

Artículo de investigación

Producto y proceso para el mejoramiento, recuperación y simulación de la interacción del polisorbato 80 (Tween 80) con etanol, petróleo pesado y mediano de Venezuela

Hilda Cristina Grassi ¹, José Gregorio Colina-Moreno ², Efrén de Jesús Andrades ^{*1}, Silvia Elena Andrades-Grassi ¹, María Gabriela Oviedo ¹

1 Proyecto UBIP, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, ULA, Mérida, Venezuela; 2 Centro de Agricultura Tropical, Laboratorio de Dinámica de Fluidos Computacional, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Mérida, Venezuela.

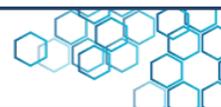
Resumen

El objeto de este trabajo concierne a una nueva mezcla que comprende petróleo pesado y mediano de Venezuela, sus mezclas y sus fracciones que le mejora las propiedades reológicas, haciendo posible un mejor manejo y extracción cuando es usado de acuerdo a los procedimientos aquí descritos. Utilizando el producto objeto de esta investigación, el petróleo se torna más fluido haciéndose más fácil su extracción, manipulación y transporte. La mezcla consta de un surfactante, el (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) o polyoxoetilen (20) sorbitan mono-oleato (Tween 80), el cual se mezcla con el hidrocarburo, para luego ser completamente fluidificado con la adición de alcohol etílico o etanol. Esta mezcla, por simple decantación o por centrifugación, puede separarse en tres fracciones, a saber: una fase superior rica en petróleo reológicamente mejorado, una fase intermedia rica en la mezcla del surfactante y el alcohol y otros compuestos excedentarios y una fase inferior rica en sólidos. Se probaron dos simulaciones. En la simulación 1, se ensayó la interacción transitoria del Tween 80 con el agua contenida en el hidrocarburo, cuando ambos se mezclan como se indica arriba. En este caso, el mínimo valor de Momento Dipolar (MD= 3,09 debye), se observó cuando el Tween 80 interactúa con 3 moléculas de agua (posiciones 1, 2 y 3). También se estableció, en la simulación 2, la interacción definitiva del Tween 80 con el agua y el etanol adicionado posteriormente al hidrocarburo. En este caso, el mínimo valor de Momento Dipolar (MD= 2,52 debye), se observó cuando el Tween 80 interactúa con 4 moléculas de agua y 4 moléculas de etanol (posiciones 1, 2, 3 y 4). Ambos resultados satisfacen la observación de que el petróleo se torna más fluido haciéndose más fácil su extracción, manipulación y transporte. La mezcla puede ser combinada con medios acuosos pudiéndose generar una disolución estable y potencialmente apta para manejarla y biotransformarla en estas condiciones.

Palabras Clave: Petróleo, mejoramiento, formulaciones farmacéuticas, simulación.



Recibido: 6 de febrero del 2023
Aceptado: 10 de marzo del 2023
Publicado: 9 de junio del 2023
Conflicto de intereses: los autores declaran que no existen conflictos de intereses.
DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.8355986>
***Autor para correspondencia:** Efrén de Jesús Andrades
e-mail: efrenandradeslinares@gmail.com
m



Research article

Product and process for the improvement, recovery and simulation of the interaction of polysorbate 80 (Tween 80) with ethanol, heavy and medium oil from Venezuela

Hilda Cristina Grassi ¹ , José Gregorio Colina-Moreno ² , Efrén de Jesús Andrades ^{*1} , Silvia Elena Andrades-Grassi ¹ , María Gabriela Oviedo ¹

¹ Proyecto UBIP, Facultad de Farmacia y Bioanálisis, ULA, Mérida, Venezuela; ² Centro de Agricultura Tropical, Laboratorio de Dinámica de Fluidos Computacional, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Mérida, Venezuela.



Abstract

The object of this work concerns a new mixture that includes heavy and medium oil from Venezuela, its mixtures and its fractions that improve its rheological properties, making possible better handling and extraction when used according to the procedures described here. Using the product object of this research, the oil becomes more fluid, making it easier to extract, manipulate and transport. The mixture consists of a surfactant, (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoate poly(oxy-1,2-ethanediyl) or polyoxoethylene (20) sorbitan mono-oleate (Tween 80), which is mixed with the hydrocarbon, and then be completely fluidized with the addition of ethyl alcohol or ethanol. This mixture, by simple decantation or by centrifugation, can be separated into three fractions, namely: upper phase rich in rheologically improved oil, intermediate phase rich in the mixture of surfactant and alcohol and other excess compounds and lower phase rich in solids. Two simulations were tested. In simulation 1, the transient interaction of Tween 80 with the water contained in the hydrocarbon was tested, when both are mixed as indicated above. In this case, the minimum value of Dipole Moment (MD= 3.09 debye) was observed when Tween 80 interacts with 3 water molecules (positions 1, 2, and 3). The definitive interaction of Tween 80 with water and ethanol subsequently added to the hydrocarbon was also tested in simulation 2. In this case, the minimum value of Dipole Moment (MD= 2.52 debye) was observed when Tween 80 interacts with 4 water molecules and 4 ethanol molecules (positions 1, 2, 3, and 4). Both results satisfy the observation that oil becomes more fluid, making it easier to extract, manipulate, and transport. The mixture can be combined with aqueous media, generating a stable solution potentially suitable for handling and biotransforming under these conditions.

Keywords: Petroleum, improvement, formulations, pharmaceutical, simulation.

Received: February 6, 2022

Accepted: March 10, 2023

Published: June 9, 2023

Conflict of interest: the authors declare that there are no conflicts of interest.

DOI:

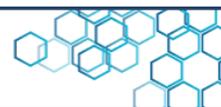
<https://www.doi.org/10.5281/zenodo.8355986>

***Corresponding author:**

Efrén de Jesús Andrades

e-mail:

efrenandradeslinares@gmail.com



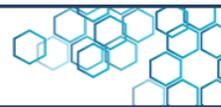
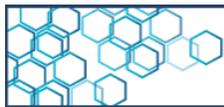
1. Introducción

En este trabajo se describe de manera pública, por primera vez, el conocimiento contenido en una solicitud de patente de invención sobre biotecnología de petróleo [1]. Esta solicitud fue recibida en el SAPI-MPC de la República Bolivariana de Venezuela en 2001, fue registrada y referenciada en el 2002, pero no fue aprobada. Este contenido fue generado en un proyecto derivado en una interacción entre la Sección de Biotecnología del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis, ULA y la Unidad de Explotación Tía Juana Lago de la División de Occidente de PDVSA E y P, desarrollado exclusivamente en la Sección de Biotecnología. En este proyecto se ensayó estudiar las mezclas de petróleo con formulaciones farmacéuticas biocompatibles. Los resultados más importantes obtenidos se enmarcan en dos aspectos: el mejoramiento del petróleo y el incremento de su biocompatibilidad [1]. A partir de este conocimiento fue iniciado en el año 2007 un proyecto denominado UBIP, entre la Sección de Biotecnología e INTEVEP-PDVSA, que generó 3 patentes de invención y una fue solicitud de patente [2-5] y dos publicaciones [6,7].

2. Metodología

2.1 Petróleo usado

Todas las muestras de Petróleo usadas en este trabajo proceden del Yacimiento LGINF-05. El petróleo pesado provino del pozo LL-3561



(20° API) y el petróleo mediano provino del pozo TJ-1308 (24° API), de Tía Juana Lago.

2.2 Productos y procesos de la mezcla

Para lograr la mezcla, objeto de esta investigación, se debe adicionar en secuencia el surfactante (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) (Tween 80), al hidrocarburo obteniendo una emulsión transitoria más fluida, pero que aún no tiene las propiedades deseadas. La simulación 1, descrita más adelante, corresponde con éste primer proceso y producto. Luego, se le adiciona el etanol obteniendo la mezcla definitiva. La simulación 2, descrita más adelante, corresponde con éste segundo proceso y producto.

La proporción de componentes puede ser desde 0,1 partes de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) y una parte de etanol por cada parte de petróleo, hasta 2,5 partes de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) y una parte de etanol por cada parte de petróleo.

La mezcla así formada puede mantenerse homogénea si se agita frecuentemente o puede separarse en tres fases (Figura 1 y Figura 2). Las tres fases que se obtienen se caracterizan de la siguiente manera: una fase superior rica en petróleo reológicamente mejorado; una fase intermedia rica en la mezcla del surfactante y el alcohol y una fase inferior rica en sólidos.

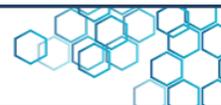
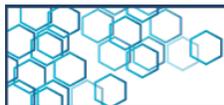


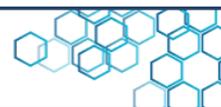
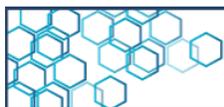
Figura 1. Fotografía de una mezcla de acuerdo a la invención, en la cual el hidrocarburo empleado en la obtención de la misma es un hidrocarburo pesado. En esta imagen se observa la separación de tres fases una vez que se ha dejado decantar la misma.



Figura 2. Fotografía de una mezcla de acuerdo a la invención, en la cual el hidrocarburo empleado en la obtención de la misma es un hidrocarburo mediano. En esta imagen se observa la separación de tres fases una vez que se ha dejado decantar la misma.

A las menores proporciones de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl), el petróleo mejorado tiende a situarse en la fase intermedia o hasta en la fase inferior. Esta separación se puede lograr por centrifugación a 3.000 rpm por 30 minutos o por simple decantación durante 12 horas sin agitación.

Para los efectos de ensayo y demostración, se presentan dos experiencias, una con petróleo pesado y otra con petróleo mediano, los cuales fueron tratados con las siguientes proporciones de componentes: mezcla 1 (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl), dos partes; petróleo, una parte; etanol, una parte; mezcla 2 (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl), una parte; petróleo, una parte; etanol, una parte.



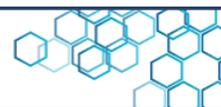
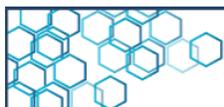
2.3 Medida de la densidad y la viscosidad

Estas mezclas 1 y 2 obtenidas separadamente, tanto para petróleo pesado, como para petróleo mediano, fueron sometidas a una serie de medidas de densidad (a 15,5 °C) y viscosidad (a 25 °C). Para la medida de densidad, se pesó en una balanza analítica de apreciación máxima de 0,1 mg, un volumen de 1 mL del compuesto al cual se le quería medir la densidad siendo la medida de densidad el cociente entre el peso en gramos y el volumen en mililitros.

La viscosidad (S), fue medida en viscosímetro ERV-8 basado en el principio de Scorz. Este equipo electrónico diseñado para investigación y producción industrial, está basado en el principio del disco ó cilindro sumergido en la sustancia con una viscosidad determinable. El disco ó cilindro gira con una velocidad definida, el factor de viscosidad se determina electrónicamente por el retraso angular del disco (spindle) en el líquido. La exactitud es $\pm 1\%$, la repetitividad es $\pm 2\%$, la resolución es 0,01-1.000 centi Poises (cP). Se graficaron las mediciones realizadas a la muestra 1 de petróleo pesado y a la muestra 2 de petróleo mediano.

La viscosidad (m), fue medida en microcapilar gravitacional. En este caso se usó un capilar de 1 mm de diámetro y de 10 cm de longitud, en el cual se midió el desplazamiento del líquido por acción libre de la fuerza de gravedad en función del tiempo (dx/dt). Para los efectos de cálculos, se utilizó como patrón agua bidestilada la cual tiene una viscosidad de 1 cP y se desarrolló y se utilizó el siguiente sistema matemático para relacionar la viscosidad del patrón con la viscosidad de las muestras problema:

$$f = \eta A (dx/dt)$$



Donde,

$f/A = F$ es el esfuerzo de cizalladura,

η es la viscosidad, por lo tanto,

$$F = \eta (dx/dt)$$

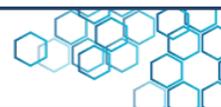
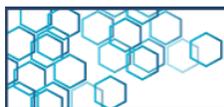
De este modo relacionamos la viscosidad del agua (η_0) con la viscosidad de la muestra (η), de la siguiente manera:

$$\eta_0 (dx_0/dt_0) = \eta (dx/dt)$$

De esta forma se obtuvieron los datos experimentales para los compuestos puros usados en la mezcla y los de las fases derivadas de la misma.

2.4 Simulaciones

Para los efectos de ensayo y demostración, se presentan dos experiencias. En la primera (simulación 1), se ensayó la interacción del Tween 80 con el hidrocarburo y el agua presente en el mismo. En la simulación 2, se ensayó la interacción definitiva del Tween 80 con el agua y con el etanol adicionado y mezclado con el hidrocarburo, en ambos casos se usó el software Spartan 16. Con esta técnica se generaron datos fisicoquímicos de 84 modelos simulados y sus estructuras moleculares interactivas en dos formatos (“Ball and Spoke” y “SpaceFilling”, éste último indicando el Mapa de Potencial Electrostático, MPE) entre el Tween 80, el agua y el etanol dentro del hidrocarburo. Tanto el MD como el MPE definen la estabilidad y solubilidad de los complejos moleculares entre el Tween 80, el agua y el etanol. Los complejos moleculares con valores de MD menores que el Tween 80 (MD= 4,06 debye), se consideraron más estables y más



solubles en el hidrocarburo que dicha molécula. De esto se infiere, que el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del petróleo debería de depender de la estabilidad y solubilidad de estos complejos moleculares.

3. Resultados y discusiones

3.1 Productos y procesos de la mezcla

Como se puede apreciar en la columna donde se reportan los datos de viscosidad, en la experiencia con petróleo pesado (Tabla 1), tanto la mezcla 1 completa como la mezcla 2 completa, tienen un valor de viscosidad muchísimo menor que el petróleo original, además, de que el petróleo recuperado en la fase superior se encuentra mejorado en cuanto a su viscosidad, siendo más fluido, manejable y por lo tanto aprovechable. Es así, como el petróleo pesado pasa de una viscosidad de 29.600 cP a 49,4 cP en la mezcla 1 completa y a 25,9 cP en la mezcla 2 completa, llegando a recuperarse el crudo de la fase superior como petróleo mejorado a partir de la mezcla 1 con una viscosidad de 64,4 cP (460 veces menos viscoso) y a partir de la mezcla 2 con una viscosidad de 62,5 cP (474 veces menos viscoso) (Figura 3).

Tabla 1. Datos utilizando petróleo pesado

Muestra	Densidad g/mL (15.5°C)	Viscosidad cp (25°C)
Etanol técnico (máx. 95 %)	0,8355 *	1,4621 (m) **
(Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) técnico	0,8425 *	233,3 (m) **
Petróleo sin tratar	0,8800	29.600 (m) / 25.262 (S)
Mezcla 1 completa	0,8162	49,4 (m)
Mezcla 1 fase superior	0,8995	64,4 (m)
Mezcla 1 fase intermedia	0,8255	122,3 (m)
Mezcla 1 fase inferior	1,1450	162,5 (m)
Mezcla 2 completa	--	25,9 (m)
Mezcla 2 fase superior	--	62,5 (m)
Mezcla 2 fase intermedia	--	37,2 (m)
Mezcla 2 fase inferior	--	--

(m) Medida en microcapilar gravitacional; (S) Medida en Viscosímetro ERV-8 basado en el principio de Scoriz. *Valores de Densidad citados en la bibliografía: Etanol 95 %= 0,816 g/mL (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) = 1,06 g/mL. **Valores de Viscosidad citados en la bibliografía: Etanol 95%=1,3 cP; (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) =270-430 cP.

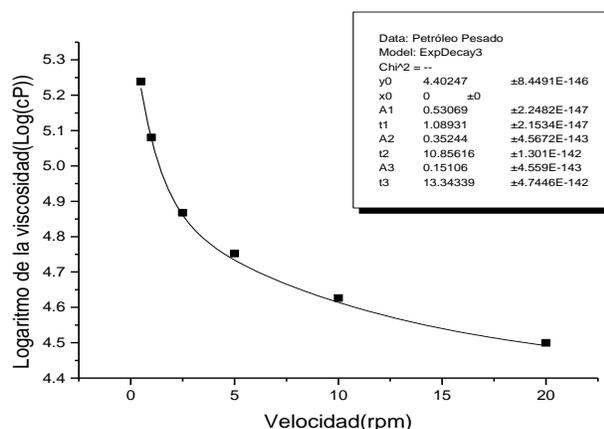
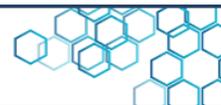
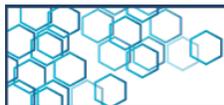


Figura 3. Gráfica obtenida con las mediciones de viscosidad Scoring realizadas a la mezcla de petróleo pesado (muestra 1).



Algo equivalente se observa en la Tabla 2 con el petróleo mediano. En los cuatro casos, la fase intermedia contiene la mezcla del surfactante y el alcohol remanentes, que son reutilizables y recuperables. En el caso de la experiencia del petróleo pesado con la mezcla 1, después de la separación, el proceso rinde una fase inferior rica en sólidos, más densa que el petróleo pesado original y que la mezcla 1 completa, indicando que se trata de residuos removidos por este tratamiento. Por todo esto, este proceso es útil para mejorar petróleo pesado, petróleo mediano y mezclas de petróleo y sus fracciones, en sus propiedades reológicas y separar sólidos (Figura 2).

Tabla 2. Datos utilizando petróleo mediano

Muestra	Viscosidad cp (25°C)
Petróleo sin tratar	59,2 (m) / 79,6 (S)
Mezcla 1 completa	33,2 (m)
Mezcla 1 fase superior	38,9 (m)
Mezcla 1 fase intermedia	23,1 (m)
Mezcla 1 fase inferior	--
Mezcla 2 completa	22,8 (m)
Mezcla 2 fase superior	39,7 (m)
Mezcla 2 fase intermedia	21,7 (m)
Mezcla 2 fase inferior	--

(m) Medida en microcapilar gravitacional; (S) Medida en Viscosímetro ERV-8 basado en el principio de Scoriz.

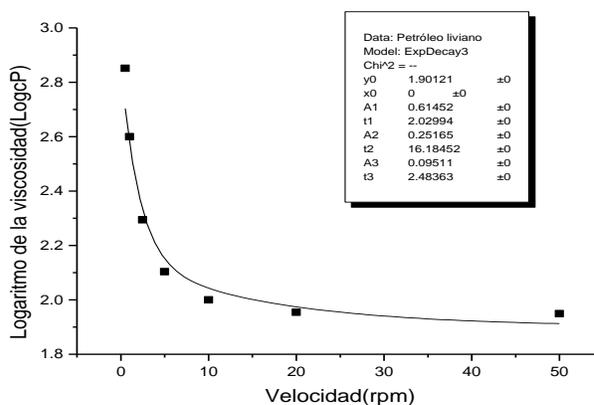
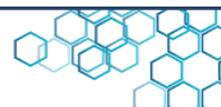
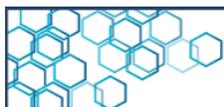


Figura 4. Gráfica obtenida con las mediciones de viscosidad Scoring realizadas a la mezcla de petróleo mediano (muestra 2).

Previamente, se probó la tecnología de la solicitud de la patente de invención sobre biotecnología de petróleo [1], donde la mezcla objeto de esta investigación puede solubilizarse de manera completa en agua o medios acuosos, en proporciones que van desde (0-75) partes, especialmente a las mayores proporciones de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl), cuando este surfactante supera el 33 % del volumen de la mezcla. Esta característica, permite anticipar su aplicación en sistemas de depósitos naturales *in situ* o artificiales del petróleo, *ex situ* ya sean yacimientos, derrames, lagunas de deposición, depósitos, tuberías, etc., pudiéndose seleccionar la proporción de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) en la mezcla de acuerdo a si se desea la solubilización (surfactante mayor que el 33 % del volumen de la mezcla) o separación (surfactante menor que el 33 % del volumen de la mezcla) de la fracción rica en petróleo o sus derivados, de la fase acuosa. Para experiencias *in situ*, se puede incluir el agua presente en el yacimiento o agua inyectada (ya que la mezcla objeto de esta investigación se solubiliza de manera



completa en agua o medios acuosos), con el propósito de mejorar aún más la extracción y el transporte [1].

La mezcla en sí misma es fisicoquímicamente biocompatible, en otras palabras, permite que el petróleo esté biodisponible en un sistema permisivo para fomentar la vida de microorganismos, tal como se evidencia en los resultados previos [1]. En este sentido, el petróleo de los yacimientos al añadirle los componentes que completan la mezcla puede ser mejorado, mayormente aprovechado y recuperado. También, puede ser bioconvertido, biotransformado, bioconsumido, biodegradado o asimilado biológicamente por los microorganismos autóctonos o añadidos en los depósitos naturales, *in situ*, o artificiales, *ex situ*. En situaciones de contaminación o derrame de petróleo o sus derivados, tales como gasoil, el hidrocarburo puede ser biodispuesto tratándolo con (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) y etanol, en las proporciones que se han recomendado.

3.2 Simulaciones

Para realizar las simulaciones se numeraron las posiciones candidatas a establecer puentes de hidrógeno con el agua y/ó con el etanol en una molécula de Polisorbato 80 con los 20 etóxidos y sin la extensión hidrocarbonada C-17 (Figura 5)

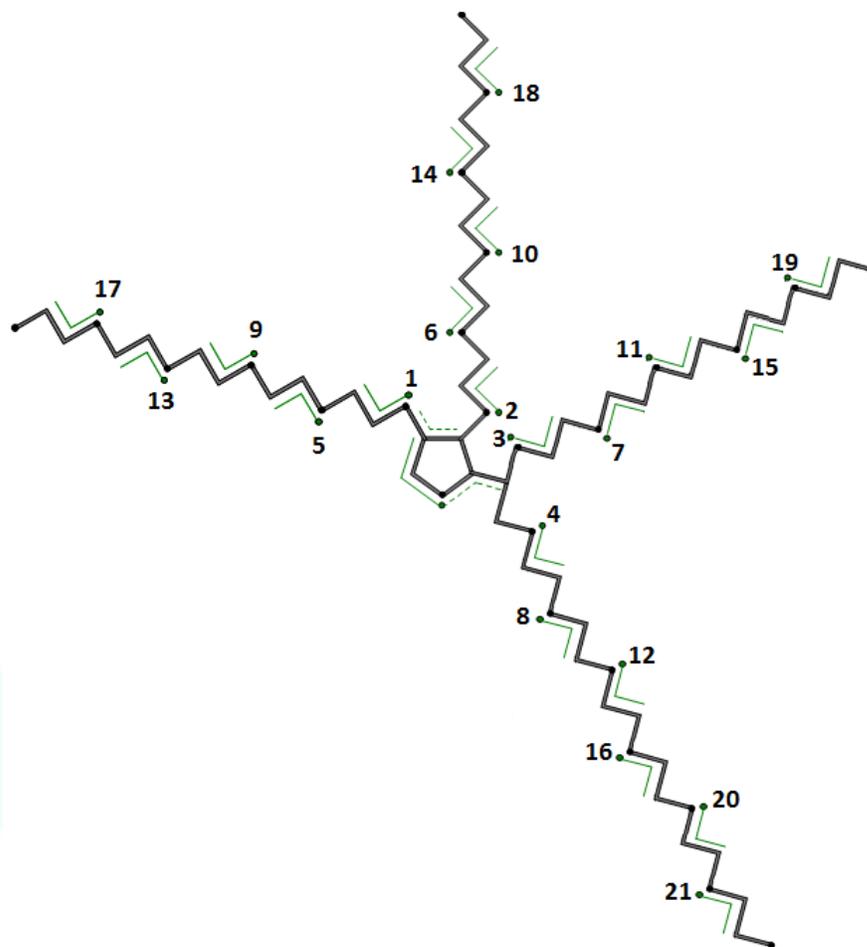
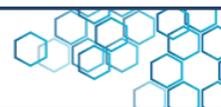
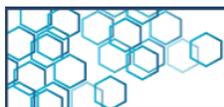


Figura 5. Posiciones candidatas a establecer puentes de hidrógeno con el agua y/o con el etanol en una molécula de Polisorbato 80 con los 21 etóxidos y sin la extensión hidrocarbonada C-17.

Simulación 1: En la Tabla 3 se muestra el resultado del Momento Dipolar (MD) de 3,09 debye de la forma del Tween 80 con tres moléculas de agua en las posiciones 1, 2 y 3 (Figura 6B y Figura 7B), que pondría en evidencia la forma más probable en la cual se estabilizaría la molécula de surfactante acomplejada con el agua contaminante contenida en el petróleo, antes de añadir el etanol. El etanol añadido posteriormente



contiene 5 % de agua, con lo cual se puede incrementar la participación del agua en la reacción de acomplejamiento molecular.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas generadas por la simulación 1

Descripción	$E_{\min \text{ conf.}}$ (Kj mol ⁻¹)	Energía (Kj mol ⁻¹)	E. HOMO eV	E. LUMO eV	ΔE eV	Momento Dipolar (Debye)
Molécula de Tween-80 solo	2.148,27	-4.595,32	-9,80	0,98	-10,78	4,06
Molécula de Tween-80 + 1 molécula de agua en posición 1	2.133,22	-4.847,58	-9,81	0,98	-10,79	4,22
Molécula de Tween-80 + 2 moléculas de agua en posiciones 1 y 2	2.110,37	-5.093,98	-9,81	0,97	-10,78	5,95
Molécula de Tween-80 + 3 moléculas de agua en posiciones 1, 2 y 3	2.059,55	-5.344,39	-9,80	1,00	-10,80	3,09
Molécula de Tween-80 + 4 moléculas de agua en posiciones 1, 2, 3 y 4)	2.039,73	-5.588,43	-9,81	0,96	-10,77	4,29
Molécula de Tween-80 + 5 moléculas de agua en posiciones 1, 2, 3, 4 y 5)	1.986,62	-5.842,06	-9,80	0,99	-10,79	4,71
Molécula de Tween-80 + 6 moléculas de agua en posiciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6)	1.921,04	-6.110,08	-9,82	0,91	-10,73	3,98
Molécula de Tween-80 + 7 moléculas de agua en posiciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7)	1857,81	-6363,87	-9,83	0,89	-10,72	3,42

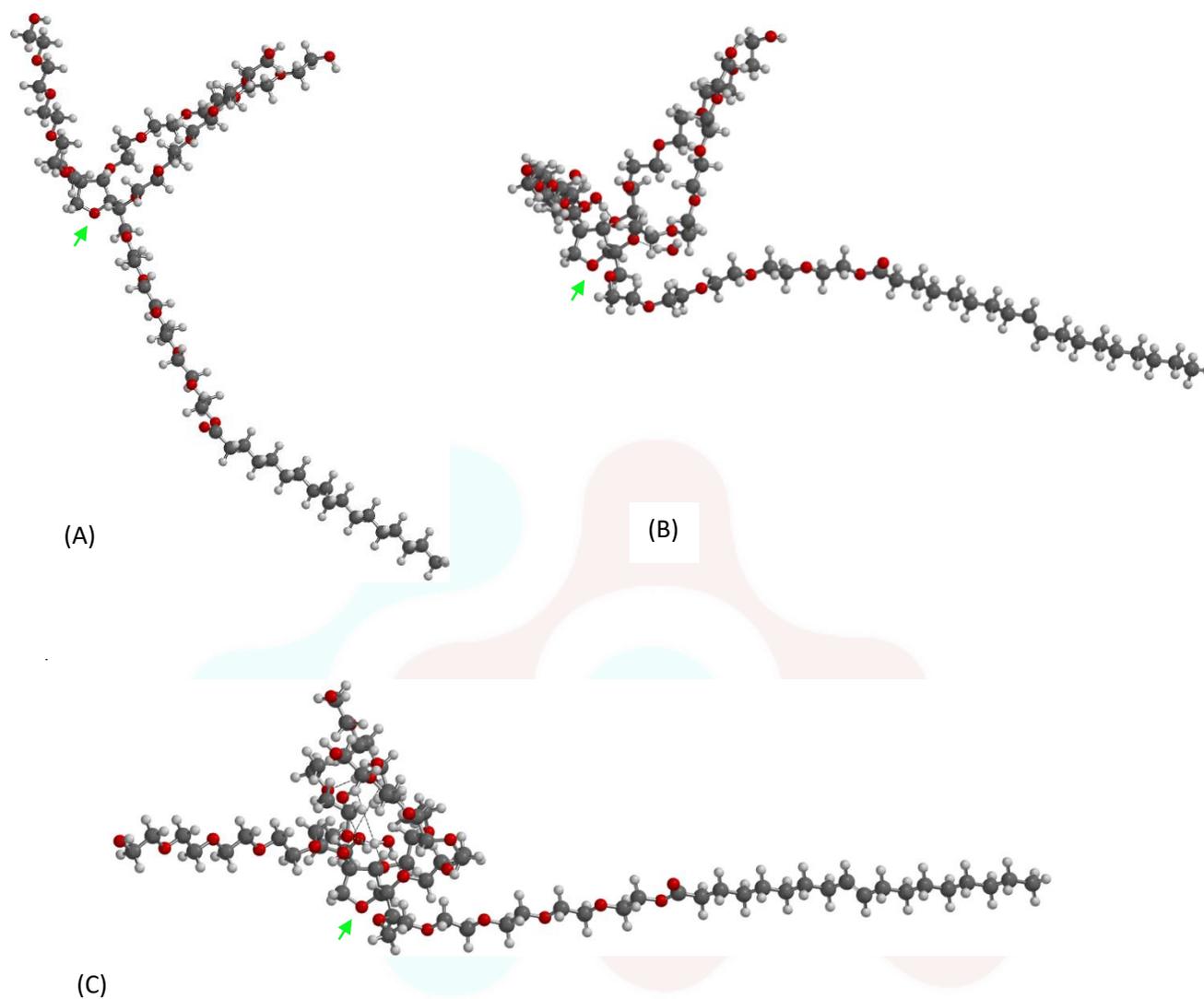


Figura 6. Comparación de (A) molécula de Tween-80 sin interacción; (B) molécula de Tween-80 interaccionando con 3 moléculas de agua en las posiciones 1, 2 y 3; (C) molécula de Tween-80 interaccionando con 3 moléculas de agua en las posiciones 1, 2 y 3; y esta a su vez interaccionando con 3 moléculas de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en el mismo lugar.

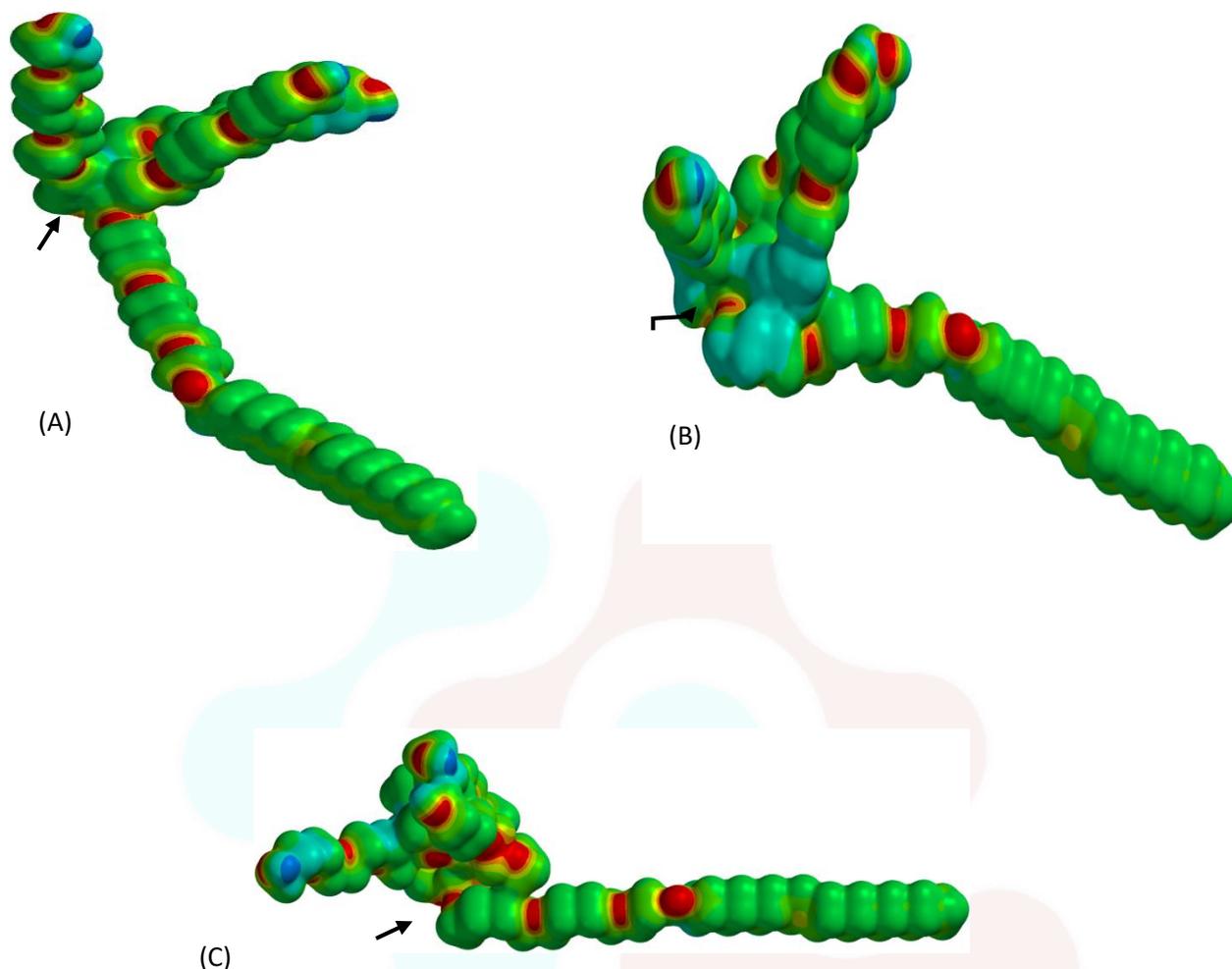
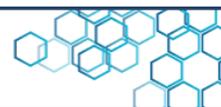


Figura 7. Comparación de mapas de potencial electrostáticos (MPE) (A) molécula de Tween-80 sin interacción; (B) molécula de Tween-80 interaccionando con 3 moléculas de agua en las posiciones 1, 2 y 3; (C) molécula de Tween-80 interaccionando con 3 moléculas de agua en las posiciones 1, 2 y 3; y esta a su vez interaccionando con 3 moléculas de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en los mismos lugares.

Simulación 2: Esa forma del Tween 80 de MD=3,09 debye, postulamos que se acompleja con el etanol añadido posteriormente. La captura de una cuarta molécula de agua en la posición 4 y de cuatro moléculas de etanol, en posiciones 1, 2, 3 y 4 generarían la forma más probable y



estable dentro del petróleo mejorado presente en la fase superior (Tabla 4, MD=2,52 debye, Figura 8C y Figura 9C).

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas generadas por la Simulación 2

Descripción	$E_{\min \text{ conf.}}$ (Kj mol ⁻¹)	Energía (Kj mol ⁻¹)	E. HOMO eV	E. LUMO eV	ΔE eV	Momento Dipolar (Debye)
Molécula de Tween-80 solo	2.148,27	-4.595,32	-9,80	0,98	-10,78	4,06
Molécula de Tween-80 + 1 molécula de agua y etanol en posición 1	2.099,22	-5.110,89	-9,81	0,98	-10,79	5,19
Molécula de Tween-80 + 2 moléculas de agua y etanol en posiciones 1 y 2	2.017,94	-5.619,04	-9,80	0,99	-10,79	5,35
Molécula de Tween-80 + 3 moléculas de agua y etanol en posiciones 1, 2 y 3	1.906,29	-6.153,95	-9,80	1,00	-10,80	5,26
Molécula de Tween-80 + 4 moléculas de agua y etanol en posiciones 1, 2, 3 y 4	1.831,20	-6.668,53	-9,79	1,00	-10,79	2,52
Molécula de Tween-80 + 5 moléculas de agua y etanol en posiciones 1, 2, 3, 4 y 5	1.693,28	-7.219,60	-9,81	0,95	-10,76	12,17
Molécula de Tween-80 + 6 moléculas de agua y etanol en posiciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6	1.575,93	-7.732,19	-9,38	0,92	-10,30	7,15
Molécula de Tween-80 + 7 moléculas de agua y etanol en posiciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7	1.510,67	-8.288,53	-9,82	0,95	-10,77	4,94

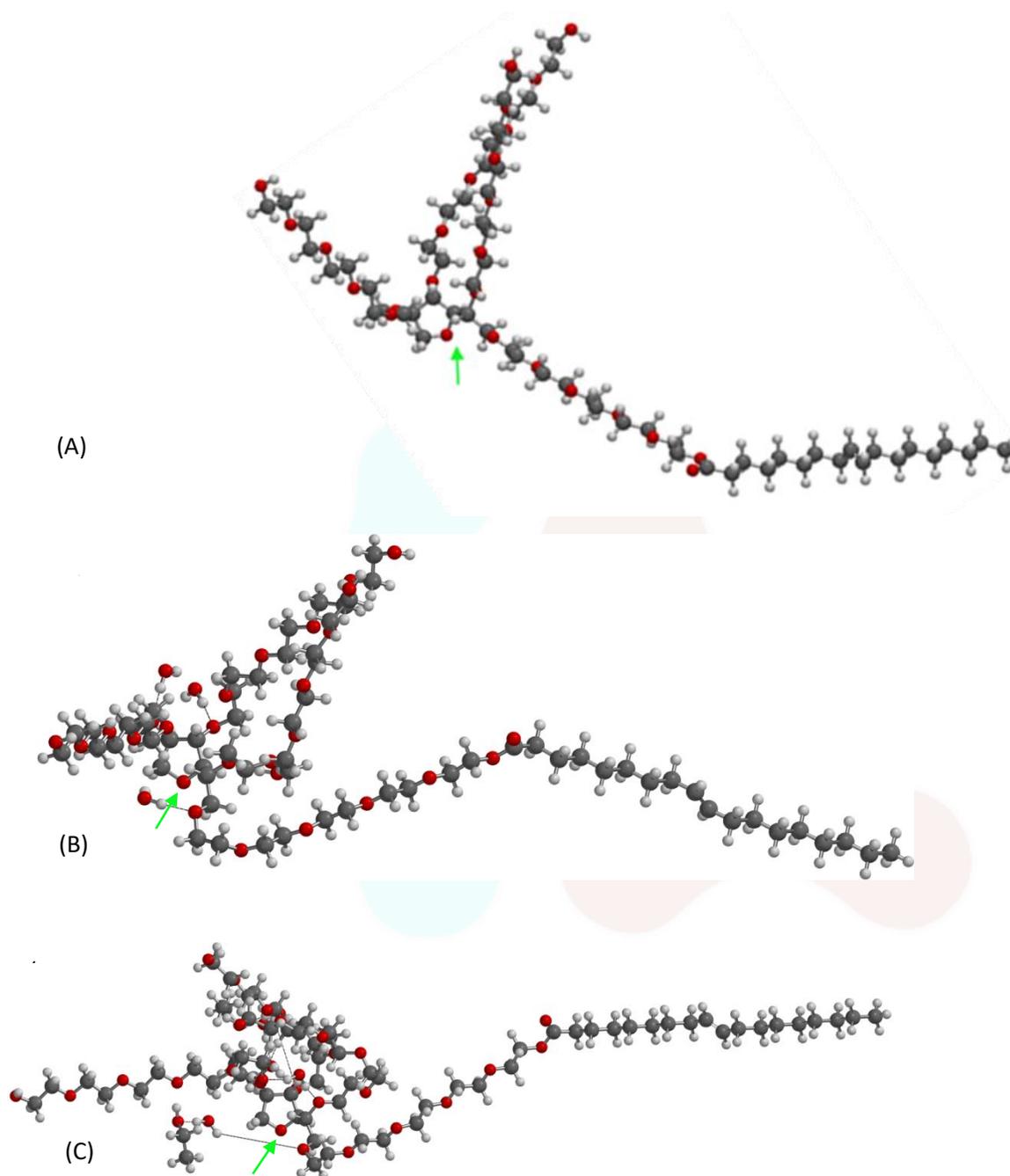


Figure 8. Comparación de (A) molécula de Tween-80 sin interacción; (B) molécula de Tween-80 interaccionando con 4 moléculas de agua en las posiciones 1, 2, 3 y 4; (C) molécula de Tween-80 interaccionando con 4 moléculas de agua en las posiciones 1, 2, 3 y 4; y estas a su vez interaccionando con 4 moléculas de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

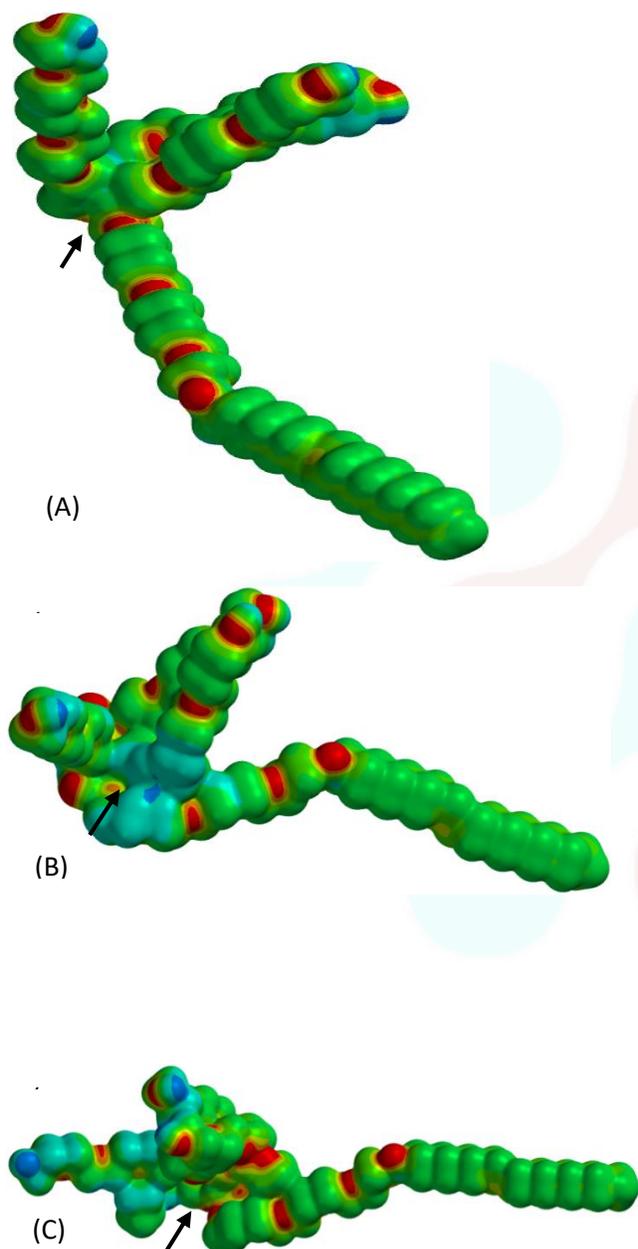
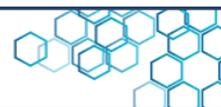


Figure 9. Comparación de Mapas de Potencial Electrostáticos (MPE) (A) molécula de Tween-80 sin interacción; (B) molécula de Tween-80 interaccionando con 4 moléculas de agua en las posiciones 1, 2, 3 y 4; (C) molécula de Tween-80 interaccionando con 4 moléculas de agua en las posiciones 1, 2, 3 y 4; y esta a su vez interaccionando con 4 moléculas de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en los mismos lugares.

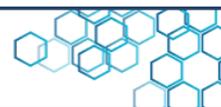
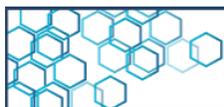


En este trabajo, también se desarrolla la simulación a nivel molecular de las interacciones más probables dentro de las mezclas de petróleo mediano y pesado con Tween 80, agua y etanol. Para ello, se utiliza el programa Spartan 16 [8], el cual arroja los valores de parámetros fisicoquímicos dentro de la interacción molecular y las imágenes tridimensionales de los complejos moleculares formados dentro del petróleo.

Se efectuaron cálculos de las energías de los orbitales moleculares de alta y baja energía, EHOMO y ELUMO; EHOMO (E Highest Occupied Molecular Orbital, es la energía del orbital molecular ocupado de más energía) y ELUMO (E Lowest Unoccupied Molecular Orbital, es la energía del Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía). La variación de energía (ΔE) entre HOMO y LUMO (EHOMO - ELUMO) es llamada salto o hueco HOMO-LUMO, que permite predecir la reactividad molecular, siendo la diferencia más baja, la que puede ocurrir.

El valor de energía HOMO en las simulaciones del Tween 80 + adiciones de moléculas de agua en las diferentes posiciones estudiadas, se mantiene constante entre -9,80 y -9,81 eV, a partir de la molécula 6 de agua se presenta una disminución a -9,82 eV y -9,83 eV con 7 moléculas de agua. El valor de energía LUMO, más bajo corresponde para 6 y 7 moléculas de agua adicionadas, con un ΔE de -10,72 eV para 7 moléculas de agua.

Para las simulaciones del Tween 80 + H₂O + Etanol en las posiciones estudiadas tienen resultados similares las variaciones de Energía (ΔE) cuando se compara con Tween 80 y H₂O. Con el valor más bajo de ΔE de -10,80 eV en las posiciones 1, 2 y 3 ΔE .



3.3 Energías mínimas conformacionales

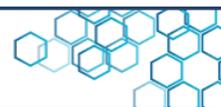
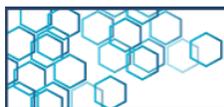
A medida que se adicionan las moléculas de agua al Tween 80 en las posiciones estudiadas, la energía mínima conformacional (EMC) disminuye, igualmente se observa con Tween 80 + H₂O + etanol, con la diferencia que la estabilización de las EMC es mayor, casi tres veces más que solo con agua. Durante el análisis del cálculo de la energía de los modelos, por métodos computacionales por el proceso de optimizar la geometría, se determinaron los valores que permiten explicar la reactividad de las estructuras. Por lo tanto, a medida que se adicionan las moléculas de agua y etanol, las estructuras se vuelven más estables y con la más baja reactividad. Siendo más reactivas las estructuras con menor cantidad de moléculas de agua y etanol.

Al analizar los resultados de las energías de las estructuras, también se observa un comportamiento similar al presentado con los valores de las EMC. A mayor número de moléculas de agua y etanol interaccionando con el Tween 80 se presenta una mayor estabilidad de las estructuras, y por lo tanto, menor reactividad (Tablas 3 y 4).

Un Mapa de Potencial Electroestático (MPE), muestra la fuerza de atracción o repulsión que experimenta una partícula, cargada positivamente cuando interactúa con la superficie de una molécula [9]. El MPE, nos indica mediante escala de colores, cuales son las regiones de la molécula que carecen o tienen un exceso de densidad electrónica. La densidad electrónica es una nube de electrones en la molécula. La capacidad para reaccionar se conoce como reactividad.

3.4 Relación del MPE con la reactividad de una molécula

Las regiones que carecen de densidad electrónica son susceptibles al ataque de especies que contienen electrones, las especies que tienen



un exceso de densidad electrónica atraen a las especies que carecen de ella [10]. Estos ataques forman enlaces que llevan a la generación de compuestos químicos, siendo los nucleófilos, los reactivos que forman enlaces al donar sus electrones a especies carentes de densidad electrónica o electrófilo.

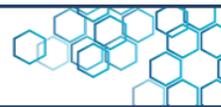
Conclusiones

En esta investigación hemos descrito el producto y el proceso para obtener una mezcla en depósitos *ex situ*, que comprende la adición en secuencia de desde 0,1 partes de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) por cada parte de petróleo o gasoil y una parte de etanol, hasta 2,5 partes de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) por cada parte de petróleo y una parte de etanol.

Se logró un producto y un proceso para separar petróleo mejorado en tres fases, una superior, una intermedia y una inferior a partir de la mezcla obtenida por dicho proceso, que consiste en centrifugar dicha mezcla a 3.000 rpm durante 30 minutos.

Alternativamente, se separó los hidrocarburos mejorados en tres fases, una superior, una intermedia y una inferior a partir de la mezcla obtenida por el proceso descrito, que consiste en decantar dicha mezcla durante un mínimo de 12 horas sin agitación.

Se logró un proceso para obtener una mezcla en depósitos *in situ*, por adición en secuencia desde 0,1 partes de (Z)-Sorbitan mono-9-octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) por cada parte de petróleo y una parte de etanol, hasta 2,5 partes de (Z)-Sorbitan mono-9-



octadecenoato poli(oxi-1,2-ethanediyl) por cada parte de petróleo y una parte de etanol.

Se obtuvo una fase superior, en la cual encontraríamos el petróleo mejorado, acomplejado con Polisorbato 80, agua y etanol, según se describe en el resultado de la simulación en la Tabla 4, (4 moléculas de agua y 4 moléculas de etanol acomplejadas con el Polisorbato 80, MD= 2,52 debye), y cuya estructura se muestra en la Figura 8C y Figura 9C.

Referencias

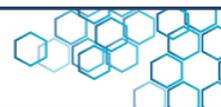
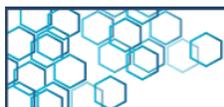
[1] Grassi HC. Producto y proceso para mejoramiento, recuperación y biotransformación de crudo y sus derivados. Patent pending code 2242882021. 2001. Solicitud de patente no aprobada en la República Bolivariana de Venezuela.

[2] Manrique P, inventor; Salazar U, inventor; Cortes D, inventor; Sánchez F, inventor; Suzzarini X, inventor, Intevep SA, Titular. Formulation and Method of Use for Stimulation of Heavy and Extraheavy Oil Wells. Patente US. US8955589B2. 17 de febrero de 2015.

[3] Manrique P, inventor; Archer F, inventor; Araujo MG, inventor; Intevep SA, Titular. Formulation and Method of Use for Exploitation of Heavy and Extra Heavy Oil Wells. Patente US. US9109443B2. 18 de agosto 2015.

[4] Manrique P, inventor; Archer F, inventor; Araujo MG, inventor; Suárez D, inventor; Intevep SA, Titular. Working/Control Fluid for Heavy and Extra-Heavy Crude Wells. Patente US US9150778B2. 6 de octubre del 2015.

[5] Manrique P, inventor; Pérez L, inventor; Archer F, inventor; Chavarro W, inventor; Intevep SA, Titular. Method for Improving the Flow Conditions in Pipes that have been Used for Transporting Heavy or Extra-Heavy Crudes or Crudes with High Asphaltene Content.



Patente US 2013/0098467 A1. Solicitud de patente no aprobada en los Estados Unidos de América.

[6] Sánchez LY, Andrades EDJ, Pacheco EA, Grassi HC, Vera-Lagos CR, Andrades-Grassi VJ. Biocompatible Treatment of Extra Heavy Oil Produced in Venezuela. *Computational and Experimental Fluid Mechanics with Applications to Physics, Engineering and the Environment*. Editorial Springer, 289-296. 2014.

[7] Andrades EDJ, Sánchez LY, Grassi HC, Pacheco EA, Andrades-Grassi SE, Medina-Ramírez GE. Effect of Mixtures of Polysorbato 80 and Low Molecular Weight Alcohols on Density and ϕ API Gravity of Treated Venezuelan Extra Heavy Oil. *Computational and Experimental Fluid Mechanics with Applications to Physics, Engineering and the Environment*. Editorial Springer, 453-459. 2014

[8] Choque R, Apaza N, Nogales J. Estudio de las propiedades moleculares y reactivas del antibiótico Ciprofloxacina a nivel de Teoría de Funcional de Densidad DFT B3LYP/6-31G. *Revista Con-ciencia*. 2020 2(8):21-28.

[9] Rodríguez SV. Mapas de potencial electrostático para la comprensión de la reactividad química. *Ciencia UANL*. 2022. 25(113):18-22.

[10] Choque R, Gremio R, Nogales J. Estudio de propiedades moleculares de cuatro flavonoides de *Baccharisboliviensis*. *Revista de Ciencias Farmacéutica y Bioquímica*. 2017 5(1):39-56.