alquilos, la mayor parte de estas ceras consisten de compuestos entre C_{40} - C_{55} átomos de carbono. [6]

La cera de parafina con estructura macrocristalina puede ser clasificada con respecto a su punto de fusión o a su magnitud de refinamiento. Con respecto al punto de fusión pueden ser distinguidas entre parafinas suaves, con puntos de fusión por debajo de 45°C y parafinas duras, con puntos de fusión entre los 45 y 60°C , con resistencia a la penetración con valores por debajo de $20\text{mm}/10$ a 25°C . Dependiendo del grado de refinación pueden ser clasificadas como ceras parafínicas técnicas, semi-refinadas y refinadas. [6]

La cera de parafina de grado técnico usualmente contiene menos del 6% de aceite y es obtenido por desparafinado. Las ceras parafínicas semi-refinadas contienen un máximo de 3% de aceite, el color varia entre el amarillo y el blanco. Las parafinas refinadas contienen entre 0,4 al 0,8% de aceite, éstas son completamente transparentes, inodoras y no contienen sustancias perjudiciales a la salud. [6]

La cera de parafina microcristalina tiene un peso molecular, densidad e índice de refracción superiores a los de la cera macrocristalina. Desde el punto de vista de las aplicaciones y procesamiento, es muy importante el estudio de la cera de

parafina microcristalina ya que es capaz de retener más aceite que la cera macrocristalina. La diferencia en su estructura puede ser confirmada por observación mediante el mezclado de la cera macrocristalina con únicamente un décimo del porcentaje de la parafina microcristalina. La clasificación del sistema se muestra en la Figura 2.5.

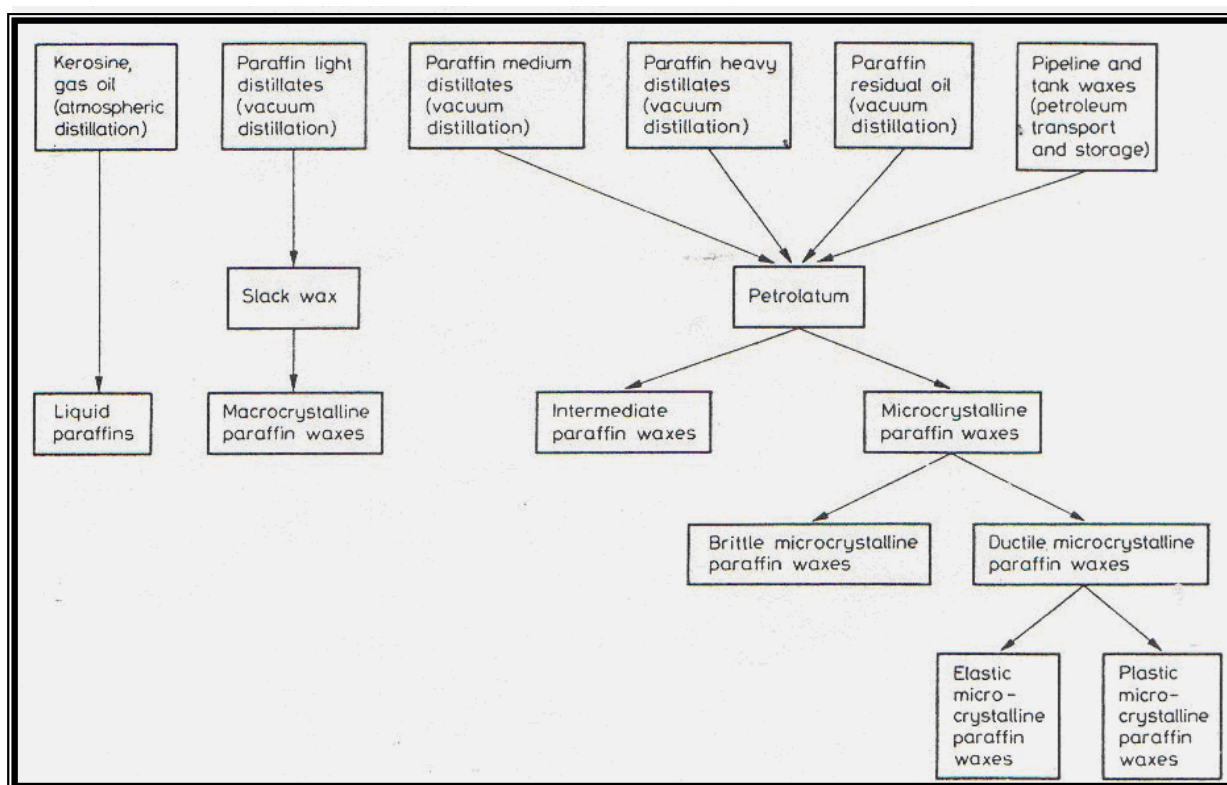


Figura 2.5: Clasificación de las parafinas líquidas y ceras de parafina del petróleo [6]

La materia prima de las parafinas líquidas son los destilados obtenidos de la destilación del crudo del petróleo, la cual proviene de la destilación al vacío de los aceites de hidrocarburos livianos, intermedios y pesados, de los aceites residuales, de los oleoductos y tanques de cera.

Los semi-productos obtenidos en la primera fase de la destilación liviana, intermedia y pesada de los residuos de aceite, de los oleoductos y tanques de cera, no pueden considerarse como ceras de parafina, los términos usados para distinguir estos sub-productos son: parafinas crudas y petrolatos, respectivamente. [6]

La diferencia entre la cera de parafina, las parafinas crudas y el petrolato, se encuentra en el contenido de aceite y en su composición química, la cual es afectada por las condiciones a la que se lleva a cabo la eliminación del aceite. La cera de parafina macrocristalina es obtenida de la parafina cruda proveniente del destilado de los aceites livianos. Las ceras de parafina microcristalinas, ambas de tipo frágil y dúctil, son obtenidas del petrolato. Las ceras de parafina microcristalinas dúctiles incluyen dos sub-grupos, llamadas ceras de parafina elásticas y plásticas [2,6].

Las diferencias entre las características de las ceras de parafina macrocristalinas, intermedias y microcristalinas que no están sujetas a la purificación, se muestran en la Tabla 2.7 y han sido clasificadas en base a las siguientes propiedades físicas: punto de fusión, viscosidad cinemática a 100 °C, resistencia a la penetración a 25 °C, punto de ruptura y contenido de aceite (ASTM). La totalidad de estas características son necesarias y suficientes para caracterizar la cera de parafina en cuestión, en estructura, contenido de aceite y propiedades mecánicas. [6]

Tabla 2.7: Clasificación de la ceras de parafina macrocristalina, intermedia y microcristalina de acuerdo a sus características [6]

Características	Macrocristalina	Intermedia	Microcristalina		
			Frágil	Dúctil	
				Elástica	Plástica
Punto de Fusión, °C	40-60	58-70	74-85	50-60	50-70
Viscosidad a 100 °C, mm ² /s	<5.5	5.5-10	>10	>10	>10
Penetración a 25 °C, 0.1 mm	12-20	>15	<10	20-35	20-50
Punto de Ruptura (ASTM), °C	>25	>15	>25	-20-0	-30-10
Contenido de aceite (ASTM), % en peso	<0.8	<5.0	<2.0	0.5-3.0	3.0-7.0

2.7. Propiedades químicas de las parafinas líquidas y ceras de parafina.

Las propiedades químicas de las parafinas líquidas y ceras de parafina obtenidas del petróleo se encuentran relacionadas con los siguientes pasos:

- Preparación y métodos analíticos para el estudio de las parafinas líquidas y ceras de parafina
- Determinación de la composición de las parafinas

2.7.1. Preparación y métodos analíticos para el estudio de las parafinas líquidas y ceras de parafina

La determinación de la composición química de las parafinas líquidas y ceras de parafina, pueden ser llevadas a cabo después de realizar diferentes análisis, entre los cuales se encuentran: análisis espectrales, cromatografía de gases, etc. [5]

En el caso de las ceras de parafina con alto peso molecular es casi imposible, usando los procedimientos más modernos, lograr una completa separación de los componentes individuales. En general, el objetivo es producir fracciones estrechas cuyos componentes son cercanamente similares o idénticos a la estructura química considerada. [5]

Para determinar la composición química de las ceras de parafina, existen fundamentalmente tres grupos de preparación y procedimientos analíticos:

- Métodos de separación.
- Clasificación de los métodos basados en las características físicas.
- Métodos analíticos para la determinación de los componentes individuales.

2.7.1.1. Métodos de separación

Para una separación parcial de componentes con diferentes pesos moleculares y estructura química, pueden utilizarse los siguientes métodos [6]:

- Destilación fraccionada
- Cristalización fraccionada
- Formación de un complejo con urea
- Separación usando tamices moleculares
- Elusión cromatográfica
- Cromatografía de capa fina

La separación por destilación es basada en la diferencia de los puntos de ebullición de los componentes. Este método de separación es muy limitado, debido a que los puntos de ebullición de los miembros sucesivos de la serie de los n-alcanos, particularmente en el caso de los componentes que contienen más de 25 átomos de carbono, se encuentran muy cercanos entre sí. Por consiguiente, la separación preparativa por destilación es efectiva en los n-alcanos que contienen menos de 20 átomos de carbono. La separación por destilación, es mucho menos efectiva en el caso de la cera de parafina microcristalina, que en el caso de las parafinas líquidas y ceras de parafina macrocristalinas. [6]

Otro método utilizado para la separación de ceras de parafina microcristalina es la cristalización fraccionada basada en la diferencia de solubilidades. Las cetonas o mezclas de ellas, compuestos aromáticos, hidrocarburos halogenados y diferentes grados de gasolina han sido usados como solventes en diferentes investigaciones. La cristalización fraccionada produce tanto ceras de parafina microcristalina y macrocristalina, las cuales difieren en su estructura y dimensión molecular. A altas temperaturas de cristalización, las fracciones que contienen altos pesos moleculares y menor número de alcanos ramificados, como los cicloalcanos con largas cadenas rectas son cristalizadas. [6]

Los n-alcanos pueden ser separados de los iso- y cicloalcanos por la formación de un complejo de urea. Estudios de rayos X han mostrado que si existen cadenas largas de n-alcanos, iso- y cicloalcanos encerrados en un canal tubular del complejo, se obtiene una urea de estructura cristalina hexagonal. La cristalización de la urea en el sistema hexagonal se produce

únicamente cuando se forma el complejo. Las cadenas ramificadas derivadas de los n-alcanos, por ejemplo, ácidos carboxílicos, alcoholes, esterres, aminas, también son capaces de formar el complejo.

La formación del complejo entre n-alcanos y urea, tiene lugar en soluciones de éstos en la gasolina y en el benceno o hidrocarburos halogenados cuando la urea es agregada en forma sólida, acuosa o en una solución alcohólica. Cuando la urea sólida es empleada, es necesario agregar una pequeña cantidad de agentes humectantes, por ejemplo, agua, alcohol u otras sustancias con efectos similares. [6]

La formación del complejo es inhibido por resinas, sustancias bituminosas y componentes sulfurados, entre otros. Es por esto, que es importante remover cada sustancia del material antes de la formación del complejo, por elusión cromatográfica u otros métodos. La formación del complejo es una reacción de equilibrio, que depende de la temperatura, concentración de urea, formación de los componentes de inclusión y de la naturaleza del solvente. Además, es una reacción exotérmica, la cual genera un alto calor de reacción. A medida que aumenta la estabilidad del complejo, mayor es el tamaño de la cadena formada. Las cadenas cortas de n-alcanos forman complejos únicamente a bajas temperaturas y estos productos son rápidamente descompuestos.

El diagrama del método utilizado para determinar el contenido de n-alcanos e iso-alcanos contenidos en la cera micro y macrocristalina desarrollado en el Instituto de investigaciones Hungarian Oil and Gas, se muestra en la Figura 2.6. [6]

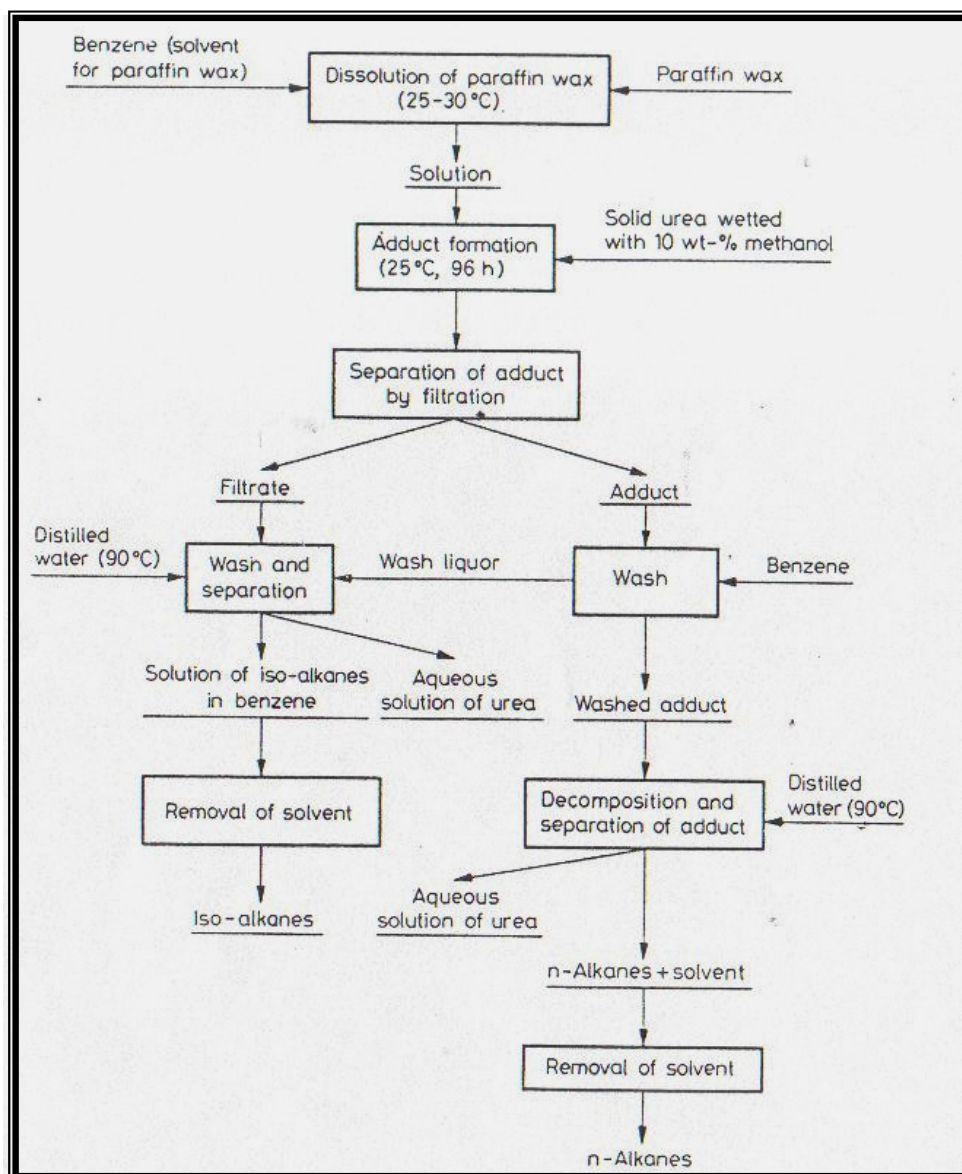


Figura 2.6: Método para determinar el contenido de n-alcenos e iso-alcenos contenidos en la cera macro y microcristalina [6]

Así como la urea, la tiourea puede ser usada con éxito para el estudio de la composición de mezclas complejas de hidrocarburos y sus derivados. La tiourea forma el complejo de urea rápidamente con los compuestos ramificados. [2]

Otro método de separación es el de elusión cromatográfica con reacción química usando urea. La sustancia en estudio es introducida, en forma de solución, dentro de la columna llena con urea. Los componentes de la sustancia, bajo las condiciones dadas, es decir, temperatura controlada, presencia de un activador en la columna y tiempo de percolación, forman el complejo con urea, mientras que los componentes que no reaccionaron permanecen en la solución, éstos son eluidos de la columna mediante lavado con el solvente y determinados cuantitativamente. Los componentes que han formado el complejo son eluidos por el aumento gradual de la temperatura. La temperatura correspondiente a estos pasos determinará la estructura y el peso molecular promedio de las fracciones eluidas. [2]

El análisis de los grupos químicos presentes en la parafina líquida, la cera de parafina macro y microcristalina son llevados a cabo por el método de separación de la columna cromatográfica. En este, el gel de sílica o alúmina activada son usados como adsorbentes. Las proporciones del adsorbente/muestra es de 20:1 y 30:1, respectivamente. La muestra es introducida a la columna para ser diluida en una solución de gasolina o hexano. La sucesión de efluentes se incrementa con la polaridad, por ejemplo, hexano, mezclas de hexano y benceno, metanol y cloroformo. [6]

Este método permite la separación de los hidrocarburos saturados, mono-bi y cicloaromáticos, con alta resolución. Un estudio químico más detallado de las ceras de parafina macro y microcristalinas requiere una combinación de diferentes métodos de separación. Un diagrama de una combinación de varios métodos de separación desarrollados por Spengler y Jantzen se muestra en la Figura 2.7.

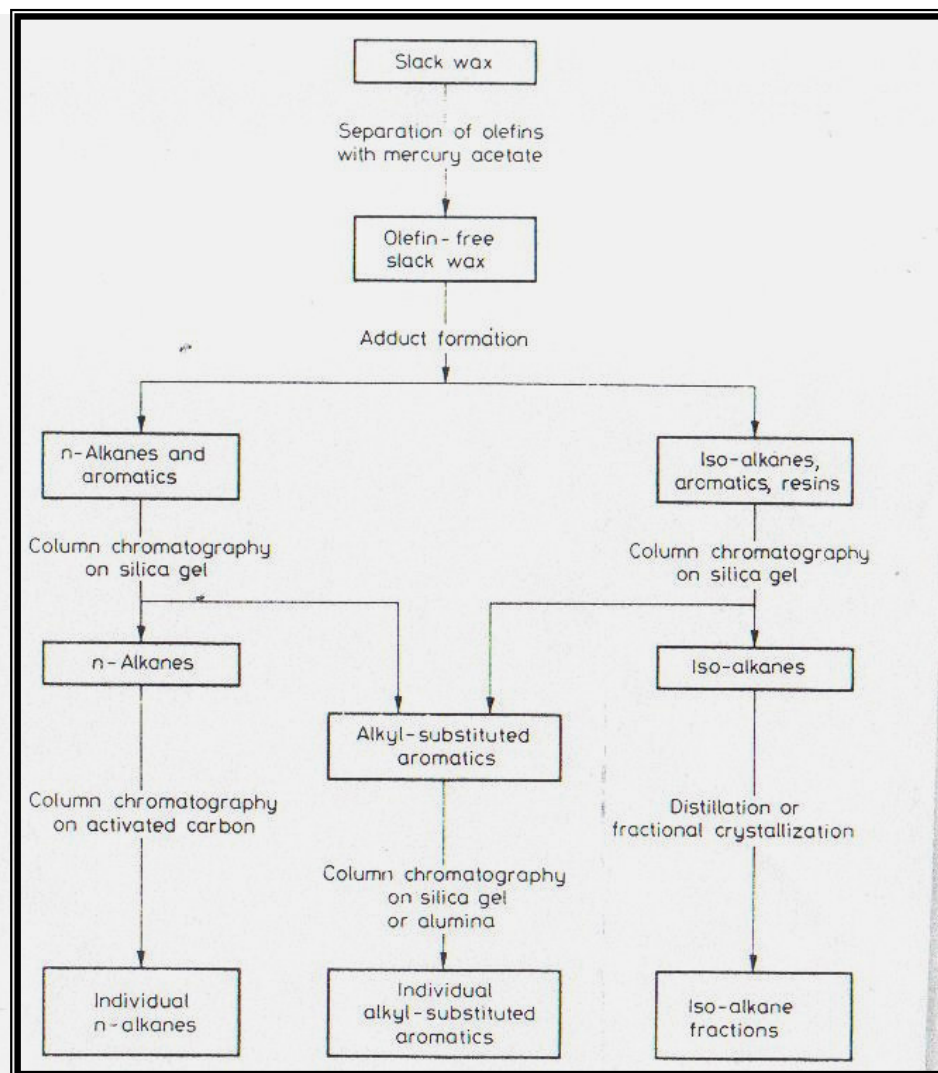


Figura 2.7: Combinación de métodos de separación separados en ceras macro y microcristalinas desarrollado por Spengler y Jantzen [6]

La separación de ceras de parafina macro y microcristalinas por cromatografía de capa fina, fue desarrollado, entre otros, por Dietsche and Sucker en 1936. Ellos usaron 250 μm de espesor de gel de sílica soportadas en una capa de impregnación con 40% de urea. Para evitar la recristalización de la urea, deben agregarse pequeñas cantidades de sorbita (polialcohol derivado de la glucosa y fructosa). La cera de parafina en estudio es añadida

con 1% de solución de benceno, en el rango comprendido entre 50 y 60 °C. El solvente usado para el ensayo es una mezcla de tetracloruro de carbono y etanol saturado con urea. Usando un solvente adecuado en composición y temperatura (alrededor de los 50 °C), se obtiene de forma exitosa la separación de la cera de parafina con respecto a largas cadenas y grado de ramificación. Usando las condiciones apropiadas y simultáneamente realizando ensayos con referencia a materiales estándar, podría determinarse la proporción de isoalcanos en la cera de parafina macrocristalina. [5,6]

2.7.1.2. Métodos basados en las características físicas

La clasificación basada en las características físicas permite conocer la relación que existe entre diferentes propiedades, entre las cuales se encuentran: el punto de fusión, el peso molecular, la densidad y el índice de refracción. [5,6]

La relación entre el punto de fusión y el peso molecular de los n-alcanos es:

$$m.p = 415 * \frac{M}{M + 95} - 273 \quad (1)$$

Una relación análoga puede ser establecida entre el punto de fusión y la densidad:

$$10^3 . d_4^{90} = 716 + 0.75m.p \quad (2)$$

De las ecuaciones (1) y (2), puede obtenerse una relación entre la densidad y el peso molecular:

$$10^3 \cdot d_4^{90} = 511 + 311 \frac{M}{M + 95} \quad (3)$$

La relación que existe entre el índice de refracción y el punto de fusión permite calcular el número de alcanos, iso-alcanos y cicloalcanos presentes en las ceras de parafina. Para los n-alcanos, la relación es de la forma:

$$n_D^{70} = 4.2 * 10^{-4} m.p + 1.4076 \quad (4)$$

2.7.1.3. Métodos analíticos para la determinación de los componentes individuales

Los hidrocarburos individuales pueden ser determinados por cromatografía de gases, espectroscopía de masa y espectrometría infrarroja. [6]

Para la cromatografía gaseosa de las ceras de parafina macrocristalina, son empleadas temperaturas en el rango comprendido alrededor de 250 y 350 °C. La cera de parafina es retenida por la fase estacionaria y los componentes individuales son despojados de la columna, de acuerdo con su volatilidad, usando hidrógeno o helio como fase móvil. Las fracciones eluidas son registradas por su conductividad térmica o mediante detectores de llama ionizadas. [6]

Además, es posible combinar dos métodos de separación, la cromatografía gaseosa y el método de espectroscopía de masa, los cuales permiten conocer de forma cualitativa y cuantitativa 67 componentes individuales en una cera de parafina macrocristalina refinada. Esto es, una forma conveniente de separación por cromatografía de gases y espectroscopía de masa para su subsiguiente identificación. [6]

En la espectrometría infrarroja la absorción de bandas, ocurre generalmente entre 600 hasta 3530 cm^{-1} . Estos análisis permiten la diferenciación de los átomos de carbonos primarios, secundarios y terciarios. La presencia de iso-alcanos y cicloalcanos en las ceras de parafinas que forman el complejo de urea pueden ser cualitativamente confirmadas. Además, se pueden determinar grupos de metilo y metileno, así como hidrocarburos de cadenas ramificadas. [6]

2.7.2. Composición química de parafinas líquidas y de ceras de parafina

La parafina líquida tiene una composición química relativamente simple, la misma está formada casi completamente de n-alcanos. Los productos manufacturados por diferentes compañías, utilizados en diferentes propósitos muestran variaciones ligeras en el rango del peso molecular. La composición química de la cera de parafina macro y microcristalina varía por encima de un rango casi infinito de combinaciones, de acuerdo al tipo de crudo de petróleo y a la tecnología de procesamiento. [2,4]

Para determinar la composición química de las ceras de parafina, es necesario presentar la composición de algunas ceras de parafina de diferentes crudos.

Se ha demostrado por estudios de espectroscopía, que la cera de parafina consiste principalmente de hidrocarburos saturados. El número de componentes aromáticos anillados, particularmente en el caso de la cera de parafina macrocristalina consiste de componentes de bajo peso molecular, los cuales son tan pequeños que prácticamente no tienen efecto sobre las propiedades de las ceras de parafina. De hecho, la mayoría de estos anillos están presentes como derivados del alquilo de benceno y en sus formas condensadas, siendo perjudiciales para la salud. [2]

Las ceras de parafina consisten de hidrocarburos entre C_{16} - C_{30} átomos de carbono, los cuales son principalmente compuestos de n-alcenos. También están presentes, los componentes que contienen anillos o ramificaciones al final de la cadena, pero en pequeñas cantidades y especialmente en las altas fracciones. [2,4]

La cera de parafina microcristalina consiste de hidrocarburos $>C_{30}$ - C_{35} átomos de carbono, los cuales son obtenidos de las fracciones destiladas por encima de las altas temperaturas o de la destilación del residuo al vacío. Otros hidrocarburos normales se encuentran en el rango de C_{30} a C_{50} átomos de carbono totales, los n-alcenos de la cera de parafina microcristalina también están presentes dentro de este mismo rango. [4]

La cera macro y microcristalina, en adición a los n-alcanos e iso-alcanos, contienen naftenos, especialmente sustitutos de alquilo, derivados del ciclopentano y ciclohexano. Dependiendo de la fuente del crudo y del grado de refinamiento, menor o mayor será la cantidad de sulfuro cíclico y componentes de nitrógeno presentes. Un factor decisivo y determinante del bajo contenido de aceite de la cera de parafina es su distribución por número de átomos de carbono de iso-alcanos, n-alcanos y cicloalcanos. En la Tabla 2.8, se muestran las propiedades físicas de dos n-alcanos y sus isómeros, ambos dentro del rango de número de átomos de carbono de la cera de parafina microcristalina. ^[4,6]

Tabla 2.8: Propiedades de dos n-alcanos y sus isómeros ramificados en el rango de la cera de parafina microcristalina ^[6]

Alcano	Fórmula	Punto de ebullición a 0.5 kPa, °C	Punto de fusión, °C	Densidad (g/cm ³)	Índice de refracción	Viscosidad a 90 °C, 10 ⁻⁹ Pa.s
n-Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	208.6	50.7	0.7562	1.4205	2.42
2-metiltricosano	C ₂₄ H ₅₀	205.0	37.6	0.7539	1.4201	2.48
2,2-dimetil-n-docosano	C ₂₄ H ₅₀	201.5	34.8	0.7536	1.4191	2.71
n-Octacosano	C ₂₈ H ₅₈	242.0	61.3	0.7639	1.4248	2.40
10-nonylnonadecano	C ₂₈ H ₅₈	228.3	-5.5	0.7650	1.4247	2.68

Para determinar la composición química de la cera de parafina, se presentan algunos valores de tres ceras de parafina microcristalina de diferentes crudos, en la Tabla 2.9. La muestra A es típica de una cera de parafina microcristalina, la muestra B es dura y frágil y la muestra C es altamente flexible, es una cera dúctil microcristalina y con un alto poder adhesivo. ^[6]

Tabla 2.9: Características de las ceras microcristalinas de diferentes crudos [6]

Características	Identificación de las muestras de cera		
	A	B	C
Punto de Fusión, °C	76.0	74.1	62.5
Índice de Refracción	1.4514	1.4483	1.4547
Densidad a 70 °C, g/cm ³	0.8122	0.8065	0.8184
Peso Molecular Promedio, g/mol	629	574	682
Análisis de anillos			
R _A	0.20	0.12	0.20
R _N	0.60	0.48	0.90
Contenido de aceite, % en peso	8.2	4.5	0.8

2.8. Recuperación de hidrocarburos parafínicos normales por cristalización extractiva de las fracciones del petróleo por medio de la urea

La urea es capaz de formar complejos con las parafinas normales. Este descubrimiento, igualmente valioso desde el punto de vista científico y en el aspecto técnico, ha sido tratado desde varios puntos de vista. Se ha encontrado que la presencia de grupos funcionales en los hidrocarburos parafínicos normales no afecta la capacidad de adición; sólo es esencial que el residuo del alquilo se una a los grupos funcionales que tienen una cadena recta. [2]

Por lo tanto, los ácidos carboxílicos, los ésteres, los haluros, las cetonas, los alcoholes y las aminas, entre otros, también sufren la formación del complejo. La proporción en que los compuestos están presentes en la mezcla de adición es tal, que se requieren 4 moléculas de urea para aproximadamente 4 átomos de carbono y 8 moléculas de urea para 10 átomos de carbono. La Tabla 2.10 muestra la proporción molar en que los componentes están presentes en el complejo individual.

Tabla 2.10: Proporción molar de los compuestos en el producto de adición [2]

Fórmula	Compuestos	Moles de urea por 1 mol del compuesto orgánico
C_6H_{14}	Hexano	5.5
C_7H_{16}	Heptano	6.1
C_8H_{18}	Octano	7.0
C_9H_{20}	Nonano	7.7
$C_{10}H_{22}$	Decano	8.3
$C_{12}H_{24}$	Undecano	8.7
$C_{16}H_{34}$	Dodecano	9.7
$C_{24}H_{50}$	Hexadecano	12.2
$C_{28}H_{58}$	Tetracosano	18.0
$C_{34}H_{70}$	Octacosano	21.4
$C_8H_{17}Cl$	1-cloro-octano	7.7
$C_{12}H_{25}Cl$	1-clorododecano	10.0
$C_{14}H_{29}Cl$	1-clorotetradecano	11.6

Los compuestos que se adicionan a menudo como sustitutos de la urea, presentan tendencias diferentes a formar el complejo, dichos compuestos se añaden para que las separaciones puedan llevarse a cabo usando menos urea que la requerida y obtener así una conversión completa. Por ejemplo, si se requieren partes iguales por peso de n-octano y n-hexadecano para ser mezcladas y tratadas únicamente con 10% de la cantidad de urea requerida para la precipitación completa, aproximadamente diez veces más de octano y hexadecano es encontrado en el producto de adición precipitado. [2,5]

La estabilidad de la urea de los complejos parafínicos del hidrocarburo aumenta al incrementarse el peso molecular (longitud creciente de la cadena de hidrocarburos) y la concentración de urea en la solución. [2,5]

Si una mezcla de hidrocarburos contiene una cantidad relativamente pequeña de éstos, es capaz de formar el complejo de urea, los componentes que no se adicionan a esta formación, pueden actuar como solventes. [2,5]

La reacción que ocurre es,



Esta reacción depende de la temperatura, de la naturaleza del solvente, del componente que forma el complejo y de la concentración de urea. Además, ciertas condiciones deben ser tomadas en cuenta; en primer lugar, altas concentraciones de urea y bajas temperaturas. Si se añade una solución de urea acuosa saturada, se produce la formación del complejo con los hidrocarburos parafínicos de cadena recta a medida que la urea desaparece de la solución, por ende, la solución se encuentra más diluida, este proceso es desfavorable si se desea mantener el equilibrio de la reacción. [2,5,6]

Por lo tanto, es necesario añadir continuamente urea fresca para mantener la saturación de la capa acuosa o para trabajar con una solución de urea saturada a una temperatura superior y enfriar la misma de forma gradual durante la formación del complejo. La cantidad de urea requerida puede ser libre de la solución saturada, mientras se calienta dicha solución, debido a que es necesario para la formación del complejo. De esta manera, la solución de urea permanece siempre saturada. [2]

A medida que se va disminuyendo la temperatura, se van creando las condiciones de equilibrio favorables [2,5]. Si el complejo de urea es calentado con agua, la descomposición tendrá lugar con la separación de los hidrocarburos. Para precipitar el complejo hidrocarburo urea-parafínico de los aceites de petróleo y sus fracciones, el hidrocarburo es diluido en un solvente, –es preferible utilizar metil-isobutil-cetona el cual es un compuesto ramificado y

no forma ningún complejo con la urea-, esta solución es agitada con una solución de urea saturada, concentrada y previamente calentada. [2,5]

Después de agitar la mezcla a una temperatura aproximada de 35 °C, la misma es enfriada hasta aproximadamente 25 °C. El producto viscoso de la reacción es separado en filtros rotatorios o centrífugos. El residuo de los filtros es lavado con el solvente para arrastrar a los hidrocarburos no-parafínicos. El solvente es nuevamente usado como diluyente. El filtrado es separado en dos partes: la solución de urea acuosa que es lavada con cetona y el aceite residual en la cetona, la cual es lavada con agua y alimentada a la unidad de destilación para realizar su separación en aceite y cetona. [2,5]

La solución de urea es calentada con el residuo de los filtros, lo cual permite la separación del aceite y la solución de urea acuosa que, a una temperatura superior, ya está saturada. Las parafinas son libres de cualquier cetona adherida a ellas por destilación. La solución de urea es recirculada a la planta. Las pérdidas de urea por hidrólisis son bajas. [2,5]

Los hidrocarburos parafínicos pueden obtenerse con una pureza de 95%. Si el residuo del filtro es lavado de forma eficiente, puede lograrse una pureza de 98 a 99% en hidrocarburos de parafina, los cuales son preparados para el tratamiento químico. [2,5,6]

La proporción de urea para parafinas en el rango de 7 a 18 átomos de carbono es de aproximadamente 2,48 g de urea por cm³ de parafina. Si la materia prima contiene aproximadamente 15% de parafinas normales ésta es usada, se requieren aproximadamente 3 volúmenes de solución de urea saturada por

volumen de mezcla de hidrocarburos. Para almacenar una solución de urea saturada, la misma debe ser preparada a una temperatura aproximada a los 15 °C, superior a la temperatura final de extracción. La proporción de volumen de aceite para el solvente seleccionado es de aproximadamente 1:0,5. [2,5]

Se obtienen condiciones muy satisfactorias cuando el cloruro del metileno es usado como solvente para el aceite a ser desparafinado y se utiliza agua como solvente para la urea. Bajo estas condiciones, aproximadamente 40% de agua debe agregarse a la urea, esto permite obtener un complejo que contiene la cantidad completa de agua en formas combinadas y es ásperamente granular. Por lo tanto, puede separarse por medio de tamices. [6]

El uso de cloruro del metileno como solvente para el aceite tiene la ventaja que la temperatura durante la formación del complejo no sobrepasa los 41 °C, -punto de ebullición del cloruro del metileno-, esta temperatura es mantenida en la práctica para la formación del compuesto de la inclusión. [6]

El uso de agua como solvente para la urea tiene ventajas sobre el metanol, que también es usado frecuentemente, debido a que la urea es más soluble en agua. La descomposición del complejo con el agua tiene lugar a más bajas temperaturas que con el metanol. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura 2.8. [2]

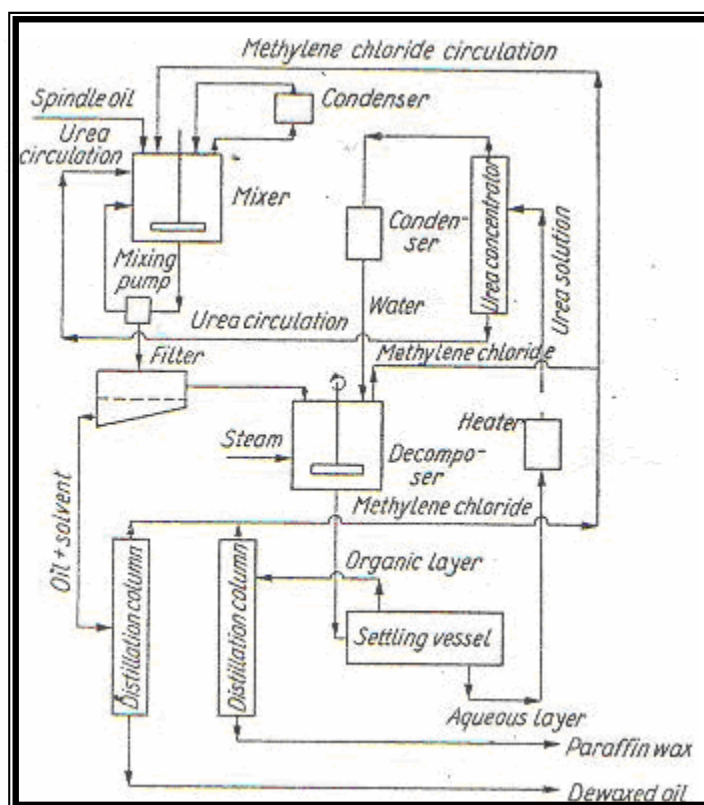


Figura 2.8: Diagrama de flujo del desparafinado del aceite por el proceso Edeleanu GmbH [2]

En este proceso, se agitan cien partes por volumen de aceite inicial en un recipiente de mezclado con 100 partes por volumen de cloruro del metileno y 100 partes por volumen de una solución saturada de urea a 70 °C. [2]

Debido a la evaporación de partes de cloruro del metileno, la temperatura es ajustada a 35-45 °C y ese nivel es mantenido. La formación del complejo se produce casi inmediatamente después de que los componentes entran en contacto. La mezcla es circulada a través de una bomba para ser alimentada nuevamente al mezclador. El complejo es continuamente enviado a un filtro con la solución refinada. Luego, la solución es enviada a una columna de destilación para eliminar el solvente. [2]

El complejo es lavado con cloruro de metileno para eliminar los residuos de aceite, posteriormente la mezcla es calentada en un reactor con vapor de agua de forma directa a aproximadamente 75 °C, donde el volumen del cloruro de metileno es eliminado. [2]

El producto de descomposición es separado en un decantador de dos capas. La capa superior consiste en parafinas normales, las cuales todavía contienen cloruro de metileno en pequeñas cantidades. Las parafinas normales son libres del residuo del solvente en la columna de destilación y pueden ser usadas en diferentes aplicaciones. [2,5]

La capa inferior consiste de una solución de urea concentrada, la cual es calentada aproximadamente a 80 °C para un contenido de urea correspondiente a su saturación a 70 °C, el agua es retornada al reactor. La solución de urea reconcentrada es recirculada al mezclador. Los resultados de este procedimiento se muestran en la Tabla 2.11. [2]

Tabla 2.11: Resultados de la operación de desparafinado de un aceite con urea [2]

	Aceite destilado como materia prima	Refinado	Cera de parafina
Rendimiento, % por peso	100	75	25
Densidad a 15 °C, g/cm ³	0.870	0.885	----
Punto de ruptura, °C	+14	-24	----
Punto de Fusión, °C	----	----	
Contenido de aceite, % por peso	----	----	30 50
Viscosidad a 50 °C *	1.66	1.75	----

* En unidades inglesas

2.9. Propiedades Físicas de la cera de parafina

Es muy importante conocer las propiedades físicas de las ceras de parafina, debido a que permite determinar con certeza la aplicación de dicha parafina. Las propiedades físicas de la cera de parafina más importantes son: las temperaturas de fusión y de ebullición, densidad, propiedades ópticas, propiedades reológicas y solubilidad. Dichas propiedades se amplían a continuación. [6]

2.9.1. Temperatura de fusión y temperatura de ebullición

Algunas propiedades físicas de las parafinas líquidas o sólidas a temperatura ambiente se resumen en la Tabla 2.12. En ésta se observa que rango de fusión más alto corresponde al triacontano con un rango de fusión que varía entre 61°C a 65°C, por lo tanto, el peso molecular también es superior. Por otra parte, la temperatura de ebullición se incrementa con el peso molecular de los componentes. [8]

Tabla 2.12: Puntos de fusión de algunos alcanos [8]

Fórmula	Nombre	Punto de fusión, °C	Punto de Ebullición a 2.1 kPa, °C
C ₂₁ H ₄₄	Henicosano	40.4	215
C ₂₂ H ₄₆	Docosano	44.2	224-225
C ₂₃ H ₄₈	Tricosano	47.4	234
C ₂₄ H ₅₀	Tetracosano	51.1	243
C ₂₅ H ₅₂	Pentacosano	53.3	259
C ₂₆ H ₅₄	Hexacosano	57.0	262
C ₂₇ H ₅₆	Heptacosano	60.0	270
C ₂₈ H ₅₈	Octacosano	61.6	279-281
C ₂₉ H ₆₀	Nonacosano	64.0	286
C ₃₀ H ₆₂	Triacontano	66.0	304

2.9.2. Densidad

La densidad de las parafinas se incrementa con la temperatura de fusión. En la Tabla 2.13 se muestran las densidades de las ceras de parafina macrocristalina con diferentes temperaturas de fusión, sobre un rango de temperaturas que comienza por debajo y termina por encima de la temperatura de fusión. [6]

Tabla 2.13: Densidad de las ceras de parafina macrocristalina con diferentes temperaturas de Fusión [6]

Temperatura, °C	Temperatura de fusión, °C				
	50	52	55	57	61
	Densidad, g/cm ³				
1	0.906	0.915 (2 °C)	0.917	0.922	0.922
7	0.903	0.911 (10 °C)	0.914 (10 °C)	0.919	0.919
14	0.897	0.909 (15 °C)	0.910 (15 °C)	0.914	0.915
27	0.872 (28 °C)	0.897	0.902	0.911	0.905 (28 °C)
38	0.849	0.873	0.877	0.896 (35 °C)	0.903 (35 °C)
66	0.776 (63 °C)	0.775	0.780 (60 °C)	0.779 (63 °C)	0.783 (63 °C)
74	0.769	0.768 (77 °C)	0.774 (71 °C)	0.772	0.775
85	0.762	-----	0.766 (82 °C)	0.765	0.769

En la Figura 2.9, se presentan curvas de densidad en función de la temperatura de fusión, para fracciones obtenidas en un rango estrecho de ebullición por destilación al vacío de una cera de parafina comercial.

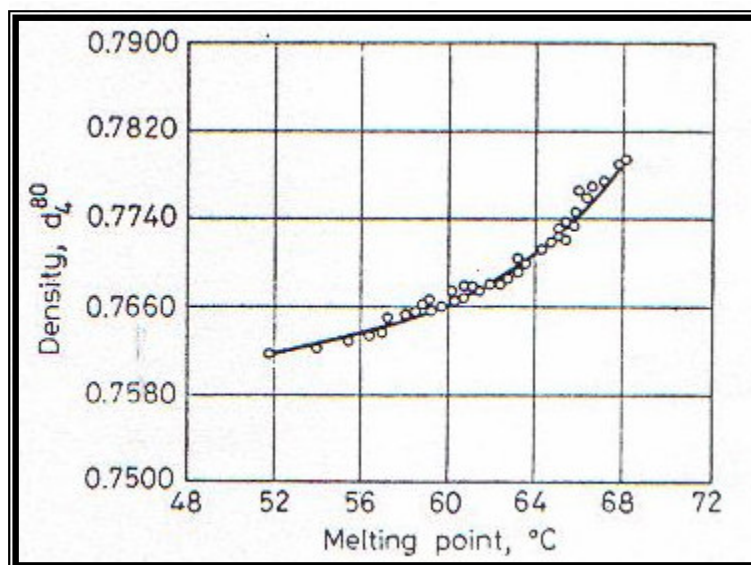


Figura 2.9: Densidad en función de la temperatura de Fusión de una cera de parafina comercial [6]

Cuando el peso molecular es idéntico a la temperatura de fusión, la densidad de éstas fracciones es generalmente menor que en los n-alcanos.

2.9.3. Propiedades Ópticas

El índice de refracción es una propiedad frecuentemente usada para identificar sustancias y determinar sus composiciones. La relación entre la densidad, el índice de refracción y el peso molecular, viene dado por la siguiente ecuación:

$$M = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \right) * \left(\frac{M}{d} \right) \quad (5)$$

Si se grafica la curva índice de refracción con respecto a la temperatura, dicha curva indicará cuál transformación de fases ha ocurrido, si líquida-sólida o sólida-sólida. Por lo tanto, el índice de refracción puede ser utilizado con certeza para estudiar la estructura del cristal de las ceras de parafina. [5]

2.9.4. Propiedades Reológicas

El comportamiento reológico de las ceras de parafina macro y microcristalina por debajo del rango de las temperaturas de fusión, depende de la red de estructura cristalina, de las fuerzas entre las moléculas que forman dicha estructura y la composición química que definen las formas [5].

La cera de parafina macro o microcristalina, a temperaturas por debajo del punto de fusión, puede comportarse como elástica, visco-elástica o visco-plástica, dependiendo de las condiciones de cristalización, especialmente de la velocidad de enfriamiento, de la magnitud de las fuerzas actuantes y del modo de carga. [5]

2.9.5. Solubilidad

Las ceras del petróleo pueden ser obtenidas por cristalización, en presencia de varios solventes, de los destilados parafínicos y de la refinación de las fracciones de aceites lubricantes. En numerosas aplicaciones, las ceras de parafinas son utilizadas en solución y en otros casos, es necesario que estén en contacto con diferentes solventes. Por lo tanto, la solubilidad es una propiedad muy importante en las ceras de parafina.

La solubilidad de la cera de parafina en varios solventes en diferentes rangos de temperatura se muestran en la Tabla 2.14.

Tabla 2.14: Solubilidad de la cera de parafina macrocristalina en diferentes solventes (g de cera/100 cm³ de solvente) [6]

Solvente	Temperatura, °C								
	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25
Propano		0.18	0.30	0.55	0.95				
n-Pentano						5.11	6.94	9.53	17.16
n-Hexano				2.77	3.69	4.81	6.07	8.31	16.23
n-Heptano				1.37	2.18	3.55	5.06	7.18	14.36
n-Octano				0.99	1.69	2.90	4.24	5.93	11.66
n-Decano					0.94	1.44	2.74	4.98	9.17
Nafta	0.27	0.52	0.93	1.70					
Kerosén		0.28	0.50	0.89	1.60				

2.10. Aplicaciones de la cera de parafina

La cera de parafina tiene aplicaciones ampliamente diversificadas como producto intermedio y producto final. Es usada en la industria del papel, -en la impregnación, laminación y como aditivos-, en la fabricación de velas, en la industria del cosmético para la obtención de perfumes, cremas, mascarar protectoras, antitranspirantes y productos de belleza, entre otros. Además, es utilizada en la industria del fósforo, manufactura de materiales cerámicos, en la industria eléctrica, alimenticia y del caucho. [1,2,5]

En Anatomía Patológica se utiliza la parafina para el procesamiento de tejidos. Mediante la inclusión de parafinas se endurecen los tejidos para poder cortarlos y además se puedan conservar las muestras por décadas, incluso algunos de los bloques con tejidos archivados en el mundo ya sobrepasan los 120 años y aún son útiles para realizar diagnósticos. Las parafinas son utilizadas en la industria en diversos procesos y por lo tanto sus características técnicas difieren en función del proceso específico en el cual se necesitan.

Para la inclusión de tejidos se utiliza una parafina con rangos de fusión que se encuentran entre 54°C y 58°C. Es necesario que la cera de parafina esté refinada, es decir, libre de contaminantes e impurezas para evitar la presencia de agentes patógenos que alteren el análisis de las biopsias o autopsias que se realizan a los pacientes. La cera de parafina utilizada para estos propósitos, es ampliamente demandada en el mercado nacional, por lo cual es necesario importar parafinas microcristalinas, debido a que las parafinas producidas en el mercado interno no poseen las características requeridas para ser utilizadas en este proceso.^[9]

En el siguiente capítulo, se muestra la metodología que se llevará a cabo para evaluar el proceso de refinación de la parafina cristalina nacional con el fin de incrementar su valor agregado en aplicaciones patológicas.

3. METODOLOGÍA Y PLAN DE EXPERIENCIAS

En este capítulo se presenta la metodología seguida para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado. Simultáneamente, se describen los equipos utilizados, el procedimiento experimental y el plan de experiencias para cada uno de los ensayos realizados con las distintas técnicas previstas.

La sucesión de actividades ejecutadas para el desarrollo de este trabajo especial de grado fueron las siguientes:

- Se realizó una búsqueda y revisión bibliográfica de los aspectos relacionados con el proceso de obtención de la parafina y usos de la misma.
- Se identificaron los procesos y tecnologías más adecuadas para mejorar el proceso de producción de la parafina cristalina nacional.
- Se realizó una revisión de los procedimientos experimentales empleados en los laboratorios para llevar a cabo la caracterización de las parafinas.
- Se estableció un protocolo de pruebas para la obtención de la parafina cristalina nacional de alta calidad.
- Se caracterizaron las parafinas en estudio (nacional e importadas)
- Se realizaron pruebas a escala de laboratorio (adsorción, filtración y cristalización) para mejorar las propiedades de la parafina nacional.

- Se caracterizó la parafina cristalina nacional para establecer las diferencias fundamentales con las parafinas importadas después de haber realizado las pruebas correspondientes.
- Se analizaron los resultados obtenidos en los diferentes estudios realizados, para identificar el proceso de refinación que permite obtener la parafina nacional de más alta pureza.
- Conclusiones y recomendaciones para el posible mejoramiento de esta investigación y usos del proceso seleccionado.

3.1. Descripción de los Equipos

A continuación se describen los equipos que se utilizaron durante la ejecución de las experiencias programadas.

3.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se mide las variaciones de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo, es decir, permite detectar cambios físicos y/o químicos. La técnica se utiliza extensamente para el análisis cuantitativo.

En las caracterizaciones de las parafinas en estudio se utilizó el Thermogravimetric Analyzer 951 marca Dupont Instrument del Centro de Análisis Químico ubicado en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales, dicho equipo permitió determinar la estabilidad térmica de las muestras.



Figura 3.1: Equipo de análisis termogravimétrico (951 Thermogravimetric Analyzer) [10]

3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Este equipo está constituido por un sensor de cerámica altamente sensible que se utiliza para medir la diferencia entre los flujos de calor de la muestra y un crisol de referencia.

En las caracterizaciones de las parafinas estudiadas, se utilizó el DSC821 marca Mettler Toledo. Estos análisis se realizaron en el Centro de Química ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, con el fin de determinar el rango de fusión de dichas parafinas.



Figura 3.2: Equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC821) [11]

3.1.3. Espectroscopía de Infrarrojo

Para realizar la identificación cualitativa de los grupos funcionales de las moléculas presentes en las parafinas, se empleó un FT-IR Marca Nicolet, modelo Magna 560. Estos análisis fueron realizados en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

El espectrofotómetro FT-IR tiene varias ventajas sobre el espectrofotómetro IR: tiene más sensibilidad porque mide todas las frecuencias simultáneamente en lugar de explorarlas individualmente; se necesita una fuente de luz de IR de menor energía y menos tiempo (entre 1 y 2 segundos para la exploración); también se mejoran la resolución y la precisión, ya que utiliza una fuente de láser junto a la fuente de IR para controlar la velocidad del espejo móvil y temporizar la población de datos puntuales generada (la fuente de láser es una referencia de frecuencias precisa que permite tener el espectrómetro correctamente calibrado).



Figura 3.3: Equipo de espectroscopía infrarroja (FT-IR Marca Nicolet, mod. Magna 560) ^[12]

3.1.4. Cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM)

Para realizar la caracterización físico-química de las parafinas (identificación de compuestos químicos), se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masa (Saturn 2000 CP-3800) ubicado en el Laboratorio de Procesos Naturales de la Facultad de Farmacia, el cual proporciona una mayor seguridad en la identificación cualitativa y cuantitativa de uno o más componentes que los sistemas de detección tradicionales, el análisis cromatográfico se lleva a cabo mediante el uso de columnas capilares.

El Saturn 2000 está equipado con un detector de ionización electrónica (EID) que genera información estructural (espectro de masas), siendo un sistema muy versátil, ya que a excepción de algunos isómeros, el espectro de masa es único para cada compuesto. ^[13]

Además, es posible identificar picos desconocidos sin correr estándares, mediante la comparación de éstos con los espectros de masas que están registrados en la memoria del equipo. El Saturn 2000, proporciona detección universal, ya que virtualmente cualquier compuesto que sea volátil por debajo de 400 °C y que posea un peso molecular inferior a 450 unidades de masa atómica (uma) puede ser detectado por el equipo. Responde a todos los tipos de compuestos: hidrocarburos, compuestos nitrogenados, organofosforados y gases, incluyendo una variedad de compuestos no detectables mediante ionización de flama (FID). [13]



Figura 3.4: Equipo de Cromatografía de gases con detector de masas (CG-EM) [11]

3.1.5. Extracción Soxhlet

La extracción sólido-líquido es una operación de ingeniería química que se usa en numerosos procesos industriales. Técnicamente, es una operación de transferencia de masa, donde un disolvente o mezcla de éstos, extraen selectivamente uno o varios solutos que se hallan dentro de una matriz sólida.

Al igual que en la destilación, existen una serie de parámetros físico-químicos, tales como: la viscosidad del disolvente, los coeficientes de solubilidad de los solutos, los coeficientes de difusión y las temperaturas de ebullición, que son de importancia fundamental para el diseño del equipo y el éxito del proceso de extracción. [12]

En la industria de procesos naturales, se utiliza con frecuencia el extractor sólido-líquido tipo Soxhlet y será empleado en este proyecto para purificar la parafina nacional. Las partes principales del equipo son: una cámara de extracción, un depósito para el disolvente y un sistema de condensación de vapores. En la Figura 3.5 se muestra el equipo de extracción tipo Soxhlet. [12]

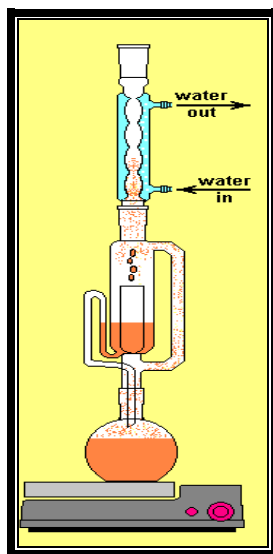


Figura 3.5: Equipo de Extracción tipo Soxhlet [14]

3.1.6. Rotaevaporador R-110

En el Rotaevaporador R-110 se llevó a cabo la evaporación del solvente, mediante el calentamiento de la solución contenida en un matraz, utilizando un baño calefactor eléctrico que permite una regulación precisa de la temperatura entre 20 y 150 °C. El ascensor del baño y la rotación son propulsadas neumaticamente. La velocidad del baño se regula con un botón giratorio. La rotación lenta permite mayor eficiencia en el proceso de evaporación. En la Figura 3.6 se presenta el equipo utilizado en la evaporación del solvente.



Figura 3.6: Rotaevaporador R110 [11]

3.2. Procedimiento Experimental

A continuación se presenta el procedimiento experimental utilizado para el cumplimiento de los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado, cuyo desarrollo se realizó en todo momento bajo la supervisión del tutor.

La evaluación del proceso de refinación de la parafina cristalina nacional se llevó a cabo a través del estudio de ciertas propiedades físico-químicas de la misma, como por ejemplo, el rango de fusión, la composición y la cristalinidad, entre otras. Para ello, fue necesario realizar las caracterizaciones de las parafinas nacional e importadas con el fin de establecer las diferencias fundamentales entre ambas.

En el Centro de Análisis Químico de la Escuela de Metalurgia y Ciencias de los Materiales se llevaron a cabo los análisis termogravimétricos (TGA) de las parafinas. En el laboratorio de Procesos Naturales de la facultad de Farmacia se caracterizaron las muestras de forma cualitativa y cuantitativa mediante espectrometría de masas, mientras que las pruebas restantes, como análisis infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron realizadas en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

Posteriormente, se realizaron ensayos de adsorción utilizando carbón activado y bauxita como adsorbentes, filtración mediante extracción Soxhlet y cristalización por evaporación del solvente a la parafina nacional, para aumentar la pureza y la calidad de la misma. Estos experimentos se llevarán a cabo en los laboratorios de Fisicoquímica y Refinación de la Escuela de Ingeniería Química.

Una vez realizadas las pruebas de tratamiento (refinación) necesarias, se caracterizó la parafina nacional. Se analizaron los resultados obtenidos en los diferentes estudios realizados, para identificar el proceso de refinación que permitirá obtener la parafina nacional de más alta pureza.

En las siguientes secciones se muestran un listado de las muestras analizadas y la descripción de los experimentos realizados en los laboratorios previamente mencionados.

3.2.1. Parafinas empleadas

La muestra sometida al proceso de purificación (parafina nacional) y analizada en cada uno de los ensayos realizados, proviene de la Refinería San Roque.

Para realizar la comparación de la parafina nacional se utilizaron cuatro muestras patrón, las cuales fueron identificadas como: parafina importada, parafina importada paraplást, parafina importada granulada 1 y parafina importada granulada 2, las cuales fueron sometidas a diferentes procesos de refinación por la compañía Merck con sede en Alemania.

3.2.2. Selección del solvente

En estos ensayos, todas las parafinas fueron sometidas a ensayos de disolución con los siguientes solventes: acetona, benceno, etilbenceno, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, xileno y diclorometano, con la finalidad de analizar el comportamiento de las muestras al estar en contacto con dichos solventes. Una disolución es un tipo de mezcla en la que dos o más sustancias están muy disueltas una en el interior de otra a nivel molecular. El sistema es homogéneo. En las disoluciones líquidas, el componente mayoritario (un líquido puro) se denomina disolvente y el minoritario (gas, líquido o sólido), soluto. Las partículas del soluto suelen ser muy pequeñas y no se ven en la disolución. [15]

Luego de realizar las pruebas de disolución, se escogieron los solventes apropiados para cada una de las parafinas, es decir, aquellos que disuelven rápida y completamente las parafinas en estudio. Los cuales fueron: ciclohexano y xileno, para las parafinas nacional e importada, hexano para la parafina paraplást, tolueno y benceno para la parafina importada granulada 1 y ciclohexano para la parafina importada granulada 2.

3.2.3. Caracterización físico-química de las parafinas

En este apartado, se describen los procedimientos experimentales de los análisis realizados en este proyecto.

- ***Análisis termogravimétricos (TGA):*** se coloca una masa conocida de una sustancia en una cámara con una atmósfera controlada, como por ejemplo, nitrógeno con una purga de 20 cc/min y se somete a calentamiento a una tasa o velocidad constante (ej: 5 °C/min), desde la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada. Durante el calentamiento se registra la masa en función de la temperatura y se obtiene una gráfica de la variación de la masa de la sustancia durante el transcurso del ensayo. [12]
- ***Calorimetría diferencial de barrido (DSC):*** es una técnica analítica que se basa en la velocidad de cambio de temperatura de una muestra cuando se le suministra calor a una velocidad constante. En un experimento de DSC, la muestra problema se va a comparar con una muestra de referencia (generalmente

Al_2O_3), midiéndose la diferencia de calor que es necesario suministrar para que la temperatura de ambas sea la misma. [15]

Usando esta técnica se pueden detectar cristalizaciones, cambios de fase en sólidos y degradaciones de la muestra. En cada uno de estos cambios hay un flujo de calor entre la muestra y sus alrededores causado por transiciones exotérmicas - endotérmicas. Las aplicaciones más importantes de esta técnica son las siguientes: reacciones de descomposición en catálisis, determinación de los calores de adsorción y reacción, determinación de pureza y procesos cinéticos, entre otras.

- ***Espectroscopia Infrarroja:*** esta técnica se utiliza en la región de infrarrojo del espectro. Un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) utiliza un interferómetro, para medir un espectro. La luz infrarroja va desde la fuente incandescente hasta un separador de haz luminoso, hecho generalmente de KBr pulido y colocado en un ángulo de 45° con respecto al haz. Parte de la luz atraviesa al separador y parte es reflejada con un ángulo de 90° . La luz reflejada incide sobre un espejo estacionario, mientras que la transmitida incide sobre un espejo que se mueve a velocidad constante. Los rayos de los espejos retornan para recombinarse en el separador. Los rayos del espejo móvil han recorrido una distancia diferente a los rayos del espejo fijo y los dos tipos de rayos se combinan para formar el interferograma. [16]

Este interferograma contiene simultáneamente todas las frecuencias pero desfasadas unas de otras una fracción de segundo. Se dice que el interferograma está en el dominio del tiempo que corresponde a la energía registrada por el detector cuando se mueve el espejo a través de una señal. Un algoritmo computacional estándar, llamado transformada de Fourier, convierte el dominio de tiempo en el espectro de dominio de frecuencia, el cual permite ver la intensidad de absorción como una función de la frecuencia (o longitud de onda).^[16]

- ***Espectrometría de masas:*** uno de los métodos más útiles para la identificación de compuestos químicos es el análisis de iones positivos producidos a partir de las moléculas del compuesto. La espectrometría de masas proporciona la masa molecular e información importante sobre la fórmula molecular, utilizando una pequeña cantidad de sustancia. Con el espectro de masas también se obtiene información que puede confirmar una estructura deducida a partir de la espectroscopia de IR y RMN.

La espectrometría de masas es diferente a la espectroscopia IR. En la espectroscopia IR está implicada la absorción (o emisión) de luz en un intervalo de longitudes de onda. En el espectrómetro de masas, se hace incidir electrones (u otras partículas) de alta energía sobre la muestra, lo que hace que se rompan las moléculas; se miden las masas de los fragmentos y esta información se utiliza para reconstruir la molécula.

Un espectrómetro de masas ioniza moléculas a alto vacío, separa los iones de acuerdo a sus masas y mide la abundancia de sus iones según sus masas. El espectro de masas es el gráfico que se obtiene a partir del espectrómetro de masas, representando la relación masa/carga en el eje x y la proporción relativa de cada tipo de ión en el eje y . Se utilizan varios métodos para fragmentar y/o ionizar las moléculas y para separar los iones de acuerdo con sus masas. Las técnicas más comunes son ionización por impacto de electrones para formar los iones y deflexión o desviación magnética para separar los iones.^[16]

3.2.4. Extracción Soxhlet

Existen diversas técnicas de extracción líquido-sólidas que son muy utilizadas en la industria farmacéutica para aumentar la pureza del producto o materia prima, como el arrastre con vapor, la percolación, la extracción, etc. En general, todas cumplen con el principio de la disolución de la sustancia de interés en un líquido, para luego separarlos. La separación por arrastre con vapor se utiliza cuando la sustancia no es soluble en agua, de tal manera, que el condensado obtenido tiene dos fases claramente definidas.

En la extracción Soxhlet el solvente se vierte en un matraz que se encuentra en la parte inferior del equipo, el cual está acoplado a un sistema de calentamiento (Ver figura 3.5), que permite la evaporación del solvente.

En la parte superior se encuentra un intercambiador de calor, que permite la condensación del solvente. Dentro de la columna existe un depósito

(filtro), donde se coloca la muestra que contiene la sustancia a extraer. El solvente condensado cae dentro del filtro, disolviendo los componentes de interés. Dicho depósito se vacía al alcanzar el nivel deseado (efecto sifón), permitiendo que la solución caiga sobre el disolvente. El proceso continúa hasta que la muestra se disuelva completamente en el solvente. Posteriormente, se retira el filtro donde se encuentran las impurezas y se procede a destilar el solvente. La pureza final del extracto dependerá tanto de la pureza del solvente utilizado como de las condiciones de la muestra. A nivel farmacéutico, se recomienda estandarizar tales condiciones con el fin de obtener siempre un extracto homogéneo y de características similares.

3.2.5. Adsorción con carbón activado o bauxita

En el proceso de adsorción, se disuelve la parafina y el solvente en presencia de carbón activado o bauxita, esta solución es mezclada homogéneamente hasta que las impurezas sean adsorbidas por los adsorbentes.

Posteriormente, la solución es filtrada. La filtración consiste en la separación de las partículas sólidas que están suspendidas en un líquido, pasando esta disolución a través de un medio poroso (papel de filtro). El filtrado se divide en dos partes: impurezas con carbón activado y la parafina con el solvente, éstos últimos son alimentados a un evaporador para separar la parafina del solvente. El sólido obtenido se sometió a un proceso de secado, empleando un desecador a vacío durante 24 horas, obteniendo la parafina nacional purificada.

3.3. Plan de Experiencias

En primer lugar, se efectuaron ensayos de capacidad de disolución de las parafinas en diferentes disolventes, para escoger los solventes de trabajo.

Seguidamente, se caracterizaron todas las parafinas, en sus condiciones previas y posteriores a los ensayos de adsorción con carbón activado y bauxita, extracción Soxhlet y cristalización, a través de análisis termogravimétricos, calorimetría diferencial de barrido, análisis infrarrojo y espectrometría de masas, con el fin de determinar cambios en la parafina nacional (pureza, contenido de aceite, entre otros).

Posteriormente, se compararon las diferencias entre las propiedades estudiadas y, en caso de presentarse una mejora en las muestras que fueron sometidas a los procesos de adsorción, cristalización y extracción, se realizaban nuevos análisis de espectrometría de masas y calorimetría diferencial de barrido para identificar el comportamiento observado anterior y posterior a dichos experimentos.

Así mismo, si no se observaba un incremento en la pureza de la parafina cristalina nacional sometida a estos tratamientos, los datos recolectados contribuirían a establecer vías de disposición final de la parafina estudiada.

Cabe destacar, que las caracterizaciones físico-químicas posteriores a los tratamientos aplicados (refinación), sólo se realizaron a la parafina cristalina nacional, con el objetivo de observar los cambios de pureza de la muestra durante la secuencia experimental.

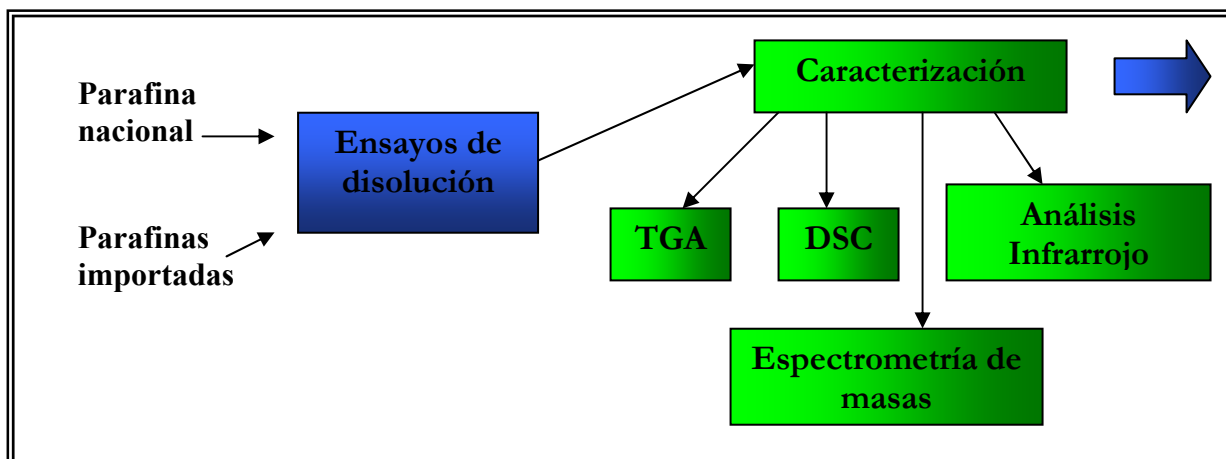


Figura 3.7: Diagrama de flujo del método experimental (I)

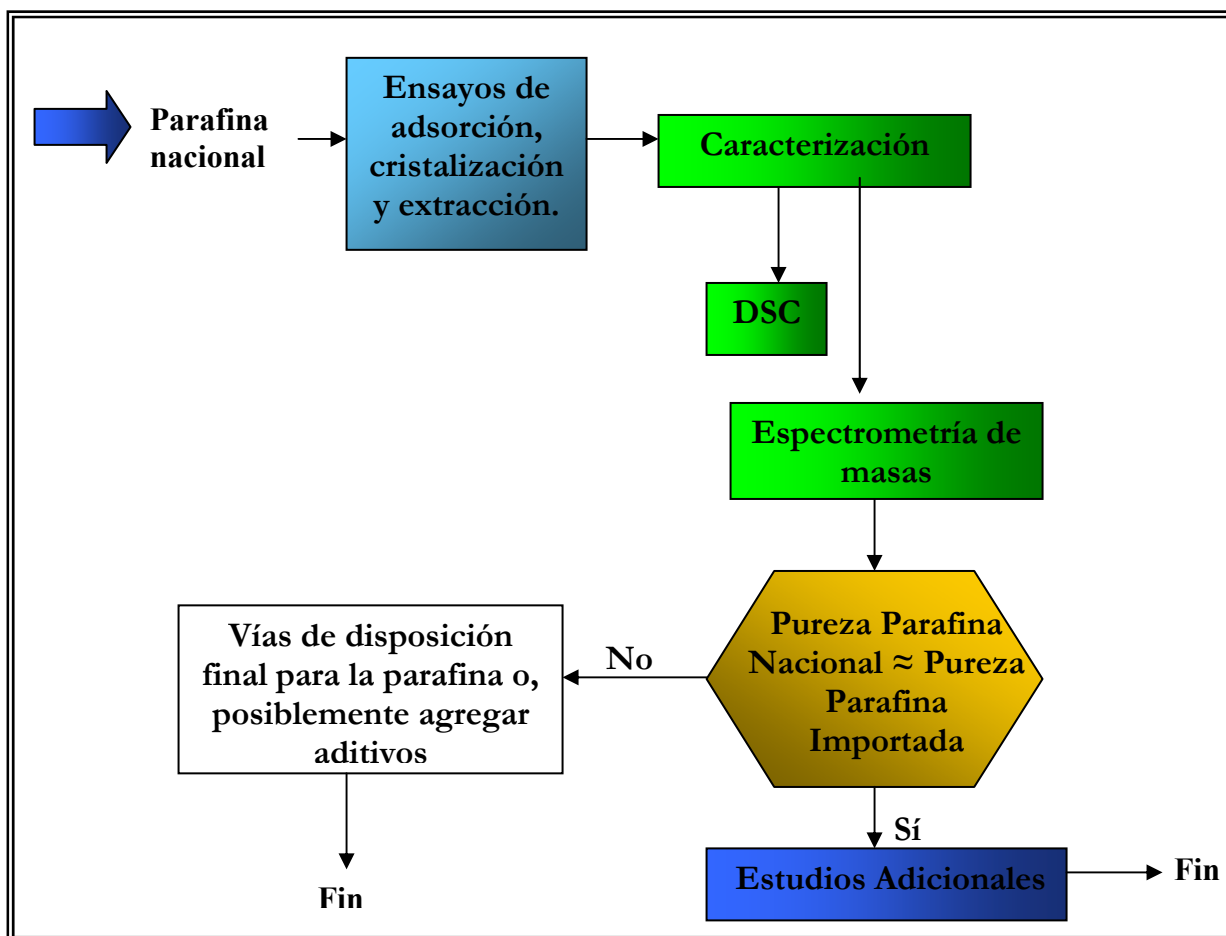


Figura 3.8: Diagrama de flujo del método experimental (II)

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL PROCESO DE REFINACIÓN

El presente capítulo comprende el análisis de los resultados obtenidos de la evaluación del proceso de refinación de la parafina cristalina nacional, para cumplir con los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado.

La muestra sometida al proceso de refinación (parafina nacional), proveniente de la Refinería San Roque, consiste en un sólido color blanco compuesta principalmente por parafinas, que presenta cantidades despreciables de otros hidrocarburos. Siguiendo el esquema experimental presentado en las Figuras 3.7 y 3.8, que contienen el orden de los ensayos realizados, a continuación se exponen los resultados conseguidos para cada muestra analizada.

4.1. Selección del solvente

En primer lugar, 1 gramo de cada una de las parafinas en estudio se sometió a ensayos de disolución a aproximadamente 27°C con los siguientes solventes: acetona, benceno, etilbenceno, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, xileno y diclorometano, durante 24 horas. Se emplearon 25 ml de solvente por cada gramo de parafina utilizada.

Las parafinas estudiadas se comportaron de manera similar en los solventes empleados. Todas las muestras sólidas analizadas fueron solubles en estos solventes, excepto en diclorometano y acetona. Este resultado puede interpretarse de la siguiente manera: no todos los solutos se disuelven en todos los disolventes. En general, *semejante disuelve semejante*, es decir, las sustancias polares se disuelven en disolventes polares y sustancias no polares se disuelven en disolventes no polares.

El diclorometano y la acetona son disolventes polares y las parafinas son sustancias no polares debido a su incapacidad para formar enlaces con el hidrogeno. Como consecuencia, no existe una interacción directa entre las moléculas de disolvente y los iones o moléculas del soluto, por lo que no se forma la disolución. [15]

Se escogieron para cada una de las muestras analizadas los solventes apropiados, es decir, aquellos que permitieron una mayor solubilidad del soluto en el disolvente (disolución insaturada). En la Tabla 4.1 se presentan los solventes apropiados para cada una de las parafinas estudiadas.

Tabla 4.1: Solventes apropiados para las parafinas en estudio a 27 y 40°C

Parafina	Solventes
Nacional	Ciclohexano y Xileno
Importada	Ciclohexano y Xileno
Importada paraplast	Hexano
Importada granulada 1	Tolueno y Benceno
Importada granulada 2	Ciclohexano

Seguidamente, 1 gramo de cada una de las parafinas se sometió a ensayos de disolución a 40°C con los solventes previamente mencionados, apreciándose un rápido proceso de disolución, excepto en diclorometano y acetona. Estos resultados pueden interpretarse de la siguiente manera: en primer lugar, el diclorometano y la acetona son disolventes polares y la parafina es una sustancia altamente no polar, como se mencionó previamente. En segundo lugar, la solubilidad de la mayoría de

los sólidos en líquidos aumenta con la temperatura. Si se calienta una disolución, esta disolverá más soluto.

Los solventes referidos previamente se comportaron de manera similar a 40°C. Por lo tanto, la Tabla 4.1 presenta los solventes utilizados para cada una de las parafinas estudiadas a temperaturas de 27°C y 40°C.

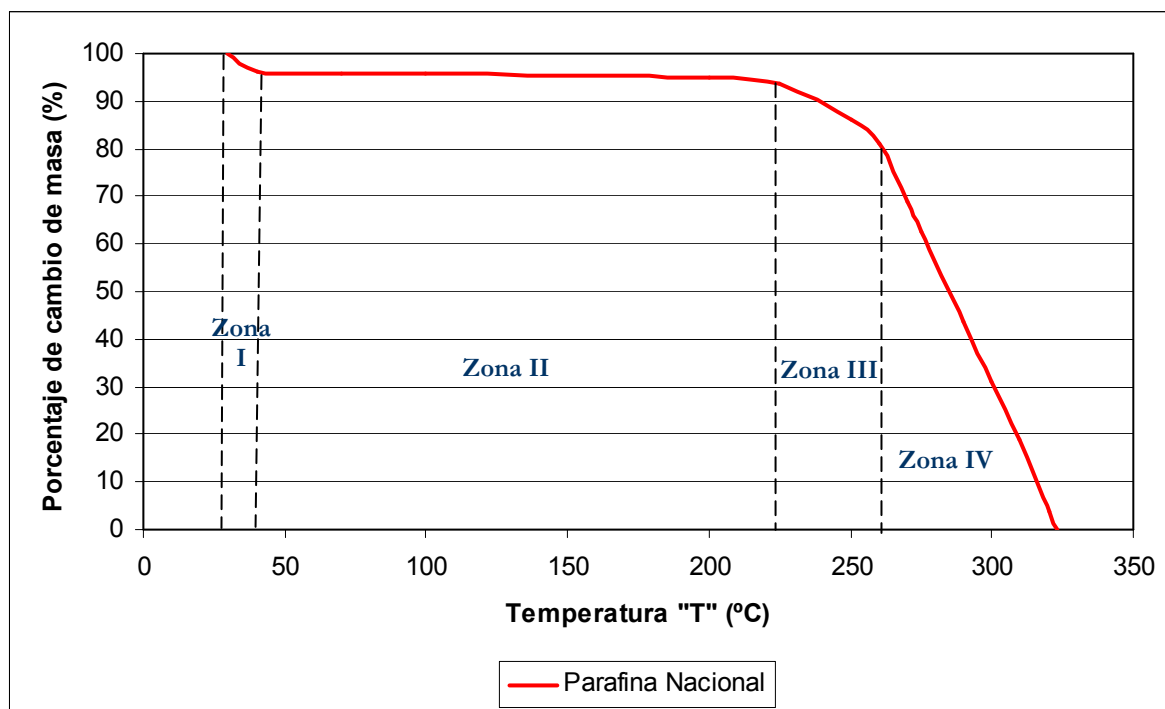
4.2. Caracterización físico-química de las parafinas

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de los análisis físico-químicos realizados para cada una de las parafinas estudiadas.

4.2.1. Caracterización mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)

En este apartado se muestra el análisis de la variación de masas de las muestras sólidas (parafina nacional e importadas) con la temperatura en presencia de aire, en vías de analizar la estabilidad térmica de las mismas.

En la Figura 4.1 se presenta el análisis termogravimétrico (TGA) de la parafina nacional, para un rango de temperaturas entre 25°C y 350°C. En ella se puede observar que dicha parafina experimentó cambios en su masa a medida que aumentaba la temperatura del sistema.



Nota: Masa inicial de la parafina nacional: 19,21 mg

Figura 4.1: Termográmata TGA de la parafina nacional en aire a 10°C/min

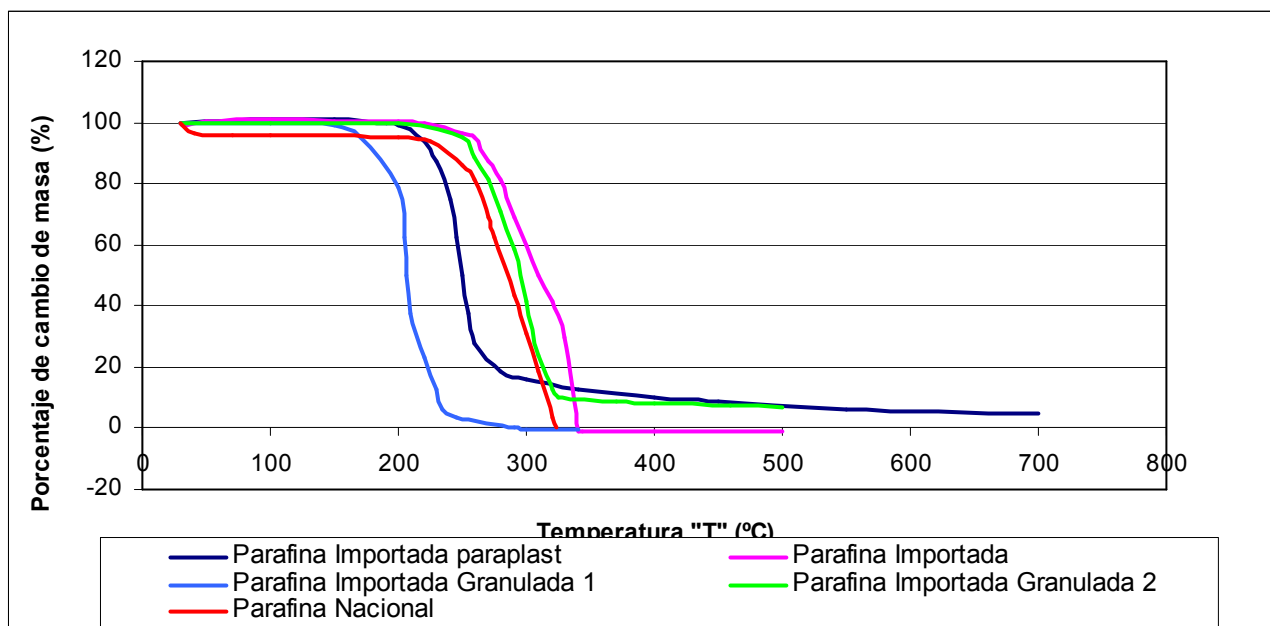
En el termográmata se pudieron diferenciar cuatro zonas. La primera zona presenta una pérdida de masa ocurrida a temperaturas inferiores a 50°C, la cual se asoció a la evaporación de sustancias volátiles. De aquí se pudo calcular que el porcentaje de pérdida de masa de la parafina nacional en esta zona fue de aproximadamente 2,5%.

Seguidamente se tiene la segunda zona, ubicada desde 42°C hasta aproximadamente 225°C, en donde se estabilizó la masa de la muestra analizada frente al aumento de temperatura. La tercera zona, está situada desde 226°C hasta aproximadamente 260°C, donde aumentó la velocidad de pérdida de masa. Esta pérdida se asoció al comienzo del proceso de degradación térmica

del material. El porcentaje de cambio de masa de la muestra en esta zona fue de aproximadamente 17,5%.

Por último, se presenta la cuarta zona, situada desde aproximadamente 260°C hasta 325°C, donde aumentó rápidamente la velocidad de la pérdida de masa, la cual se asoció a una descomposición casi completa de la muestra analizada. De aquí se pudo calcular que el porcentaje de cambio de masa en esta zona fue de aproximadamente un 80%.

En la Figura 4.2 se comparan las variaciones de las masas con la temperatura de todas las muestras sólidas, para un rango de temperaturas entre 25°C y 800°C.



Nota: Masa inicial de la parafina nacional: 19,21 mg
 Masa inicial de la parafina importada: 19,55 mg
 Masa inicial de la parafina importada paraplást: 17,23 mg
 Masa inicial de la parafina importada granulada 1: 16,11 mg
 Masa inicial de la parafina importada granulada 2: 20,79 mg

Figura 4.2: Termogramas TGA de las parafinas nacional e importadas en aire a 10°C/min

En ella se puede apreciar el comportamiento térmico de las muestras en la atmósfera estudiada, observando que todas las parafinas experimentaron cambios en su masa conforme aumentaba la temperatura del sistema. La curva correspondiente a la parafina importada presenta dos zonas definidas de pérdida de peso. Una zona inicial correspondiente al intervalo entre 25 y 280°C, que son atribuibles a la evaporación del agua (humedad) que se libera fácilmente con el calentamiento. A partir de 280°C se generan nuevas pérdidas de masa, que se asociaron a la descomposición de la muestra. Por último, se aprecia la estabilidad de la parafina frente al aumento de la temperatura.

En la parafina granulada 1, se pueden diferenciar tres zonas. Inicialmente la parafina se presenta estable en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25°C y 150°C. A partir de 150°C se generan pérdidas de peso, atribuibles a la transformación de la muestra. Por último, se presenta la tercera zona, en donde se estabilizó la masa de la parafina analizada frente al aumento de temperatura.

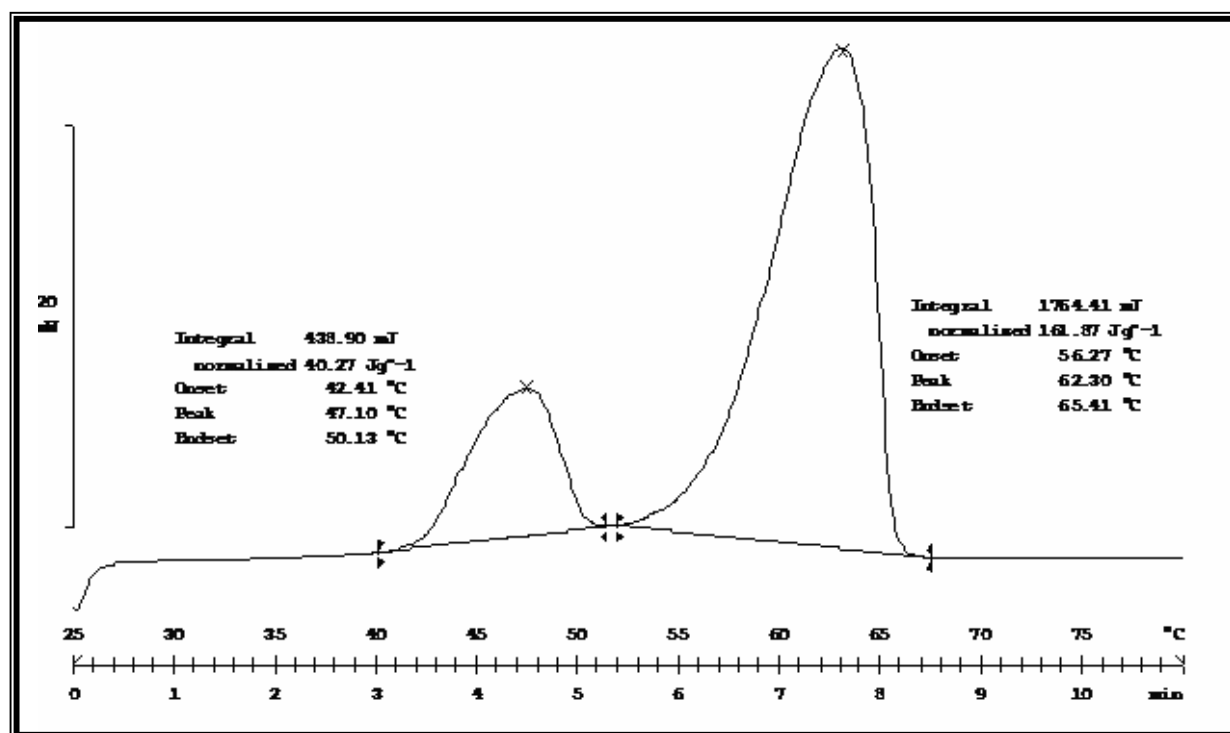
La parafina importada paraplast presenta dos zonas de pérdida de peso con su estabilización final. Al igual que esta parafina, todas las muestras a excepción de la parafina granulada 1 presentan un comportamiento similar a temperaturas inferiores a 250°C, donde se observa una variación de las masas de las muestras, que se adjudicaron a la evaporación de posibles sustancias volátiles y eventualmente agua contenida en las mismas. Adicionalmente, se presentan pérdidas de peso a partir de 260°C aproximadamente, atribuibles a la descomposición de los compuestos presentes en las parafinas.

Al comparar los TGA de todas las muestras, la curva correspondiente a la parafina importada, presenta una mejor estabilidad térmica, puesto que la mayor pérdida de masa se empieza a presentar a partir de los 300°C, para luego estabilizarse completamente en el intervalo de temperaturas que se inicia en 350°C y culmina en 500°C. Esto puede atribuirse al contenido de n-alcenos de alto peso molecular presentes en dicha parafina (determinados por espectrometría de masas), lo cual incrementa el tiempo de degradación térmica de la muestra analizada.

4.2.2. Caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En este apartado se presentan las caracterizaciones de las parafinas estudiadas mediante calorimetría diferencial de barrido. Cabe destacar que al realizar las pruebas mediante espectrometría de masas, las cuales son consideradas posteriormente en este capítulo se confirmó la presencia mayoritaria de n-alcenos en cada una de las muestras analizadas.

En la Figura 4.3 se presenta el termograma DSC de la parafina nacional para un intervalo de temperaturas entre 25°C y 80°C.



Nota: Masa inicial de la parafina nacional: 10,90 mg

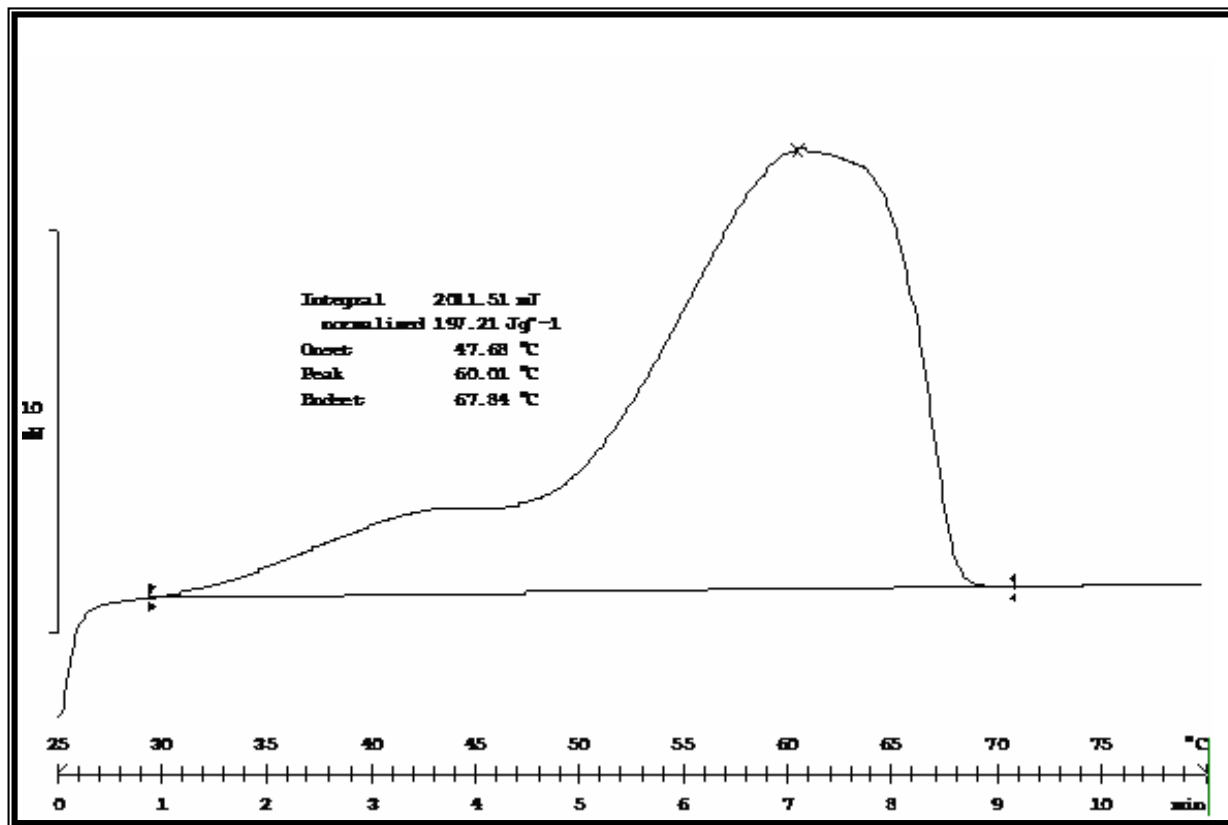
Figura 4.3: Termograma DSC de la parafina nacional

En ella se aprecian dos picos, los cuales indican la presencia de mezclas de componentes. El primer pico se caracteriza por ser endotérmico y está constituido principalmente por mezclas de alcanos que se encuentran en el rango de temperaturas comprendido entre 42°C y 50°C, alcanzando su máximo punto de fusión en 47°C. Según la tabla 2.12, las parafinas que se encuentran en este rango de fusión son el docosano y el tricosano.

El segundo pico (también endotérmico), está formado por componentes más pesados, que pertenecen al intervalo de temperaturas de fusión comprendido entre 56 °C y 65°C, alcanzando su máximo en 62°C. De acuerdo a la tabla 2.12, el hexacosano, el heptacosano y el octacosano funden en este intervalo de temperaturas.

Además, se puede observar que el área bajo la curva del segundo pico representa aproximadamente el 80% del área total, lo cual indica que las parafinas con cadenas superiores a los 26 átomos de carbono se encuentran en mayor proporción. Esto trae como consecuencia, un ligero aumento en el rango de fusión de la muestra analizada. [16]

A continuación, se presenta el termograma (DSC) de la parafina importada para un rango de temperaturas entre 25°C y 80°C.



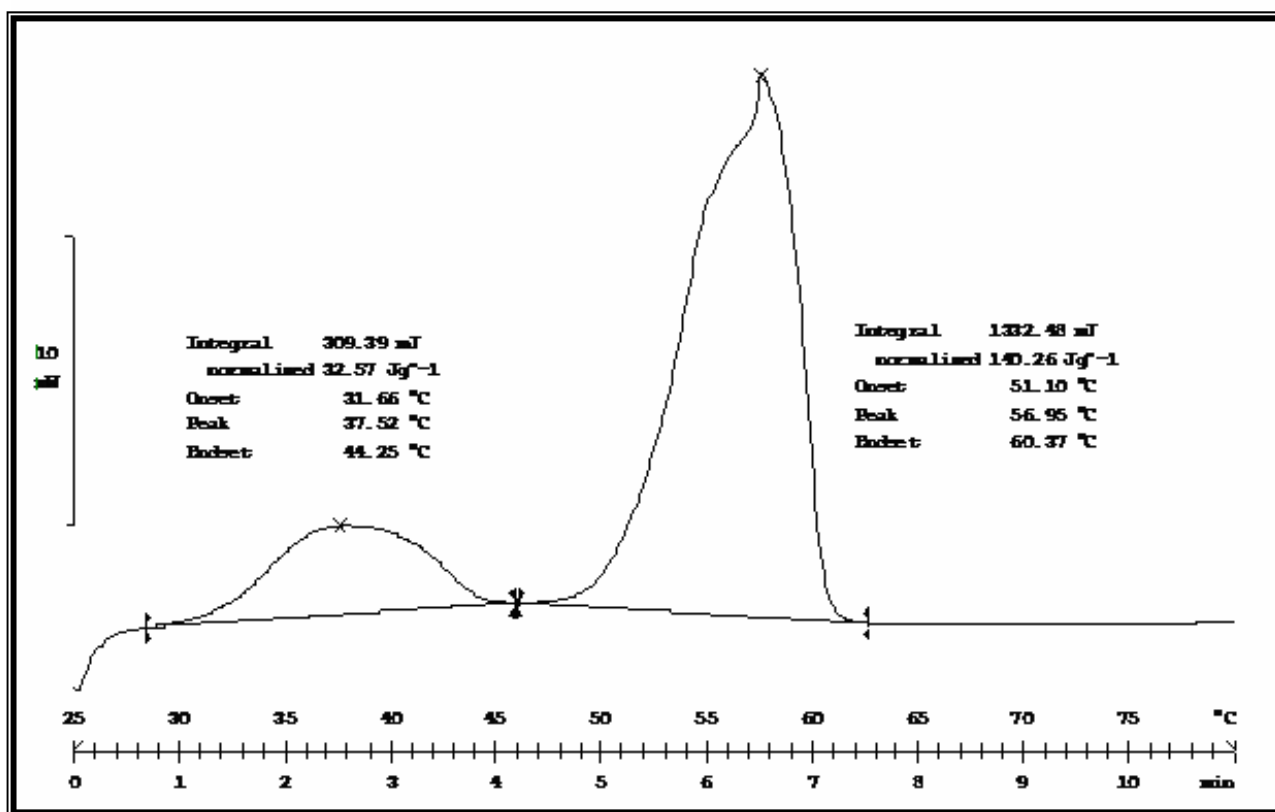
Nota: Masa inicial de la parafina importada: 10,20 mg

Figura 4.4: Termograma DSC de la parafina importada

En la figura se observa un pico endotérmico, el cual se inicia en 48°C y culmina en 68°C, alcanzando su máximo en 60°C. Acorde a la tabla 2.12 del capítulo 2, los n-alcanos entre 21 y 31 átomos de carbono funden en este intervalo de temperaturas, como ejemplos, el docosano, el tricosano y el nonacosano.

En este termograma, se aprecia que la muestra está constituida principalmente por componentes de alto peso molecular. Lo que trae como consecuencia un aumento en su punto de fusión. Al comparar, los termogramas DSC de la parafina nacional e importada, se observa que en la segunda los componentes se funden progresivamente a medida que transcurre el tiempo, lo cual podría atribuirse a las composiciones de los n-alcanos que forman la parafina.

La Figura 4.5 muestra el termograma (DSC) de la parafina importada paraplant en un rango de temperaturas entre 25°C y 80°C.



Nota: Masa inicial de la parafina importada paraplast: 9,50 mg

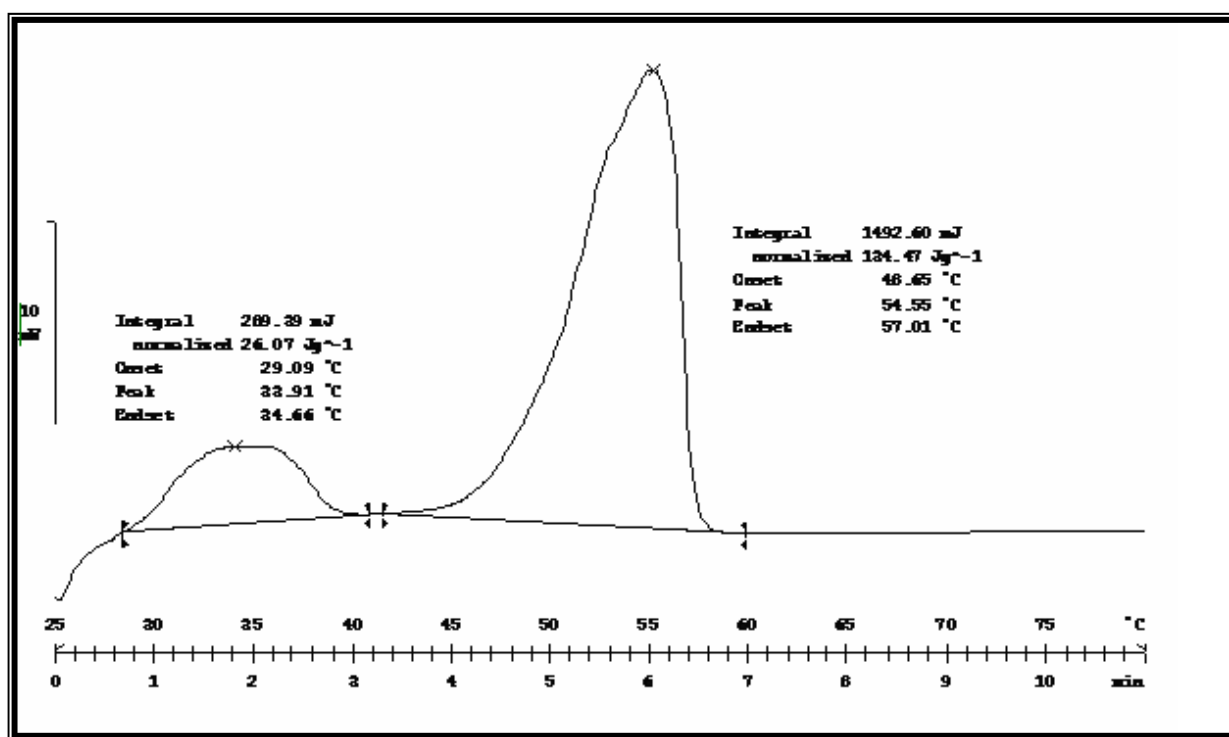
Figura 4.5: Termograma DSC de la parafina importada paraplast

Para esta muestra se apreciaron dos picos endotérmicos: el primero situado desde una temperatura de 32°C hasta 44°C con un máximo en 37°C y el segundo pico entre un rango de temperaturas que varía desde 51°C hasta 60°C alcanzado su máxima entalpía en 57°C. La presencia de estos picos indica mezclas de componentes de bajo y alto peso molecular, que se van fundiendo a medida que transcurre el tiempo.

De acuerdo a los rangos de fusión que se muestran en la tabla 2.12, la parafina paraplast está formada por n-alcanos que se encuentran entre los C₂₁ y C₂₇ átomos de carbono, entre los cuales se encuentran: el henicossano,

el docosano, y el heptacosano, entre otros. Además, se observa que el segundo pico posee un área mayor bajo la curva, lo cual indica que esta parafina está constituida principalmente por n-alcenos de alto peso molecular (superiores a los 24 átomos de carbono)

La Figura 4.6 muestra el termograma DSC de la parafina granulada 1 en un rango de temperaturas entre 25°C y 80°C.



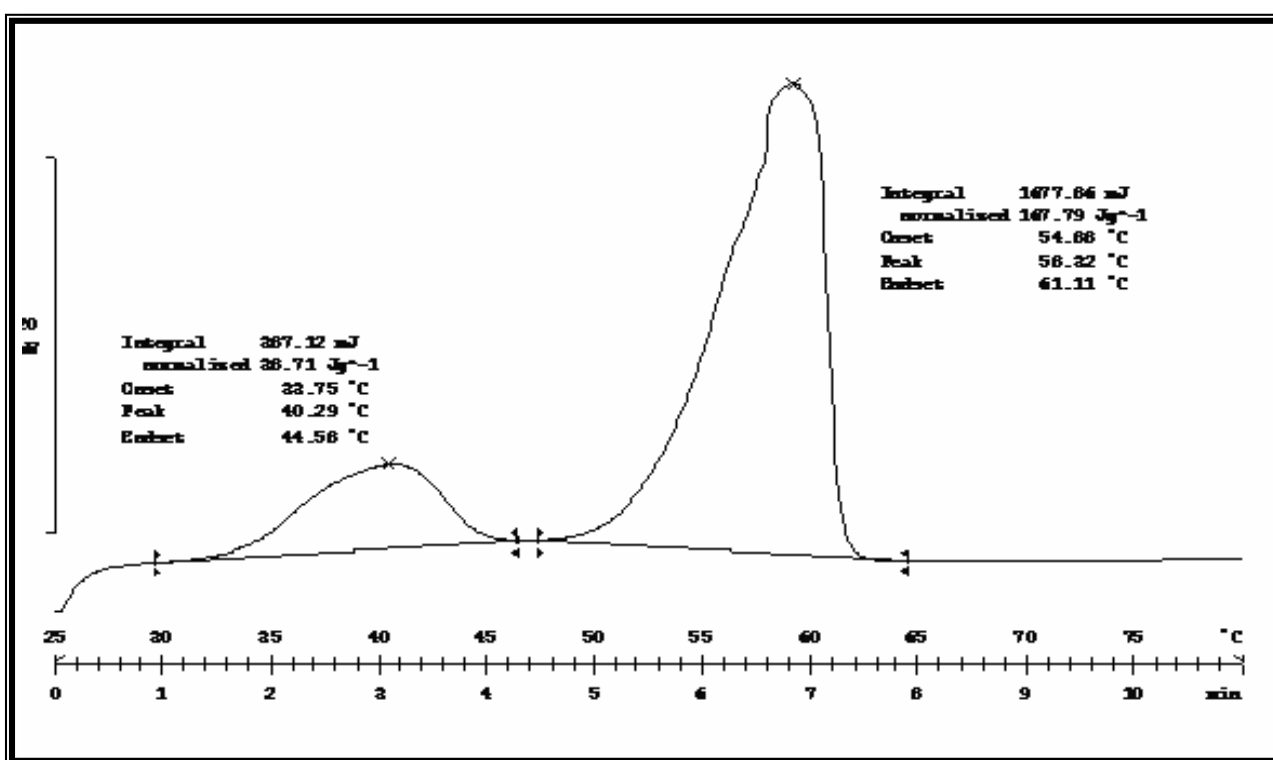
Nota: Masa inicial de la parafina importada granulada 1: 11,10 mg

Figura 4.6: Termograma DSC de la parafina importada granulada 1

En dicha figura se observan dos picos, conforme aumenta la temperatura del sistema. El primer pico situado desde una temperatura de 29 °C hasta 35°C con un máximo en 34°C. El segundo pico está comprendido

entre una temperatura mínima de 49°C hasta 57°C alcanzado su máximo en 54°C. El análisis de este termograma es similar al realizado previamente, debido al comportamiento obtenido en el mismo. De acuerdo a la tabla 2.12 la parafina granulada 1 está formada principalmente por n-alcanos entre los C_{21} y C_{27} átomos de carbono, donde los componentes mayoritarios se encuentran en cadenas superiores a los 22 átomos de carbono.

En la Figura 4.7 se presenta el termograma (DSC) de la parafina importada granulada 2 en un rango de temperaturas entre 25°C y 80°C, donde se observan también picos endotérmicos.



Nota: Masa inicial de la parafina importada granulada 2: 10,00 mg

Figura 4.7: Termograma DSC de la parafina granulada importada 2

El primer pico situado entre 34°C hasta 45°C con un máximo en 40°C, entre los n-alcenos que funden en este rango de temperaturas se encuentran: el hencoseno y el docosano. El segundo pico va desde 55°C hasta 61°C alcanzando su máximo en 58°C, indicando que la muestra está formada principalmente por n-alcenos que se encuentran entre los C₂₄ y C₂₉ átomos de carbono.

Al comparar los termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido, todos presentan picos endotérmicos característicos de las parafinas. [15] En las parafinas nacional e importada paraplast, granulada 1 y 2, se observa un intervalo estable de temperatura donde no se funden las muestras. Esto podría ser atribuido a las composiciones individuales de los n-alcenos presentes en cada una de las parafinas, haciendo que varíen sus rangos de fusión. En la parafina importada todos los componentes se van fundiendo gradualmente a medida que transcurre el tiempo.

El punto máximo de fusión en las parafinas importada paraplast, granulada 1 y 2 se encuentra alrededor de los 56°C, lo cual hace posible su uso en aplicaciones patológicas. Cabe destacar, que dichas parafinas han sido sometidas a diferentes procesos de refinación para eliminar las impurezas y evitar contaminar los tejidos de las biopsias o autopsias que se realizan a los pacientes. En las parafinas nacional e importada, el punto máximo de fusión es mayor a los 62°C y 60°C, respectivamente, los resultados obtenidos indican que estas muestras no pueden ser utilizadas en aplicaciones patológicas.

4.2.3. Caracterización mediante Espectroscopía Infrarroja

En este apartado se presentan las caracterizaciones de las parafinas estudiadas mediante espectroscopía infrarroja. Los espectros fueron realizados con una película fina de cada muestra.

En la Figura 4.8 se presenta el registro de infrarrojo de la parafina nacional. Con el fin de asignar las bandas que aparecen en este espectro es necesario considerar los grupos funcionales y modos vibracionales, correspondientes a cada uno de los compuestos que conforman la muestra.

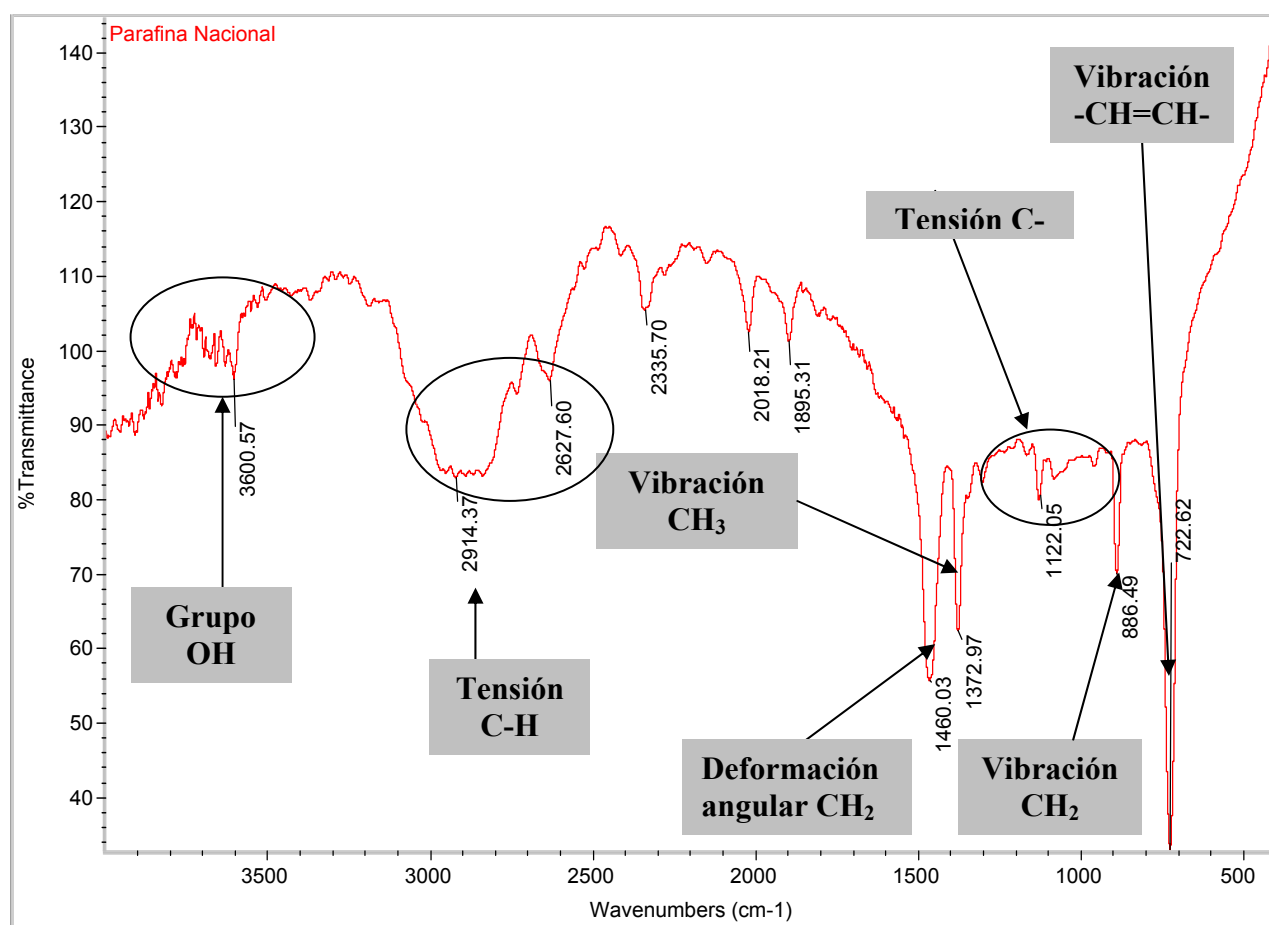


Figura 4.8: Espectro infrarrojo de la parafina nacional

De acuerdo a la literatura ^[17] la banda de absorción aguda a 1373 cm^{-1} , se deben a las vibraciones de los grupos CH_2 y CH_3 , respectivamente. Del mismo modo, se observa una amplia banda de absorción entre 2600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , los cuales se asocian a vibraciones de tensión C-H. La banda a 1460 cm^{-1} se debe a las vibraciones de deformación angular de los grupos CH_2 . Además, se aprecia una banda de absorción alrededor de 3600 cm^{-1} , propia del grupo OH, lo cual se atribuye a la humedad presente en la parafina. Otra característica del espectro es la debilidad de las absorciones de tensión C-C, las cuales se producen alrededor de 1200 cm^{-1} . A pesar de que la parafina presenta varios enlaces C-C, sus momentos dipolares son pequeños, por lo que sus absorciones son débiles y poco distinguibles. Este resultado es común para los alcanos que no tienen grupos funcionales que polaricen los enlaces C-C. Por otra parte, las diferentes relaciones de las intensidades de los picos, sugiere distintas proporciones de los hidrocarburos presentes en la parafina estudiada.

Es importante señalar que los alquenos y compuestos aromáticos producen picos de absorción en la región de IR comprendida entre 690 cm^{-1} y 770 cm^{-1} . En la parafina nacional la banda de absorción alrededor de 723 cm^{-1} se debe a la presencia de olefinas, este resultado fue confirmado al caracterizar la muestra por espectrometría de masas.

En la Figura 4.9 se presenta el espectro infrarrojo de la parafina importada. El rango del espectro analizado incluye las longitudes desde 400 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} .

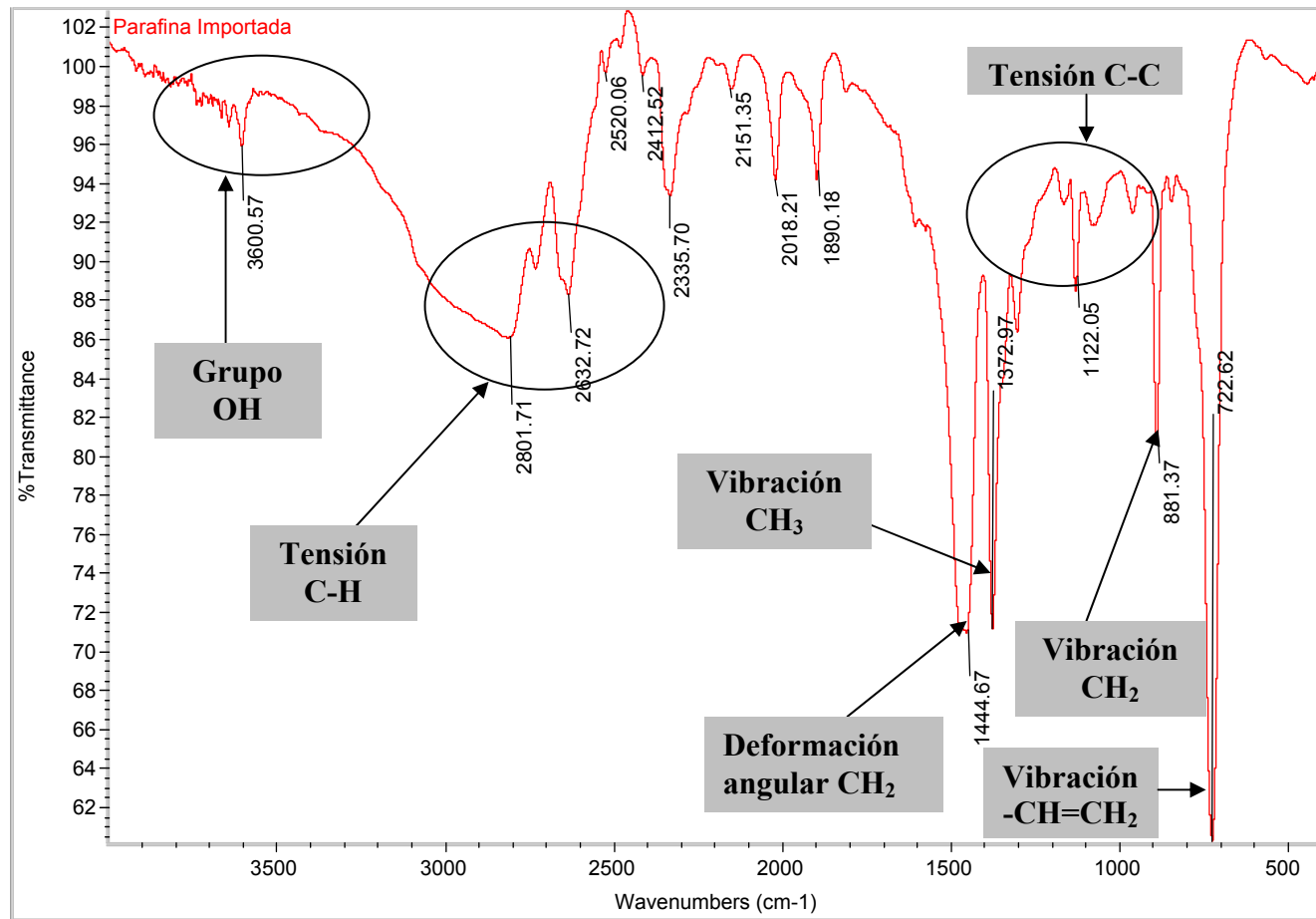


Figura 4.9: Espectro infrarrojo de la parafina importada

El espectro de la parafina importada, es similar al de la parafina nacional. Las frecuencias de tensión C-H forman una banda ancha entre 2600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} y las bandas en la región de la huella dactilar son debidas a las vibraciones de deformación angular discutidas para la parafina nacional. Además, la banda de absorción alrededor de 3600 cm^{-1} , son particulares del grupo OH y se atribuye a la humedad da la muestra. Este espectro indica la ausencia de otros grupos funcionales activos en el IR.

A continuación, se muestra el registro de infrarrojo de la parafina importada paraplant, para un intervalo de longitudes de onda de 400 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} .

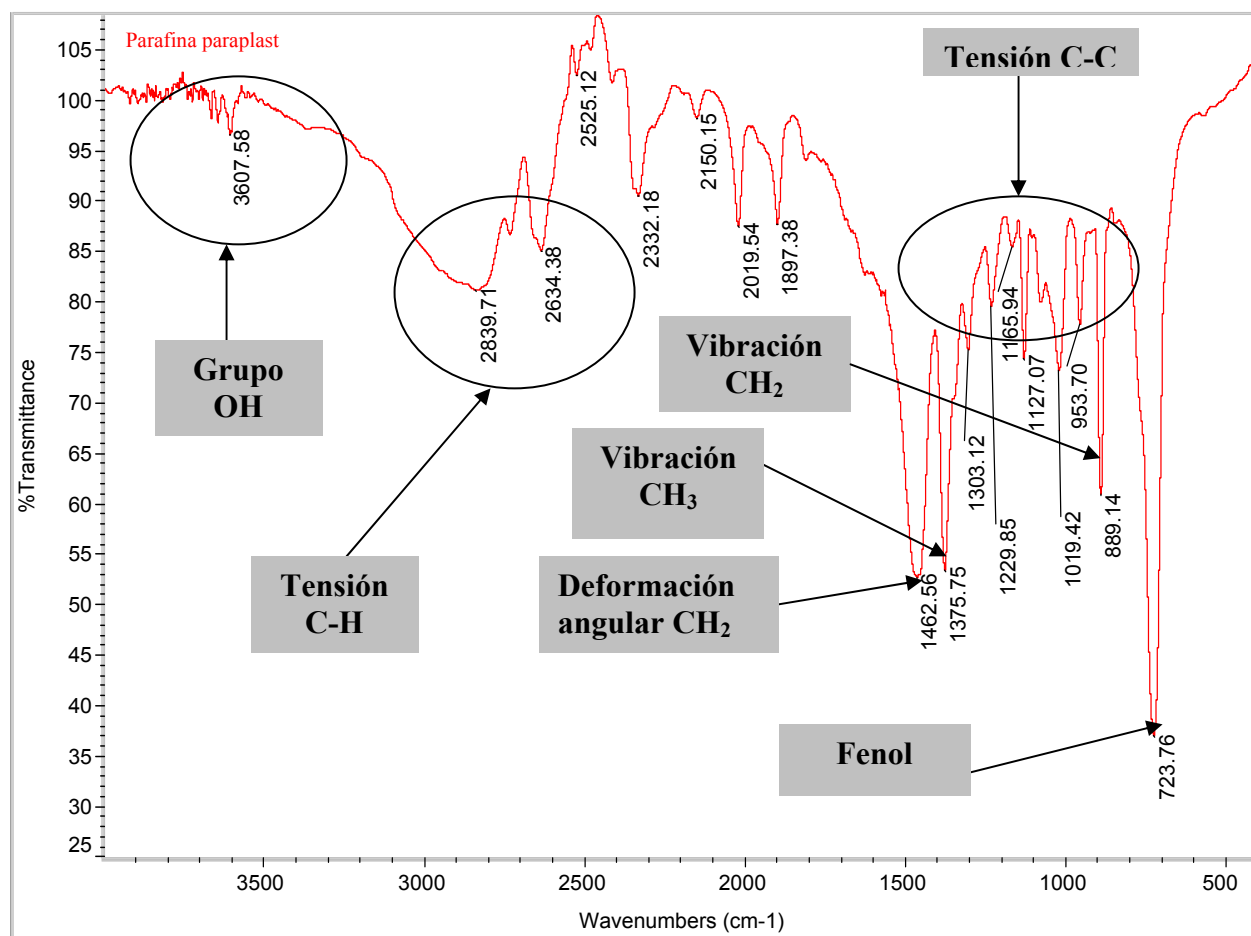


Figura 4.10: Espectro infrarrojo de la parafina importada paraplant

El espectro de infrarrojo de esta parafina, hay cinco bandas de absorción mayoritarias. La más amplia, entre 2600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} de tensión C-H y la banda de 1462 cm^{-1} de deformación CH₂. Las absorciones a 1375 cm^{-1} y 723 cm^{-1} se deben a las vibraciones de los grupos CH₃ y CH₂ respectivamente.

Es importante señalar que los alquenos y compuestos aromáticos producen picos de absorción en la región de IR comprendida entre 690 cm^{-1} y 770 cm^{-1} . En la parafina importada paraplást la banda de absorción alrededor de 723 cm^{-1} se debe a la presencia de compuestos aromáticos (fenol), este resultado fue confirmado al caracterizar la muestra por espectrometría de masas. La banda de absorción alrededor de 890 cm^{-1} , se debe a las vibraciones del grupo CH_2 . Igualmente, las diferentes relaciones de las intensidades de los picos, sugieren distintas proporciones de los hidrocarburos presentes en la muestra.

La Figura 4.11 muestra el espectro infrarrojo de la parafina importada granulada 1.

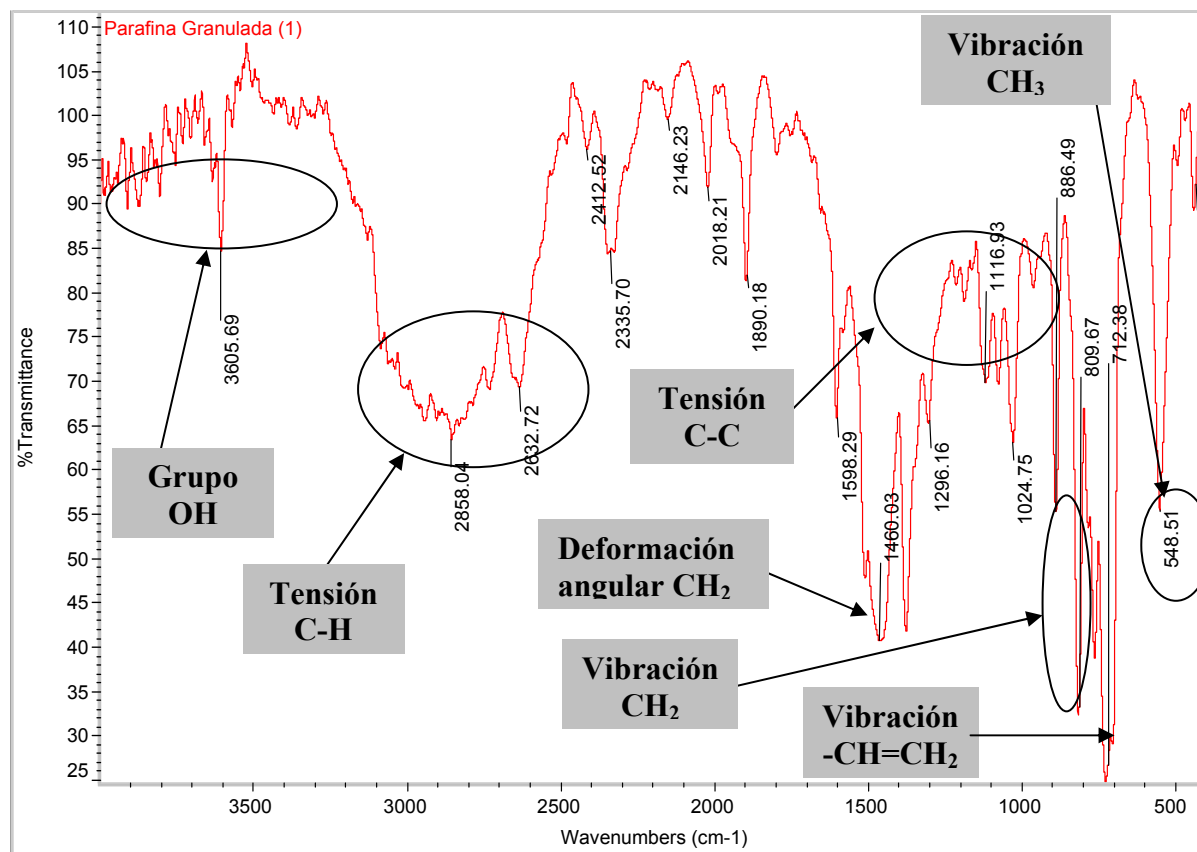


Figura 4.11: Espectro infrarrojo de la parafina importada granulada 1

El espectro de infrarrojo de esta parafina guarda similitud con los analizados anteriormente. Sin embargo las señales de las bandas de absorción son más intensas. Este espectro, muestra absorciones adicionales características a 810 cm^{-1} y 548 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de los grupos CH_2 y CH_3 , respectivamente.

La Figura 4.12 muestra el espectro infrarrojo de la parafina importada granulada 2, para un rango de longitudes de onda que se encuentra entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} .

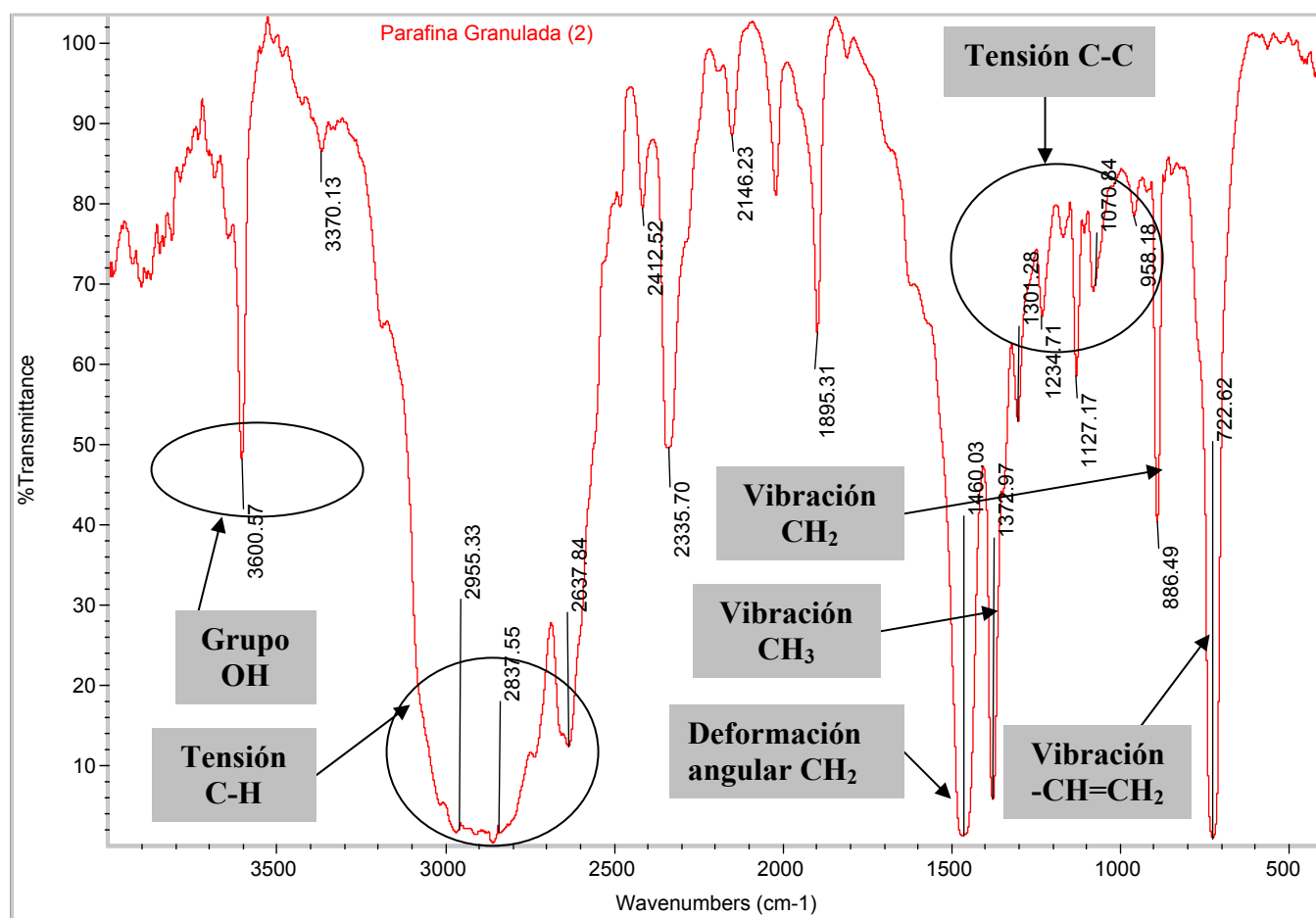


Figura 4.12: Espectro infrarrojo de la parafina importada granulada 2

El espectro de esta muestra es análogo al registrado por las otras parafinas. Es importante destacar, que todos los espectros presentan bandas de absorción características entre 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , atribuidas a la presencia de alcanos. Igualmente, se observan bandas de absorción alrededor de 3600 cm^{-1} , que se atribuyen a trazas de humedad en las parafinas. En general, los espectros infrarrojos indican que estas parafinas están formadas principalmente por alcanos y olefinas. También se observa una debilidad en las absorciones de tensión C-C, lo que trae como consecuencia que las señales sean débiles y poco distinguibles. Este resultado es común para los alcanos y no permite distinguir la presencia de otros grupos funcionales presentes en el IR. ^[16]

4.2.4. Caracterización mediante Espectrometría de Masas

En este apartado, se presentan la caracterizaciones de las parafinas mediante espectrometría de masas, lo cual permitió determinar de forma cualitativa y cuantitativa los componentes presentes en cada una de las muestras analizadas. Cabe destacar, que la identificación cualitativa de los picos presentes en los espectros que a continuación se muestran, se realizaron a través de la comparación de los mismos, con los espectros registrados en la memoria del equipo. El programa para el procesamiento de los espectros de masas fue “The Nist Mass Spectral Version 1.6d build”. La cuantificación se realizó a partir de la medición del área de los picos cromatográficos de una curva de calibración obtenida con cinco soluciones patrón de parafinas.

En la Figura 4.13 se presenta el espectro de masas de la parafina nacional, para un intervalo de tiempo de 59 minutos. El análisis del espectro de masas permitió identificar la presencia de diez picos visiblemente definidos, de

los cuales 5 son mayoritarios, detectados por ampliación de estas zonas del espectro.

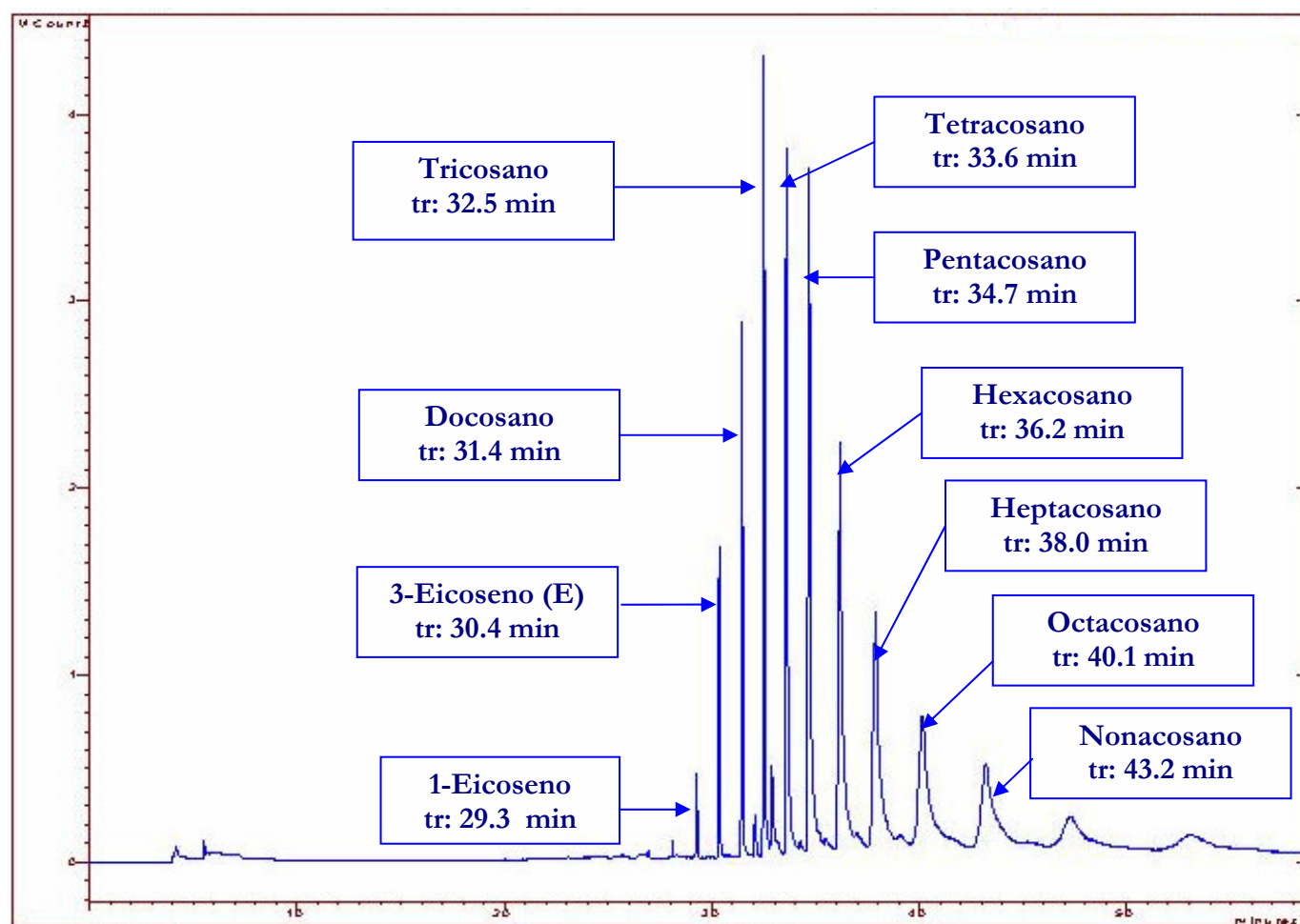


Figura 4.13: Espectro de masas de la parafina nacional representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min)

En este espectro, se observa que la parafina nacional está formada principalmente por mezclas de parafinas con cadenas superiores a los 20 átomos de carbono, es decir, n-alcenos de alto peso molecular. Además, se identificaron olefinas (1-Eicoseno y 3-Eicoseno (E)), que se encuentran en menor proporción que los demás componentes de la muestra. Estos resultados concuerdan con los

obtenidos por calorimetría diferencial de barrido y análisis infrarrojo, los cuales fueron discutidos previamente.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de la cuantificación de los componentes presentes en la parafina nacional.

Tabla 4.2: Compuestos presentes en la parafina nacional

Tiempo de retención “tr” (min)	Nombre del compuesto	Área Relativa	Porcentaje del compuesto (%)
23.1	Heptadecano	2814	0.04
24.4	Octadecano	2784	0.03
25.7	Nonadecano	4208	0.05
26.9	Eicosano	8152	0.09
28.1	2-metil Octadecano	21787	0.25
29.3	1-Eicoseno	108595	1.26
30.4	3-Eicoseno	433908	5.05
30.7	Desconocido	6773	0.08
31.4	Docosano	885976	10.31
32.1	Desconocido	193602	2.25
32.5	Tricosano	1461188	17.01
33.6	Tetracosano	1621328	18.87
34.7	Pentacosano	2030437	23.64
36.2	Hexacosano	784191	9.13
38.0	Heptacosano	383524	4.46
39.1	Desconocido	2579	0.03
40.1	Octacosano	391802	4.56
43.2	Nonacosano	214636	2.50
47.4	Triacotano	13751	0.16
53.0	Hentriacontano	17119	0.20

De esta tabla se observa que el componente mayoritario corresponde al pentacosano (23.64%), seguido por: el tetracosano (18.87%), el tricosano (17.01%), el docosano (10.31 %) y el hexacosano (9.13%), lo cual indica que la parafina está constituida principalmente por alcanos de alto peso molecular. También, se observan las olefinas 1-Eicoseno y 3-Eicoseno (E), las cuales se encuentran presentes en la muestra en menor proporción.

Cabe destacar, que algunos componentes no pudieron ser identificados por espectrometría de masas, éstos representan un porcentaje menor al 3% y pueden ser atribuidos a las impurezas de la parafina o a la presencia del grupo OH detectado mediante análisis infrarrojo.

En la Figura 4.13 se presenta el espectro de masas de la parafina importada, para un intervalo de tiempo de 58.7 minutos. El análisis del espectro de masas permitió identificar la presencia de nueve picos visiblemente definidos, los cuales corresponden en su mayoría a parafinas (docosano, tricosano, tetracosano y pentacosano, entre otros).

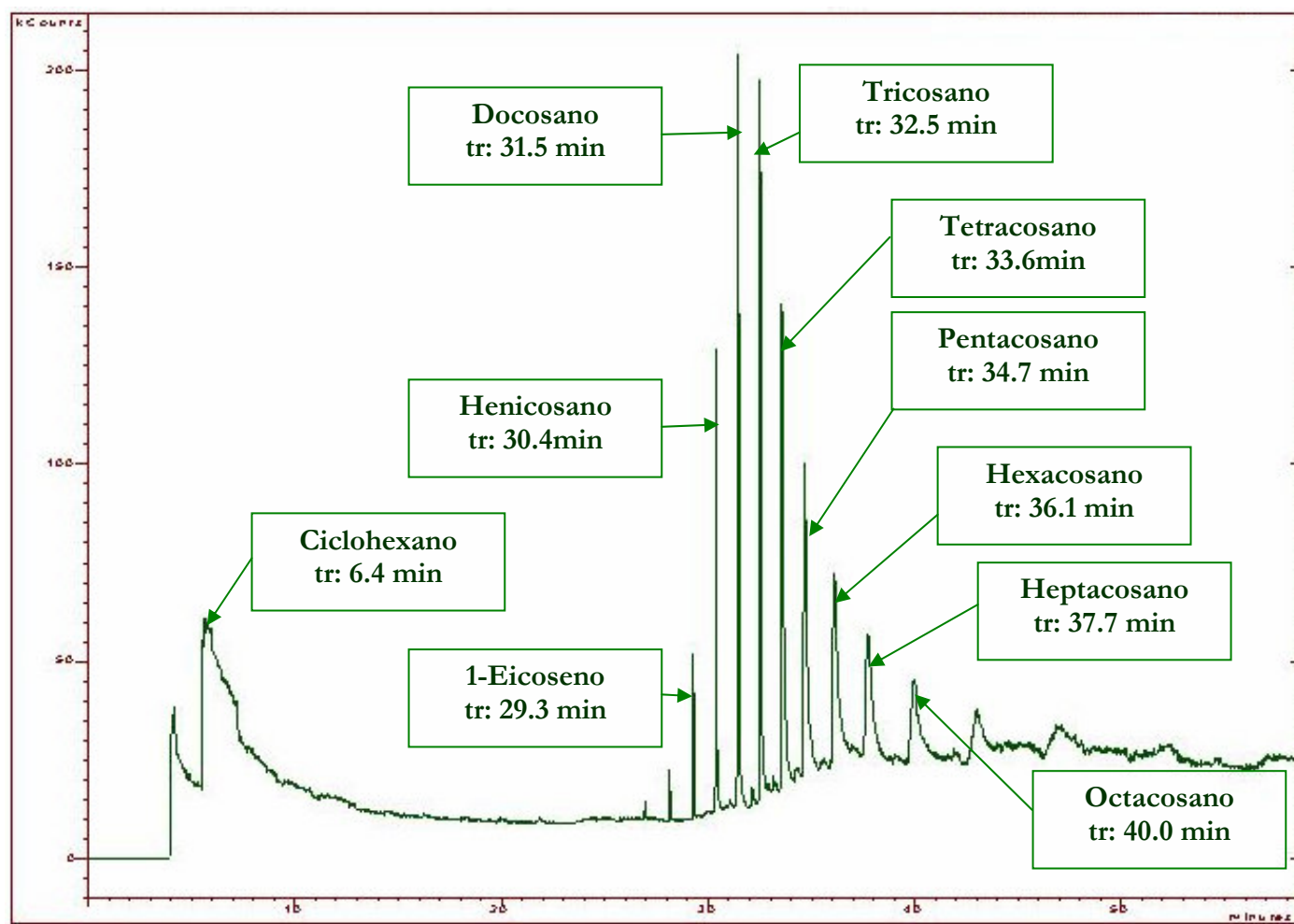


Figura 4.14: Espectro de masas de la parafina importada representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min)

Este espectro es similar al obtenido por la parafina nacional. En él se observan parafinas que se encuentran en el rango de C_{21} y C_{30} átomos de carbono. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante análisis infrarrojo. El peso molecular promedio de dichas parafinas varía entre 280 g/mol y 420 g/mol. Los picos registrados indican diferentes proporciones de los componentes presentes en esta muestra.

La tabla 4.3 presenta la cuantificación de los componentes de la parafina importada a partir de la identificación cualitativa realizada.

Tabla 4.3: Compuestos presentes en la parafina importada

Tiempo de retención “tr” (min)	Nombre del compuesto	Área Relativa	Porcentaje del compuesto (%)
26.9	Eicosano	1271	0.40
28.1	2-metil Octacosano	4419	1.38
29.3	1-Eicoseno	12485	3.90
30.4	Henicosano	36696	11.47
31.5	Docosano	64168	20.06
32.5	Tricosano	76359	23.87
33.6	Tetracosano	11607	3.63
34.7	Pentacosano	39331	12.30
36.1	Hexacosano	23566	7.37
37.7	Teptacosano	26326	8.23
39.9	Octacosano	14442	4.51
43.0	Nonacosano	6428	2.01
47.0	Triacontano	2782	0.87

En esta tabla, puede apreciarse que la parafina importada está constituida principalmente por alcanos. El componente mayoritario corresponde al tricosano (23.87%), seguido del docosano (20.06%) y del pentacosano (12.23%). Además, se observa la presencia de la olefina (1-Eicoseno), que representa sólo el 3.90% de la masa total de la muestra.

Al comparar las tablas de cuantificaciones de las parafinas nacional e importada, se observa que las composiciones másicas de los n-alcanos y olefinas varían, como ejemplo, el docosano ($C_{22}H_{46}$) en la parafina nacional representa el 10.31% de la masa total y en la importada el 20.06%, lo cual indica que las parafinas presentan diferentes pesos moleculares y como consecuencia,

diferentes rangos de fusión. Estos resultados concuerdan con los obtenidos al caracterizar las parafinas por las técnicas presentadas previamente.

En la Figura 4.15 se presenta el espectro de masas de la parafina importada paraplást, para un intervalo de tiempo de 58.7 minutos. El análisis del espectro de masas permitió identificar la presencia de diez picos visiblemente definidos, de los cuales uno pertenece al compuesto mayoritario (fenol), detectado por ampliación de esta zona en el espectro.

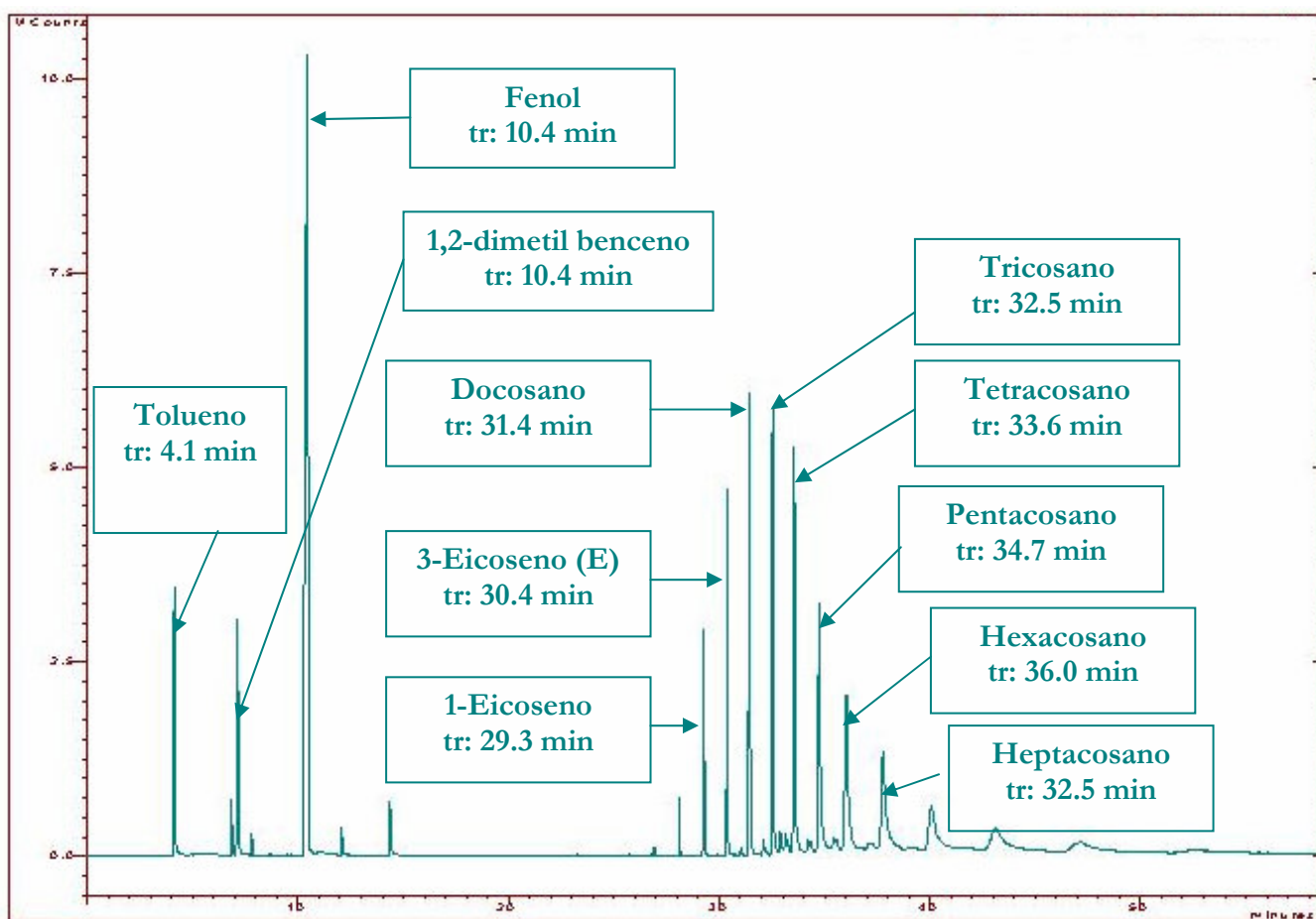


Figura 4.15: Espectro de masas de la parafina importada paraplást representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min)

En este espectro, se observan que la mayoría de los picos corresponden a alcanos y olefinas, al igual que en los espectros previamente analizados. Con excepción, del solvente (tolueno) cuyo tiempo de retención es de 4.1 min y del pico identificado como fenol con un tiempo de retención de 10.4 min. El fenol es uno de los compuestos químicos obtenidos por el desdoblamiento de la molécula cumeno, por ser un alcohol bencílico tiene propiedades ácidas y solidifica a 40°C, es de color blanco y cristalino. Se usa como materia prima en la elaboración de medicamentos, saborizantes, productos derivados del petróleo, surfactantes y fungicidas. ^[18] La presencia del fenol en esta parafina se atribuye a las propiedades plásticas que éste le confiere a la misma.

En la Tabla 4.4 se presenta la identificación cuantitativa de los compuestos presentes en esta parafina.

Tabla 4.4 : Compuestos presentes en la parafina importada paraplast

Tiempo de retención “tr” (min)	Nombre del compuesto	Área Relativa	Porcentaje del compuesto (%)
6.9	1,2- dimetil benceno	599047	2.16
7.1	p- xileno	480667	1.73
7.8	1,3- dimetil benceno	200135	0.72
8.7	Cumeno	14479	0.05
9.5	n-propil benceno	23900	0.09
9.7	C3- Benceno	21856	0.08
9.7	1,3,5-trimetil benceno	21856	0.08
10.4	Fenol (hidroxibenceno)	13023764	46.94
12.1	Acido acético	356920	1.29
14.4	Etanona	558449	2.01
26.9	Eicosano	22467	0.08
28.1	2-metil octadecano	171367	0.62
29.3	1-Eicoseno	664928	2.40
29.9	Desconocido	6440	0.02
30.4	3- Eicoseno	1141050	4.11
31.0	10-Henicoseno	22867	0.08
31.4	Docosano	1466952	5.29
32.1	1-docoseno	44613	0.16
32.2	Desconocido	25010	0.09
32.5	Tricosano	1874064	6.75
33.1	1-tricoseno	46212	0.17
33.2	Desconocido	45552	0.16
33.5	Tetracosano	1946955	7.02
34.2	Desconocido	41657	0.15
34.2	Desconocido	22662	0.08
34.7	Pentacosano	1699217	6.12
36.0	Hexacosano	1158411	4.17
37.8	Heptacosano	934262	3.37
40.1	Octacosano	383556	1.38
43.2	Nonacosano	108958	0.39
47.1	Triacontano	35213	0.13
52.5	Hentriacontano	4455	0.02

En esta tabla, se muestran los porcentajes máxicos de todos los componentes presentes en la parafina paraplant. Aquí se observa que el fenol representa aproximadamente el 47% del peso total de la muestra. Seguido por las parafinas que a continuación se mencionan: tetracosano (7.02%), tricosano (6.75%), pentacosano (6.12%) y docosano (5.29%). Las parafinas se encuentran en el rango comprendido entre C_{19} y C_{31} átomos de carbono. A diferencia de las parafinas nacional e importada, en esta parafina se observa la presencia de cetonas. Sin embargo, el porcentaje total de las mismas es menor al 2.014%, por lo tanto, éstas no tienen efecto sobre las propiedades de la muestra analizada.

En la Figura 4.16 se presenta el espectro de masas de la parafina importada granulada 1, para un intervalo de tiempo de 58.7 minutos. El análisis del espectro de masas permitió identificar la presencia de ocho picos visiblemente definidos, de los cuales 6 son mayoritarios.

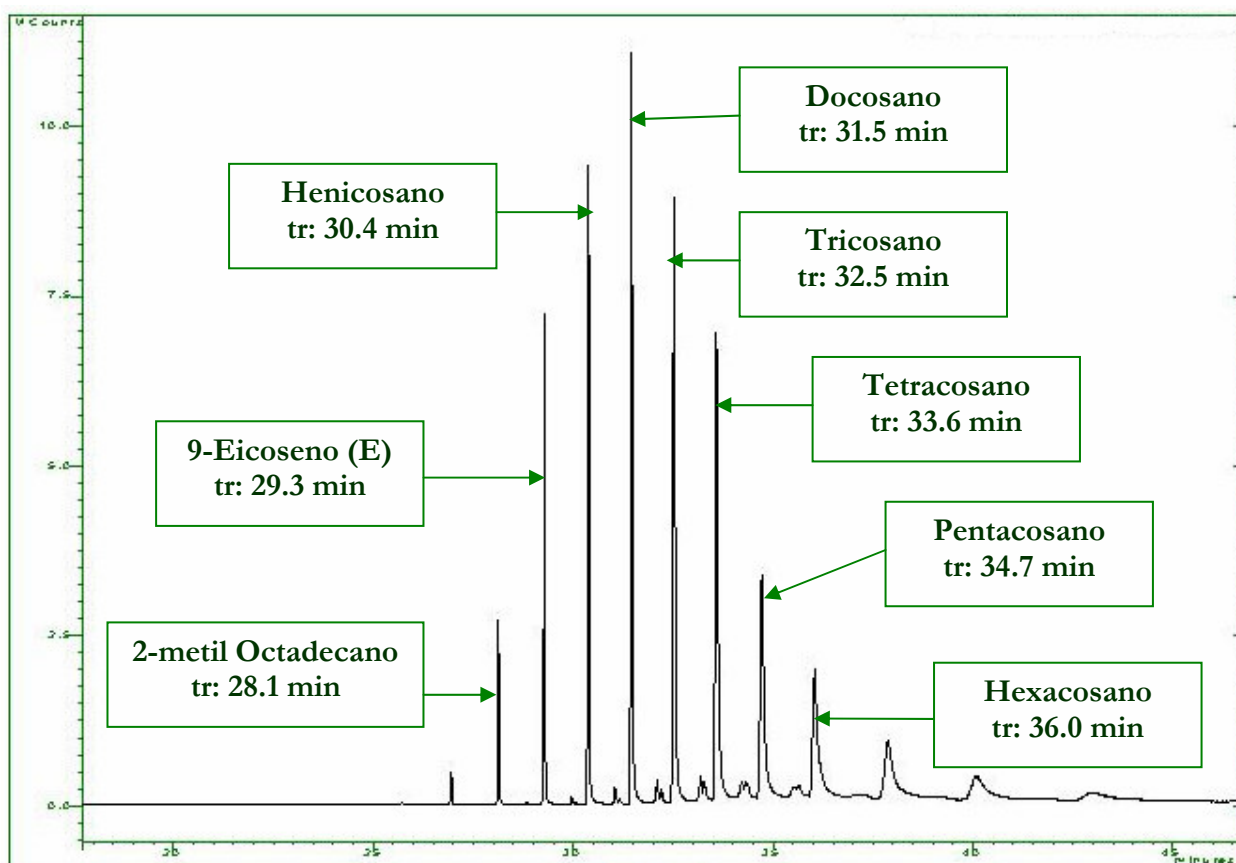


Figura 4.16: Espectro de masas de la parafina importada granulada 1 representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min)

Este espectro es similar a los obtenidos para las parafinas nacional e importada, donde se observan parafinas que contienen cadenas de alcanos que varían entre C_{19} a C_{30} átomos de carbono. El peso molecular promedio de dichas parafinas varía entre 268 g/mol y 422 g/mol. Además, se identificaron olefinas, como ejemplos, el 3-Eicoseno (E) y el 9-Eicoseno (E). Los picos registrados indican diferentes proporciones de los componentes presentes en esta parafina.

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de la cuantificación de la parafina importada granulada 1.

Tabla 4.5: Compuestos presentes en la Parafina Importada Granulada 1

Tiempo de retención “tr” (min)	Nombre del compuesto	Área Relativa	Porcentaje del compuesto (%)
25.7	Nonadecano	9821	0.06
26.9	Eicosano	122915	0.77
28.1	2-metil Octadecano	640280	4.01
29.3	9- Eicoseno (E)	1644306	10.31
30.0	3- Eicoseno (E)	21671	0.14
30.4	Henicosano	2464560	15.45
31.5	Docosano	2873242	18.01
32.1	1-Docoseno	83842	0.53
32.2	Desconocido	55443	0.35
32.5	Tricosano	2871334	18.00
33.2	1-Tricoseno	100251	0.63
33.3	Desconocido	85951	0.54
33.6	Tetracosano	2613801	16.38
34.7	Pentacosano	1840510	11.54
36.0	Hexacosano	450269	2.82
37.0	1-Hexacoseno	1832	0.01
37.9	Heptacosano	26279	0.16
40.0	Octacosano	42038	0.26
42.9	Nonacosano	1122	0.01
47.0	Triacontano	3276	0.02

Se aprecia que la parafina está formada principalmente por alcanos. El componente mayoritario corresponde al docosano (18.01%), seguido por el tricosano (18.00%), el tetracosano (16.38%), el Henicosano (15.45%) y el pentacosano (11.54%). Además, se observa la presencia de las olefinas (9-Eicoseno (E) y 3-Eicoseno (E)), que representan aproximadamente el 11% de la masa total de la muestra.

La cuantificación de los espectros obtenidos señalan que todas las parafinas previamente analizadas difieren en cuanto a su estructura y composición, lo cual indica que las mismas provienen de diferentes procesos de refinación, como era de esperarse. Además, estas parafinas también difieren en sus rangos de fusión. Estos resultados concuerdan con los que se obtuvieron al caracterizar las parafinas por DSC, TGA y análisis infrarrojo.

En la Figura 4.17 se presenta el espectro de masas de la parafina importada granulada 2, para un intervalo de tiempo de 58.7 minutos. El análisis del espectro de masas permitió identificar la presencia de siete picos visiblemente definidos, los cuales corresponden en su mayoría a parafinas (docosano, tricosano, tetracosano y Henicosano, entre otros).

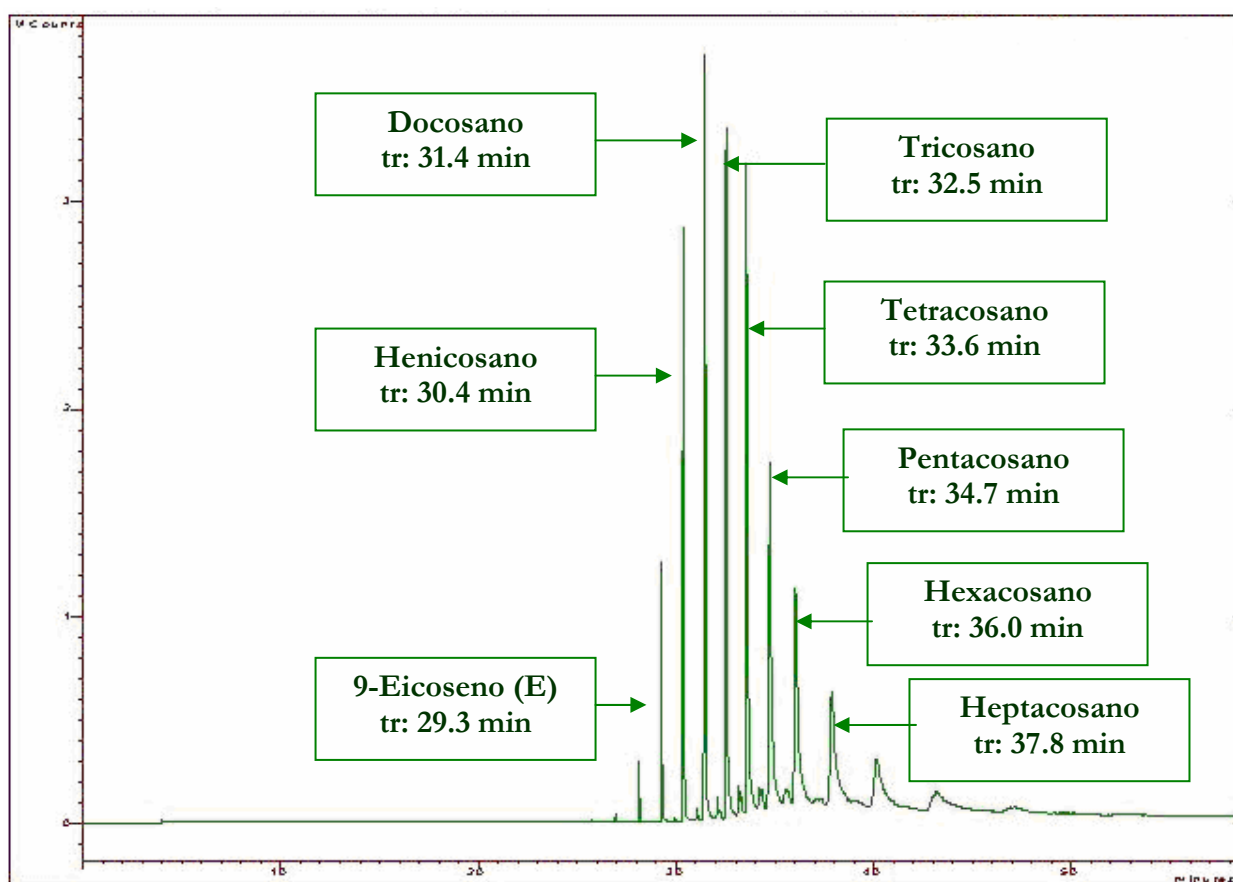


Figura 4.17: Espectro de masas de la parafina importada granulada 2 representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min)

Este espectro es similar al obtenido por la parafina importada granulada 1. En él se observa la presencia mayoritaria de parafinas en el rango de C_{19} y C_{30} átomos de carbono. El peso molecular promedio de dichas parafinas varía entre 268 g/mol y 422 g/mol. Los picos registrados indican diferentes proporciones de los componentes presentes en esta parafina.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de la cuantificación de la parafina importada granulada 1.

Tabla 4.6: Compuestos presentes en la parafina importada granulada 2

Tiempo de retención “tr” (min)	Nombre del compuesto	Área Relativa	Porcentaje del compuesto (%)
25.7	Nonadecano	1766	0.03
26.9	Eicosano	11708	0.20
28.1	2-metil octadecano	77953	1.31
29.3	9-Eicoseno (E)	338292	5.70
30.4	Henicosano	768882	12.96
31.4	Docosano	1169984	19.72
32.1	1-docoseno	24772	0.42
32.1	Desconocido	25664	0.43
32.5	Tricosano	1269309	21.39
33.2	1-tricoseno	27818	0.47
33.2	Desconocido	45585	0.77
33.6	Tetracosano	1375683	23.18
34.2	Desconocido	18018	0.30
34.7	Pentacosano	437764	7.38
36.0	Hexacosano	321891	5.42
37.8	Heptacosano	8240	0.14
40.1	Octacosano	8728	0.15
42.9	Nonacosano	1227	0.02
47.0	Triacontano	825	0.01

Se puede apreciar que la parafina está formada principalmente por alcanos. El componente mayoritario corresponde al tricosano (23.18%), seguido por el tricosano (21.39%), el docosano (19.72%) y el henicosano (12.06%). Además, se observa la presencia de las olefinas (9-Eicoseno (E) y 3-Eicoseno (E)), que representan aproximadamente el 6% de la masa total de la muestra. Resulta interesante señalar que los componentes presentes en esta parafina son iguales a los de la parafina importada granulada 2, aunque su composición varía.

En la Tabla 4.7 se aprecia el porcentaje másico de los n-alcanos mayoritarios presentes en las parafinas.

Tabla 4.7: Porcentaje másico de los n-alcanos mayoritarios presentes en las parafinas

Parafina	Henicosano (C ₂₁ H ₄₄) (%)	Docosano (C ₂₂ H ₄₆) (%)	Tricosano (C ₂₃ H ₄₈) (%)	Tetracosano (C ₂₄ H ₅₀) (%)	Pentacosano (C ₂₅ H ₅₂) (%)
Nacional	-----	10.31	17.01	18.87	23.64
Importada	11.47	20.06	23.87	3.63	12.30
Paraplast	-----	5.29	6.75	7.02	6.12
Granulada 1	15.45	18.01	18.00	16.38	11.54
Granulada 2	12.96	19.72	21.39	23.18	7.38

En esta tabla se aprecia que todas las parafinas presentan diferentes composiciones de n-alcanos. Además, se observa que en la parafina nacional las composiciones aumentan al incrementarse el peso molecular de los componentes. Esto trae como consecuencia un aumento en el rango de fusión de la muestra. También se aprecia que en la parafina importada granulada 2 las composiciones aumentan al incrementarse el peso molecular de los componentes, excepto en el pentacosano donde el porcentaje másico disminuye de nuevo, la proporción de este componente en la muestra puede incidir en la disminución de su rango de fusión. Igualmente, se aprecia que en la parafina importada paraplast las composiciones de los alcanos presentes están en menor porcentaje que en las demás parafinas analizadas y son similares entre sí. Esto se debe a la presencia de fenol en la parafina.

La caracterización de las parafinas por espectrometría de masas, permitió inferir que estas parafinas están constituidas principalmente por alcanos, y en menor proporción por olefinas. Estos resultados muestran concordancia con los obtenidos por espectroscopía infrarroja y calorimetría diferencial de barrido.

4.3. Refinación de la Parafina Cristalina Nacional

En este apartado, se presenta el proceso de refinación de la parafina cristalina nacional, para ser utilizada en aplicaciones patológicas.

4.3.1. Determinación de la relación parafina-solvente óptimas

En primer lugar, se efectuaron ensayos de capacidad de disolución de la parafina nacional con ciclohexano y xileno en diferentes proporciones, para determinar la relación parafina-solvente óptimas. En la tabla 4.8 se presentan las pruebas de disolución realizadas, así como el tipo de solución formada.

Tabla 4.8: Proporciones parafina-solvente utilizadas

Parafina (g)	Xileno		Ciclohexano	
	Volumen (ml)	Solución	Volumen (ml)	Solución
5	25	Saturada	25	Saturada
5	50	Saturada	50	Saturada
5	75	Insaturada	75	Insaturada
5	100	Insaturada	100	Insaturada

En la tabla se observa, que la parafina forma una solución saturada al utilizar 25 ml y 50 ml de ciclohexano o xileno, este tipo de solución no es conveniente en el proceso de refinación, ya que la parafina debe disolverse completamente en el solvente, para permitir una mayor adsorción de impurezas. Además, se aprecia que esta parafina forma soluciones insaturadas al utilizar 75 ml y 100 mL con los dos solventes empleados. De aquí se determinó que la relación parafina-solvente óptima es de 5 gramos de parafina por 75 ml de solvente.

4.3.2. Extracción Soxhlet

Para realizar la extracción Soxhlet, se añadieron 75 ml de ciclohexano en un matraz que se encontraba en la parte inferior de este equipo, el cual está acoplado a un sistema de calentamiento (Ver figura 3.5), que permitió la evaporación del solvente.

En la parte superior del equipo se encuentra un intercambiador de calor y allí se condensa el solvente. Dentro de la columna existe un depósito (filtro) donde se colocó la parafina. El solvente al ser condensado se va añadiendo al filtro, disolviendo los componentes de interés. Dicho depósito se vacía al alcanzar el nivel deseado (efecto sifón), permitiendo que la solución se adicionara al disolvente.

Posteriormente, se retiró el filtro y se revisó, observando que no habían impurezas sólidas. Esto se atribuye a que el solvente disolvió todos los componentes que se encontraban en la parafina. Por lo tanto, este proceso no es idóneo para refinar la parafina cristalina nacional.

4.3.3. Adsorción con carbón activado y bauxita

Para realizar la adsorción con carbón activado y bauxita, se prepararon en cuatro beakers las siguientes soluciones: en la primera se añadieron 6.77g de parafina a 75 ml de ciclohexano, en la segunda 6.78 g de parafina por 75ml de ciclohexano, en la tercera 5.23 g de parafina por 75 ml de xileno y la última de 5.72 g de parafina por 75 ml de xileno, las cuales fueron identificadas como: muestra 1, muestra 2, muestra 3 y muestra 4, respectivamente.

Seguidamente, se añadió a cada muestra aproximadamente 1 g de sulfato de sodio, con el fin de retirar la humedad en las parafinas durante un día. Luego, se separó el sulfato de sodio de la solución por filtración en caliente.

Posteriormente, se agregaron a las muestras 2 y 3 aproximadamente 2 g de bauxita y a las muestras 1 y 4 aproximadamente 2 g de carbón activado, para adsorber las impurezas presentes en la parafina. Estas muestras se dejaron en reposo por dos días. Después, se separaron el carbón activado y la bauxita de las soluciones por filtración en caliente.

Las muestras 1 y 2 fueron llevadas al rotaevaporador R-110 para evaporar el ciclohexano y obtener la parafina de forma sólida. Las muestras 3 y 4 fueron sometidas a un proceso de enfriamiento (agua con hielo), para cristalizar la parafina. Luego, se separó el xileno de la parafina en ambas muestras por filtración en frío. Por último, todas las muestras se colocaron en el desecador para eliminar los restos de solvente que quedaron en las mismas.

Cabe destacar que el xileno tiene un punto de ebullición mayor (135°C) que la temperatura del baño de glicerina en el rotaevaporador (110°C). Es por esto, que se utilizó el proceso de enfriamiento para separar dicho solvente.

Por último, observando las muestras de parafinas después del proceso de refinación, se apreció un cambio considerable de color en la muestra 4, donde se utilizó como soporte carbón activado. Estos resultados eran de esperarse, de acuerdo a la literatura ^[19], cuando la muestra presenta alguna coloración originada por un contaminante y se le agrega un gramo de carbón activado, es posible retirar dicho contaminante mediante agitación y calentamientos continuos. El carbón activado adsorberá las moléculas de colorantes, dejando a la muestra disuelta libre de ellos y quedará retenido en el papel de filtro, luego de la filtración por pliegues.

La muestra 4 fue caracterizada nuevamente por espectrometría de masas y se determinó su rango de fusión mediante el uso de tubos capilares, para determinar si hubo cambios en su composición y por ende, en su rango de fusión.

En la Figura 4.18 se presenta el espectro de masas de la parafina nacional refinada, para un intervalo de tiempo de 58.74 minutos. El análisis del espectro de masas permitió identificar la presencia de nueve picos visiblemente definidos, de los cuales 6 son mayoritarios.

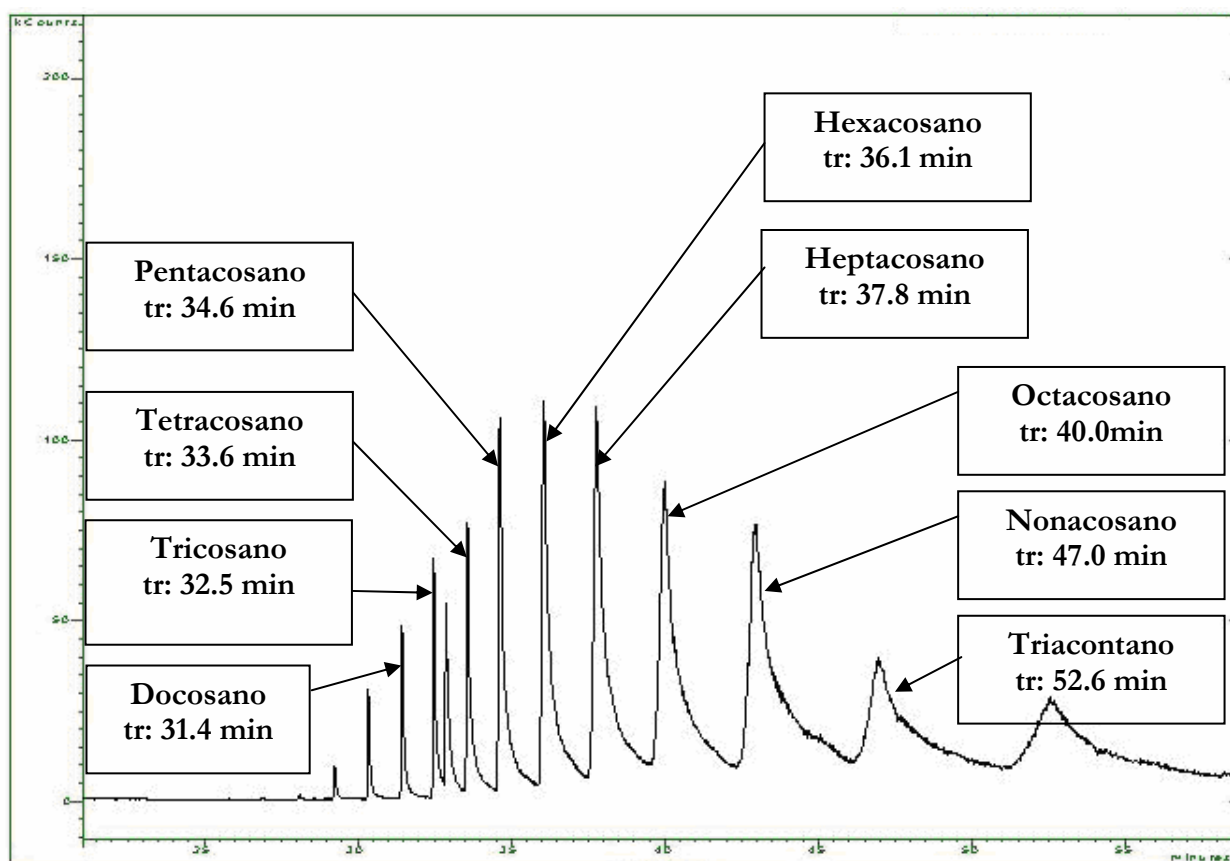


Figura 4.18: Espectro de masas de la parafina nacional refinada representando la intensidad de los picos en función del tiempo (min)

En este espectro, se observa que la parafina nacional refinada está formada principalmente por mezclas de parafinas con cadenas superiores a los 20 átomos de carbono. También, se identificaron olefinas que se encuentran en menor proporción.

En la Tabla 4.9 se presentan los resultados de la cuantificación de la parafina nacional refinada.

Tabla 4.9: Compuestos presentes en la Parafina Nacional Refinada

Tiempo de retención “tr” (min)	Nombre del compuesto	Área Relativa	Porcentaje del compuesto (%)
29.3	9-Eicoseno (E)	8442	0.67
30.4	Henicosano	34656	2.75
31.4	Docosano	59920	4.75
32.1	Desconocido	26427	2.10
32.5	Tricosano	92640	7.35
33.6	Tetracosano	126566	10.04
34.6	Pentacosano	185439	14.72
36.1	Hexacosano	145441	11.54
37.8	Heptacosano	244677	19.42
40.0	Octacosano	168957	13.41
42.9	Nonacosano	129025	10.24
47.0	Triacontano	25853	2.05
52.6	Hentriacontano	12028	0.95

En esta tabla se aprecia que la parafina está formada principalmente por alcanos. El componente mayoritario corresponde al heptacosano (19.42%), seguido por el pentacosano (14.72%), el octacosano (13.408%), el nonacosano (10.24%) y el tetracosano (10.04%). Donde se observa que la parafina nacional refinada está constituida principalmente por alcanos de alto peso molecular, lo cual incrementa el punto de fusión de la muestra. La cuantificación del espectro obtenido indica que esta parafina cambió en estructura y composición al ser sometida al proceso de refinación, como ejemplos, se obtuvo la presencia de hentriacontano y triacontano, que no se encontraban en la muestra antes de la refinación. Esto puede atribuirse al proceso de adsorción y al reordenamiento de las moléculas de la parafina.

En la Figura 4.19 se presenta los espectros de la parafina nacional y parafina nacional refinada con el fin de establecer comparaciones entre ambas.

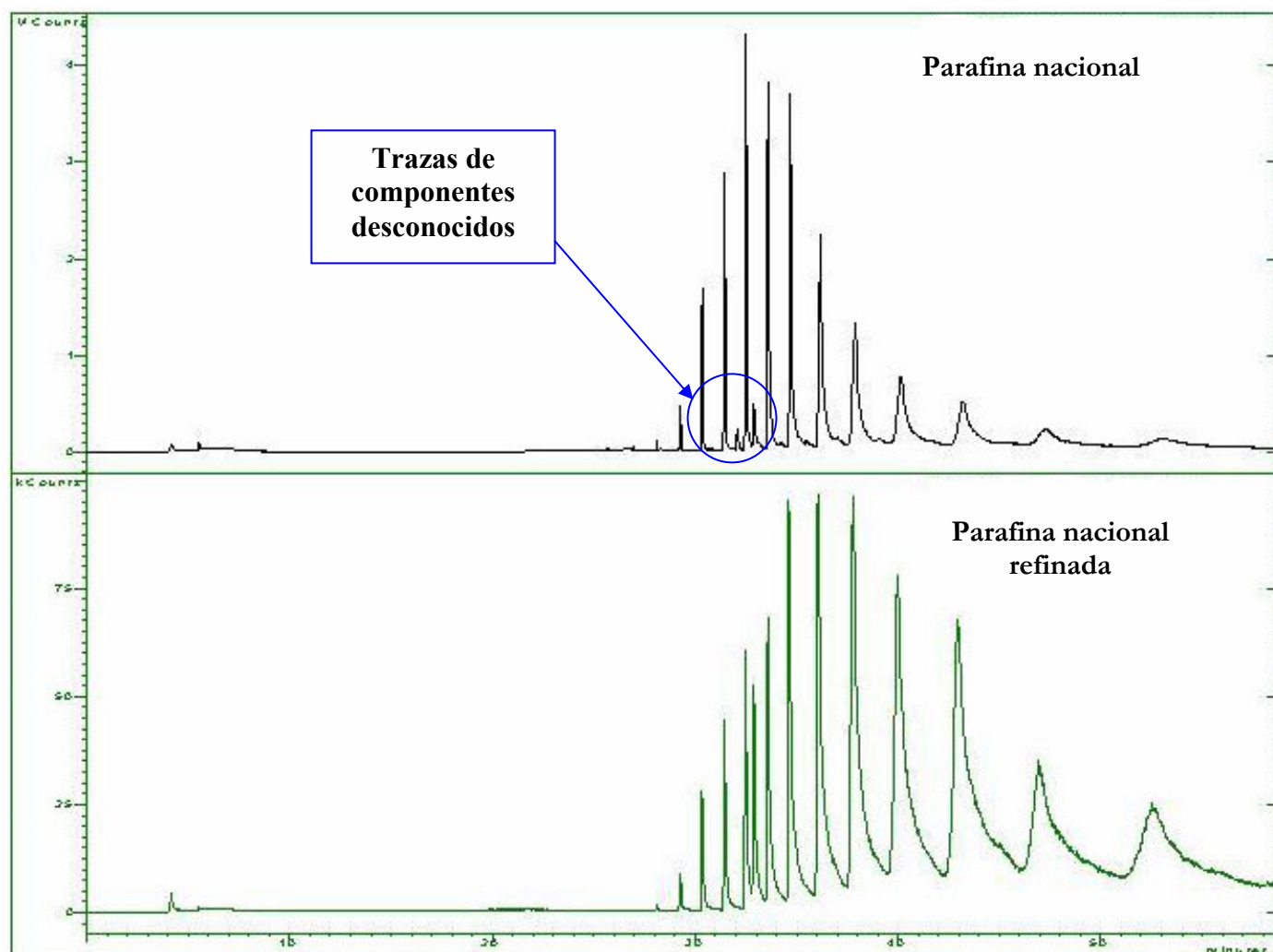


Figura 4.19: Espectros de masas de la Parafina Nacional antes y después del proceso de refinación

Al comparar los espectros, se observa que en la parafina nacional refinada los picos tienen mayor intensidad, es decir, las proporciones de los componentes presentes en la parafina aumentaron y con ello, el peso molecular de la parafina. Además, no se aprecian trazas de compuestos o impurezas como en la parafina nacional. Por lo tanto, este proceso de refinación permite obtener una parafina nacional de más alta pureza.

Posteriormente, se determinó que el rango de fusión de la parafina refinada se encuentra comprendido entre 65°C y 70°C, mediante el uso de tubos capilares. Este resultado era de esperarse, debido a que un sólido casi puro funde en un intervalo muy pequeño de temperaturas y con un límite superior muy próximo al verdadero punto de fusión. Un sólido con un alto grado de impurezas, generalmente, presenta un intervalo de fusión amplio y una temperatura límite superior considerablemente inferior a la del punto de fusión verdadero. [19]

Además, el rango de fusión de la parafina nacional refinada es mayor al requerido en anatomía patológica. Por lo tanto, es necesario estudiar el efecto de agregar aditivos o polímeros que permitan disminuir el rango de fusión de la misma para ser utilizada en este campo.

Otra alternativa sería evaluar la etapa de destilación atmosférica en el proceso de extracción de parafinas usado en la Refinería San Roque, para determinar si es posible obtener un corte de destilado con rangos de fusión entre 54°C y 58°C. Además, se debe analizar la pureza de dicho corte para ser utilizado en aplicaciones patológicas.

4.3.4. **Diseño conceptual del proceso de refinación de la parafina nacional**

La parafina nacional proveniente de la Refinería San Roque fue sometida a un proceso de refinación con carbón activado en el laboratorio, donde aumentó su pureza. A continuación se presenta el diseño conceptual del proceso de refinación de la parafina nacional.

Al realizar el diseño de una planta piloto es necesario que el proceso de refinación sea llevado a cabo de forma continua, para evitar pérdidas económicas considerables. Es por ello que en primer lugar, se debe colocar una tolva de alimentación que garantice un flujo continuo aguas abajo del proceso.

Debido a que la parafina proveniente de San Roque se encuentra en forma de panelas, es indispensable reducir el tamaño de sus partículas. Por lo tanto, se debe colocar un equipo que cumpla este objetivo. Los más utilizados son los molinos bolas o martillos. Se seleccionó el molino de bolas con recubrimiento cerámico para que la parafina no reaccione con la carga moledora y se obtenga el grado de reducción necesario (0,074 mm aproximadamente).

Seguidamente, la parafina fue sometida a un proceso de disolución con xileno (solvente), mediante calentamientos continuos y agitación. En este diseño se sugiere el uso de un mezclador con agitación, el cual debe encontrarse alrededor de 40°C.

Luego, la solución fue mezclada con sulfato de sodio para retirar las trazas de humedad y fue filtrada en caliente. Por lo tanto, se propone el uso de un sedimentador que separe el sulfato de sodio de la solución.

Posteriormente, a esta solución se le agregó carbón activado para retirar los contaminantes e impurezas que contiene la parafina, la cual fue filtrada en caliente. Para este proceso se sugieren los mismos equipos mencionados previamente, es decir, el mezclador con agitación y el sedimentador.

Por último, se recomienda el uso de un evaporador cuya función es evaporar el solvente, para obtener la parafina en forma sólida, la cual es enviada a un desecador donde se eliminan las trazas de xileno. La parafina sometida a este proceso de refinación se encuentra alrededor de 65°C y 70°C, para ser utilizada en aplicaciones patológicas es necesario agregar aditivos o polímeros.

Es por ello, que a continuación se presenta otra alternativa para obtener parafinas con rangos de fusión alrededor de 54°C a 58°C que puedan ser utilizadas en el campo patológico.

El esquema de procesamiento de crudos para la obtención de productos parafinosos realizados en San Roque consta de las siguientes etapas básicas: destilación, cristalización, filtración, denudación, separación del solvente y percolación. [7] Si se coloca un equipo de destilación fraccionada, luego de obtener el destilado parafinoso liviano y pesado, es posible obtener un corte de destilado que se encuentre alrededor de 54°C y 58°C. Si en dicho proceso no se obtiene una parafina libre de contaminantes e impurezas, es necesario realizar el proceso de refinación propuesto en este Trabajo Especial de Grado.

A continuación se presenta el proceso de extracción de parafinas utilizado en San Roque, con los equipos adicionales que son necesarios para obtener el corte de destilado requerido.

Los crudos provenientes de los campos cercanos como Santa Ana y El Toco, son alimentados, en primer lugar, a la torre de destilación atmosférica, con el fin de separar el destilado parafinoso liviano, el cual se retira de la torre a 650 °F aproximadamente.

El residuo atmosférico pasa a través de un horno donde su temperatura aumenta a 720 °F para ser alimentado a la zona de expansión de una torre de vacío, la cual opera a 40 mm Hg. El corte obtenido a 630 °F constituye el destilado parafinoso pesado, el cual conjuntamente con el destilado parafinoso liviano sirve como alimentación a la siguiente etapa del proceso.

El destilado parafinoso liviano y pesado son bombeados a un mezclador para ser alimentados a la torre de destilación fraccionada, donde se obtendrá el corte de destilado con rangos de fusión entre 54°C y 58°C, aproximadamente, para su uso en el campo patológico. En la Figura 4.20 se muestra un esquema sencillo del proceso descrito hasta ahora.

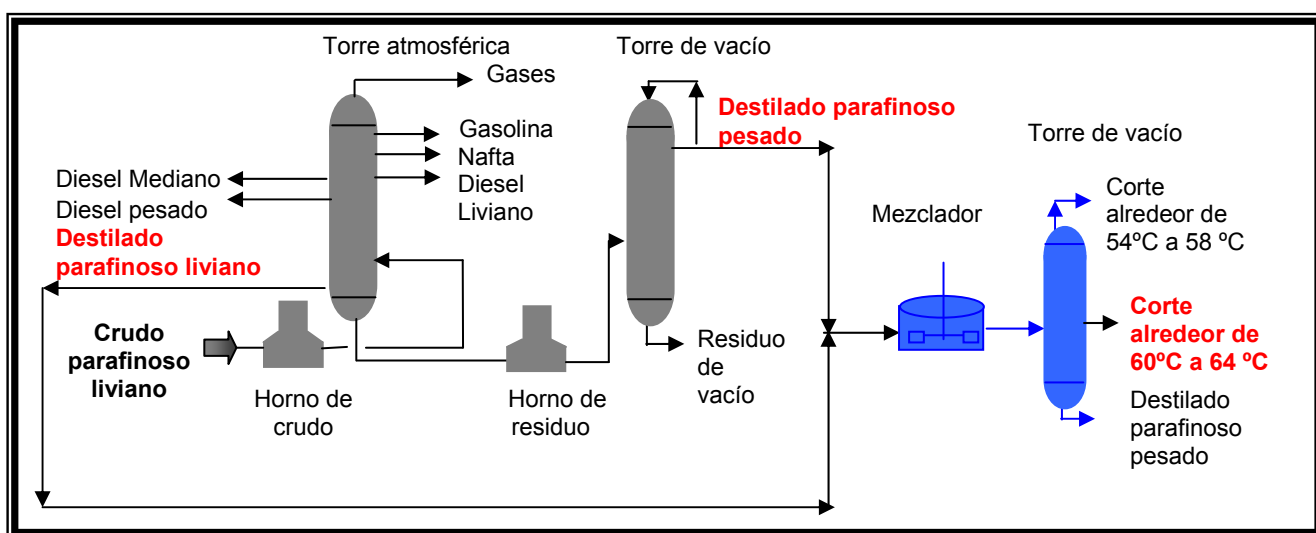


Figura 4.20: Diagrama de flujo del proceso de destilación en la Refinería San Roque

La cristalización de parafinas contenidas en los destilados parafinosos se lleva a cabo en una bancada de intercambiadores, en los cuales éstos son sometidos a un progresivo descenso de temperatura.

La temperatura de salida del destilado del tren de intercambiadores constituye la variable más importante a controlar, puesto que es un indicador de la calidad del producto a obtener. Esta temperatura es controlada en el último intercambiador proveniente de un sistema de refrigeración, que utiliza amoníaco como líquido de enfriamiento. [7,8]

El aumento de viscosidad del destilado, por efecto de la disminución de su temperatura y por la formación de cristales de parafinas, es contrarrestado con la inyección de un volumen determinado de nafta, la cual actúa como solvente que mantiene en suspensión los cristales de parafina formados y en solución el aceite contenido en el destilado. Además, esta inyección de nafta evita sobre-presiones y excesivos esfuerzos en el sistema. [7]

La separación de los cristales de parafina de la suspensión fría, se realiza en los filtros de tambor rotatorio a vacío. La viscosidad de la pasta de parafinas es controlada con la inyección de nafta fría en el canal y en la tela de los filtros, con la finalidad de hacer manejable el producto obtenido. La temperatura de esta nafta se ajusta a 32 °F, en el sistema de refrigeración, que usa amoníaco como líquido de enfriamiento. Del último filtro de esta planta se obtiene un producto que contiene aproximadamente 41,5% de parafinas, 2,1% de aceite y 50,4% de nafta. En la Figura 4.21, se muestra un esquema sencillo de los procesos de cristalización y filtración que se realizarían en la Refinería San Roque. [1,7]

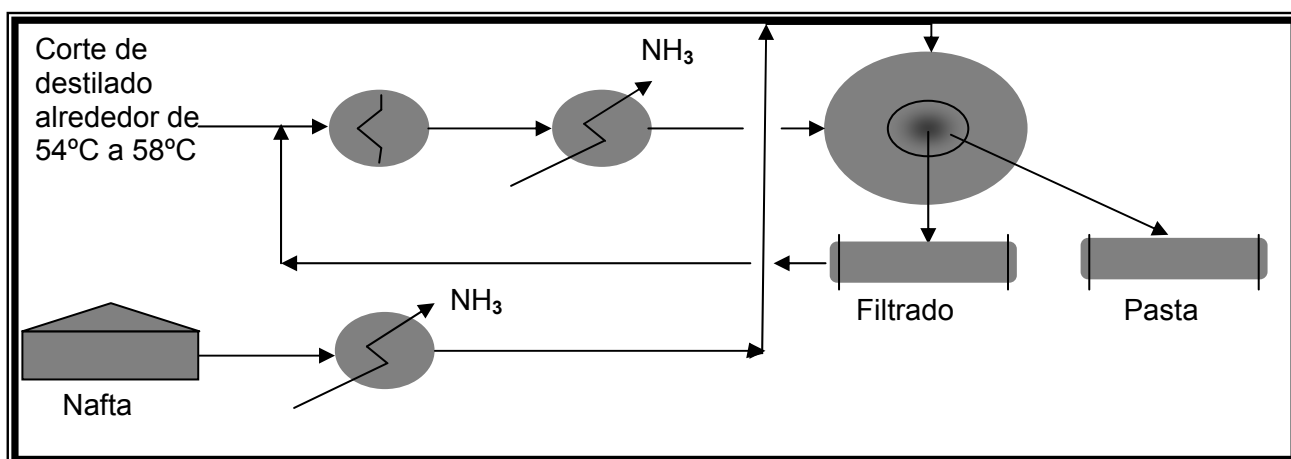


Figura 4.21: Diagrama de flujo del proceso de obtención de Pasta de Parafina en la Refinería San Roque con un rango de fusión entre 54°C y 58°C, aproximadamente.

La separación del solvente (nafta) de la pasta de parafina se realiza en una torre de destilación, a la cual se alimenta la pasta a una temperatura de 500 °F, lo cual garantiza la vaporización total del solvente. Este solvente es recuperado posteriormente, en un sistema de condensación, para ser reusado en el proceso. Por el fondo de la torre, se obtiene la parafina desnuda, la cual constituye la alimentación del proceso de percolación, donde se purifica finalmente la parafina. ^[1,7,8] En el proceso de percolación, se remueven las impurezas que la parafina arrastra desde la destilación y que le proporcionan un color turbio que le resta calidad al producto. En este proceso, se propone utilizar un lecho de carbón activado, para adsorber las impurezas contenidas en la parafina. El carbón activado se regenera mediante lavado con nafta y calentamiento en un horno. El producto final de este proceso lo constituye la parafina terminada líquida con un rango de fusión entre 54°C y 58°C. ^[7] Un esquema sencillo de los procesos de separación del solvente y percolación se muestra en la Figura 4.22.

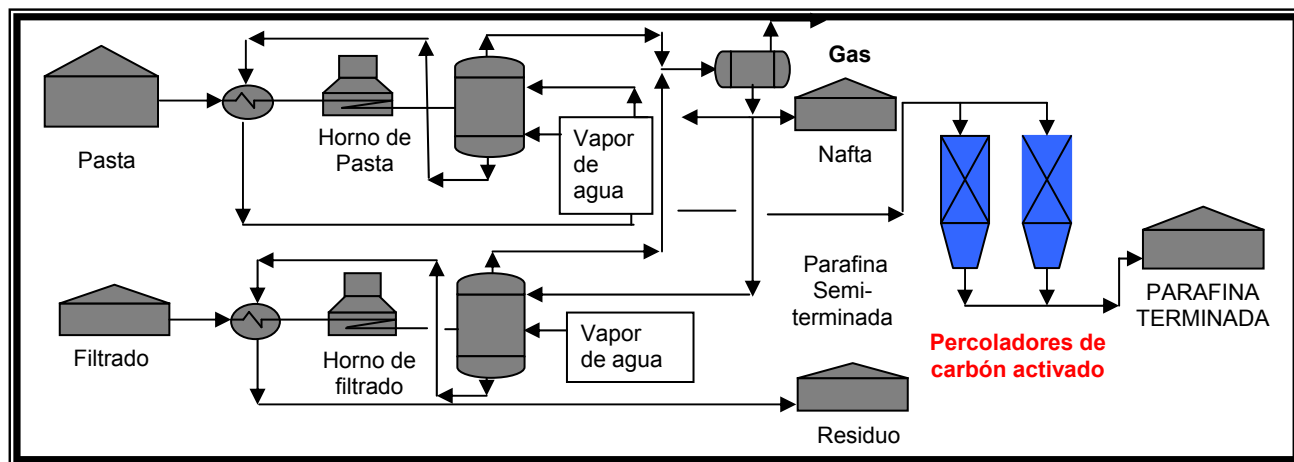


Figura 4.22: Diagrama de flujo de la parafina cristalina nacional refinada en San Roque

Si la parafina obtenida en este proceso todavía presenta trazas de contaminantes e impurezas es necesario realizar el proceso de refinación previamente diseñado.

4.3.5. Diagrama de flujo de la parafina cristalina nacional refinada

De acuerdo a los resultados obtenidos, se realizó un posible diagrama de flujo del proceso de refinación de la parafina nacional a nivel de planta piloto como se indica a continuación.

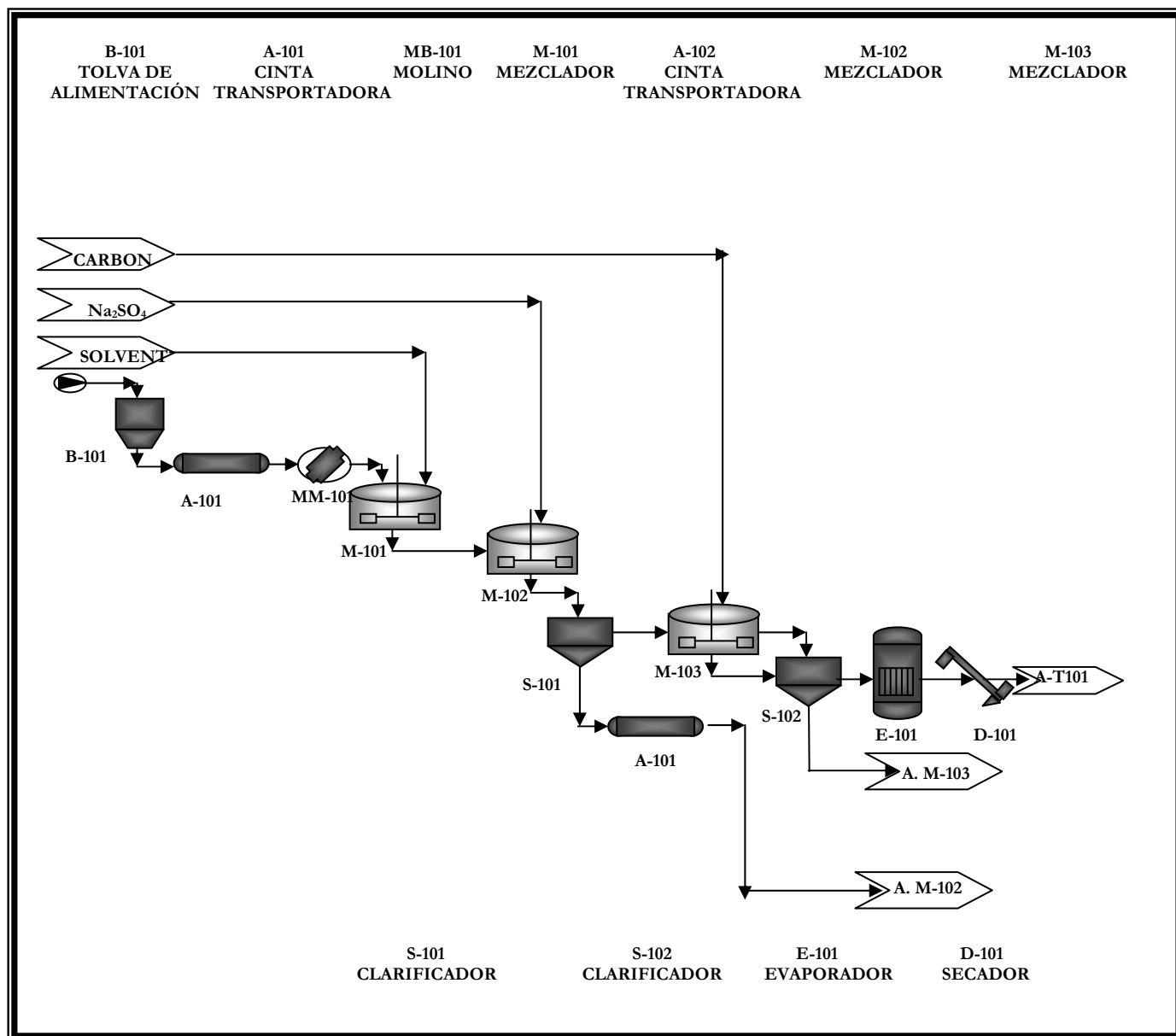


Figura 4.23: Diagrama de flujo de la parafina cristalina nacional refinada

En este proceso, la parafina cristalina nacional proveniente de la Refinería San Roque en forma sólida es transportada a la planta de refinación. Dicha parafina es alimentada a la tolva de alimentación B-101, lo cual garantizará un suministro continuo a la planta. Seguidamente, es alimentada al molino de bolas MB-101, con el fin de reducir el tamaño de las partículas y

facilitar su operación. Posteriormente, la parafina es mezclada en línea con una corriente de xileno (solvente) en el tanque de mezclado M-101, para ser alimentada de forma líquida a la siguiente etapa del proceso.

La solución formada es mezclada en el tanque M-102 con sulfato de sodio en forma sólida. El tratamiento con sulfato de sodio permite retirar la humedad que tiene la parafina. Una vez homogenizada dicha solución, la misma es alimentada al clarificador S-101, en el cual los sólidos presentes en el líquido se asientan por gravedad permitiendo su separación. La solución clarificada es bombeada al tanque de mezclado M-103, para ser mezclada con carbón activado, este adsorbente permite eliminar las impurezas presentes en la parafina.

Luego, la solución obtenida es enviada al clarificador S-102, donde se separa el carbón activado. La solución líquida es enviada al evaporador E-101, con el fin de obtener cristales de parafina. Por último, estos cristales son enviados al secador D-101, para evaporar los restos del solvente. La parafina nacional refinada es transportada en camiones para su distribución y traslado a otra planta donde se obtendrá la parafina que será utilizada en aplicaciones patológicas.

5. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo:

- El proceso de refinación de la parafina cristalina nacional utilizando carbón activado como adsorbente fue favorable, debido a que se observaron cambios físicos en la parafina.
- Al comparar la parafina nacional antes y después del proceso de refinación mediante espectrometría de masas, se observaron cambios en las proporciones de los componentes presentes, los cuales son mayoritarios antes de la refinación.
- En el espectro de masas de la parafina nacional refinada no se apreciaron trazas ni impurezas, lo cual indica que el método de refinación empleado fue favorable para la obtención de una parafina nacional de mayor pureza.
- El proceso de refinación de la parafina cristalina nacional utilizando extracción Soxhlet indica que no hay residuos sólidos en la muestra.
- Las parafinas están constituidas principalmente por alcanos en diferentes proporciones másicas. La composición de alcanos de alto peso molecular es mayor en la parafina nacional, de lo que se infiere que estos componentes aumentan el rango de fusión de la muestra.
- Las parafinas estudiadas se comportaron de manera similar en los solventes empleados al realizar los ensayos de disolución. Excepto en diclorometano y acetona, donde no son solubles.

- La parafina importada presenta una mayor estabilidad térmica que las demás muestras analizadas. La mayor pérdida de masa en esta parafina comienza a partir de los 300°C, para luego estabilizarse completamente en el intervalo de temperaturas que se inicia en 350°C y culmina en 500°C.
- El punto máximo de fusión en las parafinas importadas paraplast, granulada 1 y 2 se encuentra alrededor de los 56°C, lo cual hace posible su uso en aplicaciones patológicas. Estas parafinas han sido sometidas a diferentes procesos de refinación para eliminar las impurezas y evitar contaminar los tejidos de las biopsias o autopsias que se realizan a los pacientes.
- En las parafinas nacional (cruda) e importada, el punto máximo de fusión es mayor a los 62°C y 60°C, respectivamente, los resultados obtenidos indican que estas muestras no pueden ser utilizadas en aplicaciones patológicas.
- El rango de fusión de la parafina nacional se encuentra comprendido entre 65°C y 70°C. Este resultado era de esperarse, debido a que un sólido con un alto grado de impurezas, generalmente, presenta un intervalo de fusión amplio y una temperatura límite superior considerablemente inferior a la del punto de fusión verdadero.
- Mediante espectrometría de masas se determinó que la parafina nacional está formada principalmente por alcanos de alto peso molecular y en menor proporción por olefinas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por DSC.
- Al realizar la cuantificación por espectrometría de masas de la parafina importada paraplast se determinó que el componente mayoritario es el fenol (46%) seguido por alcanos y olefinas. La presencia del fenol en esta parafina se atribuye a las propiedades plásticas que éste le confiere a la misma.

5.1. RECOMENDACIONES

En función de los resultados obtenidos y las experiencias realizadas se someten a consideración del lector las siguientes recomendaciones:

- Efectuar secuencias experimentales para validar el proceso de refinación de la parafina cristalina nacional y así poder garantizar la reproducibilidad de los resultados obtenidos.
- Estudiar el efecto de agregar aditivos o polímeros a la parafina nacional refinada para disminuir el punto de fusión de la misma e investigar su posible aplicación en el campo patológico.
- Analizar la etapa de destilación de los crudos parafinosos en el proceso de extracción de parafinas usado en la Refinería San Roque, que genere un corte apropiado de destilado para obtener parafinas con rangos de fusión cercanos a los 56°C.
- Realizar estudios económicos para evaluar la rentabilidad de obtener la parafina nacional refinada en el país.
- Efectuar más ensayos de adsorción utilizando como soporte bauxita, para determinar que cambios ocurren en la parafina nacional al usar este adsorbente.

- Realizar análisis infrarrojos de muestras patrón, como la parafina nujol; con la finalidad de crear una serie de patrones que permitan determinar la presencia de otros grupos funcionales en la muestra.
- Caracterizar las muestras de parafinas mediante técnicas cromatográficas de alta resolución (PONA y SARA), que permitan identificar los componentes desconocidos presentes en las mismas.
- Estudiar el efecto de agregar alcoholes a las parafinas para mejorar sus propiedades plásticas.
- Pesar la masa inicial y final del carbón activado en el proceso de refinación de la parafina nacional, para determinar si hubo un incremento en peso de dicho adsorbente asociado a los contaminantes presentes en la parafina.

5.2. BIBLIOGRAFIA

- [1] MILLAN, Dalmiro y Osbaldo Hernández. 1989. *Diálogo Industrial*. Caracas, Corpoven S.A.
- [2] PATTON, Charles et al. 1982. *Paraffin, Chemistry and Tecnology*. New York, Chemical Publishing Corporation.
- [3] MORCHAIN, Alicia. 1997. *Optimización de los esquemas de explotación de los pozos petroleros en la Refinería San Roque*. (Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero en Petróleo). Caracas, UCV.
- [4] SITTING, Marshall. 1968. *Paraffins and Cycloparaffins, Manufacture and Derivates*. London, Noyes Development Corporation.
- [5] W. L. Nelson. 1949. *Petroleum Refinery Engineering*. London, Mc Graw Hill
- [6] FREUND, M et al. 1982. *Paraffin Product*. New York, Elsevier Scientific Publishing Company.
- [7] CENTENO, Edmundo. 1984. *I Seminario de Refinación de la Industria Petrolera Nacional*. Caracas, S.A. Meneven.
- [8] LANGE, Norbert. 1952. *Handbook of Chemistry*. Ohio, Handbook Pusblisher, INC
- [9] Usos de la parafina. <http://www.usos.paraf/usp/chem/pats.html>
- [10] 951 Termogravimetric Analyzer <http://www.ux.mx/sara/sci/gcms.html>
- [11] Mettler Toledo DSC821 <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chrm.htm>
- [12] FTIR Marca Nicolet, Magna 560 <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales.htm>
- [13] Saturn 2000 <http://www.na.mt.com> 2004
- [14] Soluciones y Solventes http://www.velp.it/New Files/es_estr_solventi.html
- [15] *Enciclopedia Científica 2 Larousse*. México, Larousse

- [16] SOLOMONS, T. W. 1982. *Química Orgánica*. México, Editorial Limusa, S.A.
- [17] WADE, L.G. 2002. *Química Orgánica*. México, Mc Graw Hill
- [18] Usos del fenol. http://www.fenig/new Fold/es_usos.htm
- [19] JIMENEZ, Harold. 2000. *Química Orgánica II. Guía de Practicas de Laboratorio*. Caracas, UCV.
- [20] RODRIGUES, Carolina. *Estudio de la influencia del tratamiento térmico en lechos sólidos para la remoción del H₂S del gas natural*. 2004. (Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico). Caracas, UCV.
- [20] PÉREZ PÉREZ, R. *Proceso usado en Venezuela, para la Extracción de parafina de crudos vírgenes parafinosos*. 1969. (Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico). Caracas, UCV.
- [21] URRUTIA, Luís y Uriarte Gorka. 1969. *Estudio sobre la deposición de parafinas*. Los Teques, C.I.T. Intevep.
- [22] REYES, Darío. 1986. *Suministro de crudo parafinoso a la Refinería San Roque*. Los Teques, C.I.T. Intevep.
- [23] BADGER, Walter y Julios Banchero. 1986. *Introducción a la Ingeniería Química*. Los México, Mc Graw-Hill.
- [24] PERRY, Robert et al. 1992. *Manual del Ingeniero Químico*. Tomo V, México, Mc Graw Hill.

APÉNDICES

Contenido

- A. Espectros de masas de las parafinas nacional e importadas
- B. Espectros infrarrojos de las parafinas nacional e importadas
- C. Termogramas DSC de las parafinas nacional e importadas

APÉNDICE A

En esta sección se presentan los espectros de masas de todas las muestras sólidas analizadas.

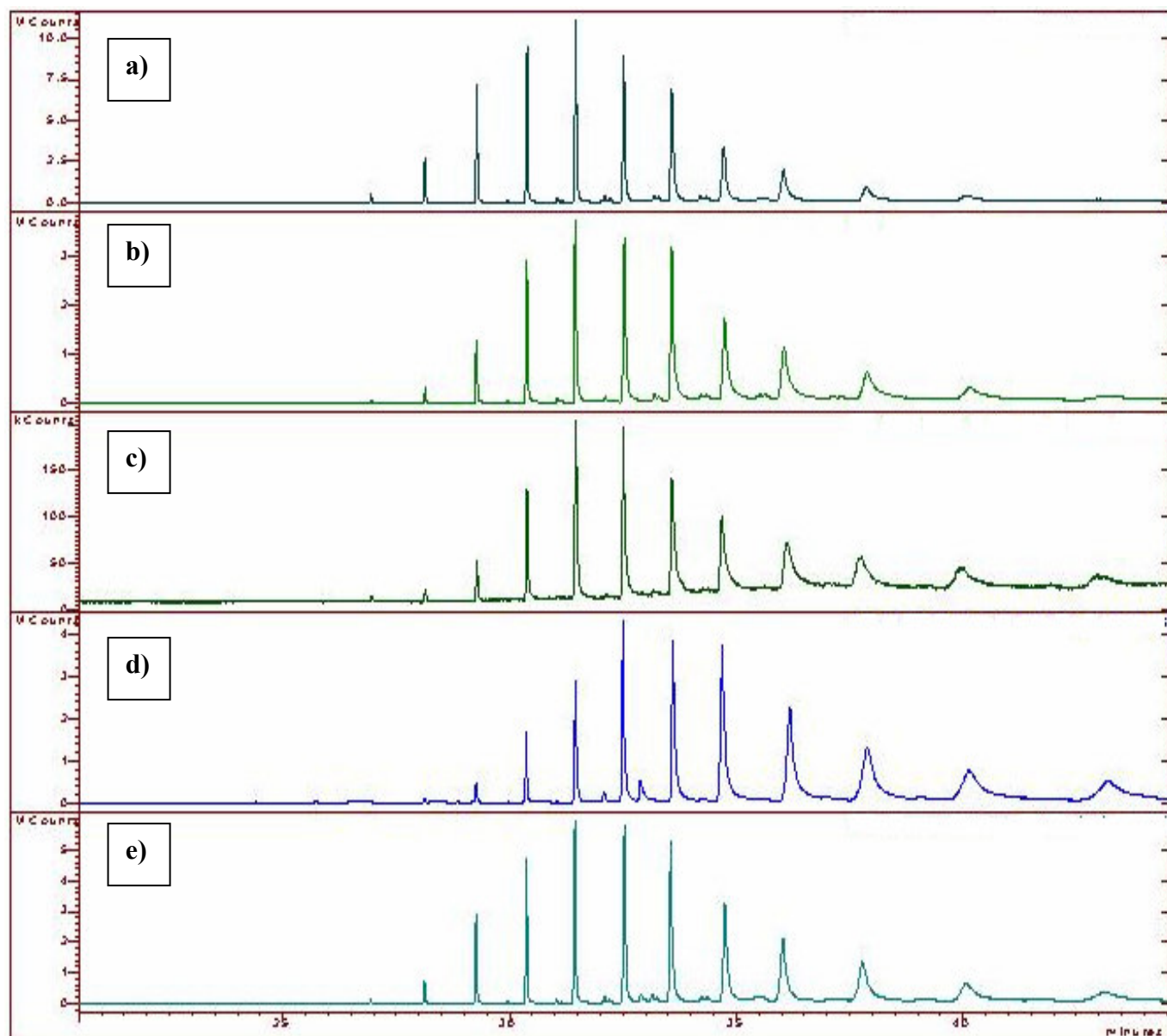


Figura 1: Espectro de masas de las parafinas: a) parafina granulada 1, b) parafina granulada 2, c) Parafina importada, d) parafina nacional y e) parafina importada paraplant.

Evaluación del proceso de refinación de la Parafina Cristalina Nacional con el fin de incrementar su valor agregado en aplicaciones patológicas

B

APÉNDICE B

A continuación se presentan los espectros IR de todas las parafinas analizadas.

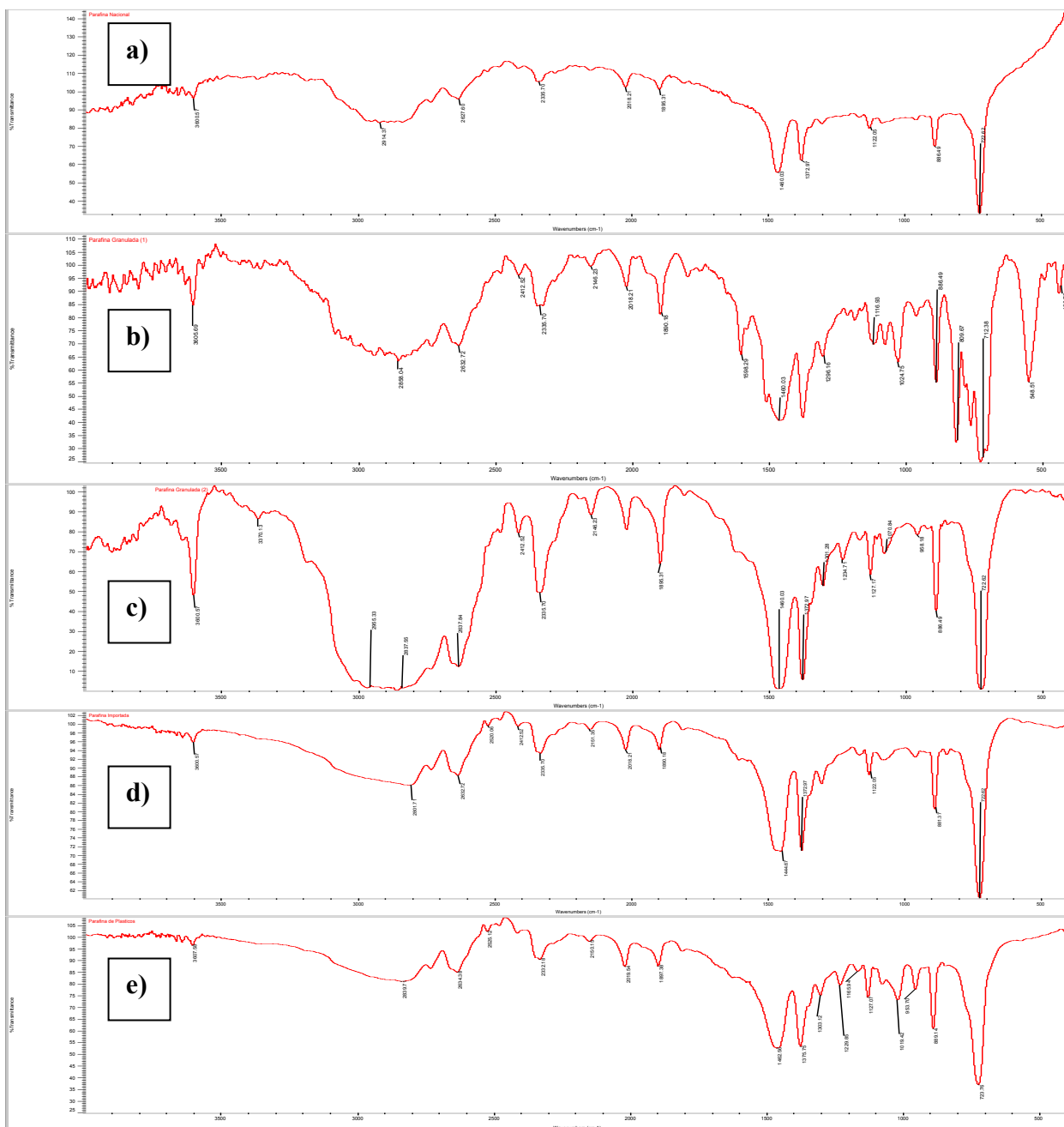


Figura 2: Espectro de masas de las parafinas: a) parafina nacional, b) parafina granulada 1, c) parafina granulada 2, d) Parafina importada y e) parafina importada paraplást.

APÉNDICE C

En esta sección se presentan los termogramas DSC de todas las muestras sólidas analizadas.

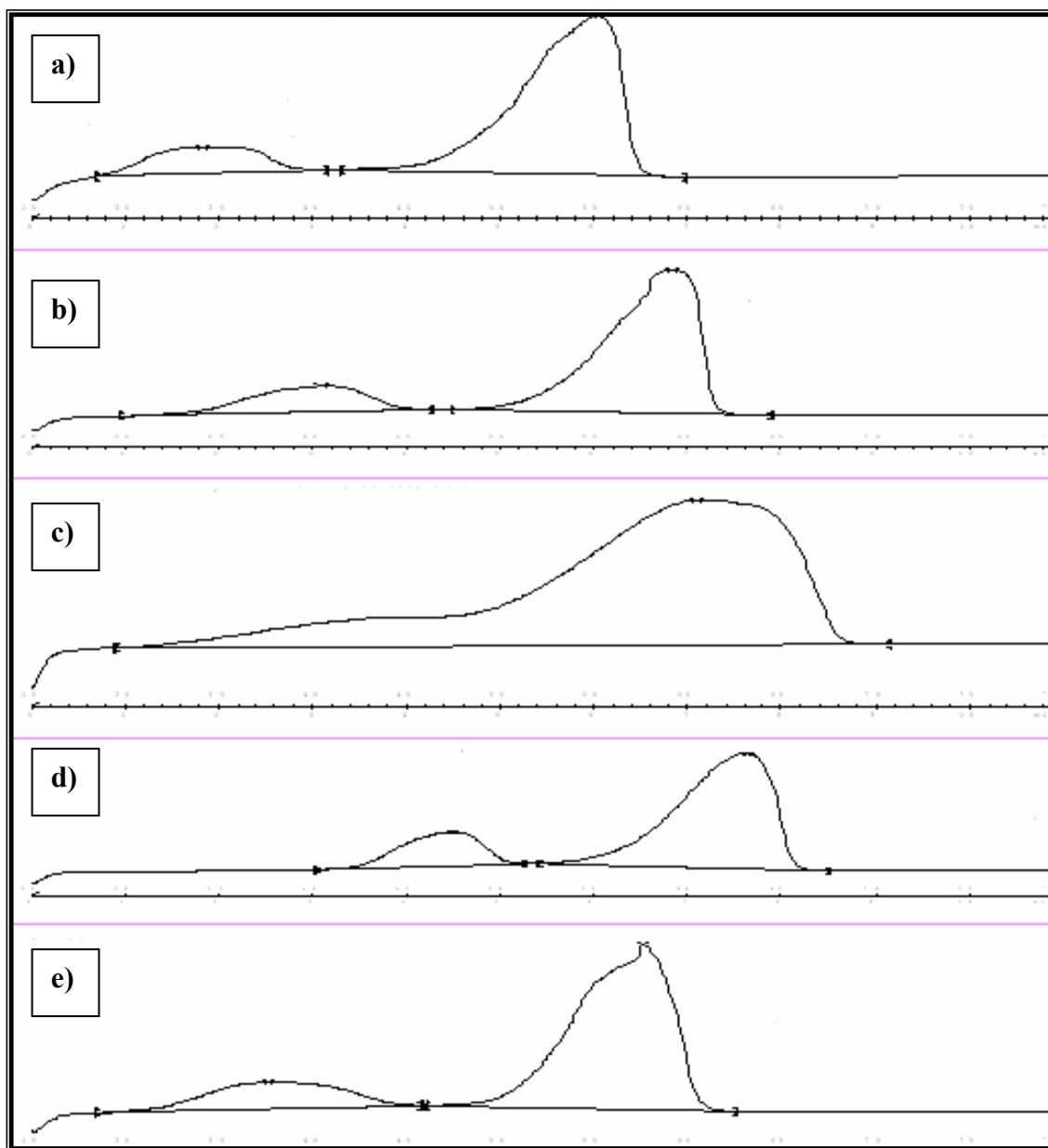


Figura 3 Termogramas DSC de las parafinas: a) parafina granulada 1, b) parafina granulada 2, c) parafina importada, d) Parafina nacional y e) parafina importada paraplax.