



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MEXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE TRANSPORTE EN LA MOVILIDAD DE
HIDROCARBUROS EN MEDIO ACUOSO**

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

M.C. Elda Elizabeth Villalobos Neri

CVU CONACYT: 660131

Director de tesis:

Dr. Ulises Páramo García

CVU CONACYT: 37227

Co-Director de tesis:

Dr. Rodrigo Mayen Mondragón

Ciudad Madero, Tamaulipas.

Septiembre 2022.

Ciudad Madero, Tamaulipas, 28/junio/2022

OFICIO No. : U.098/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. ELDA ELIZABETH VILLALOBOS NERI
No. DE CONTROL D09070668
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ESTUDIO DEL MECANISMO DE TRANSPORTE EN LA MOVILIDAD DE HIDROCARBUROS EN MEDIO ACUOSO"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO:	DR.	RODRÍGO MAYÉN MONDRAGÓN
PRIMER VOCAL:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SEGUNDO VOCAL:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
TERCER VOCAL:	DR.	JUAN FRAUSTO SOLÍS
SUPLENTE:	DR.	JUA JAVIER GONZALEZ BARBOSA
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTOR:	DR.	RODRÍGO MAYÉN MONDRAGÓN

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

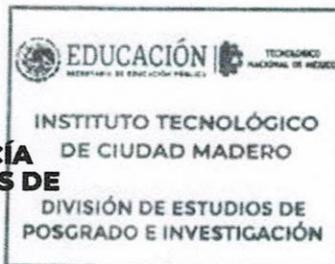
ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

"Por mi patria y por mi bien"®



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



2022 *Ricardo Flores*
Año de *Magón*

DECLARACIONES DE ORIGINALIDAD, PROPIEDAD INTELECTUAL, CESION DE DERECHOS Y/O CONFIDENCIALIDAD

En la Ciudad de Altamira Tamps. el día 31 del mes Agosto del año 2022, la que suscribe Elda Elizabeth Villalobos Neri alumna del Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con número de registro D09070668, adscrito a Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Ulises Páramo García y cede los derechos del trabajo intitulado, Estudio del mecanismo de transporte en la movilidad de hidrocarburos en medio acuoso, al Tecnológico Nacional de México para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección elda.neri@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Elda Elizabeth Villalobos Neri

Nombre y firma

DEDICATORIA

A Dios, por bendecirme la vida, por guiarme a lo largo de mi existencia, ser el apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y de debilidad.

A mis padres Juan y Reyna Isabel, por ser los principales motores de mis sueños, por confiar y creer en mis expectativas, por los consejos y valores que me han inculcado.

A la familia que yo escogí, por apoyarme cuando más lo necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el amor brindado cada día, Hugo, Marcos, José Manuel, Jorge, Augusto, Cristina y Melisa, siempre los llevo en mi corazón.

El 4 de septiembre del 2021 ha sido hasta ahora el peor día de mi vida, siendo el día en que recibí la noticia que ya no te volvería a ver, que ya no te podía abrazar, que ya no podía pelear contigo, que ya no ibas a estar cerca, y a partir de ese día lo único que hago es extrañarte y tratar de estar bien porque lo que más te preocupaba era que me pasara algo, que me enfermara, me sintiera mal o que llorara, pero esto último no lo puedo evitar porque te extraño mucho, dormimos juntos por más de 30 años y ahora me haces mucha falta, pero sé que tengo que ser fuerte y seguir adelante cumpliendo mis metas y objetivos porque ahora lo hago por los dos. Esta tesis es para ti, porque eres la persona que más quiero y que a pesar de nuestras peleas sabíamos que podíamos contar el uno con el otro, y yo sé que estás conmigo y que vas a seguir acompañándome en todo lo que proponga hacer. Te prometí que iba a ser doctora y lo cumplí, voy a ser una doctorcita como tú me decías. Todo lo escrito en esta tesis es para ti, Juan Alberto Villalobos Neri, mi “Betito”, te quiero mucho, mi hermano, para ti, por siempre.

AGRADECIMIENTOS

A mi guía todos estos años, formador de conocimiento, gracias por mostrarme el camino, instruirme en el conocimiento y sobre todo demostrarme que todos los objetivos se pueden cumplir.

Dr. Ulises Páramo García.

Gracias a su amabilidad y apoyo, me ha otorgado las facilidades para alcanzar mis objetivos profesionales y personales.

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón.

A mis asesores y revisores Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dra. Silvia Beatriz Brchetti Sibaja y Dr. Juan Frausto Solís, por las observaciones contribuciones oportunas las cuales enriquecieron este trabajo.

Al Tecnológico Nacional de México/ I.T. de Cd. Madero por permitirme continuar con mi formación académica, incluyendo a todas aquellas personas que pertenecen a la institución que con su trabajo dedicación y esmero han sido parte para culminar esta etapa de mi formación.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme una beca que me permitió continuar con mis estudios.

Estudio del mecanismo de transporte en la movilidad de hidrocarburos en medio acuoso.

M.C. Elda Elizabeth Villalobos Neri

Resumen

En el presente trabajo de tesis se llevó a cabo el estudio del transporte de hidrocarburos, mediante la implementación de un sistema electroquímico que involucra el empleo de líquidos iónicos y su interacción con los hidrocarburos, y que culmina con el desarrollo de un modelo matemático que describe la movilidad en el medio acuoso. Para el estudio, se delimitó una zona de interés en los estados de Tamaulipas y Veracruz, la cual fue muestreada y analizada por diversas técnicas, y entre los resultados se encontró la contaminación por hidrocarburos. Se seleccionó al crudo Aragón como hidrocarburo de interés, se caracterizó y se concluyó que es un tipo de crudo ligero. En seguida se describe la síntesis del líquido iónico P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolium y su caracterización, además de la determinación de su concentración micelar crítica, cuyo valor fue empleado en las pruebas de interacción con el hidrocarburo.

Se definió un sistema electroquímico cuyas variables fueron el voltaje, distancia entre electrodos y electrolito empleado para realizar el seguimiento de gotas de crudo en el agua, y el registro de la distancia recorrida por la gota y el tiempo en cada uno de los experimentos; se observó un aumento en la movilidad del hidrocarburo con la adición del líquido iónico.

Con los datos obtenidos de velocidad se implementó un modelo basado en ecuaciones diferenciales el cual fue simulado en el software FlexPDE; primero se obtuvo la distribución del potencial eléctrico a través de la doble capa eléctrica, y junto con las ecuaciones de transporte de masa, se estudió el movimiento de las especies iónicas en la solución electrolítica. Lo siguiente es la determinación de la carga superficial de la partícula como una función de la derivada del potencial eléctrico en la superficie de la partícula.

Study of the transport mechanism in the mobility of hydrocarbons in aqueous media.

M.C. Elda Elizabeth Villalobos Neri

Abstract

In this thesis work, the study of hydrocarbon transport was carried out through the implementation of an electrochemical system that involves the use of ionic liquids and their interaction with hydrocarbons, culminating in the development of a mathematical model that describes the mobility in the aqueous medium. For the study, a zone of interest was delimited in the states of Tamaulipas and Veracruz, which was sampled and analyzed by different techniques, and among the results, hydrocarbon contamination was found. Aragon crude was selected as the hydrocarbon of interest, it was characterized and it was concluded that it is a type of light crude. Next, the synthesis of the ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium P-toluensulfonate and its characterization is described, as well as the determination of its critical micellar concentration, whose value was used in the interaction tests with the hydrocarbon.

An electrochemical system was defined whose variables were the voltage, distance between electrodes and electrolyte used to follow the crude oil drops in the water, and the recording of the distance traveled by the drop and the time in each of the experiments; an increase in the mobility of the hydrocarbon was observed with the addition of the ionic liquid.

With the velocity data obtained, a model based on differential equations was implemented and simulated in FlexPDE software; first, the distribution of the electric potential across the electric double layer was obtained, and together with the mass transport equations, the movement of the ionic species in the electrolytic solution was studied. Next is the determination of the surface charge of the particle as a function of the derivative of the electric potential at the particle surface.

Índice General

Resumen	VII
Abstract.....	VIII
Índice Tablas.....	XIII
Índice de Figuras	XIV
Nomenclatura.....	¡Error! Marcador no definido.
1 Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema	3
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Justificación del estudio.....	4
1.4 Organización de la tesis.....	4
2 Antecedentes/Marco Teórico.....	5
2.1 Hidrocarburos.....	5
2.2 Contaminación de agua por hidrocarburos	6
2.2.1 Problemática Ambiental	6
2.2.2 Contaminación en cuerpos de Agua por hidrocarburos.....	7
2.2.3 Factores que influyen en la aceleración del daño.	8
2.3 Zona de interés.....	9
2.4 Remediación	12
2.5 Sistemas electroquímicos.....	17
3 Metodología.....	26

3.1	Muestreo de la zona	26
3.2	Caracterización del medio	27
3.3	Caracterización del hidrocarburo	32
3.3.1	Análisis SARA	32
3.3.2	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	34
3.3.3	Densidad	35
3.3.4	Gravedad API	35
3.3.5	Índice de refracción	36
3.3.6	Viscosidad	36
3.4	Síntesis y caracterización del líquido iónico	37
3.4.1	Síntesis	37
3.4.2	Caracterización	38
3.5	Pruebas de interacción	40
3.5.1	Estabilidad de emulsiones	40
3.5.2	Microscopia óptica	40
3.5.3	Tensión superficial	40
3.5.4	Coefficiente de Difusión	41
3.5.5	Constante de unión entre crudo y LI y energía libre de unión	42
3.5.6	Potencial zeta	42
3.6	Sistema electroquímico	43
3.7	Experimentos en celda electroquímica	43
3.8	Desarrollo del modelo	43
4	Análisis y Resultados	46

4.1	Muestreo	46
4.2	Caracterización de la zona	47
4.3	Caracterización del hidrocarburo	48
4.3.1	Análisis SARA	48
4.3.2	FTIR	49
4.3.3	Densidad	51
4.3.4	Gravedad API	51
4.3.5	Índice de Refracción	52
4.3.6	Viscosidad	52
4.4	Síntesis y caracterización del líquido iónico.	53
4.4.1	Síntesis	53
4.4.2	Caracterización	54
4.5	Pruebas de interacción	61
4.5.1	Estabilidad de emulsiones	61
4.5.2	Microscopia óptica	62
4.5.3	Tensión superficial	62
4.5.4	Coefficiente de difusión	63
4.5.5	Constante de unión entre crudo y LI y energía libre de unión	64
4.5.6	Potencial zeta	66
4.6	Sistema electroquímico	68
4.7	Experimentos en celda electroquímica	70
4.8	Definición del tipo de movilidad.	74
4.9	Desarrollo del modelo	75
4.9.1	Modelo de vista general. Análisis de la distribución de potencial.	79

4.9.2	Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas cartesianas, NaCl.....	82
4.9.3	Modelo Poisson-Boltzmann, coordenadas esféricas, NaCl.	83
4.9.4	Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas esféricas, NaCl.	86
4.9.5	Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas esféricas, electrolito asimétrico, FeCl₃.	87
4.9.6	Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas esféricas, electrolito asimétrico, LI.	89
4.9.7	Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas esféricas, disco delgado, NaCl.	90
4.9.8	Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas esféricas, disco delgado, FeCl₃.	93
4.9.9	Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas cartesianas, disco delgado, NaCl.	94
4.9.10	Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas cartesianas, disco delgado, LI.	95
5	Conclusiones y Recomendaciones	97
	Bibliografía.....	103
	Anexos	111

Índice Tablas

Tabla 2.1 Clasificación de hidrocarburos.....	5
Tabla 3.1 Eluyentes para SARA.....	33
Tabla 4.1 Caracterización del medio.....	47
Tabla 4.2 Composición SARA.....	49
Tabla 4.3 Datos índice de refracción.....	52
Tabla 4.4 Estabilidad de emulsiones.....	61
Tabla 4.5 Pruebas de tensión.....	63
Tabla 4.6 Potencial zeta de crudo Aragón en electrolitos.....	66
Tabla 4.7 Diseño de experimentos para D1.....	70
Tabla 4.8 Diseño de experimentos para D2.....	71
Tabla 4.9 Diseño de experimentos para D3.....	71
Tabla 4.10 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D2 (0.08 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas, gota esferica.....	84
Tabla 4.11 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas, gota esférica.....	86
Tabla 4.12 Velocidades obtenidas en el electrolito FeCl ₃ para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas, gota esferica.....	88
Tabla 4.13 Velocidades obtenidas en el electrolito LI para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas, gota esferica.....	90
Tabla 4.14 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas, disco delgado.....	92
Tabla 4.15 Velocidades obtenidas en el electrolito FeCl ₃ para la distancia entre electrodos D2 (0.08 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas, disco delgado.....	93
Tabla 4.16 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas cartesianas, disco delgado.....	94
Tabla 4.17 Velocidades obtenidas en el electrolito LI para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas cartesianas, disco delgado.....	95

Índice de Figuras

Figura 2.1	Plataforma de extracción de petróleo	6
Figura 2.2	Mapa Cuenca de Chicontepec.	9
Figura 2.3	Sectores del Paleocanal de Chicontepec	11
Figura 2.4	Localización Campo Pitepec.	12
Figura 2.5	Esquema de la doble capa eléctrica en equilibrio. [26,27].....	20
Figura 2.6	Fuerzas causantes de la electromigración	23
Figura 3.1	a) Sistema de filtrado, b) Filtros de 0.45µm después del filtrado	31
Figura 3.2	Sistema de filtración.....	33
Figura 3.3	Síntesis del Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio	37
Figura 3.4	Síntesis del P-toluensulfonato de 1-metil-3- hexilimidazolio	38
Figura 4.1	Zona de muestreo, a) y b) Zona Pitepec, c) y d) toma de muestra.	46
Figura 4.2	Espectro FTIR del crudo	49
Figura 4.3	Espectro FTIR de las fracciones SARA.....	50
Figura 4.4	Densidad Aragón.....	51
Figura 4.5	Viscosidad del crudo	53
Figura 4.6	Sistema de síntesis del LI [39]	54
Figura 4.7	Espectros de RMN del LI p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio sintetizado a) espectro de protones, b) espectro de carbono-13.	55
Figura 4.8	Espectro FTIR del LI.....	56
Figura 4.9	Espectros UV-Vis del líquido iónico p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua: a) concentración de LI de 100 mg/L, b) rango de concentración de LI de 10 a 200 mg/L.	57
Figura 4.10	Determinación de la concentración micelar crítica del LI p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua mediante espectroscopia UV-Vis (altura del pico de	

absorción principal): a) rango de concentración del LI de 10 a 200 mg/L, b) rango de concentración del LI de 150 a 160 mg/L.	58
Figura 4.11 Determinación de la Concentración Micelar Crítica del LI p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua por Conductimetría: a) rango de concentración de LI de 10 a 200 mg/L, b) rango de concentración de LI de 150 a 160 mg/L.....	59
Figura 4.12 Voltamogramas cíclicos del LI p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua (velocidad de barrido: 0,8 V/s, electrodo de referencia: hilo de plata, electrodo de trabajo y contraelectrodo: Placa de acero inoxidable 304): a) concentración de LI de 100 mg/L, b) rango de concentración de LI de 10 a 200 mg/L.	60
Figura 4.13 Determinación de la concentración crítica de la micela del LI p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua mediante voltamperometría cíclica (corriente de pico anódico): a) rango de concentración del LI de 10 a 200 mg/L, b) rango de concentración del LI de 150 a 160 mg/L.	61
Figura 4.14 Emulsión crudo/agua/LI.....	62
Figura 4.15 Voltamogramas cíclicos de a) emulsión Aragón-aceite/agua 70/30, b) emulsión Aragón-aceite/agua 70/30 + LI de p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (150 mg/L). Rango de velocidad de barrido: 0,1 a 0,8 V/s, electrodo de referencia: hilo de plata, electrodo de trabajo y contraelectrodo: Placa de acero inoxidable 304.....	63
Figura 4.16 Corriente pico anódica frente a la velocidad de barrido del voltamograma cíclico para la determinación del coeficiente de difusión mediante la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 1) del aceite de Aragón en: a) emulsión aceite/agua 70/30, b) emulsión aceite/agua 70/30 + LI de p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (150 mg/L).	64
Figura 4.17 Voltamogramas cíclicos (velocidad de barrido: 0,5 V/s, electrodo de referencia: hilo de plata, electrodo de trabajo y contraelectrodo: Placa de acero inoxidable 304) de la emulsión 70/30 Aragón-aceite/agua +1-metil-3-hexilimidazolio p-toluenesulfonato de LI: a)70 mg/L de LI, b)10 a 150 mg/L de rango de concentración de LI.....	65
Figura 4.18 Determinación de la constante de unión de la emulsión 70/30 crudo Aragón/agua +1-metil-3-hexilimidazolio p-toluenesulfonato LI (10 a 150 mg/L) a partir de los voltamperogramas cíclicos de corriente anódica-pico mediante la ecuación 3.	66

Figura 4.19 Potencial zeta del sistema C/A/LI	67
Figura 4.20 Sistema electroquímico, a) Fuente de poder, b) celda electroquímica, c) microscopio digital, d) cronometro, e) Fuente de luz, f) Recipiente y micropipeta, g) Ordenador.	69
Figura 4.21 Sistema electroquímico	70
Figura 4.22 Esquema de experimento en celda electroquímica.	73
Figura 4.23 Velocidad del crudo en los electrolitos para D1(10 cm), para ANC (agua con cloruro de sodio 0.1M), AFC (agua con cloruro férrico 0.1M), ALI (agua con LI a 150 mg/L) y Agua.....	73
Figura 4.24 Velocidad del crudo en los electrolitos para D2 (8 cm), para ANC (agua con cloruro de sodio 0.1M), AFC (agua con cloruro férrico 0.1M), ALI (agua con LI a 150 mg/L) y Agua.....	74
Figura 4.25 Velocidad del crudo en los electrolitos para D3 (6 cm), para ANC (agua con cloruro de sodio 0.1M), AFC (agua con cloruro férrico 0.1M), ALI (agua con LI a 150 mg/L) y Agua.....	74
Figura 4.26 Electroforesis de flujo libre.....	75
Figura 4.27 Campo eléctrico en una partícula.....	76
Figura 4.28 Representación esquemática de la gota de crudo en la celda electroquímica, a) Vista lateral de la celda, b) Vista superior de la celda, c) Dominio geométrico.....	80
Figura 4.29 Graficas de distribución de potencial con Ec. de Poisson.....	81
Figura 4.30 Malla generada en la solución por elementos finitos de potencial a través de la doble capa eléctrica junto a la gota.....	82
Figura 4.31 Distribución de potencial a lo largo del domino para la distancia D3 con la aplicación de 8V.	83
Figura 4.32 Sistema para coordenadas esfericas	84
Figura 4.33 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores	

obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas.	85
Figura 4.34 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.	87
Figura 4.35 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de FeCl ₃ . E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas.	89
Figura 4.36 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de LI. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.	90
Figura 4.37 Sistema para disco delgado	91
Figura 4.38 Determinación de área de la gota (5.69×10^{-4} m) mediante el programa ImageJ.	91
Figura 4.39 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas.	92
Figura 4.40 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de FeCl ₃ . E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.	93
Figura 4.41 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas cartesianas.	94

Figura 4.42 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de LI. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.....96

1 Introducción

De manera notable ha sido el incremento del sector de hidrocarburos en durante los últimos años, transformándose en una parte fundamental de la economía mundial, la exploración, consumo de energía y producción, siendo actualmente considerado como el motor de varios países en el mundo para su crecimiento económico.

No obstante, el aumento en el uso de combustibles fósiles propicia un riesgo de manera considerable: la contaminación derivada por derrames de hidrocarburos. En países productores como México, los derrames son comunes y pueden acontecer durante el proceso de producción del crudo, además dentro de su comercialización, almacenamiento en lugares de acopio, transporte y distribución.

Diversas zonas dentro de los estados de Veracruz y Tamaulipas, contienen niveles altos de contaminación por hidrocarburos como consecuencia de las actividades realizadas dentro de la industria del petróleo. Los sitios donde se encuentra presente la contaminación, inevitablemente afectan y colocan en riesgo a suelos y cuerpos de agua dependiendo del grado de penetración del hidrocarburo y la cantidad derramada; por ejemplo, en cuerpo de agua superficiales, los hidrocarburos contaminantes debido a la diferencia de densidades tienden a flotar, bloqueando la penetración de la luz y el intercambio de gases, lo que favorece a materiales que afectan a diversas poblaciones, entre ellas, el plancton o los microorganismos que viven al fondo de pantanos y ríos, que al solubilizarse impiden el correcto desarrollo de la fotosíntesis.

Por otra parte, al entrar en el medio marino un derrame de hidrocarburos, se manifiesta una serie de cambios dentro de su composición que alteran a sus propiedades físicas y tóxicas. Gran parte de los componentes volátiles y tóxicos pueden ser suprimidos por evaporación, mientras que otros se oxidan con la radiación UV de la luz del sol, lo que ocasiona toxicidad para las especies. Todas estas consecuencias, además de otras relativas al ser humano, provocan preocupación y han servido de estímulo para el crecimiento en el desarrollo de tecnologías que permitan erradicar este problema.

En el desarrollo de diversas estrategias de control, con la finalidad de disminuir el impacto en el medio ambiente, se incluyen técnicas biológicas en las que se hace uso de plantas y microorganismos; técnicas químicas que hacen referencia al uso de agentes o reactivos que ayudan a la descontaminación y, destacan las técnicas electroquímicas las cuales emplean la interacción de electrones en distintos medios.

Dentro de las técnicas electroquímicas, donde se describe el desarrollo de diversos fenómenos que involucran el transporte de especies en un proceso, la implementación de modelos para la descripción de fenómenos electrocinéticos ha sido motivo de estudio para los investigadores.

El desarrollo de estrategias que permitan describir el fenómeno de la movilidad del crudo, y como su comportamiento se ve afectado al momento de utilizar diversas sustancias en celdas electroquímicas, permite que técnicas donde se ve involucrado este fenómeno sean utilizadas en la remediación de sitios contaminados.

A lo largo de este trabajo de investigación, se hace estudio de la movilidad aplicado a hidrocarburos contaminantes en medio acuoso, con el fin de obtener los parámetros para que este fenómeno sirva de ayuda en la remediación de agua contaminada, empleando líquidos iónicos como agentes que faciliten la movilidad de los hidrocarburos en el medio.

1.1 Planteamiento del problema

La contaminación de cuerpos de agua por hidrocarburos es un tema que no ha adquirido la debida importancia, es por esto que el desarrollo de tecnologías para la remediación de cuerpos de agua significa un reto para los investigadores. Diferentes variantes utilizando métodos electroquímicos han sido aplicadas a distintos medios mostrando buenos resultados para la remoción de hidrocarburos contaminantes.

En este trabajo de investigación, el reto es diseñar un método que combine las características de los líquidos iónicos con técnicas electroquímicas mediante la observación del transporte de hidrocarburos en medio acuoso por el fenómeno de electromigración, y la caracterización de las especies, para así desarrollar un modelo matemático que lo describa, para la remediación de cuerpos de agua contaminados.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Desarrollar un modelo matemático que describa la movilidad el transporte de hidrocarburos en medio acuoso.

Objetivos específicos

- a) Caracterizar el sustrato de estudio.
- b) Diseñar y caracterizar un sistema experimental que permita el proceso de movilidad de hidrocarburos.
- c) Analizar las concentraciones del sustrato en el medio a diferentes tiempos de procesamiento.
- d) Cuantificar los hidrocarburos presentes en el sistema (agua) antes y después del proceso de movilidad.
- e) Identificar las variables más relevantes para la remoción de los hidrocarburos.
- f) Desarrollar un modelo computacional del proceso de movilidad alimentado con los resultados experimentales.

1.3 Justificación del estudio

Como consecuencia del crecimiento que ha tenido la industria de los hidrocarburos, la contaminación por estos en cuerpos de agua es un problema que ha tomado un peso importante por los diferentes accidentes que ocurren desde su extracción hasta su traslado, que terminan en derrames de hidrocarburos sobre este medio, y el hecho que en la mayoría de los casos los efluentes son el final para los procesos que los involucran; esta contaminación provoca graves daños a la flora y fauna del medio, por lo cual el desarrollar métodos que permitan el apoyo y solución a este problema ha tomado importancia para con ello remediar el problema.

1.4 Organización de la tesis

A lo largo de la tesis se describe el desarrollo del proyecto de investigación, en el capítulo 2 se habla de los hidrocarburos y como la contaminación causada por ellos afecta los cuerpos de agua, además de la flora y fauna presentes en ellos; se mencionan trabajos de investigación realizados en torno a la remediación del medio, y el fundamento teórico en sistemas electroquímicos junto con la descripción de fenómenos de electrocinéticos.

En el capítulo 3 se describe la metodología empleada abarcando la delimitación de la zona de interés, el muestreo, la caracterización del medio acuoso, del crudo y líquido iónico además de sus pruebas de interacción y el desarrollo de los experimentos en la celda electroquímica. El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos en cada uno de los pasos de la metodología, y de los experimentos realizados; las conclusiones obtenidas a lo largo del proyecto de investigación se enumeran en el capítulo 5.

2 Antecedentes/Marco Teórico

2.1 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son los compuestos orgánicos más simples y pueden ser considerados como las sustancias principales de las que se derivan todos los demás compuestos orgánicos. Son un sector variado y amplio de sustancias que cuentan como componente principal los átomos de carbono e hidrogeno. Gran cantidad de ellos son adquiridos mediante la transformación del petróleo, siendo un amplio porcentaje derivado de plantas o animales y cuya clasificación principal es en 4 grupos que se describen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de hidrocarburos.

Tipo	Descripción	Ejemplos	Usos
Alifáticos	Llamados también de cadena lineal están formados por cadenas de carbonos saturados parcial o totalmente con hidrogeno con o sin ramificaciones.	Metano, propano, butano.	Fabricación de solventes
Aromáticos	Contienen en su estructura un anillo la mayoría de las veces de tipo bencénico.	Benceno, tolueno.	Fabricación de detergentes y explosivos. Forman parte de plásticos, pinturas, pegamentos, adhesivos y lacas.
Halogenados	Formados por uno o más átomos de carbono y uno o varios halogenados (Cl, Br, I, F)	Tetracloruro de carbono, tricloroetileno, triclorometano	Se usan como solventes o como parte de productos de limpieza.
Destilados	Amplia gama de productos obtenidos de la destilación o fraccionamiento del petróleo.	Gasolina, aceites lubricantes, queroseno.	Uso doméstico, cosméticos, automóviles.

2.2 Contaminación de agua por hidrocarburos

La contaminación de agua por hidrocarburos ocurre de manera frecuente en cuerpos de agua, abastecimientos superficiales y subterráneos, sistemas de almacenamiento, entre otros. Las diversas actividades de perforación, extracción, transformación y conducción del petróleo, son la causa de contaminación de medios acuosos generada por filtraciones, fugas, lodos, recortes de perforación y derrames. En la figura 2.1 muestran los posibles derrames que pueden ocurrir, además de como el agua residual que es generada en la plataforma cae directamente al mar en una plataforma común de extracción de petróleo en un cuerpo de agua.

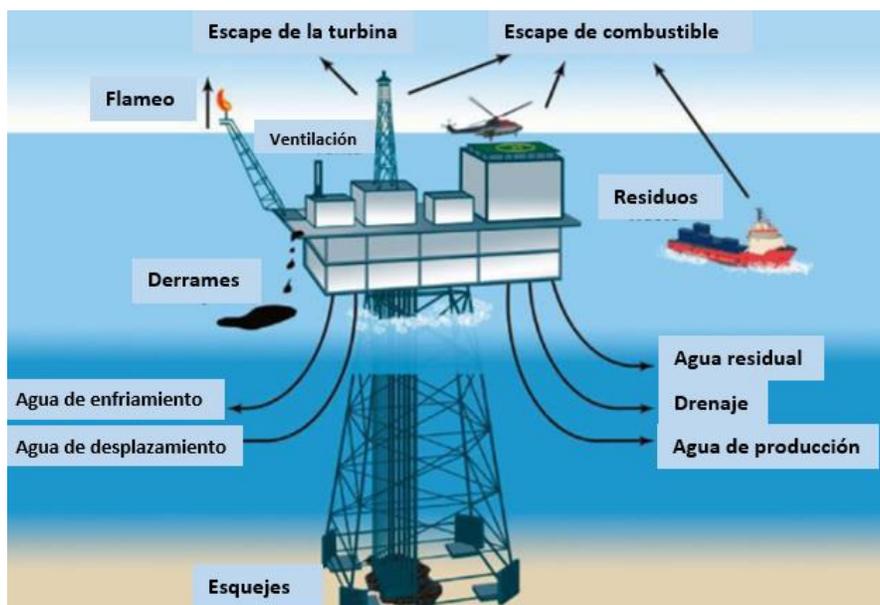


Figura 2.1 Plataforma de extracción de petróleo

2.2.1 Problemática Ambiental

Como se ha mencionado en reiteradas ocasiones, durante los procesos de producción de hidrocarburos los derrames son comunes, así como también durante su comercialización, transporte y almacenamiento en sitios de acopio y distribución como se ha mencionado en reiteradas ocasiones. A gran escala, los derrames accidentales presentan un volumen significativo de contaminantes a nivel mundial.

Lamentablemente, se pueden citar varios ejemplos, entre estos está el derrame del Exxon Valdez en Alaska en 1989 y el derrame de BP Deepwater Horizon en el Golfo de México en 2010 catalogados como los dos peores desastres ambientales en la historia de los Estados Unidos que aún están afectando algunos de los ecosistemas marinos más productivos y vulnerables y hablando en específico de México los últimos acontecimientos relacionados con tomas clandestinas y el robo de combustible han aumentado los casos de derrames dentro del país.

Sin embargo, diversas labores tales como la pesca, transporte marítimo y cabotaje, limpieza de buques y operaciones de los expendios de combustible a embarcaciones pequeñas, cuyo suministro es a través de mangueras sin contar con una llave de cierre al final, el vertimiento de los residuos del cambio de aceite, las latas de lubricante en lanchas, son actividades que están relacionadas con sustancias derivadas del petróleo y que no tienen origen de manera exclusiva en las actividades petroleras, pero están relacionadas con un aporte masivo y continuo en este tipo de contaminación [4].

De esta forma, se puede afirmar que no solo los grandes y reconocidos derrames mundiales son los que causan daños ambientales mayores; puesto que, día con día son innumerables las situaciones que se presentan; las que sin ser catalogadas como desastres ambientales, pero que sí son acumulativas con el paso del tiempo y poco a poco generarán graves impactos.

En lo referente a los hidrocarburos, el aceite al ser un derivado del petróleo puede causar daños al medio ambiente a través de varios mecanismos, incluyendo la toxicidad asociada con la ingestión o absorción a través de las estructuras de la piel o respiratorias; revestimiento o asfixia, que afecta el intercambio de gases, regulación de la temperatura y el agotamiento del oxígeno por procesos microbianos asociados con la degradación del aceite.

2.2.2 Contaminación en cuerpos de Agua por hidrocarburos

Cuerpos de agua como ríos, lagos y humedales ofrecen una variedad de comunidades acuáticas y recursos que pueden ser amenazadas por derrames de hidrocarburos. Por

ejemplo, cuando se contaminan cuerpos de agua superficiales por hidrocarburos estos, presentan una tendencia a flotar por la diferencia de densidad que presentan con respecto al agua; como consecuencia bloquean la penetración de la luz y el intercambio de gases, favoreciendo con ello la solubilización de materiales que afectan a distintas poblaciones como el plancton o micro-invertebrados que viven en ríos y pantanos, impidiendo el desarrollo correcto de la fotosíntesis.

De esta manera, ya se habla de la afectación generada en la fauna y flora directamente implicada. Por otro lado, al entrar en el medio acuático un derrame de petróleo, se expone a cambios en la composición que afectan a sus propiedades físicas y tóxicas. La mayor parte de los componentes tóxicos y volátiles pueden ser eliminados por evaporación, mientras, otros se oxidan por la radiación UV en la luz del sol.

Dependiendo de su peso molecular, algunos compuestos tóxicos de los hidrocarburos pueden disolverse en el agua y degradarse mientras otros presentan la capacidad de depositarse en los sedimentos. Cualquiera que sea la respuesta o acción de dichas sustancias la fauna y flora del lugar es la primera y afectada [6,7].

2.2.3 Factores que influyen en la aceleración del daño.

Entre los principales factores a tener en cuenta, se encuentran las características físicas y químicas del petróleo, las cuales empiezan a modificarse casi en el mismo instante en que se produce su derrame en el medio, debido a fenómenos de evaporación, dispersión, emulsificación, disolución, oxidación, sedimentación y biodegradación.

La evaporación es la principal causa de desaparición del petróleo, siempre y cuando sean crudos ligeros en un intervalo de dos días a 19 °C se evapora el 100% de gasolinas, un 80% de combustibles diesel; mientras la emulsificación incrementa la cantidad de contaminantes [7,8]. Entre otros factores de aceleración de la contaminación se encuentra la escorrentía, la cual incrementa el daño ambiental debido al arrastre de sustancias tóxicas a sitios aledaños. Las características del suelo como la profundidad textura, permeabilidad, fertilidad natural,

pH y salinidad; las características topográficas (pendiente y relieve) de drenaje o climáticas determinan a movilización de los hidrocarburos una vez son derramados en suelos.

Finalmente, pero no menos importante están los factores sociales; en donde la población en general se ve involucrada debido a posibles afectaciones económicas, turísticas, de salud pública o educación. Las cuales afectan en muchas circunstancias a las personas ya sea de forma directa o indirecta [8].

2.3 Zona de interés

El municipio de Chicontepec, Veracruz forma parte de denominado Paleocanal de Chicontepec que alberga el 39% de las reservas petroleras de México; la cuenca se extiende por los estados de Hidalgo, Puebla, Tamaulipas y Veracruz (figura 2.2), y sus dimensiones son 250 km de longitud de eje axial, 60 km de ancho en promedio y ocupa una superficie de 11, 300 km².

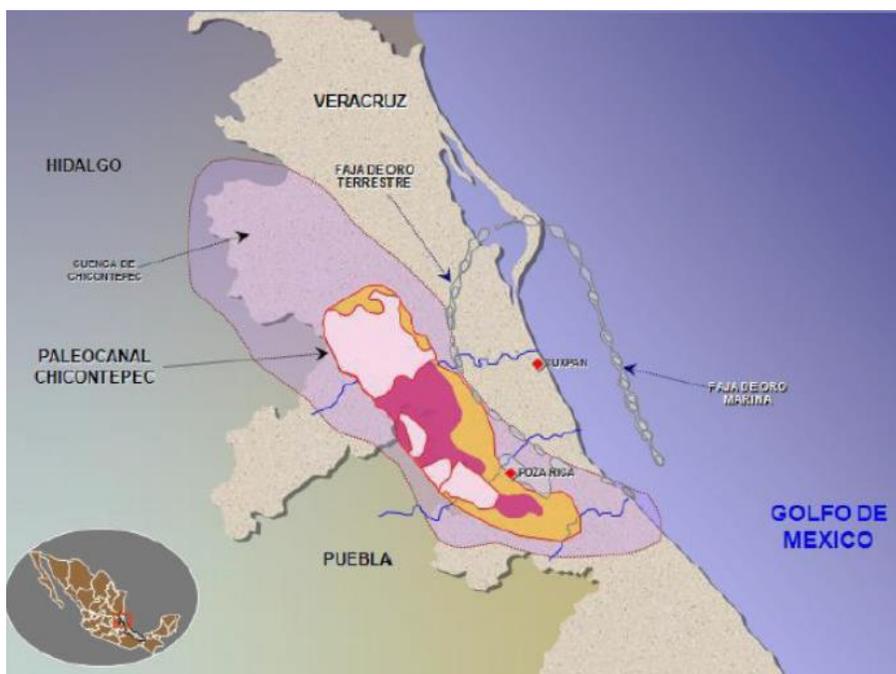


Figura 2.2 Mapa Cuenca de Chicontepec.

El área del Paleocanal de Chicontepec forma parte del Proyecto Aceite Terciario del Golfo (ATG), el cual se basa en la explotación de hidrocarburos a lo largo de la cuenca; se ubica en la porción Centro-Oeste de México, entre los paralelos $20^{\circ} 15'$ y $21^{\circ} 13'$ de latitud Norte, $-96^{\circ} 58'$ y $-98^{\circ} 13'$ de longitud Oeste, en una zona que comparten los estados de Veracruz y Puebla, abarcando un total de 14 municipios.

La figura 2.3 muestra los 29 campos que constituyen el Paleocanal de Chicontepec que debido a su extensión y con base al conocimiento geológico y a la infraestructura existente se han documentado en 8 sectores. Fisiográficamente la cuenca se ubica en la planicie costera del Golfo de México, geológicamente dentro de la provincia Tampico-Misantla, entre las coordenadas geográficas $21^{\circ} 39' 53.72''$ y $19^{\circ} 55' 55.76''$ latitud norte, $98^{\circ} 53' 07.75''$ y $96^{\circ} 46' 22.52''$ de longitud oeste.

Dentro del municipio de Chicontepec, se encuentra el área de Pitepec localizada en la proporción nornoroeste de la envolvente área del Activo Integral ATG, comprende una extensión aproximada de 230 km^2 ; se encuentra a 76 km NNW de la ciudad de Poza Rica, Veracruz. El campo principal de este bloque es Aragón, dicha Área Contractual fue descubierta en el año de 1943, observándose manifestaciones de aceite y gas con la perforación del pozo Aragón-2.

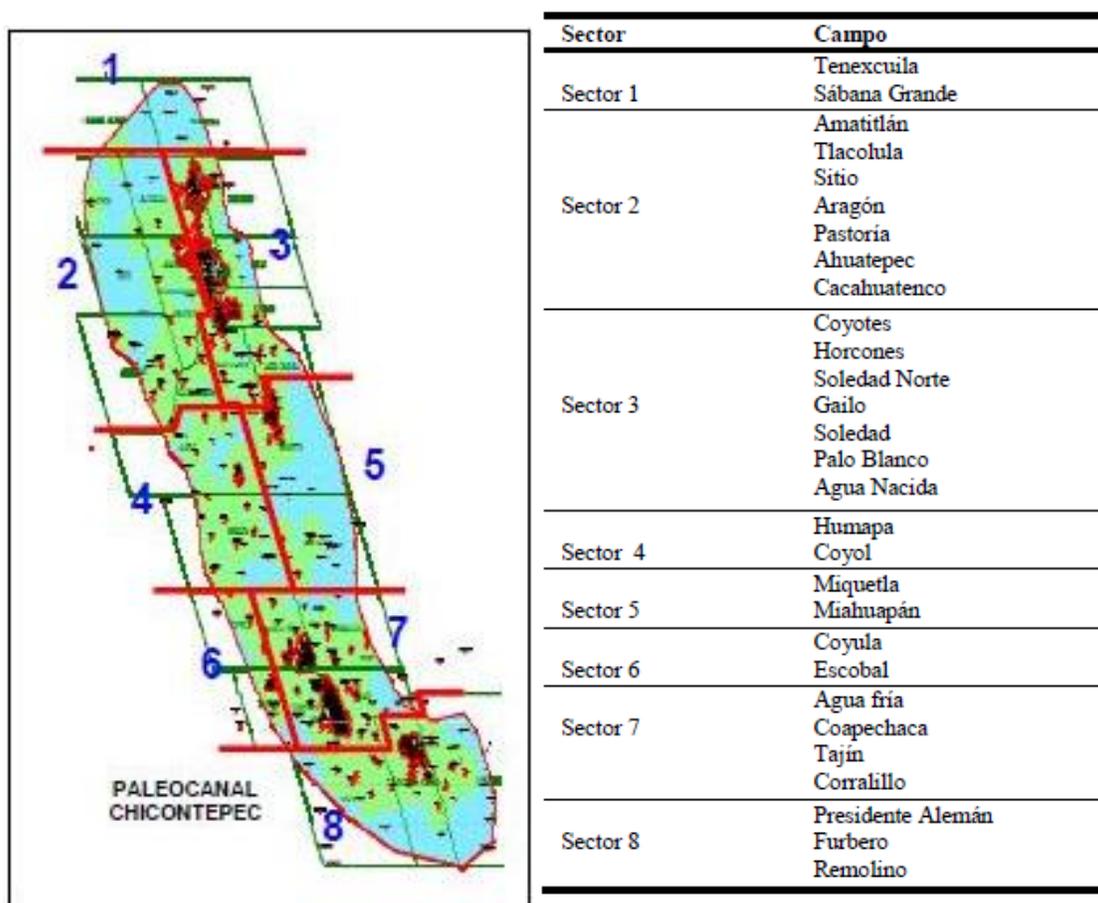


Figura 2.3 Sectores del Paleocanal de Chicontepec

En esta Área Contractual se han perforado 22 pozos, de los cuales 11 están cerrados, 6 taponados y 5 en operación. La máxima producción alcanzada fue de 150 barriles por día (bpd) de aceite con 6 pozos activos. El sistema de producción existente en el área es bombeo mecánico. La profundidad promedio de los yacimientos Terciarios es de 1,050 m.

En cuestiones de hidrografía el área se encuentra regada por pequeños tributarios del río Tuxpan, entre los que se encuentran el Calabozo, que nace en la sierra de Huayacocotla y sirve de límite con el Estado de Hidalgo. Cuenta con varios arroyos, destacando los de Camaitlán, Ahuimol, La Antigua, Tlacolula y Camotipan. En la figura 2.4 se encuentra la localización del campo Pitepec a un costado de los campos Amatitlán y Soledad.

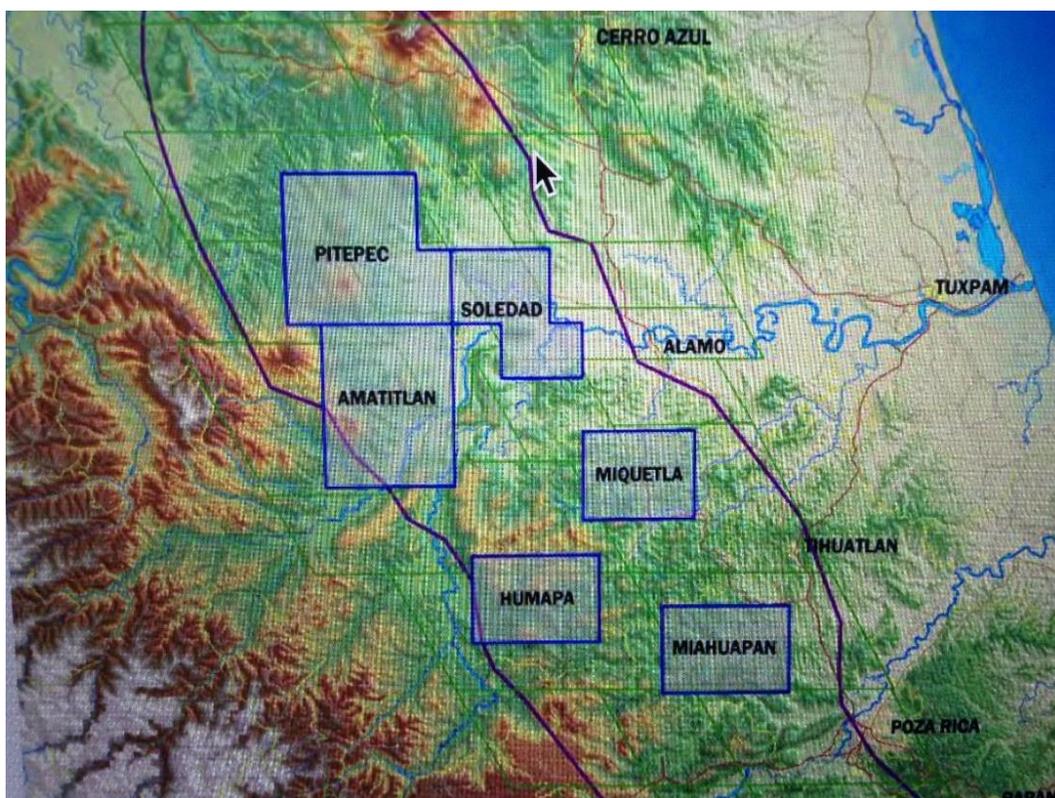


Figura 2.4 Localización Campo Pitepec.

Con el incremento de la industria petrolera en la zona, la contaminación por hidrocarburos ha aumentado de manera considerable, es por eso que el desarrollo de tecnologías para la remediación de la zona afectada es motivo de interés para los investigadores.

2.4 Remediación

Una vez conocidos los daños ecológicos y sus efectos en las cadenas tróficas, generados por la exploración y explotación del petróleo, se han planteado alternativas para remediar los ecosistemas dañados. De acuerdo con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LPGIR), la remediación es el conjunto de tecnologías a las que se someten los sitios contaminados para eliminar o reducir los contaminantes hasta un nivel seguro para la salud y el ambiente o prevenir su dispersión en el ambiente sin modificarlos. Sin embargo, antes de considerar la aplicación de cualquier tecnología de remediación, es fundamental conocer ciertas características, tanto del agua (ambientales), como del contaminante y de los

organismos vivos (plantas, hongos, bacterias, etc.) presentes en el sitio, con potencial metabólico para degradar los contaminantes. De esta manera, los procesos de remediación dependen de estos tres factores que deben encontrarse en equilibrio.

Las tecnologías existentes para remediar aguas contaminadas pueden ser de naturaleza fisicoquímica, térmica, biológica o electroquímica y tanto unos como otros pueden aplicarse en el lugar de la contaminación in situ o fuera del sitio, ex situ. Las tecnologías fisicoquímicas utilizan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para degradar, separar o contener los contaminantes; son económicas, pueden realizarse en periodos cortos, el equipo es accesible y no se necesita de mucha energía, ni ingeniería, pero, los residuos generados por técnicas de separación deben tratarse o disponerse (aumento en costos y necesidad de permisos) y, los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes (necesidad de sistemas de recuperación).

Las tecnologías térmicas utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en el agua; los tiempos de limpieza son cortos y rápidos, pero dentro de sus desventajas, es el grupo de tratamientos más costoso, donde aumentan en función del empleo de energía y equipo además de ser intensivo en mano de obra.

Las tecnologías biológicas, también llamadas de biorremediación, utilizan la capacidad metabólica de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) presentes en ambientes afectados para degradar, transformar o remover los contaminantes tóxicos a productos metabólicos inocuos o menos tóxicos; son económicas, amigables con el medio ambiente, los contaminantes generalmente son destruidos y se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior. Dentro de sus desventajas, requieren mayores tiempos de tratamiento, es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos y no pueden emplearse si el tipo de agua no favorece el crecimiento microbiano.

Las tecnologías electroquímicas emplean la combinación de propiedades eléctricas y químicas presentes en el medio para la separación o concentración del contaminante, son económicas además de presentar diversas formas de aplicación, siendo abordadas por los investigadores como una posibilidad para la remediación de aguas contaminadas. La remoción de contaminantes en medios acuosos mediante métodos electroquímicos ha sido abordada desde diferentes ángulos, siendo los más comunes la combinación con agentes biológicos, la variación de electrolitos y electrodos, además del uso de líquidos iónicos.

El uso de agentes biológicos para la remoción de contaminantes depende de las condiciones en las cuales se aplicará la remediación, Fontúrbel, 2012 ha estudiado el uso de microorganismos nativos o modificados genéticamente en la descontaminación de aguas utilizando biorreactores y fotobiorreactores para llevar a cabo el proceso [9]; sin embargo, algunas ocasiones el rendimiento aplicando solo microorganismos no es suficiente y se requiere la combinación de técnicas, en 2017 Espinoza y Col. estudiaron la eliminación de tolueno por *Cupriavidus metallidurans CH₃₄* en tres configuraciones bioelectroquímicas diferentes: Células de combustible microbianas (MFC), Células de electrólisis microbiana (MEC) y MEC suplementadas con rojo neutro (NR) como mediador obteniendo que con la aplicación de un sobrepotencial en el MEC incrementó la eliminación de tolueno [10].

Diversas técnicas electroquímicas han sido utilizadas para la remediación de cuerpos de agua, tomando en cuenta el movimiento de iones y procesos de oxidación. En 2005, Mudry examinó la dependencia del número de transporte de la naturaleza de los iones presentes en el ánodo y cátodo utilizando 12 combinaciones diferentes de iones; estos números de transporte catiónico quedaron en función de sus movilidades inherentes y dependían del único anión en el cátodo [11].

Coelho y Col. en 2006 investigaron el rendimiento para eliminar contaminantes orgánicos de aguas ácidas en varios procesos de oxidación: H₂O₂, H₂O₂ / UV, UV, fotocatalisis, ozonización, Fenton y foto-Fenton. Los procesos Fenton y fotoFenton, dieron resultados satisfactorios al reducir un porcentaje alto de carbono orgánico disuelto en agua ácida [12].

La electrocoagulación es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas, Abdelwahab en 2009 la utilizó para eliminar el fenol del efluente residual de la refinería de petróleo utilizando una celda con cátodo de aluminio orientado horizontalmente y un ánodo de pantalla de aluminio horizontal donde la eliminación del fenol se debió al efecto combinado de la coagulación de barrido y la adsorción mostrando que la electrocoagulación de fenol usando electrodos de aluminio es un proceso prometedor [13].

Otros procesos de electrorremediación como las técnicas fotocatalíticas, se basan en el monitoreo de la demanda química de oxígeno, la demanda biológica de oxígeno, el hidrocarburo total de petróleo, el aceite y la grasa, el sulfato y los fenoles mostrando a la técnica como atractiva y viable, variables estudiadas por Hasan en 2011 [14].

El uso de reactores es otro de los temas de interés en la remediación de medio acuoso, con la aplicación de una intensidad de corriente, Jin y Col. en 2008, usaron una suplementación de electrones para mejorar la dechloración reductiva de tricloroetano y sus derivados. Los reactores se establecieron con agua subterránea y se usó una batería de 6 V para suministrar una corriente promedio de 29 μ A de corriente continua para alimentar electrones, mostrando un proceso abiótico que no está asociado con poblaciones microbianas o con condiciones redox [15].

De la misma manera, Pepprah y Col. en 2008, evaluaron el uso de una corriente alterna para la degradación del naftaleno en soluciones acuosas para investigar el efecto de la densidad de corriente en la tasa de degradación del naftaleno. Con base en productos de degradación formados, llegaron a la conclusión que la hidroxilación es el mecanismo clave para la degradación del naftaleno [16].

La aplicación de corriente eléctrica directa para mejorar la recuperación de petróleo parece ser una tecnología rentable tanto para crudos pesados como ligeros basándose principalmente en la electrocinética, con efectos térmicos acoplados a esta conclusión llegaron Wittle y Col.

en 2012; otra manera de usar la corriente eléctrica fue en la evaluación del nivel de activación del persulfato por corriente eléctrica directa, la cual se realizó de acuerdo a resultados de las pruebas cinéticas de degradación del tricloroetileno mediante el método GC-ECD. Se demostró un efecto positivo en la activación de persulfato y, el sistema se probó continuamente en términos de posibles subproductos e influencia de compuestos naturales [17].

Al hacer empleo de técnicas electroquímicas, abre la pauta para el uso de diversos electrodos, Rajkumar en 2004 realizó experimentos a una densidad de corriente fija de 5.4 A / dm² utilizando el electrodo de Ti / TiO₂-RuO₂-IrO₂ y un reactor no dividido en el tratamiento de compuestos fenólicos contenidos en aguas residuales, donde observaron que el aumento del tiempo de electrólisis reduce la concentración de halógenos orgánicos adsorbibles, calcularon el consumo de energía y la eficiencia de corriente durante la electrólisis y se demostró la efectividad del tratamiento electroquímico para la remoción de los contaminantes orgánicos [18].

Electrodos de Pt / Ir fueron utilizados en un reactor electroquímico discontinuo analizando la influencia de los parámetros operativos en la demulsificación y purificación electroquímica de aceite / agua del agua de sentina. Los estudios cinéticos dieron como resultado una tasa de conversión electroquímica general de primer orden de contaminantes basada en la concentración de DQO con la energía de activación (Körbahti, 2010); un electrodo basado en CNT con el cual, a través de la polimerización y degradación electroquímica de este electrodo, se obtuvo una alta eficiencia de remoción del bisfenol A, a niveles tan altos como 8.1×10^{-5} mol / g con un potencial aplicado de 0.75 V (Jianjun He, 2013) [19].

La comparación de técnicas y el uso de electrodos son los temas de interés en el trabajo de Herrada y Col. en 2016, compararon tres técnicas, inmersión, pintura y electroforesis, para la preparación de IrO₂-Ta₂O₅ /Ti, determinando la capacidad del electrodo para generar radicales hidroxilo y degradar soluciones acuosas de hidrocarburos como fenantreno,

naftaleno y fluorantreno; la deposición electroforética produjo los mejores resultados, y los electrodos mostraron una cobertura superficial homogénea, produciendo radicales hidroxilo que fueron capaces de acelerar la degradación de los hidrocarburos [20].

Dentro del uso de líquidos iónicos se encuentran Luo y Col. en 2004, investigaron la selectividad en la extracción líquido-líquido hacia los iones de cesio y el uso de un intercambiador de catión de sacrificio para controlar la pérdida de catión de imidazolio a las soluciones acuosas mediante intercambio iónico demostrando la efectividad de los líquidos iónicos en el proceso de extracción [21], además, Buszewski y Col. en 2008, reunieron estudios sobre el uso de los líquidos iónicos en técnicas cromatográficas, su aplicación como fases estacionarias, aditivos de fase móvil y modificadores de flujo electroosmótico y a la inversa, la aplicación de los métodos de separación en el análisis de los mismos [22].

Díaz en 2012, selecciono ejemplos de las diferentes maneras en que los líquidos iónicos han sido aplicados en catálisis homogénea, es decir, como solvente, como catalizador y como co-catalizador. Adicionalmente se habla del potencial de los líquidos iónicos como agentes que mejoran la calidad de los crudos pesados a través de un análisis de diversos estudios de investigación reportados en la literatura y su aplicación en diferentes técnicas para su estudio en distintos crudos [23].

Dentro de las aplicaciones de los líquidos iónicos destacan Herrmann y Col. en 2017, presentan un compuesto de fase líquida iónica soportada el cual es un líquido polioxometalato-iónico cuya lipofilia permite la adsorción de contaminantes orgánicos y su soporte de sílice la unión de radionúclidos. Su uso en columnas de filtración permitió la purificación de agua de múltiples contaminantes en un solo paso [24].

2.5 Sistemas electroquímicos

El estudio de un sistema en solución por métodos electroquímicos implica la determinación de parámetros involucrados en el proceso como el coeficiente de difusión y la constante de velocidad de intercambio de electrones, dichos valores permiten conocer el fenómeno

controlante del proceso (reducción-oxidación); para llevar a cabo dicho estudio electroquímico el procedimiento a seguir podría ser el siguiente:

- Preparación del medio.
- Selección de los electrodos.
- Estudio del campo de electroactividad.
- Caracterización cualitativa del sistema.
- Estudio experimental mediante las técnicas apropiadas.

En los procesos electroquímicos, la interfase electrodo-disolución, es el espacio donde los iones captan o ceden electrones que circulan de los electrodos a la interfase o de la interfase a los electrodos. Por su parte los nuevos iones se mueven hacia la disolución (procesos soluble-soluble o insoluble-soluble) o se depositan en el electrodo (proceso soluble-insoluble). Este intercambio se describe en la ecuación 1.1, como:



En la Ec. 1 no se representa un sistema redox, sino la descripción completa del proceso que ocurre en la interfase y que denominamos “reacción electroquímica”. Las sustancias reaccionantes son productos químicos relacionados entre sí y el reactivo es el electrón. Las magnitudes de todos los procesos electroquímicos son la intensidad de la corriente que circula, el potencial eléctrico, la concentración de las especies químicas y el tiempo, de modo que la ecuación implícita de todos ellos es representada por la ecuación 1.2.

$$f(E, i, C, t) = 0 \qquad 1.2$$

Además, como ocurre en todos aquellos mecanismos con varias etapas, los procesos electroquímicos vendrán limitados por la más lenta. Por tanto, para caracterizar el comportamiento de un sistema electroquímico y poder controlarlo, tendremos que conocer:

- La velocidad de intercambio de electrones, para lo que tendremos que determinar k_0 o constante estándar de intercambio de electrones (cm s^{-1}),

- La velocidad con la que se mueven los iones, para lo que tendremos que determinar su coeficiente de difusión, D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$),
- La simetría del proceso, para lo que determinaremos el coeficiente de transferencia de carga (α),
- El efecto de las condiciones experimentales, para lo que se determina el coeficiente de transferencia de masa $m_0 = D_0 / \delta$, donde δ (cm) es el espesor de la capa de difusión, por lo que m_0 viene dada en cm s^{-1} , etc. [25]

La mayoría de las sustancias adquieren carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar como el agua. Posibles mecanismos de generación de dicha carga son:

- Disociación en iones de grupos superficiales.
- Desigual adsorción de iones disueltos en el medio.
- Desigual disolución de los iones de la red cristalina.
- Defectos en la estructura cristalina de la partícula.
- Adsorción de tensoactivos.

Cualquiera que sea el mecanismo, el campo eléctrico producido por la carga superficial (caracterizado por su densidad superficial σ_s o por el potencial superficial Ψ_s) atrae iones de signo opuesto y repele a los de igual signo. Se forma así una región junto a la superficie sólida con una concentración iónica que difiere de la disolución, caracterizada por un cierto perfil iónico de cada especie $\eta_k(r)$ y de densidad de carga $\rho(r)$. Para analizar esta región se utiliza un modelo de campo medio: la interacción eléctrica con la superficie cargada y el resto de iones en disolución se caracteriza por un potencial eléctrico medio $\psi(r)$ en cada punto.

Este potencial disminuye a medida que nos alejamos de la superficie debido al apantallamiento que producen los iones de la disolución, de manera que la concentración de iones tiende a su valor de equilibrio η_k, ∞ en la disolución a medida que nos alejamos de la superficie. Esta región de la interfase partícula/disolución en la que existe una distribución

de carga finita se denomina doble capa eléctrica (DCE), y está constituida por la carga superficial y la distribución volumétrica de carga en la disolución, o capa difusa.

Naturalmente, la DCE debe ser neutra. Ello implica que la carga superficial y la carga en la disolución han de compensarse. Sin embargo, existe un amplio rango de datos experimentales en los que se demuestra que la carga superficial es mucho mayor en valor absoluto que la carga en la capa difusa. En estos casos, debe existir una región en la que los iones contrarios están específicamente adsorbidos y no forman parte de la capa difusa. La estructura completa de la DCE es, por tanto, como se esquematiza en la figura 2.5.

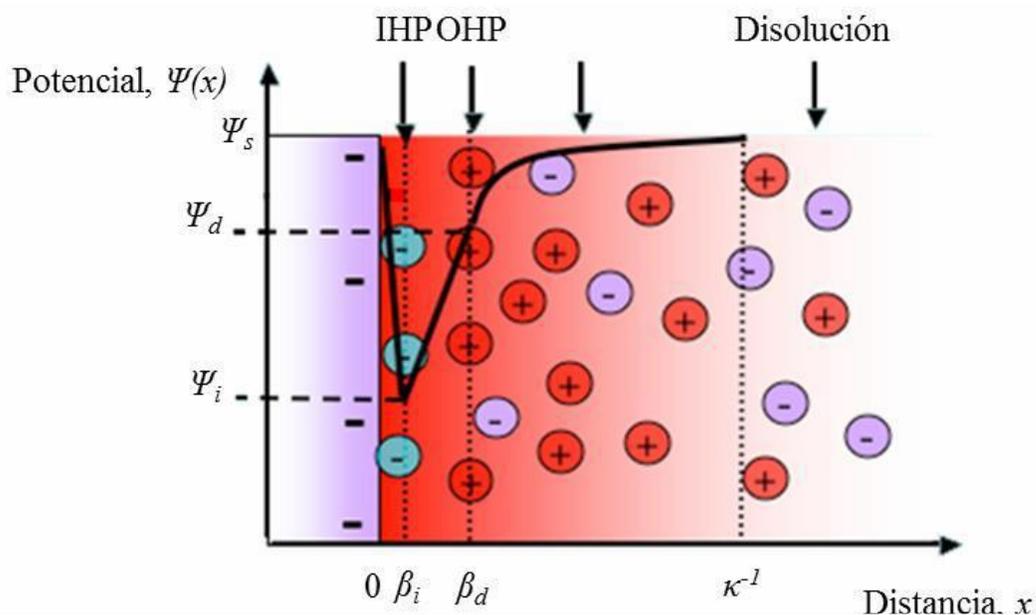


Figura 2.5 Esquema de la doble capa eléctrica en equilibrio. [26,27]

La zona con iones adsorbidos específicamente se conoce como capa de Stern. En esta región, los iones interactúan fuertemente con la superficie pudiendo estar parcialmente deshidratados. Se encuentran en la región entre los planos $x=0$ (correspondiente a la superficie de la partícula) y $X=\beta_d$ (llamado plano exterior de Helmholtz, OHP), siendo este último el comienzo de la capa difusa, de potencial ψ_d . Además, la fuerza difusa es despreciable en la capa de Stern, con lo cual se puede considerar que los iones de esta región se encuentran en un plano situado a una distancia media β_i (llamado plano interior de Helmholtz, IHP) que se corresponde con el radio iónico.

A distancias mayores, en la capa difusa, las interacciones específicas son despreciables, por lo que la estructura de esta capa se obtiene de considerar la fuerza ejercida por el campo medio y las fuerzas que tienden a restituir una concentración uniforme (difusión de especies).

En el modelo más sencillo, llamado Gouy-Chapman, se considera que la disolución es ideal, y, por tanto, el potencial químico viene descrito por $\mu_k(r) = K_B T \ln n_k(r)$ (K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta). Esto lleva a que, en el equilibrio, la concentración iónica sigue la distribución de Boltzmann (ecuación 1.3):

$$n_k^0(r) = n_{k,\infty} \exp\left(-\frac{z_k e \psi^0(r)}{k_B T}\right) \quad 1.3$$

En esta ecuación, el superíndice 0 indica un valor de equilibrio. La combinación de la ecuación de Poisson con la Ec.3, da la ecuación de Poisson- Boltzmann, que permite obtener el perfil de potencial eléctrico y, por tanto, de concentración iónica (ecuación 1.4).

$$\nabla^2 \psi^0(r) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_m} \sum_{k=1}^N z_k e n_{k,\infty} \exp\left(-\frac{z_k e \psi^0(r)}{k_B T}\right) \quad 1.4$$

Siendo $\epsilon_0 \epsilon_m$ la permitividad eléctrica del medio. En el caso de interfase plana, si el potencial cumple $e\psi/K_B T \ll 1$, se puede generar la ecuación 1.5.

$$\psi^0(x) = \psi^d \exp(-kx) \quad 1.5$$

Donde x es la distancia a la superficie cargada y k^{-1} es la llamada longitud de Debye, que caracteriza el espesor de la DCE. Su valor está representado por la ecuación 1.6.

$$K^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_m k_B T}{\sum_{k=1}^N z_k^2 e^2 n_{k,\infty}}} \quad 1.6$$

Existen modelos más apegados a la realidad para estudiar la DCE en equilibrio. En estos modelos se considera que los iones de la capa difusa están hidratados y por tanto ocupan cierto volumen. La repulsión estérica puede ser tenida en cuenta añadiendo al modelo un potencial químico de exceso. Las correcciones al modelo dado por la ecuación de Poisson-Boltzmann son importantes en el caso de altas concentraciones iónicas para las que la distancia media entre iones es del orden del tamaño iónico [28-30].

Dentro de la DCE existen movimientos difusionales basados en el flujo de electrones dentro de la misma uno de ellos es la electromigración. La electromigración es el transporte de material causado por el movimiento gradual de los iones en un conductor debido a la transferencia de momento entre los electrones conductores y los átomos difusores. El efecto es importante en aplicaciones donde se utilizan altas densidades de corriente continua, como en la microelectrónica y estructuras relacionadas.

El flujo de corriente a través de un conductor produce dos fuerzas a las que están expuestos los iones individuales en el conductor. El primero es una fuerza electrostática FE causada por la intensidad del campo eléctrico en la interconexión. Dado que los iones positivos están hasta cierto punto protegidos por los electrones negativos en el conductor, esta fuerza puede ignorarse en la mayoría de los casos.

La segunda fuerza F_w es generada por la transferencia de momento entre los electrones de conducción y los iones en la red cristalina. Esta fuerza trabaja en la dirección del flujo de corriente y es la causa principal de la electromigración. (Figura 2.6).

Por lo tanto, existe una interacción entre los electrones en movimiento, una especie de “viento de electrones”, y los iones en las estructuras de la red. Los átomos en los límites de grano se verán especialmente afectados por el viento de electrones, es decir, se verán obligados a moverse en la dirección del flujo de electrones. Así, en el tiempo, los átomos de se acumularán en los límites de grano individuales, formando los llamados “montículos” en la

dirección de la corriente. Al mismo tiempo, los llamados "vacíos" pueden aparecer en los límites de grano.

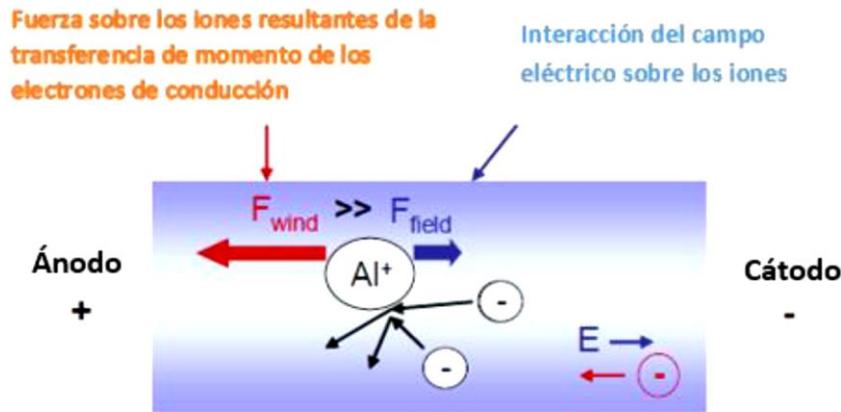


Figura 2.6 Fuerzas causantes de la electromigración

La definición de modelos matemáticos que expliquen la electromigración de especies en diferentes medios es uno de los temas de interés para los investigadores; dichos modelos se basan en distintas ecuaciones, por ejemplo:

– La ley de Darcy es el pilar fundamental de la hidrología subterránea, el software COMSOL maneja el cálculo de las velocidades de Darcy, y junto con la ecuación de continuidad, simula el movimiento del fluido en un medio poroso homogéneo (ecuación 1.7).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \nabla * \rho \left(-\frac{k}{n} \nabla \rho \right) = 0 \quad 1.7$$

La ley de Darcy en combinación con la ecuación de continuidad provee de un modelo matemático para una variedad de aplicaciones que involucran flujo en medio poroso. En el modo de aplicación de la ley de Darcy, se puede combinar esta ecuación con las condiciones límite para una presión dada ($P = P_0$) [32].

– La migración iónica a través de una membrana está impulsada por el gradiente del potencial electroquímico. La constante de proporcionalidad es la movilidad iónica a través de la

membrana (ecuación 1.8), la cual es el inverso de la resistencia total del sistema al flujo iónico.

$$v_i = J_i / C_i = -\frac{D_i z_i F}{RT} \nabla \bar{\mu}_i = u_i (-\nabla \bar{\mu}_i) = \frac{-\nabla \mu_i}{r_i} \quad 1.8$$

donde v_i es la velocidad de electromigración, J_i el flujo molar, C_i la concentración del ión, D_i es el coeficiente de difusión, z_i la carga del ión, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, μ_i el potencial electroquímico, u_i la movilidad del ión y r_i la resistencia total al flujo. Esta ecuación tiene en cuenta el flujo debido a la fuerza difusional y a la fuerza eléctrica, y puede ser derivada usando la aproximación de Maxwell-Stefan de la transferencia de masa.

– Las ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck para dos especies iónicas diluidas se representan por las ecuaciones 1.9 a 1.11,

$$-\epsilon \nabla^2 \phi = F(z_+ C_+ + z_- C_-) \quad 1.9$$

$$\frac{\partial C_+}{\partial t} + \nabla * J_+ = 0 \quad 1.10$$

$$\frac{\partial C_-}{\partial t} + \nabla * J_- = 0 \quad 1.11$$

Donde:

$$J_+ = -(D_+ \nabla C_+ + w_+ z_+ F C_+ \nabla \phi) \quad 1.12$$

$$J_- = -(D_- \nabla C_- + w_- z_- F C_- \nabla \phi) \quad 1.13$$

indican los flujos de iones de ambas especies presentes en la solución. Las incógnitas ϕ y C_{\pm} son el potencial eléctrico y las concentraciones molares de carga de las sustancias iónicas presentes en la solución, respectivamente. Los parámetros D_{\pm} son los coeficientes de difusión, w_{\pm} son los coeficientes de movilidad, z_{\pm} son los números de valencia de los iones, ϵ es la permeabilidad del electrolito y F es la constante de Faraday.

La ecuación 1.9 representa la actividad eléctrica en el sistema y es consecuencia de la ecuación de Maxwell, $\nabla E = 0$ ($E = -\nabla \phi$), en ausencia de campos magnéticos o con campo

cuasi estático, y de la ley de Gauss $\nabla E = \rho q / \epsilon_s$ donde $\rho q = F (Z^+C^+ + Z^-C^-)$ es la densidad de carga presente en el medio. Las ecuaciones 1.10 y 1.11 describen la distribución de carga en la solución electrolítica.

El primer término en las ecuaciones 1.12 y 1.13 representa el flujo de iones debido a la difusión, es decir, por los gradientes de concentración, mientras que el segundo término representa el flujo de iones debido a la electromigración, es decir, debido a gradientes de voltaje [25-26].

El estudio y, manejo apropiado de las ecuaciones anteriores permite la implementación de modelos computacionales para simulación de distintos procesos de electroremediación, con beneficios como los siguientes:

- A través de un estudio de simulación, se puede estudiar el efecto de variables de procesamiento, sobre el comportamiento del sistema.
- Una observación detallada del sistema que se está simulando puede conducir a un mejor entendimiento del mismo y por consiguiente permite sugerir estrategias que mejoren su operación y eficiencia.
- La técnica de simulación puede ser utilizada para experimentar con nuevas situaciones, sobre las cuales se tiene poca o ninguna información. A través de esta experimentación se puede anticipar mejor resultados no previstos. [30-34]

3 Metodología

3.1 Muestreo de la zona.

Con la realización de la delimitación de la zona mediante el empleo de mapas y fotografías y definiendo el objeto de estudio, se procede al muestreo del área cuyo procedimiento consiste en:

1. Elegir los puntos donde se realizará la recolección de la muestra
2. Colocar un rotulo, con fecha y la hora exacta en que se está tomando la muestra a los frascos.
3. La toma de muestra debe de realizarse en dirección opuesta al flujo del recurso hídrico, aguas abajo y después aguas arriba.
4. La extracción de la muestra debe realizarse preferentemente en la zona central o donde fluya el agua, pero sin la presencia de turbulencia.
5. Realizar el muestreo colocándose guantes de látex y mascarilla de ser necesario.
6. Previo a la toma de muestra, enjuagar 3 veces el frasco, a excepción de las muestras para parámetros biológicos, cuya toma se realiza directamente sin enjuagar.
7. Para un análisis general, DBO₅ y de metales se toma la muestra hasta el ras (que no contenga burbujas).
8. Para los análisis biológicos se abre la tapa dentro del agua y se llena el frasco hasta 3/4 de su capacidad y se tapa dentro del agua.
9. Preservar las muestras en caso lo requiera.
10. Colocar los frascos tapados en el cooler con ice pack o hielo en la sombra mientras dura el muestreo y transporte al laboratorio. [35]

3.2 Caracterización del medio

La identificación y cuantificación mediante análisis de los componentes presentes en un medio acuoso, permite conocer sus propiedades físicas, químicas y biológicas, donde al comparar con parámetros establecidos se puede conocer si existen alteraciones en el medio e identificar las causas de ellas. A continuación, se describen las técnicas empleadas para la caracterización de la muestra obtenida.

- *Alcalinidad total:*

La alcalinidad se puede definir como la capacidad del agua en neutralizar los ácidos. La alcalinidad total se presenta por la suma de las diferentes formas que existen, es decir, es la concentración de los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos que se expresa en términos del carbonato de calcio. El procedimiento para la determinación de la alcalinidad se indica en la norma NMX-AA-036-SCFI-2001 descrita en el Anexo A, donde se describen las indicaciones para realizar una valoración de la muestra empleando como agente estándar un álcali (anaranjado de metilo) o un ácido según sea el caso de concentración perfectamente conocida.

- *Gas carbónico libre:*

Para la determinación del gas carbonico libre presente en la muestra de agua, se empleó la titulación con NaOH 0.02 N, teniendo como indicador fenolftaleína y titulando hasta observar un cambio de color de incoloro a un leve color rosado que sea persistente por lo menos 30 segundos.

- *Cloruros:*

La determinación de cloruros en muestras de agua se explica en el procedimiento empleado en la Norma NMX-AA-073-SCFI-2001 descrito en el Apéndice B, el cual se basa en una valoración empleando nitrato de plata, haciendo uso de cromato de potasio como indicador. Los cloruros reaccionan con la plata hasta formar un precipitado color blanco de cloruro de plata, donde en las inmediaciones del punto de equivalencia al agotarse el ión cloruro, empieza la precipitación del cromato. La formación de cromato de plata puede identificarse

por el cambio de color de la disolución a anaranjado-rojizo, así como en la forma del precipitado.

- *Dureza total:*

La formación de complejos por medio de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético al entrar en contacto con iones de calcio y magnesio es la base para la determinación de la dureza total. Se realiza una valoración con negro de eriocromo T (NET), el cual es un indicador visual de punto final de color rojo si hay presencia de calcio y magnesio y cambia a color azul con la ausencia de los mismo. La formación del complejo del EDTA con el calcio y el magnesio es más fuerte que el que estos iones forman con el NET, de manera que la competencia por los iones se desplaza hacia la formación de los complejos con EDTA desapareciendo el color rojo de la disolución y tornándose azul.

- pH:

Para la determinación del valor de pH, el cual representa concentración de iones de hidrógeno presentes en una solución, se emplearon tiras reactivas de pH y su comparación con las tablas de valores conocidos donde el valor del pH varía de 0 a 14. Bajo 7 el agua es considerada ácida y sobre 7, alcalina. Agua con pH 7 es neutra.

- *Cloro residual libre:*

El cloro es un producto químico utilizado en la desinfección del agua. Su medida es importante y sirve para controlar la dosificación que se está aplicando y también para seguir su evolución durante el tratamiento. Para su determinación se emplea una escala comparativa de color y por medio del reactivo ortotolidina (OTO) se determinan los mg Cl₂/L presentes en la muestra de agua.

- *Temperatura:*

La medición de la temperatura de la muestra de agua, se realizó con un termómetro el cual se sumergió en la muestra hasta que el material dilatante mercurio se estabilizo y arrojó una lectura; la medición se realizó por triplicado en todas las muestras obtenidas.

- *Fluoruros:*

La Norma NMX-AA-077-SCFI-2001 describe el procedimiento para la determinación de fluoruros en la muestra, mediante el método potenciométrico donde se utiliza un electrodo selectivo de ión específico para fluoruro, en conjunción con un electrodo de referencia de calomel y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios o un medidor de iones que proporciona una concentración directa en la escala del ión fluoruro. El electrodo de fluoruro tiene una membrana cristalina de fluoruro de lantano, (LaF_3). El mecanismo del desarrollo de un potencial sensible al fluoruro a través de la membrana es el siguiente: la ionización crea una carga en la superficie de la membrana, en las dos interfases. La magnitud de la carga depende de la concentración de ión fluoruro en la disolución. Así, el lado de la membrana que encuentra una concentración de ión fluoruro más baja se vuelve positivo con respecto a la otra superficie; es esta diferencia de carga la que proporciona una medida de la diferencia de concentración de fluoruro en las dos disoluciones.

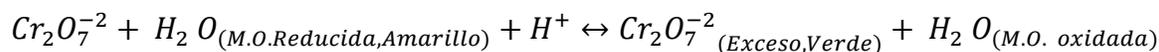
- *Metales:*

Los efectos de los metales que se encuentran en las aguas naturales, potables y residuales sobre la salud humana, pueden ir desde el intervalo de benéficos, causantes de problemas hasta tóxicos, esto es dependiendo de su concentración, por lo que su cuantificación en cuerpos de agua es importante. El método para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas, se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada; la técnica se realizó en un equipo AGILENT TECHNOLOGIES modelo AA-55 [35].

- *Demanda Química de Oxígeno (DQO):*

Mide expresada en oxígeno, la porción de materia orgánica, biodegradable o no, de una muestra que es susceptible de oxidación por un fuerte oxidante químico (dicromato potásico, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$). La mayor parte de la materia orgánica resulta oxidada por una mezcla a ebullición de los ácidos crómico y sulfúrico. Se somete a reflujo una muestra en una solución ácida fuerte con un exceso de dicromato potásico. Después de la digestión, el dicromato no reducido que quede, se determina con sulfato ferroso amónico, sal de Mohr: $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$,

para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la M.O. oxidable en términos de equivalente de oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



La determinación de DQO se basa en la Norma NMX-AA-030/1-SCFI-2012 descrita en el apéndice D.

- *Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO):*

Permite determinar la materia orgánica biodegradable. Es la cantidad de oxígeno necesaria para descomponer la materia orgánica presente, por la acción bioquímica aerobia. Esta transformación biológica precisa un tiempo superior a los 20 días, por lo que se ha aceptado, como norma, realizar una incubación durante 5 días, a 20 °C, en la oscuridad y fuera del contacto del aire, a un pH de 7-7.5 y en presencia de nutrientes y oligoelementos que permitan el crecimiento de los microorganismos. A este parámetro se le denomina DBO₅.

Se determina el contenido de oxígeno en una muestra y lo que queda después de 5 días de incubación en una muestra semejante. La diferencia es la DBO₅. Uno de los métodos más utilizados es el método respirométrico. Consiste en una botella de digestión que se encuentra unida a un manómetro. El volumen de muestra utilizado está en función de la DBO₅ prevista.

- *Conductividad:*

La conductividad eléctrica de una solución es una medida de la capacidad de la misma para transportar la corriente eléctrica y permite conocer la concentración de especies iónicas presentes en el agua. Como la contribución de cada especie iónica a la conductividad es diferente, su medida da un valor que no está relacionado de manera sencilla con el número total de iones en solución. Depende también de la temperatura. Para su determinación se utiliza un conductímetro HM Digital EC-3 realizando el análisis de manera casi inmediata después del muestreo [36]. La medición de la conductividad se realizó como se observa en la figura 3.1.

- *Sólidos en suspensión:*

Para su determinación se filtra la muestra de agua bien homogeneizada a través de un papel de filtro de $0.45\ \mu\text{m}$ que se seca a peso constante a temperatura de 105°C . El incremento de peso del filtro antes y después de filtrar la muestra indicará el contenido de materias en suspensión de la muestra problema. En la figura 3.1 se muestra el proceso de filtración para la obtención de sólidos en suspensión, además en la figura se observan dos filtros después del secado.

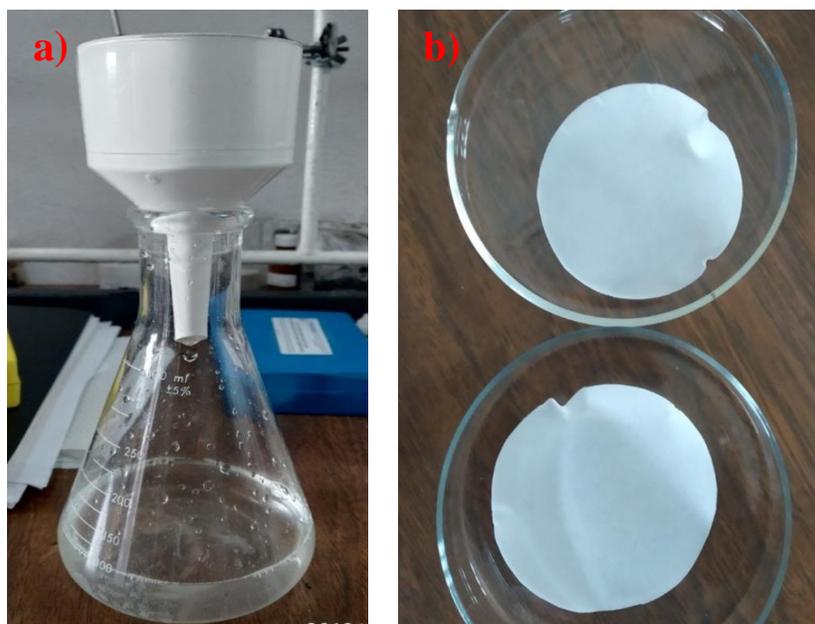


Figura 3.1 a) Sistema de filtrado, b) Filtros de $0.45\ \mu\text{m}$ después del filtrado

- *Hidrocarburos:*

Bajo la denominación de hidrocarburos se encuentran agrupados una serie de compuestos cuya característica común es el presentar en su estructura átomos de carbono y de hidrógeno. Entre todas estas sustancias, se pueden diferenciar dos grupos que presentan una mayor importancia, los hidrocarburos derivados del petróleo y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Estos últimos son cancerígenos.

Para su determinación se realiza el procedimiento descrito en la Norma NMX-AA-117-SCFI-2001 y se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares de la muestra, principalmente hidrocarburos de origen del petróleo por su afinidad al tetracloruro de

carbono. Los hidrocarburos disueltos en el tetracloruro de carbono se determinan cuantitativamente por comparación de la absorbancia leída a un número de onda de 2 930 cm^{-1} (correspondiente a la región media infrarroja del espectro electromagnético), con una curva de calibración preparada con tres tipos de hidrocarburos.

3.3 Caracterización del hidrocarburo

De acuerdo a la cercanía de los pozos a la zona de interés, para esta investigación se tomó como hidrocarburo de interés al crudo Aragón; enseguida se muestran las técnicas de caracterización realizadas al mismo.

3.3.1 Análisis SARA

Debido a la composición de los crudos, la caracterización de las moléculas a nivel individual es compleja y, el análisis elemental es insuficiente, ya que sólo proporciona información limitada acerca de la constitución del petróleo con respecto a la composición elemental. En su lugar, se emplea comúnmente un análisis de hidrocarburos por grupos moleculares afines. La separación SARA es un ejemplo de este tipo de análisis, la cual implica la separación de los crudos en cuatro clases químicas principales con base en las diferencias en solubilidad y polaridad. Las cuatro fracciones SARA son los saturados (S), compuestos aromáticos (A), las resinas (R), y los asfaltenos (A). En lugar de moléculas o átomos, se consideran aquí que los componentes del crudo y la separación SARA proporcionan información entre la obtenida por análisis elemental y el análisis de moléculas individuales.

Este análisis se realizó en dos etapas, en la primera se realizó mediante un sistema de filtrado la obtención de inorgánicos y asfaltenos contenidos en la muestra de crudo, además de los máltenos los cuales contienen las fracciones restantes; para este proceso de filtrado se utilizó un sistema como el que se presenta en la figura 3.3, y con solventes cuya afinidad permite la formación de aglomerados para ser separados mediante la filtración. El solvente para separar inorgánicos es tolueno, y para asfaltenos es heptano. La muestra de crudo es de 3 gramos y por cada gramo se utilizan 100 ml de solvente.

En la segunda etapa por medio de cromatografía de líquidos por columna abierta se realiza la separación de los máltenos para la obtención de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas; para este proceso se utiliza una mezcla de disolventes con polaridad adecuada para poder separar el componente que posea mayor factor de retención (R_f), que es la distancia que cada compuesto se desplaza en la fase estacionaria, así, una vez recogido, se aumentará poco a poco la polaridad para poder ir separando los componentes más polares.

En la tabla 3.1 se observa el eluyente que es el disolvente que constituye la fase móvil en la columna, y la fracción a fin que se utilizó para la separación de las fracciones. La fase estacionaria de la columna esta empaquetada con silica gel y alúmina para cromatografía. [38]



Figura 3.2 Sistema de filtración

Tabla 3.1 Eluyentes para SARA

Eluyente	Fracción a fin
Hexeno	Saturados
Benceno-heptano	Aromáticos
Diclorometano	Resinas
Cloroformo-metanol	Lavado

La columna utilizada es para un gramo de máltenos y el proceso se realiza por duplicado; para los cálculos se contabiliza la cantidad de cada fracción obtenida y por medio de las fórmulas que a continuación se muestran se obtiene el valor para cada fracción.

$$\% \text{ Inorgánicos} = \frac{\left[P.F. \frac{c}{m} - P.F. \frac{s}{m} \right] * 100}{P.O.M.}$$

$$\% \text{ Asfaltenos} = \frac{\left[P.F. \frac{c}{m} - P.F. \frac{s}{m} \right] * 100}{P.O.M.}$$

$$\text{Peso Muestra} = \text{Frasco} \frac{c}{m} \text{ con tapa} - \text{Frasco vacío con tapa}$$

$$W_{total} = P.M. S. + P.M. Ar. + P.M. R.$$

$$\%W \text{ Saturados} = \frac{P.M.S. * 100}{W_{total}}$$

$$\%W \text{ Aromaticos} = \frac{P.M.Ar. * 100}{W_{total}}$$

Donde:

P.F.= papel filtro

c/m= con muestra

s/m= sin muestra

P.O.M.= peso original de la muestra

P.M.S.= peso muestra saturados

P.M.Ar.= peso muestra aromáticos

P.M.R.= peso muestra resinas

W_{total}=peso total

3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante, originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio; se basa en que las moléculas tienen la

posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo. Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de infrarrojo. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares.

Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. El análisis del crudo entero y sus fracciones SARA, se realizó utilizando el módulo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) en un FTIR-ATR, Perkin Elmer, Spectrum one.

3.3.3 Densidad

La densidad es una magnitud escalar referida a la cantidad de masa en un determinado volumen de una sustancia o un objeto sólido. Usualmente se simboliza mediante la letra *rho* ρ del alfabeto griego. Para la determinación de los valores de densidad a distintas temperaturas se realizó el análisis en un densímetro de marca Anton Parr, determinando el valor de la densidad a las temperaturas de 20 a 60°C con incrementos de 10°; cada medición a las diferentes temperaturas se reprodujo 5 veces obteniendo un promedio de las lecturas realizadas.

3.3.4 Gravedad API

Para la medida de la gravedad específica se emplea un sistema basado en el peso de iguales volúmenes de hidrocarburos y de agua a una temperatura de 60°F (densidad a 60°F/60°F), es decir, 15.6°C. en diversos países se emplea un sistema conocido como escala API, relacionada con la gravedad específica con la siguiente ecuación:

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{\text{grav. específica } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

Las unidades de este parámetro se expresan en grados API. Es fácil determinar en esta ecuación que cuando la gravedad específica del hidrocarburo sea 1, los grados API del hidrocarburo serán igual a 10, y en valores superiores a la gravedad específica del agua a 60°F reportaran API menores de 10 y valores inferiores API mayores que 10.

El valor API se calcula determinando primero la densidad del combustible a 60°F mediante técnicas analíticas estandarizadas, relacionándola con la del agua a esa temperatura para calcular su gravedad específica y aplicando la ecuación anterior [38,39].

3.3.5 Índice de refracción

La relación entre la velocidad de la luz en un vacío y la velocidad de la luz en un material dado. Generalmente se indica con el símbolo n . De acuerdo con la ley de Snell, el índice de refracción es también la relación entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción. La medición del índice de refracción se realizó en un refractómetro de marca Anton Parr obteniendo 4 lecturas para el crudo Aragón para la obtención de un promedio de las mismas.

3.3.6 Viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia interna al movimiento de un fluido, que se debe a la fuerza de atracción entre sus moléculas. La evaluación de la viscosidad de mezclas de hidrocarburos a condiciones de yacimiento y superficie es un importante paso en el diseño de varias etapas de operaciones decampo y debe ser evaluada tanto para operaciones de ingeniería de yacimientos como para diseños de producción.

Esta evaluación puede obtenerse de un análisis de laboratorio corrido a la temperatura de yacimiento, o usando correlaciones empíricas. La viscosidad de un líquido está directamente relacionada con el tipo y tamaño de los compuestos que constituyen el líquido. Las viscosidades de líquidos compuestos por moléculas grandes y complejas serán mucho más

altas, que las viscosidades de líquidos compuestos por moléculas más pequeñas. El análisis se desarrolló en un viscosímetro BROOKFIELD, variando la temperatura de la muestra.

3.4 Síntesis y caracterización del líquido iónico

3.4.1 Síntesis

La síntesis del LI se desarrolla en dos etapas, la primera es la obtención del precursor Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio, la segunda, en la obtención del P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio; la descripción de cada una de las etapas se muestra a continuación:

3.4.1.1 Precursor

La síntesis del Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio se realiza a partir de una reacción de formación de catión, de 1-metilimidazol y bromohexano. La reacción se llevó a cabo durante 24 hrs, utilizando etanol como medio de reacción, reflujo, una temperatura de 80°C y agitación constante, como se muestra en la figura 3.3. Para la purificación se utilizó un rotavapor para eliminar el etanol presente en el líquido iónico.

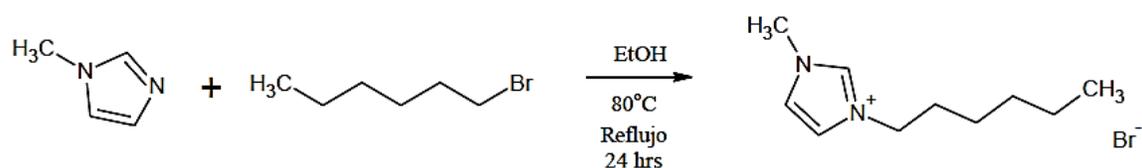


Figura 3.3 Síntesis del Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio

3.4.1.2 Líquido iónico

La síntesis del P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio, se realiza a partir de una reacción de intercambio de anión, utilizando nuevamente como precursor el líquido iónico Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol junto con la sal p-toluensulfonato de sodio. La reacción se llevó a cabo durante 24 hrs, utilizando agua destilada como medio de reacción, a una temperatura de 60°C y agitación constante, como se muestra en la figura 3.4. Para la

purificación se utilizaron ciclos de evaporado, calentamiento en estufa, y filtración, para eliminar el agua y la sal de bromuro de sodio respectivamente, presentes en el líquido iónico.

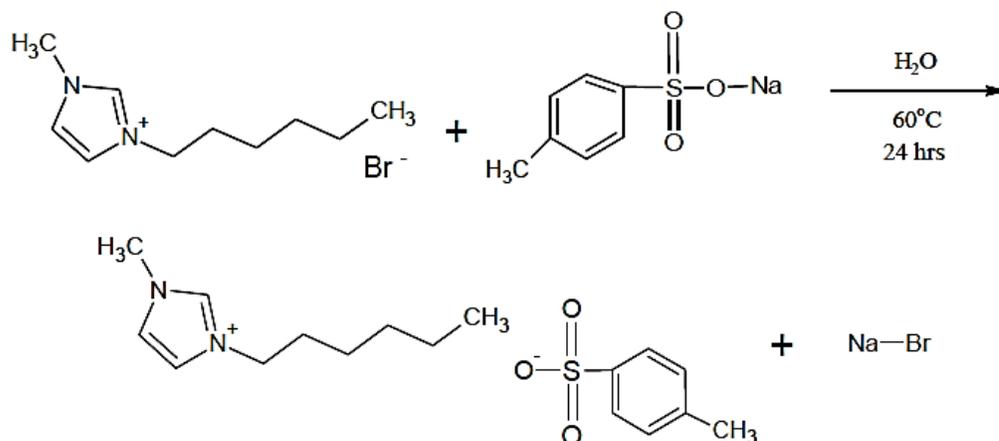


Figura 3.4 Síntesis del P-toluensulfonato de 1-metil-3- hexilimidazolio

3.4.2 Caracterización

3.4.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica en la cual un compuesto se coloca en un campo magnético y se expone a radiación de radiofrecuencias, proporcionando información acerca de la estructura de C e H de un compuesto orgánico. La RMN sirve fundamentalmente en la determinación estructural, en la caracterización de propiedades químicas-físicas de compuestos y en el análisis de interacciones de moléculas y macromoléculas orgánicas.

Es la técnica más usada en la identificación de nuevos compuestos orgánicos. Como consecuencia de la caracterización por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C se obtienen los espectros correspondientes al LI sintetizado; el análisis se realizó en el equipo Bruker Avance III HD 400.

3.4.2.2 FTIR del LI

La obtención de los grupos funcionales presentes en el LI, se realizó mediante la técnica de FTIR utilizando el equipo Perkin Elmer Spectrum 100; el espectro obtenido junto con la

caracterización en RMN, sirvieron como complemento en la elucidación de la estructura del LI sintetizado.

3.4.2.3 Concentración Micelar Crítica

La concentración micelar crítica (CMC), que se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación. Los métodos empleados en la obtención de la CMC se describen a continuación:

A) Ultravioleta visible (UV-vis)

La determinación de la CMC por espectroscopia en la región del ultravioleta se realiza considerándose la concentración a partir de la cual la absorbancia en una longitud de onda predeterminada permanece constante (método del desvío de la absorbancia) o disminuye con el aumento de la concentración, indicando la formación de agregados. Se realizó la lectura de 20 muestras a diferentes concentraciones de LI, de 10 a 200 mg/L con incrementos de 10 mg/L, preparadas con agua desionizada usando un espectrofotómetro Agilent Cary 60.

B) Conductimetría

En general, la CMC se encuentra por el cambio de pendiente de la conductividad en función de la concentración, o por el punto de cambio brusco de conductividad equivalente. La posición del punto de inflexión a tangente vertical indica la CMC; la caída gradual en la zona de la CMC, se explica por el tamaño finito de las micelas establecido por el modelo de acción de masas. De manera análoga con la determinación por UV-vis, se realizó la lectura de la conductividad de las 20 muestras a diferentes concentraciones de LI.

C) Voltamperometría cíclica (VC)

Se probaron las muestras a diferentes concentraciones de LI utilizando un potenciostato BASi 100 B/W y una celda convencional de 3 electrodos con un alambre de plata como electrodo de referencia, una placa de acero inoxidable 304 (2,3 cm²) como contraelectrodo y una placa perforada de acero inoxidable 304 (1,7 cm²) como electrodo de trabajo. Se adquirieron voltamperogramas cíclicos explorando el potencial de -1,2 V a +1,3 V a 0,8 V/s.

3.5 Pruebas de interacción

3.5.1 Estabilidad de emulsiones

Para la determinación de la estabilidad de emulsiones crudo/ agua se empleó la técnica de prueba de jarras. Se elaboraron emulsiones definiendo un porcentaje de crudo y uno de agua, esta mezcla se coloca bajo la agitación de 4000 rpm y posteriormente, se dejó en reposo la emulsión formada y se midió el tiempo que tarda la separación de las fases de manera completa. El análisis se realizó en tubos de vidrio transparentes en los cuales de manera directa se puede observar la separación del crudo del agua.

Se observó la estabilidad de 3 emulsiones crudo/ agua en las proporciones 80/20, 70/30 y 60/40 y 3 emulsiones crudo/agua/LI en las mismas proporciones con una concentración de LI en cada una de ellas.

3.5.2 Microscopía óptica

La microscopía óptica nos permite conocer la microestructura de muestras biológicas e inorgánicas mediante la interacción con un haz de luz (fotones). Los aumentos vienen dados por el producto de la magnificación de los oculares con la de las lentes-objetivos. Mediante un microscopio digital LxTek modelo 1000X, se observaron las emulsiones realizadas para la prueba de jarras, identificando el tamaño de gota que presentan cada una.

3.5.3 Tensión superficial

Se denomina **tensión superficial** de un líquido a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área. Esta definición implica que el líquido presenta una resistencia al aumentar su superficie, lo que en efecto permite a algunos insectos, poder desplazarse por la superficie del agua sin hundirse. La tensión superficial (una manifestación de las fuerzas intermoleculares en los líquidos), junto a las fuerzas que se dan entre los líquidos y las superficies sólidas que entran en contacto con ellos, da lugar a la capilaridad.

Como efecto tiene la elevación o depresión de la superficie de un líquido en la zona de contacto con un sólido.

Se realizó una comparación de la tensión superficial entre una emulsión crudo/agua y crudo/agua/LI, se determinó por medio del método de gota posada, el cual consiste en colocar en un sustrato una gota y se realiza la medición del ángulo de contacto, el diámetro y altura de la gota, datos que nos permiten determinar el valor de la tensión superficial. La medición se desarrolló por medio del tensiómetro de marca Attension.

3.5.4 Coeficiente de Difusión

Se utilizó una celda convencional de 3 electrodos con un alambre de plata como electrodo de referencia, una placa de acero inoxidable 304 (2,3 cm²) como contraelectrodo y una placa perforada de acero inoxidable 304 (1,7 cm²) como electrodo de trabajo. Se adquirieron voltamperogramas cíclicos barriendo el potencial de -1,3 V a +1,3 V con velocidades de barrido que iban de 0,1 a 0,8 V/s. El coeficiente de difusión se determinó a partir del pico de corriente anódica (I_{p_a}) mediante la ecuación de Randles-Sevcik (3.1):

$$I_{p_a} = 0.4463(nF)^{3/2}SCoD^{1/2}v^{1/2}(RT)^{-1/2} \quad 3.1$$

donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, S es el área del electrodo (cm²), Co es la concentración de la especie reaccionante (mol/cm³), v es la velocidad de barrido potencial (V/s), R es la constante universal de los gases (J/mol K), T es la temperatura absoluta (K) y D es el coeficiente de difusión (cm²/s). El trazado de I_{p_a} vs $v^{1/2}$ conduce a una línea recta cuya pendiente m está relacionado con D de la siguiente manera:

$$D = \left(\frac{m}{0.4463(nF)^{3/2}SCo(RT)^{-1/2}} \right)^2 \quad 3.2$$

3.5.5 Constante de unión entre crudo y LI y energía libre de unión

Se adquirieron voltamperogramas cíclicos de emulsiones de crudo/agua, con líquido iónico en concentraciones que iban de 10 mg/L a un valor cercano a su CMC. El potencial se exploró de -1,3 V a +1,3 V a una velocidad de 0,5 V/s, utilizando una celda convencional de 3 electrodos con un alambre de plata como electrodo de referencia, una placa de acero inoxidable 304 (2,3 cm²) como contraelectrodo y una placa perforada de acero inoxidable 304 (1,7 cm²) como electrodo de trabajo. La disminución de la corriente de pico anódica causada por el aumento de la concentración de líquido iónico se siguió con la ecuación:

$$\frac{1}{C_{LI}} = \frac{K}{1 - \frac{i}{i_0}} - K \quad 3.3$$

donde C_{LI} es la concentración de LI en la emulsión de crudo/agua (mol/L), K es la constante de unión del LI al crudo (L/mol), i_0 e i son la densidad de corriente del pico anódico (A/cm²) de la oxidación del crudo en ausencia y presencia, respectivamente, del LI. La constante de unión calculada se utilizó junto con la ecuación 4 para determinar la energía libre de unión (ΔG):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad 3.4$$

3.5.6 Potencial zeta

El potencial zeta es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que se sabe que afectan la estabilidad. Su medición aporta información detallada de las causas de la dispersión, agregación o floculación, y se puede aplicar para mejorar la formulación de dispersiones, emulsiones y suspensiones. Se realizó la medición del potencial zeta de la gota de hidrocarburo en cuatro electrolitos: agua, NaCl, FeCl₃ y el LI, donde previo al análisis se obtuvieron los valores de pH presentes en la muestra, además de mediciones del potencial zeta con la variación del pH para el LI; todas las mediciones se realizaron en el equipo Malvern Zetasizer Advance, empleando la celda especializada para la lectura.

Adicionalmente, se determinó el potencial zeta en los electrolitos de cloruro de sodio (NaCl) y cloruro férrico (FeCl₃).

3.6 Sistema electroquímico

Con los resultados obtenidos de caracterización del crudo y del LI además de las pruebas de interacción entre ellos, se plantea un sistema electroquímico donde se pueda observar el movimiento del crudo en el agua con la aplicación de campo eléctrico. Las partes principales que componen el sistema son:

- Fuente de poder
- Celda electroquímica (incluye electrodos y electrolito)
- Ordenador

3.7 Experimentos en celda electroquímica

Con la definición del sistema electroquímico y realizando pruebas previas para la selección de los parámetros de volumen de electrolito, tamaño de gota de crudo Aragón, tamaño de electrodos, área de electrodo sumergida en el electrolito, se plantea un diseño de experimentos donde las variables a observar serán el voltaje, distancia entre electrodos y el tipo de electrolito.

3.8 Desarrollo del modelo

La experimentación electroquímica se basa firmemente en una teoría fenomenológica que consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que describen esencialmente el transporte de especies en solución, la distribución del potencial eléctrico y la cinética de transferencia de carga en la interfaz electrodo / electrolito. La solución de estas ecuaciones proporciona relaciones teóricas entre las cantidades de interés (corriente, potencial, concentración, impedancia, etc.) que permiten el análisis cuantitativo de los experimentos.

Especialmente en el caso de las técnicas dinámicas, es decir, cuando la señal aplicada varía con el tiempo, la solución de las ecuaciones diferenciales es difícil y, en última instancia,

implica algún tipo de aproximación numérica. Entre los diversos enfoques utilizados, la más exitosa y general es la transformación de ecuaciones diferenciales en ecuaciones integrales utilizando la transformada de Laplace y el teorema de convolución y la solución posterior de estas ecuaciones integrales por métodos numéricos.

La información esencial que define un modelo electroquímico son: el mecanismo del proceso electroquímico que se está estudiando, la geometría del electrodo utilizado en este estudio y la técnica experimental utilizada. A partir de esta información, se definen los elementos constitutivos del modelo: el dominio, las ecuaciones y las condiciones de contorno.

Dado que los modelos matemáticos involucran variables espaciales, es necesaria una descripción geométrica del sistema estudiado. La región delimitada del espacio para el que son válidas las ecuaciones diferenciales del modelo se denomina dominio del problema y generalmente se representa con la letra Ω . Los límites de este dominio se denominan bordes y están representados por $\delta\Omega$.

La mayoría de las situaciones experimentales en electroquímica se pueden modelar mediante el sistema formado por las ecuaciones (2) y (3), que en la literatura especializada se denominan ecuaciones de Nernst-Planck-Poisson (NPP).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i - u c_i + \mu_i \nabla \phi) + R(c_i, c_j) \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \phi) = -\rho \quad (3)$$

La ecuación de Nernst-Planck (ecuación 2) es una ecuación de conservación de masas que describe el movimiento de especies químicas en solución. Expresa la variación de la concentración (c_i) de las especies i con el tiempo en función de la divergencia de los flujos de difusión ($D_i \nabla c_i$, donde D_i es el coeficiente de difusión de las especies i), convección ($u c_i$, donde u indica la velocidad de la solución) y la migración ($\mu_i \nabla \phi$, donde μ_i indica la movilidad iónica de las especies i). Un término de reacción ($R(c_i, c_j)$) se agregó para tener en cuenta las reacciones químicas homogéneas entre diferentes especies. La ecuación de Poisson (ecuación 3) es una ecuación electrostática clásica que permite calcular el potencial eléctrico

(Φ) para una distribución de densidad de carga (ρ) dada en un medio con permitividad eléctrica ϵ .

El primer término en el lado derecho de la ecuación (2) debe escribirse de acuerdo con los modos de transporte considerados para cada especie. El segundo término en el lado derecho de la ecuación (2) se refiere a las reacciones químicas homogéneas presentes en el mecanismo del proceso estudiado.

La solución de las ecuaciones diferenciales parciales presentadas requiere un conjunto apropiado de condiciones de contorno. Las condiciones de contorno establecen el valor de la variable (c_i, Φ) o su gradiente ($\nabla c_i, \nabla \Phi$) en cada uno de los límites del dominio. En el primer caso se llaman condiciones de Dirichlet y en el segundo caso se llaman condiciones de Neumann. Para la ecuación de Nernst Planck, las condiciones de Neumann son equivalentes al flujo de especies a través del borde y en la dirección normal hacia él. Para la ecuación de Poisson, las condiciones de Neumann son equivalentes al campo eléctrico en la dirección normal hacia la frontera. Las condiciones mixtas que involucran tanto el valor de la variable como su gradiente se denominan condiciones de Robin.

La solución de las ecuaciones diferenciales del modelo proporciona el valor de las variables c_i y Φ en función del tiempo y la posición. A partir de estas variables, se pueden calcular otras cantidades espacialmente dependientes, como flujos, campo eléctrico y corriente eléctrica. Estas variables que dependen de la posición se denominan variables distribuidas.

En general, también estamos interesados en calcular variables que se obtienen de la integración de una variable distribuida en una región determinada del espacio. Este tipo de variable, que depende solo del tiempo, se llama variable global.

4 Análisis y Resultados

4.1 Muestreo

En la figura 4.1, los incisos a y b muestran el lugar donde fue realizado el muestreo dentro de la zona de Pitepec; en las imágenes c y d se observa cómo se realizó el muestreo, el cual fue a un metro de la orilla, en la superficie y a 1 metro de profundidad. El agua fue tomada con frascos y colocada en una nevera con hielo para preservar la muestra. Se obtuvieron un total de seis muestras 3 en cada uno de los puntos de muestreo [80-82].



Figura 4.1 Zona de muestreo, a) y b) Zona Pitepec, c) y d) toma de muestra.

4.2 Caracterización de la zona

La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos en la caracterización de la zona de interés por medio de diversas técnicas. De acuerdo a la alcalinidad obtenida, el valor es menor al rango permisible total de 80-120 mg/L lo cual indica una acidez alta en el medio la cual puede causar condiciones dañinas para la vida acuática [83,84]. Para gas carbónico libre el promedio obtenido es menor al nivel máximo permisible de 10 mg/L [85,86].

Tabla 4.1 Caracterización del medio.

<i>Técnica</i>	<i>Valor obtenido</i>
<i>Alcalinidad</i>	36.61 mg/L
<i>Gas carbónico libre</i>	8.57 mg/L
<i>Cloruros</i>	32.53 mg/L
<i>Dureza total</i>	16.65 mg/L
<i>pH</i>	7.49
<i>Cloro residual</i>	2.19 mg/L
<i>Temperatura</i>	26.88 °C
<i>Fluoruros</i>	0.66 mg/L
<i>Metales</i>	Níquel 0.33, Cobre 0.13, Cadmio 0.15, Fierro 2.06, Plomo 0.24 (mg/L)
<i>DQO</i>	168.55 mg/L
<i>DBO</i>	101.12 mg/L
<i>Conductividad</i>	9.41 mS
<i>Sólidos en suspensión</i>	0.4781
<i>Hidrocarburos</i>	2.79 mg/L

Los valores determinados de cloruros por medio de la titulación con AgNO₃ para las muestras, se encuentran dentro del rango de un agua no contaminada por cloruros de 20-40 mg/L; el valor promedio de dureza total clasifica al medio como un agua dura intermedia.

La medición de pH se realizó de manera inmediata al momento de realizar el muestreo en la zona, el promedio de los datos nos indica un valor de 7.49 y el cual se encuentra dentro del rango para aguas superficiales de 6-8.5. Las mediciones de temperatura indican un valor cercano a la temperatura ambiente que se presenta en la zona de 30°C. De acuerdo con el método descrito en la norma los valores obtenidos de fluoruros en agua se presentan en la siguiente tabla 4.8 donde el promedio de 0.66 mg/L está ligeramente elevado al valor permisible de 0.52 mg/L.

Los datos obtenidos para cada uno de los experimentos de DQO dan como resultado 168.55 mg/L, el cual es un valor muy alto en comparación con el máximo permisible (6 mg/L) en este tipo de aguas, lo cual indica que el agua está contaminada. Los resultados en la determinación de DBO, donde el promedio de los valores es 101.12 mg/L; demuestran que este valor obtenido está por encima del límite permisible en este tipo de aguas que es de 6 mg/L. El resultado indica que hay una disminución de la cantidad de oxígeno presente en el agua y con ello disminuye la capacidad de albergar vida.

El valor obtenido por medio de la técnica de conductividad está dentro de los valores promedio para este tipo de aguas superficiales. Los sólidos en suspensión muestran un valor del máximo permitido en este tipo de aguas (4 mg/L) De acuerdo al promedio obtenido en la determinación de hidrocarburos en agua, el resultado es mayor al límite permisible con lo cual se infiere que se presenta una contaminación por este tipo de sustancias en el medio.

4.3 Caracterización del hidrocarburo

4.3.1 Análisis SARA

Con los datos obtenidos y los cálculos realizados los valores del SARA del crudo Aragón se presentan en la siguiente tabla 4.2, donde las mayores fracciones pertenecen a los aromáticos y a las resinas, además es de observarse la poca cantidad de asfáltenos presentes en el crudo [38-40]. Colocando en el diagrama triangular de Tissot y Welte los porcentajes obtenidos en

el análisis, se determinó que el crudo Aragón entra en la clasificación de petróleo nafténico, el cual contiene una base predominante de hidrocarburos de la serie cicloparafínica.

Tabla 4.2 Composición SARA

<i>COMP. SARA</i>	<i>PROMEDIO</i>
<i>S</i>	24.011
<i>A</i>	41.207
<i>R</i>	34.412
<i>A</i>	0.529
<i>TOTAL</i>	100.159

4.3.2 FTIR

En la figura 4.3 se observa el espectro de FTIR para el crudo Aragón, se presentan las señales en 2918 y 2848 cm^{-1} para estiramientos C-H, en 2315 cm^{-1} para compuestos de S, señales de C=C en 1602 cm^{-1} , flexión tipo C-H en 1462 y 1378 cm^{-1} , estiramientos para C-O en 1187, 1044 y 1037 cm^{-1} , además de señales para aromáticos en 719 cm^{-1} .

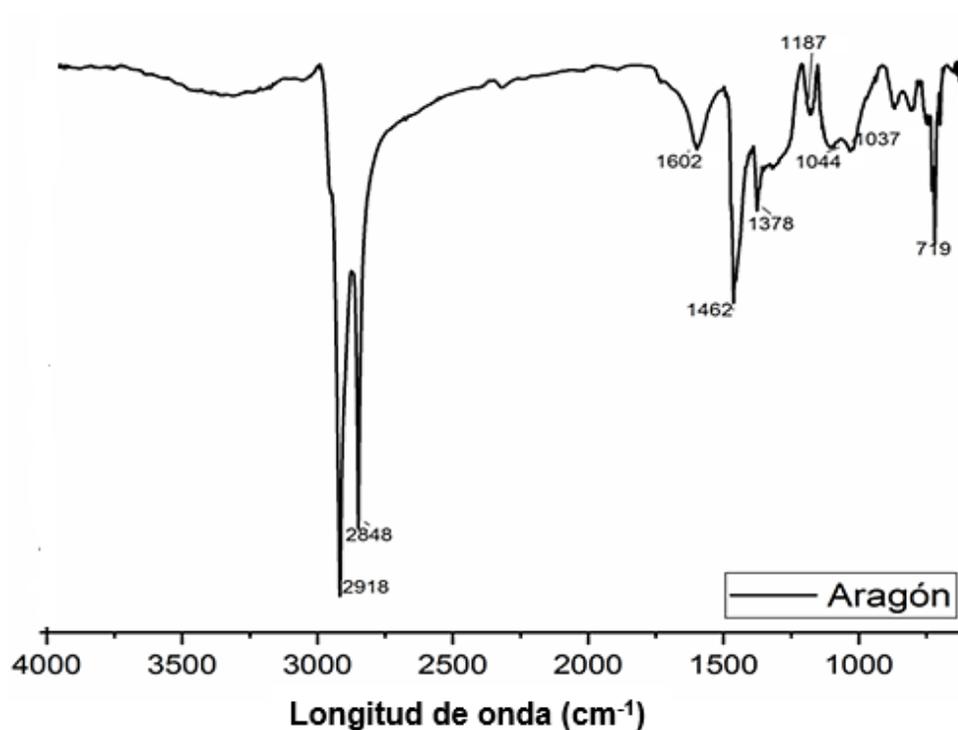


Figura 4.2 Espectro FTIR del crudo

En el espectro de la fracción de saturados, se observan señales de estiramiento en los 2926 y 2856 cm^{-1} y señales de flexión en los 1755, 1464, 1379, 910 y 818 cm^{-1} . El espectro de la fracción de aromáticos presenta estiramiento O-H en 3673 cm^{-1} , estiramientos C-H en 2958, 2925, 2857 cm^{-1} , señales de flexión C-H en 1753, 1457, 1379 y 676 cm^{-1} , estiramiento C-O en 1256 y 1085 cm^{-1} , estiramiento S=O en 1160 cm^{-1} , y señales de flexión C=C en 970 y 729 cm^{-1} . En el espectro de la fracción de resinas se observan señales de estiramiento O-H cm^{-1} , estiramientos C-H en 2960, 2925 y 2851 cm^{-1} , estiramiento C=O en 1733 cm^{-1} , flexión C-H en 1463 y 1380 cm^{-1} , estiramiento C-O en 1260, 1160 y 1083 cm^{-1} y flexión C=C en 970, 894, 811 y 720 cm^{-1} .

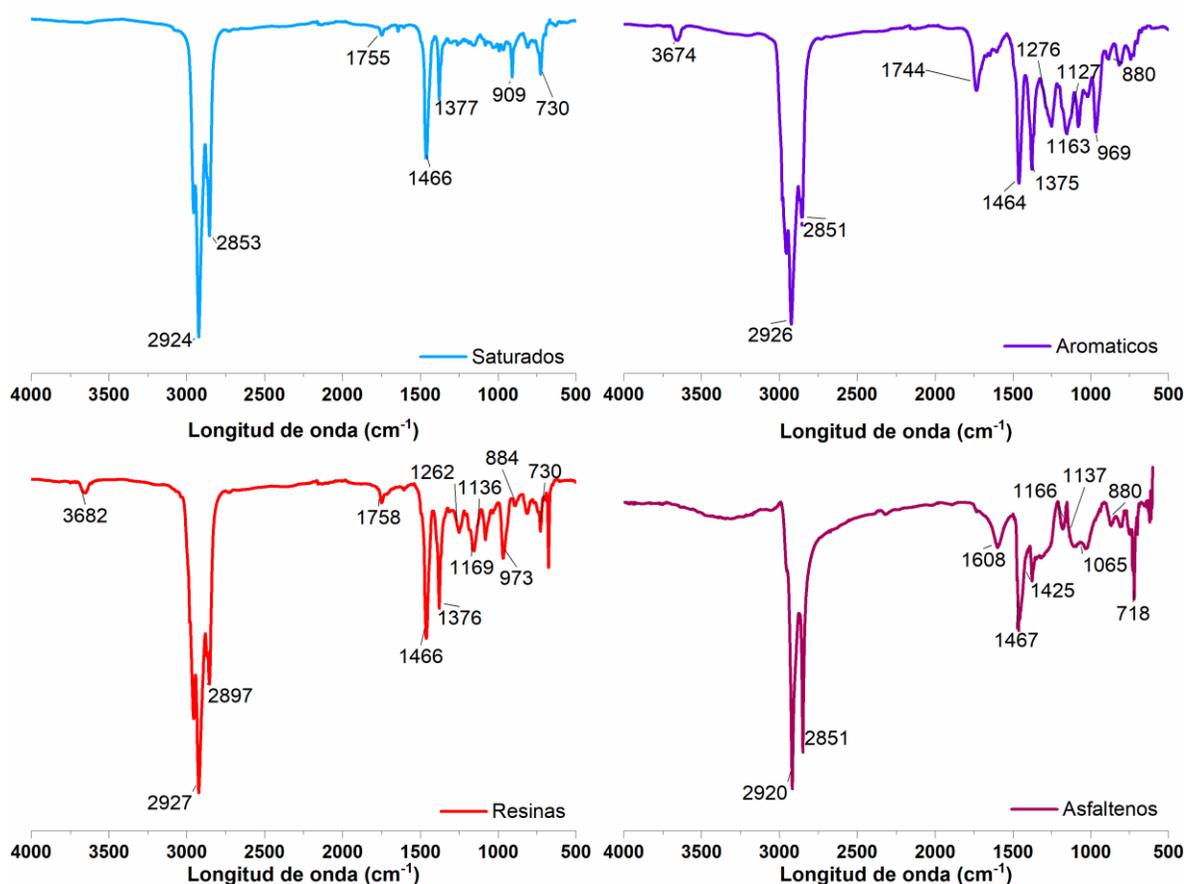


Figura 4.3 Espectro FTIR de las fracciones SARA.

Al ser un método alternativo, rápido y que requiere de menos recursos, la caracterización mediante FTIR permitió obtener información relevante asociada al origen y la integridad del crudo al conocer las señales presentes en cada una de las fracciones SARA, mediante el

análisis de las bandas específicas asociadas a los grupos funcionales polares, aromáticas y alifáticas los cuales desempeñan un papel en la calidad del crudo [87-89].

4.3.3 Densidad

Los promedios de las lecturas realizadas de la densidad del crudo Aragón a diferentes temperaturas se muestran en la figura 4.5, donde se observa una disminución en los valores con el aumento de la temperatura, el cual puede ser en función de los componentes que están presentes en el crudo.

El resultado de densidad obtenido a 20°C del crudo Aragón es de 0.868 g/cm³, y lo coloca dentro de la categoría de crudo ligero de acuerdo a la clasificación por esta propiedad donde el rango para este tipo de crudos es de 0.87-0.83 g/cm³ [90,91].

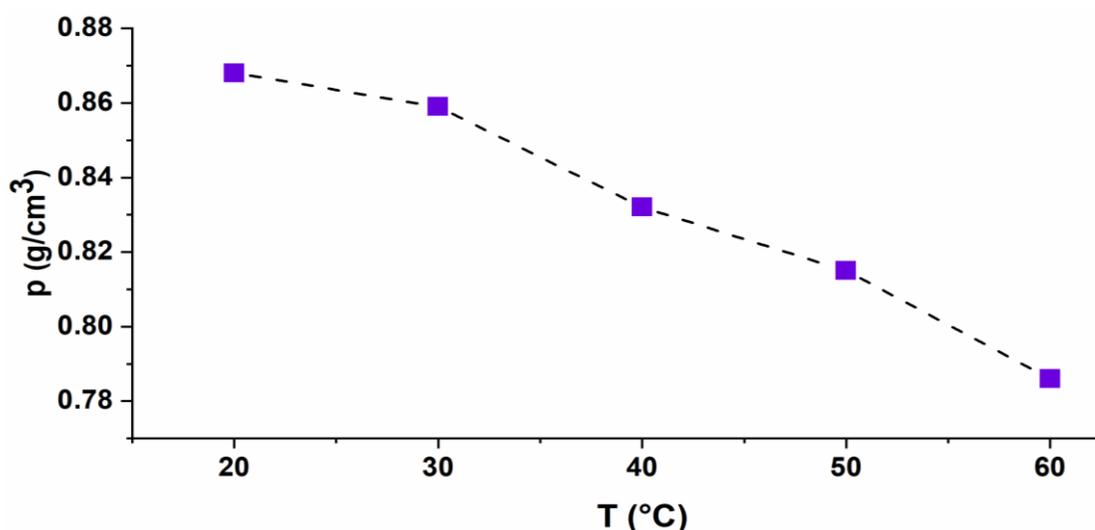


Figura 4.4 Densidad Aragón

De acuerdo a la temperatura de la zona de interés de 30°C, la densidad del crudo a ese valor es de 0.858 g/cm³; este resultado es uno de los principales datos empleados en el desarrollo de modelos que indican movilidad de especies en diversos medios, al ser una de las características físicas que proporciona información de la relación masa/volumen de un fluido.

4.3.4 Gravedad API

Para la determinación de los grados API, se realizó la lectura de la densidad a los 15°C obteniendo el valor de 0.870 g/cm³ y colocando el valor en la ecuación para la determinación

de los grados API, se obtiene el valor de 31.14 grados API. De acuerdo al resultado obtenido, el crudo Aragón entra dentro de la categoría de crudo ligero de acuerdo a que esta escala clasifica a este tipo de crudos con una gravedad API mayor a 31.1°.

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{0.870} - 131.5 = 31.14 \text{ } ^\circ \text{API}$$

4.3.5 Índice de Refracción

Los resultados de las mediciones del índice de refracción se presentan en la tabla 4.15 y el promedio de los datos es 1.48028 para el crudo utilizado; este valor se encuentra dentro del rango de valores para hidrocarburos el cual es de 1.39 a 1.49 [38].

Tabla 4.3 Datos índice de refracción

<i>Lectura</i>	<i>n_D</i>
1	1.48095
2	1.48117
3	1.4787
4	1.4803

4.3.6 Viscosidad

Los resultados obtenidos en la determinación de la viscosidad dinámica se muestran en la figura 4.6, donde se observa una disminución de la viscosidad con el aumento de la temperatura; el valor promedio encontrado a 20°C es de 17.4 cp.

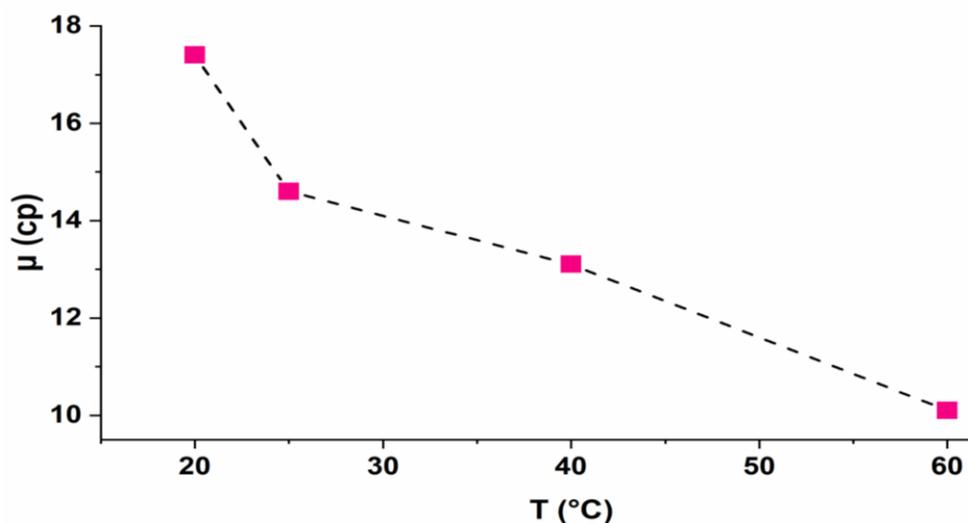


Figura 4.5 Viscosidad del crudo

De acuerdo a la temperatura de 30° , que presentan las muestras obtenidas de la zona de interés, la viscosidad del crudo sería de 14.2 cp.; este valor, se podrá anexar en la determinación del modelo para movilidad del hidrocarburo, ya que está involucrado como una propiedad física presente en el fluido.

4.4 Síntesis y caracterización del líquido iónico.

4.4.1 Síntesis

En la figura 4.7 se observa el sistema empleado para la síntesis del P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazol; la sal p-toluensulfonato de sodio, se pone en contacto con el precursor Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol en un matraz tipo bola de 3 puntas, usando agua como medio de reacción; el matraz se colocó dentro de un cristalizador con etilenglicol, el cual al calentarlo con una parrilla permitió mantener la temperatura de 60°C dentro del matraz y la agitación constante.

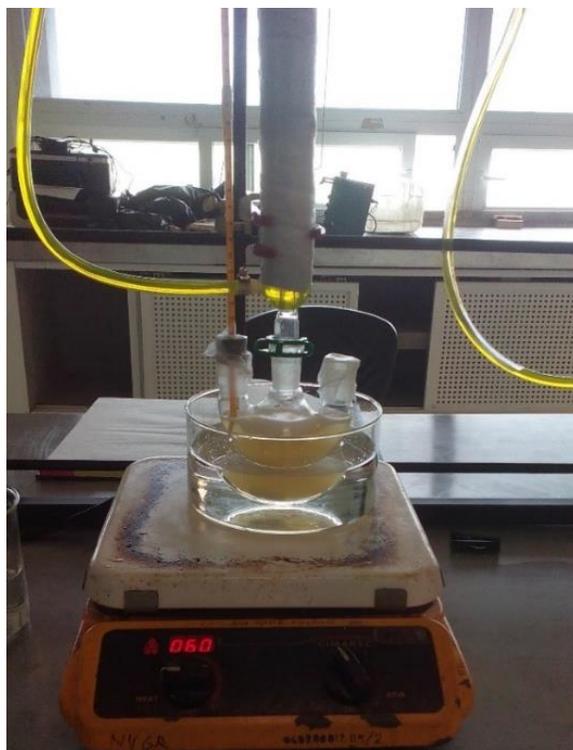


Figura 4.6 Sistema de síntesis del LI [39]

4.4.2 Caracterización

4.4.2.1 RMN

Con la finalidad de caracterizar y definir si la síntesis realizada para el LI fue la óptima, es necesaria la caracterización mediante diversas técnicas por lo cual, en la figura 4.8a se observan las señales correspondientes a los protones de H del espectro de RMN: $-\text{CH}=\text{CH}-$ aromático (7.58 ppm, doblete, 2H), $=\text{CH}-\text{NR}_2$ aromático (7.36 ppm, doblete, 2H), $-\text{CH}=\text{CH}$ aromático (6.84 ppm, doblete, 2H), $-\text{CH}_2-\text{N}+\text{R}_3$ (4.37 ppm, triplete, 2H), CH_3-NR_2 (3.66 ppm, singulete, 3H), $\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ (2.27 ppm, singulete, 3H), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}+\text{R}_3$ (2.34 ppm, quintuplete, 2H), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$ (1.96 ppm, quintuplete, 6H) y $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{R}$ (0.78 ppm, triplete, 3H).

El espectro de RMN de ^{13}C se presenta en la figura 4.8b, en el que se tienen las señales correspondientes a los carbonos: $-\text{CH}=\text{CH}-$ aromático (142.43, 140.14, 129.34 y 125.65 ppm), $-\text{CH}=\text{N}+\text{R}_2$ aromático (136.84 ppm), $=\text{CH}-\text{NR}_2$ aromático (122.41 ppm), $-\text{CH}_2-\text{N}+\text{R}_3$

(58.49 ppm), CH₃-NR₂ (36.08 ppm), -CH₂-CH₂- (25.37 ppm), -CH₂-CH₃ (22.10 ppm), CH₃-(C₆H₄)- (18.87 ppm) y CH₃-CH₂R (0 y 0.80 ppm) [39,41,42].

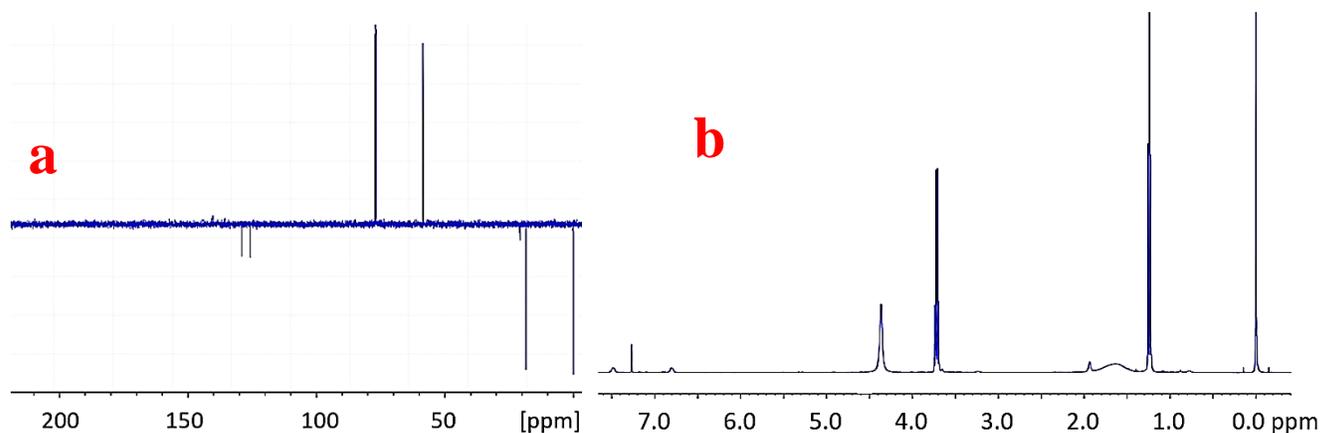


Figura 4.7 Espectros de RMN del LI p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio sintetizado a) espectro de protones, b) espectro de carbono-13.

Con las señales obtenidas mediante la técnica de RMN, y comparando con la estructura planteada para el LI, se observa una gran similitud entre ambas, con lo que se puede decir, que la estructura obtenida fue la planteada en la síntesis del LI.

4.4.2.2 FTIR

En la figura 4.8, se muestra el espectro de FTIR donde se observan las siguientes bandas: 3374 y 598 cm⁻¹ atribuidas al estiramiento de N-H; en 2982, 2915 y 819 cm⁻¹ que caracteriza a los enlaces C-H; en 1653 cm⁻¹ se presenta la banda característica de grupos C=C; a 1115 cm⁻¹ la correspondiente a los enlaces C-N; en 1182 y 1035 cm⁻¹ correspondientes a enlaces C-N y S=O respectivamente [39,44].

Las bandas obtenidas, muestran los grupos funcionales presentes en la estructura propuesta del LI, con lo cual se complementan la configuración obtenida mediante RMN, para concluir que el LI sintetizado corresponde a lo planteado en la síntesis.

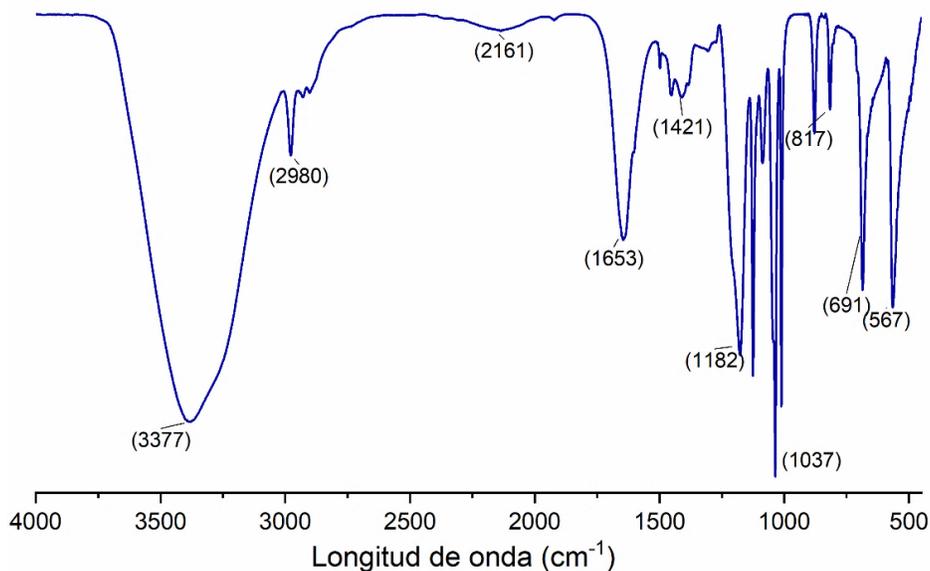


Figura 4.8 Espectro FTIR del LI

4.4.2.3 Concentración micelar crítica (CMC)

La CMC proporciona información importante sobre la actividad superficial del LI, al ser la concentración a la cual la solución alcanza una saturación y, por tanto, las moléculas de soluto se agregan en micelas, y propiciando que por encima de este punto se produzcan cambios significativos en las propiedades físicas de la solución.

Para el desarrollo de esta investigación, el conocer la CMC, permite la obtención de un valor que marca la pauta para ser empleado para la interacción con el hidrocarburo problema, ya que ambos tanto el LI como el crudo estarán presentes en el medio acuoso. A continuación, se muestran los resultados obtenidos por las diferentes técnicas, en la determinación de la CMC del LI en agua.

a. Ultravioleta visible (UV-vis)

La figura 4.9a muestra el espectro de absorción UV-Vis de la solución de 100 mg/L de líquido iónico de p-toluenosulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua. La figura 4.9b muestra la variación de la altura del pico de absorción principal (intervalo de longitud de onda de 200 a 260 nm) con la concentración de líquido iónico de 10 a 200 mg/L. La CMC puede determinarse a partir del comportamiento del pico observado [27]. Como se muestra en las

Figuras 4.10a y 4.10b, por debajo de la CMC la absorbancia del pico aumenta continuamente junto con la concentración de líquido iónico. Esto se atribuye a la presencia de agregados de iones de imidazolio. La absorbancia sigue la ley de Lambert-Beer, es decir, es proporcional a la concentración de las especies absorbentes. Sin embargo, cerca de la CMC hay un punto de inflexión.

Este comportamiento de absorción es típico de los LI a base de imidazolio. A concentraciones superiores a 150 mg/L el pico de absorción disminuye debido al proceso de saturación micelar [27]. De acuerdo con la figura 4.11b, la CMC se encuentra alrededor de 154 mg/L [27, 28].

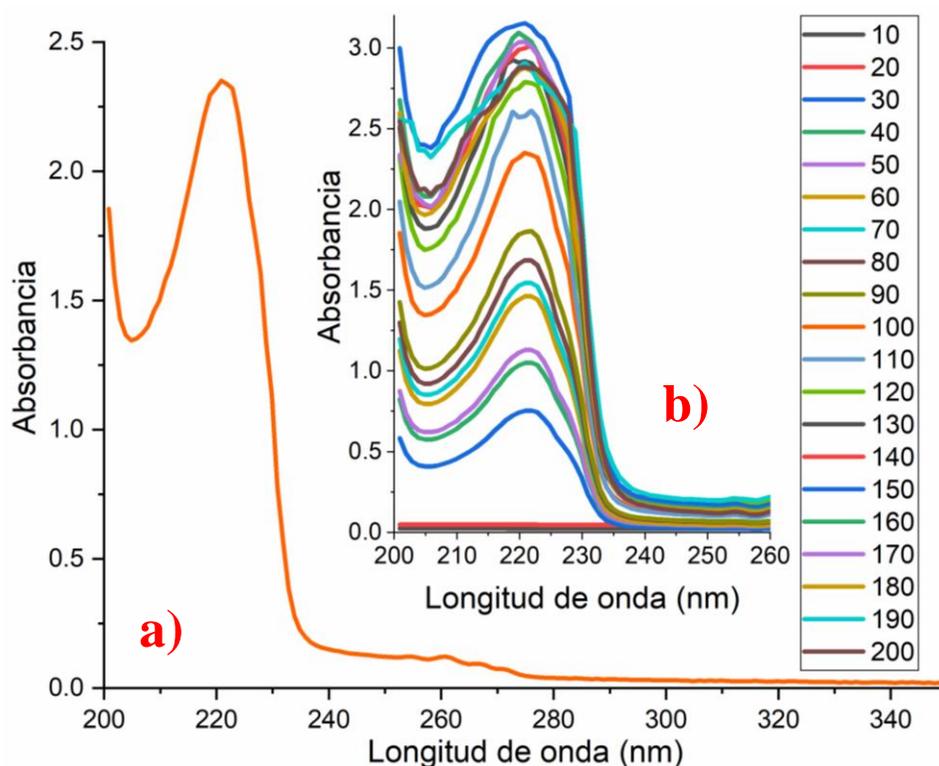


Figura 4.9 Espectros UV-Vis del líquido iónico p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua: a) concentración de LI de 100 mg/L, b) rango de concentración de LI de 10 a 200 mg/L.

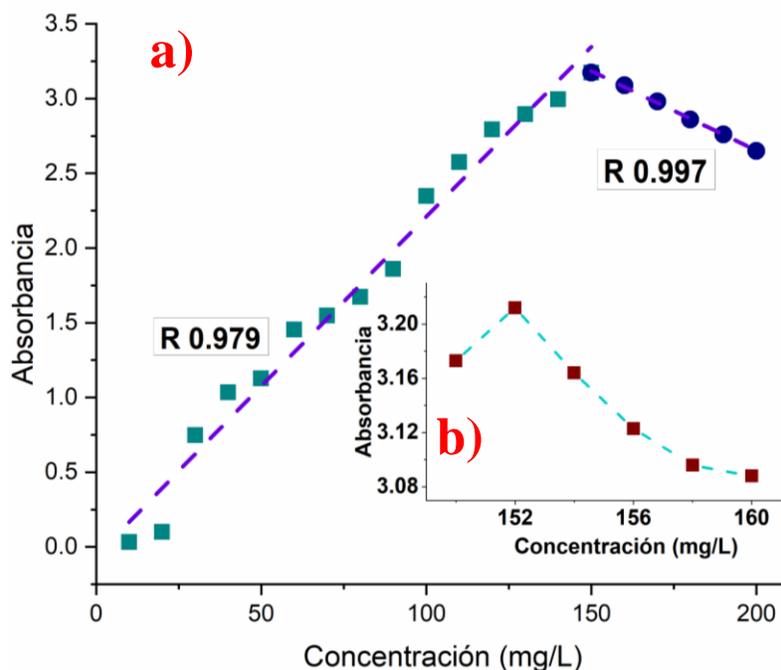


Figura 4.10 Determinación de la concentración micelar crítica del LI p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua mediante espectroscopia UV-Vis (altura del pico de absorción principal): a) rango de concentración del LI de 10 a 200 mg/L, b) rango de concentración del LI de 150 a 160 mg/L.

b. Conductimetría

Los resultados de la técnica de conductimetría pueden observarse en la Figura 4.11. La conductividad iónica de la solución aumenta linealmente con la concentración de líquido iónico de 10 a 152 mg/L. Después, el comportamiento lineal cambia bruscamente. El punto de inflexión se asocia con el CMC, tal y como se informa en la literatura, representa el inicio de la micelización.

Para las regiones pre y post-micelares, se obtuvo un coeficiente de regresión lineal de, respectivamente, 0,994 y 0,997. Esto indica que el líquido iónico es un surfactante normal con una CMC clara [24]. La disminución de la conductividad iónica de la solución después de la CMC puede atribuirse a la incorporación de moléculas de líquido iónico en las estructuras micelares, que tienen un peso molecular mayor y, por tanto, son menos móviles.

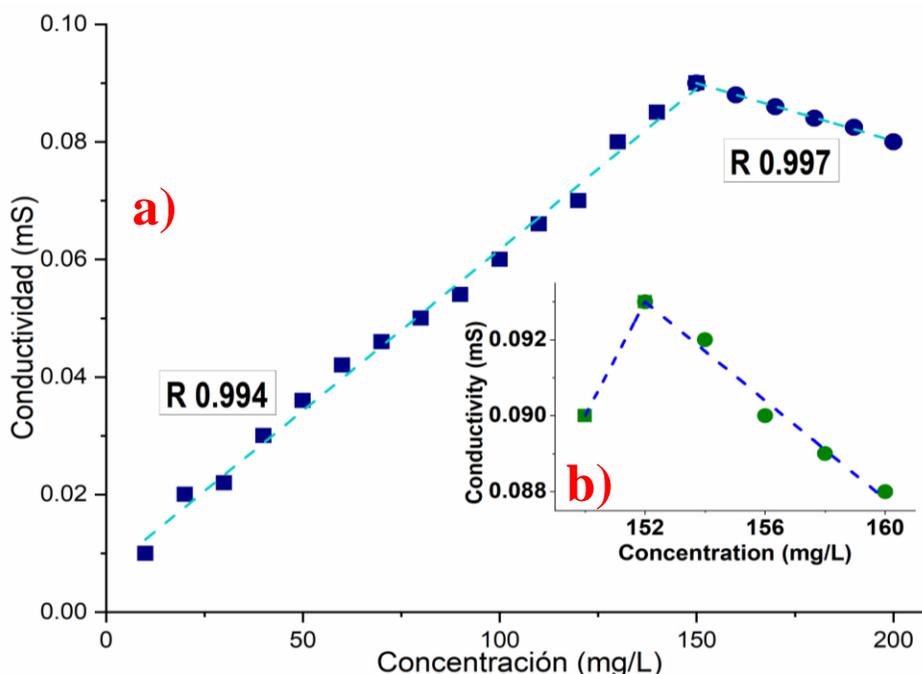


Figura 4.11 Determinación de la Concentración Micelar Crítica del LI p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua por Conductimetría: a) rango de concentración de LI de 10 a 200 mg/L, b) rango de concentración de LI de 150 a 160 mg/L.

c) Voltamperometría cíclica

La figura 4.12a muestra el voltamperograma cíclico de la solución acuosa de líquido iónico de 100 mg/L. Se observan los picos de oxidación y reducción de las unidades electroactivas del líquido iónico. La figura 4.12b muestra la variación del pico anódico (alrededor de 900 mV) con la concentración de líquido iónico. El pico anódico corresponde a la transferencia de electrones del anión al catión dentro de la molécula de líquido iónico, debido a la alta densidad de electrones del primero. [51-57].

La Figura 4.13a representa el pico de corriente anódica en función de la concentración de líquido iónico en el rango de 10 a 200 mg/L. El pico de corriente aumenta con la concentración hasta 152 mg/L (Figura 4,13b), donde se observa un punto de inflexión. Después, el pico de corriente desciende. El pico de corriente es una función tanto de la concentración como del coeficiente de difusión de las especies reactivas.

Así, más allá de la CMC, el comportamiento de la corriente se deriva de una menor cantidad de unidades de líquido iónico libre presentes en la solución y del menor coeficiente de difusión que tienen las micelas recién formadas. De este modo, se encontró que la CMC es de alrededor de 152 mg/L [29,32, 52-56].

Se calculó un valor medio de CMC de 152,6 mg/L para el líquido iónico de p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio a partir de los resultados de tres técnicas diferentes utilizadas para determinar dicho parámetro.

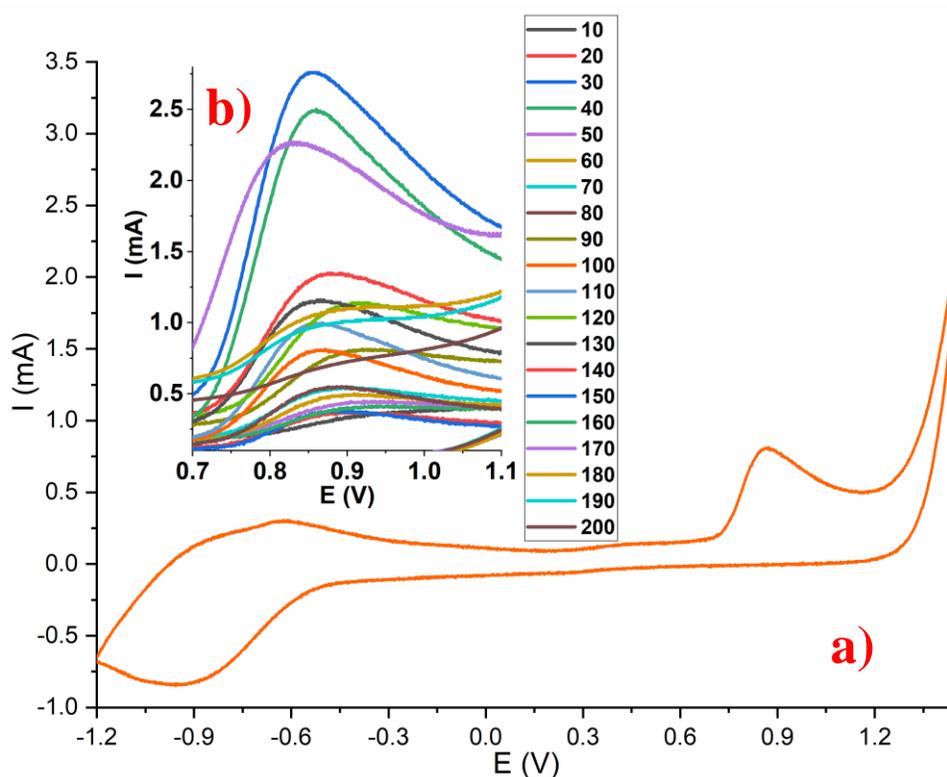


Figura 4.12 Voltamogramas cíclicos del LI p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio en agua (velocidad de barrido: 0,8 V/s, electrodo de referencia: hilo de plata, electrodo de trabajo y contraelectrodo: Placa de acero inoxidable 304): a) concentración de LI de 100 mg/L, b) rango de concentración de LI de 10 a 200 mg/L.

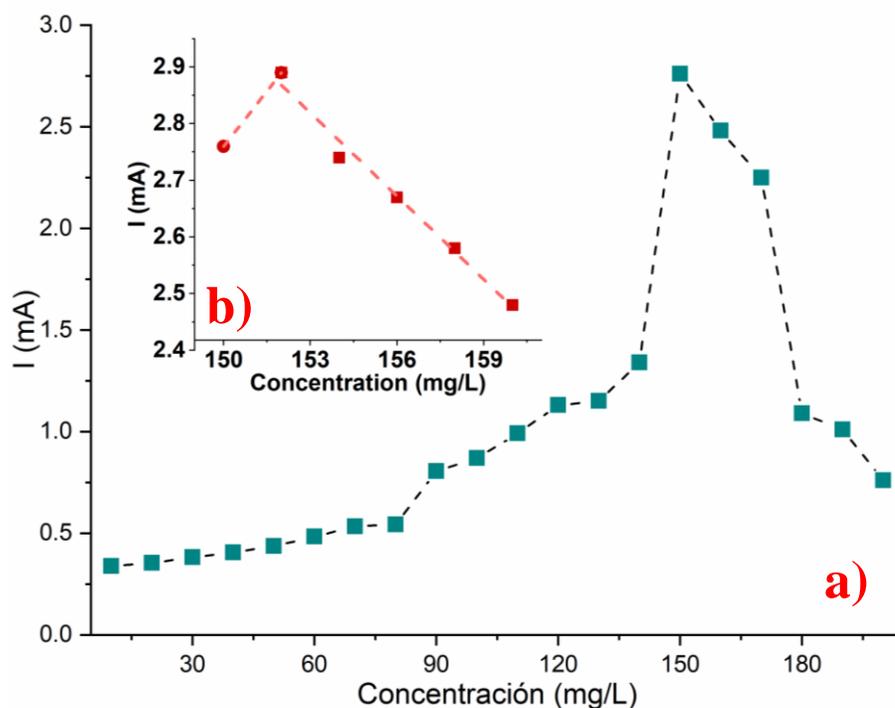


Figura 4.13 Determinación de la concentración crítica de la micela del LI p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolium en agua mediante voltamperometría cíclica (corriente de pico anódico): a) rango de concentración del LI de 10 a 200 mg/L, b) rango de concentración del LI de 150 a 160 mg/L.

4.5 Pruebas de interacción

La determinación de interacciones entre el crudo y el LI, permite conocer el comportamiento al entrar en contacto entre ellos, a continuación, se muestran los resultados obtenidos en las diversas pruebas realizadas.

4.5.1 Estabilidad de emulsiones

En la tabla 4.16 se muestran los resultados de las emulsiones que contienen LI, en donde se observa que la emulsión 70/30 es la más estable en comparación con las otras proporciones. Las emulsiones que no contiene LI duraron más de 6 meses para la separación completa de fases, lo que indica que el LI reduce la estabilidad de la emulsión [58-61].

Tabla 4.4 Estabilidad de emulsiones

<i>Emulsión crudo/agua/LI(150ppm)</i>	<i>Tiempo (días)</i>
80/20	84
70/30	93
60/40	76

4.5.2 Microscopia óptica

Después de ser identificada, por medio de la prueba de estabilidad la emulsión más estable de crudo/agua/LI, se tomó una muestra de la misma y se observó con un microscopio óptico en las escalas de 200x, 400x y 1000x. La figura 4.14, muestra una de las micrografías tomadas con el microscopio óptico, en una escala de 1000x a la emulsión 70/30 de crudo/agua/LI observando pequeñas gotas de forma redonda [60-63].

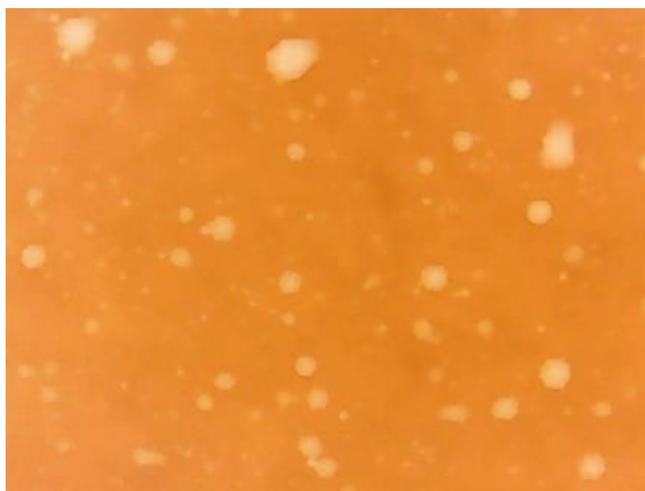


Figura 4.14 Emulsión crudo/agua/LI

4.5.3 Tensión superficial

En la tabla 4.17 se muestran los resultados de tensión superficial de las emulsiones 70/30 de crudo/agua y crudo/agua/LI (150 ppm); al comparar ambas emulsiones, se observa que la tensión es menor en la emulsión que contiene al LI, lo que indica que la adición del mismo disminuye las fuerzas internas entre moléculas en la interfase crudo-agua [62-67].

Tabla 4.5 Pruebas de tensión

<i>Emulsión</i>	<i>Tensión (dinas/cm)</i>
<i>Crudo/agua</i>	2.974
<i>Crudo/agua/LI</i>	2.431

4.5.4 Coeficiente de difusión

La figura 4.15a, muestra los voltamperogramas cíclicos de la emulsión aceite/agua adquiridos a las 8 velocidades de barrido diferentes probadas. Se observan varios procesos redox asociados al crudo de Aragón. Aparece un pico anódico importante en torno a -0,2 V y, posteriormente, la corriente aumenta debido a la descomposición del medio. Estos procesos se desplazan a valores más negativos al añadir líquido iónico al sistema (figura 4.15b). A continuación, se observa una señal cuasi-reversible a un potencial de media onda de -0,45 V, con corrientes asociadas mayores a cada velocidad de barrido [68-72].

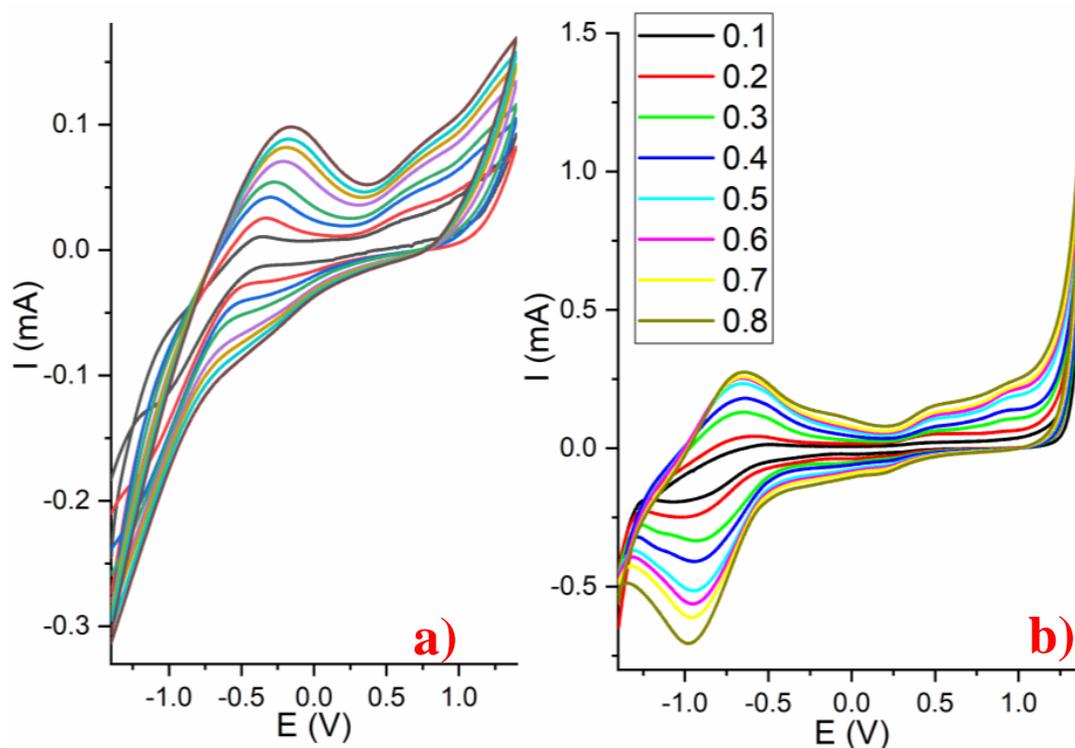


Figura 4.15 Voltamogramas cíclicos de a) emulsión Aragón-aceite/agua 70/30, b) emulsión Aragón-aceite/agua 70/30 + LI de p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (150 mg/L). Rango de velocidad de barrido: 0,1 a 0,8 V/s, electrodo de

referencia: hilo de plata, electrodo de trabajo y contraelectrodo: Placa de acero inoxidable 304.

El pico de corriente anódica del sistema con y sin líquido iónico se representa frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en la figura 4.16. La aplicación de la ecuación 2 a la pendiente del ajuste lineal de los datos conduce a un coeficiente de difusión de $D = 1,852 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el sistema agua/aceite, y $D = 4,631 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el sistema modificado con líquido iónico. Así pues, la adición del líquido iónico multiplicó aproximadamente por 2,5 el coeficiente de difusión del aceite [70-75].

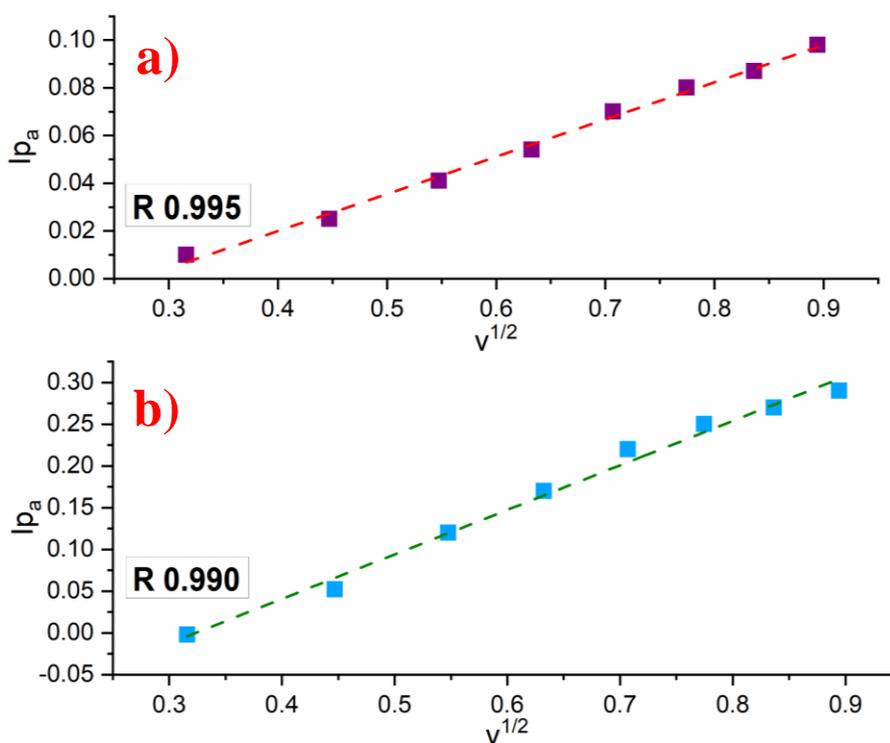


Figura 4.16 Corriente pico anódica frente a la velocidad de barrido del voltamograma cíclico para la determinación del coeficiente de difusión mediante la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 1) del aceite de Aragón en: a) emulsión aceite/agua 70/30, b) emulsión aceite/agua 70/30 + LI de p-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolío (150 mg/L).

4.5.5 Constante de unión entre crudo y LI y energía libre de unión

La figura 4.17a muestra el voltamperograma cíclico de la emulsión 70/30 aceite/agua/líquido iónico (70 mg/L). Se observa un pico anódico importante en torno a -0,7 V. La Figura 4.17b

muestra la disminución del pico anódico con el aumento de la concentración de LI en la emulsión [38-42].

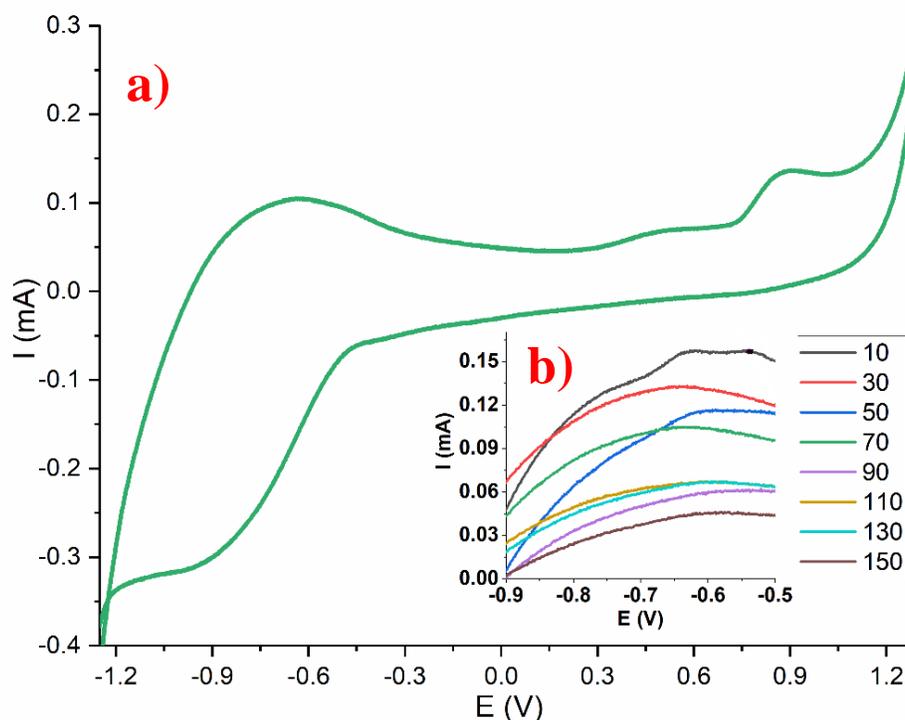


Figura 4.17 Voltamogramas cíclicos (velocidad de barrido: 0,5 V/s, electrodo de referencia: hilo de plata, electrodo de trabajo y contraelectrodo: Placa de acero inoxidable 304) de la emulsión 70/30 Aragón-aceite/agua +1-metil-3-hexilimidazolio p-toluenesulfonato de LI: a)70 mg/L de LI, b)10 a 150 mg/L de rango de concentración de LI.

La figura 4.18 muestra el gráfico de $1/CLI$ frente a $1/(1-i/i_0)$, junto con la ecuación del mejor ajuste lineal alcanzado, y su correspondiente coeficiente de correlación (R^2). Utilizando la ecuación 3, se determina una constante de unión (K) de $0,98 \times 10^4$ L/mol [41-43]. Dicha K corresponde a una energía libre de unión de $-22,78$ KJ/mol.

El valor negativo de la energía libre es un indicador de la naturaleza espontánea de la interacción. Estas observaciones son comunes en los sistemas en los que intervienen líquidos iónicos, debido a sus propiedades iónicas que favorecen los fenómenos de migración e intercambio de especies [73-79].

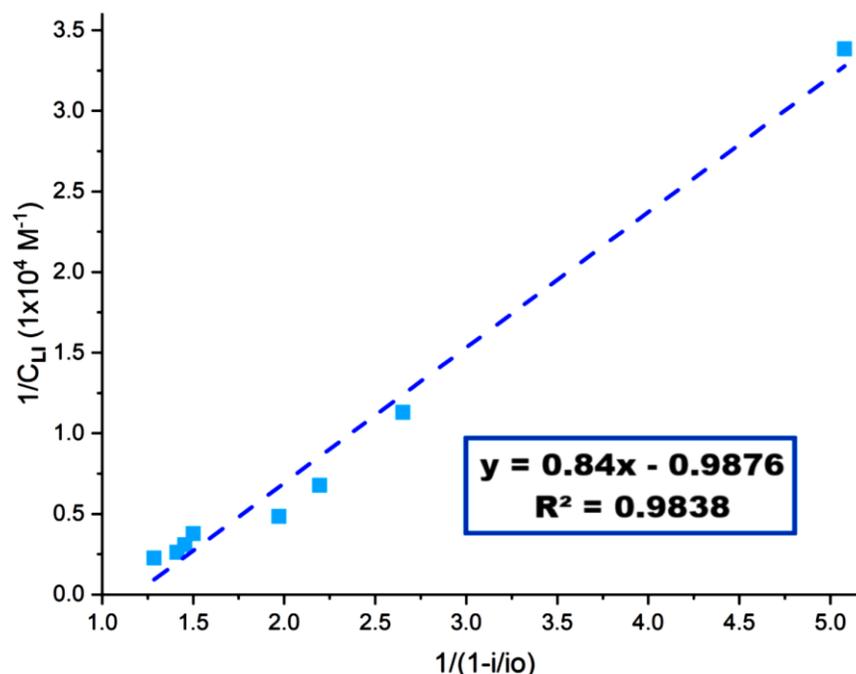


Figura 4.18 Determinación de la constante de unión de la emulsión 70/30 crudo Aragón/agua +1-metil-3-hexilimidazolio p-toluenesulfonato LI (10 a 150 mg/L) a partir de los voltamperogramas cíclicos de corriente anódica-pico mediante la ecuación 3.

4.5.6 Potencial zeta

Previo a la determinación, se seleccionó la concentración de crudo que nos permite obtener una lectura en el equipo, la cual fue 100 mg/L. A un pH similar entre las muestras y temperatura ambiente los valores de potencial zeta del crudo con los electrolitos, se observan en la tabla.

Tabla 4.6 Potencial zeta de crudo Aragón en electrolitos

<i>Electrolito</i>	<i>pH</i>	<i>Potencial zeta (mV)</i>
Agua	6.97	-12
Agua + NaCl (0.1M)	6.68	-37
Agua + FeCl ₃ (0.1M)	6.79	-41
Agua + LI (150 mg/L)	6.83	-64

De acuerdo con los valores obtenidos, se observa una carga negativa para el crudo en los cuatro electrolitos, lo que nos indica la carga presente en la superficie de la gota, al

presentarse como una diferencia de potencial entre el medio, en nuestro caso los electrolitos, y la capa estacionaria del fluido que se adhiere a la gota. Con los valores se infiere que la presencia del LI en el medio acuoso, propicia el aumento en la carga negativa del hidrocarburo, al momento de entrar en contacto con él.

En la figura 4.19 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del potencial zeta en el sistema C/A/LI con la variación de pH; solo se determinaron en los valores de pH de 2 a 12, debido a que en los valores restantes de la escala se presentaba inestabilidad que se veía reflejado en las lecturas del equipo al presentar lo que se denomina como ruido.

Los resultados a valores ácidos, indican un aumento en la carga negativa del hidrocarburo, caso contrario ocurre en valores básicos, mostrando una carga menor en la gota de crudo, tendiente hacia valores positivos; a mayor potencial zeta, mayor es la carga superficial, con ello puede incrementar la velocidad de desplazamiento electroforético de la gota de crudo, por tanto, la dependencia del potencial zeta con respecto al pH es muy relevante. El conocer el comportamiento de la gota de hidrocarburo al momento de tener la interacción con el LI presente en el medio, permite al momento de realizar simulaciones, plantear diversos escenarios donde estos resultados sirven como la base para la interpretación del sistema a diferentes condiciones.

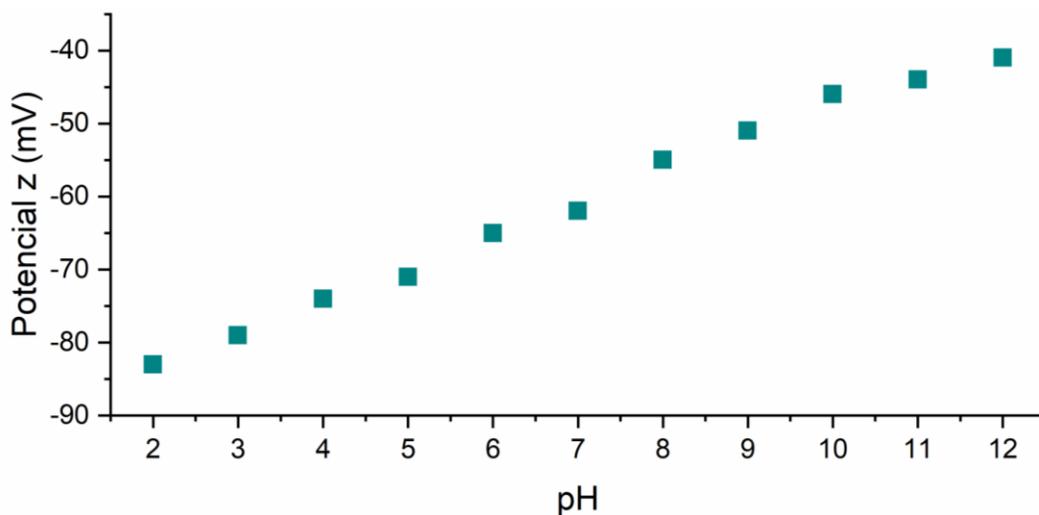


Figura 4.19 Potencial zeta del sistema C/A/LI

4.6 Sistema electroquímico

La descripción de un sistema electroquímico, involucra la definición de las partes que lo forman y las variables presentes en el, y como la relación entre ellas propicia la obtención de información al realizar experimentos o reacciones que involucren diferentes especies. En la figura 4.20 se muestra el esquema del sistema electroquímico para el desarrollo de la investigación donde:

- a) Es la fuente de poder (0-60 volts) con sus conexiones hacia la celda
- b) Es la celda electroquímica cuyas medidas son 12 x 7 x 6 cm; contiene los electrodos de acero inoxidable 304 (AI-304) a los cuales se les coloca las conexiones de la fuente de poder.
- c) El microscopio digital con el cual se hace el seguimiento de la movilidad de la gota de crudo en el agua.
- d) El cronometro con el cual se obtiene el tiempo de cada uno de los experimentos.
- e) Una fuente de luz para observar de mejor manera la gota de crudo en la celda electroquímica.
- f) Recipiente que contiene al crudo y la micropipeta con la cual se mide el volumen de la gota del crudo en la celda.
- g) El ordenador al cual está conectado el microscopio digital.

En la figura 4.21, se muestran algunas fotografías del sistema electroquímico.

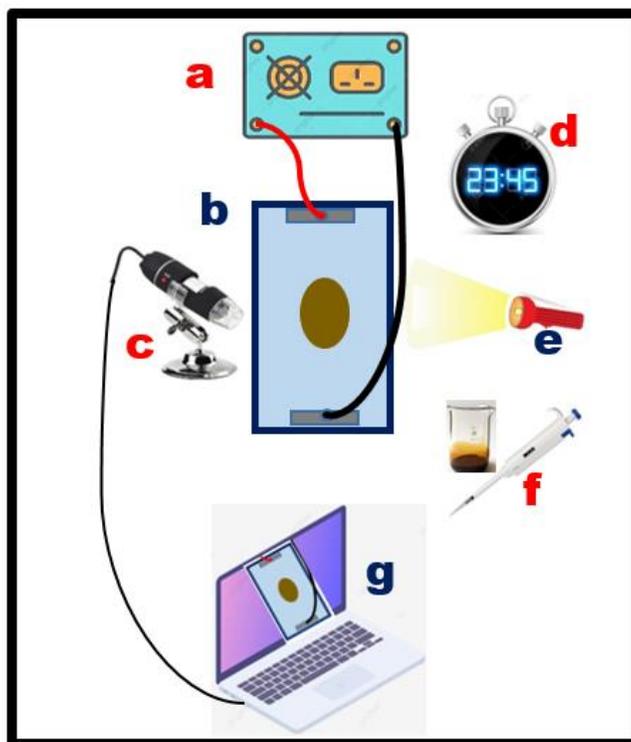


Figura 4.20 Sistema electroquímico, a) Fuente de poder, b) celda electroquímica, c) microscopio digital, d) cronometro, e) Fuente de luz, f) Recipiente y micropipeta, g) Ordenador.





Figura 4.21 Sistema electroquímico

4.7 Experimentos en celda electroquímica

Con la definición del sistema electroquímico, se plantearon los experimentos a realizar para el seguimiento de la movilidad de una gota de crudo Aragón en el agua, fijando los valores del volumen de electrolito (100 ml), volumen de gota de crudo Aragón (10 μL), área total de electrodos (6.75 cm^2), área de electrodo sumergida (4.32 cm^2), y como variables:

- Voltaje: en un intervalo de 1-10 volts con incrementos de 1 volt.
- Distancia entre electrodos: son tres las distancias empleadas 10 (D1), 8 (D2) y 6 (D3) cm.
- Electrolito: se utilizan 4 diferentes, agua (A), agua-NaCl (ANC), agua- FeCl_3 (AFC) y agua-LI (ALI).

De acuerdo a las variables empleadas se tiene un total de 120 experimentos los cuales se realizan por triplicado, donde se registra la distancia recorrida por la gota de crudo y el tiempo en cada uno de los experimentos. Se colocó una hoja milimétrica al fondo de la celda electroquímica para la medición de la distancia. En las tablas 4.7, 4.8 y 4.9 se muestran los experimentos para las distancias D1, D2 y D3 respectivamente, que se realizaron bajo diferentes condiciones.

Tabla 4.7 Diseño de experimentos para D1

Exp	Nombre	Exp	Nombre	Exp	Nombre	Exp	Nombre
1	1-V1-A	11	1-V1-ANC	21	1-V1-AFC	31	1-V1-ALI
2	1-V2-A	12	1-V2-ANC	22	1-V2-AFC	32	1-V2-ALI
3	1-V3-A	13	1-V3-ANC	23	1-V3-AFC	33	1-V3-ALI
4	1-V4-A	14	1-V4-ANC	24	1-V4-AFC	34	1-V4-ALI
5	1-V5-A	15	1-V5-ANC	25	1-V5-AFC	35	1-V5-ALI
6	1-V6-A	16	1-V6-ANC	26	1-V6-AFC	36	1-V6-ALI
7	1-V7-A	17	1-V7-ANC	27	1-V7-AFC	37	1-V7-ALI
8	1-V8-A	18	1-V8-ANC	28	1-V8-AFC	38	1-V8-ALI
9	1-V9-A	19	1-V9-ANC	29	1-V9-AFC	39	1-V9-ALI
10	1-V10-A	20	1-V10-ANC	30	1-V10-AFC	40	1-V10-ALI

Tabla 4.8 Diseño de experimentos para D2

Exp	Nombre	Exp	Nombre	Exp	Nombre	Exp	Nombre
41	2-V1-A	51	2-V1-ANC	61	2-V1-AFC	71	2-V1-ALI
42	2-V2-A	52	2-V2-ANC	62	2-V2-AFC	72	2-V2-ALI
43	2-V3-A	53	2-V3-ANC	63	2-V3-AFC	73	2-V3-ALI
44	2-V4-A	54	2-V4-ANC	64	2-V4-AFC	74	2-V4-ALI
45	2-V5-A	55	2-V5-ANC	65	2-V5-AFC	75	2-V5-ALI
46	2-V6-A	56	2-V6-ANC	66	2-V6-AFC	76	2-V6-ALI
47	2-V7-A	57	2-V7-ANC	67	2-V7-AFC	77	2-V7-ALI
48	2-V8-A	58	2-V8-ANC	68	2-V8-AFC	78	2-V8-ALI
49	2-V9-A	59	2-V9-ANC	69	2-V9-AFC	79	2-V9-ALI
50	2-V10-A	60	2-V10-ANC	70	2-V10-AFC	80	2-V10-ALI

Tabla 4.9 Diseño de experimentos para D3

Exp	Nombre	Exp	Nombre	Exp	Nombre	Exp	Nombre
81	3-V1-A	91	3-V1-ANC	101	3-V1-AFC	111	3-V1-ALI
82	3-V2-A	92	3-V2-ANC	102	3-V2-AFC	112	3-V2-ALI
83	3-V3-A	93	3-V3-ANC	103	3-V3-AFC	113	3-V3-ALI

84	3-V4-A	94	3-V4-ANC	104	3-V4-AFC	114	3-V4-ALI
85	3-V5-A	95	3-V5-ANC	105	3-V5-AFC	115	3-V5-ALI
86	3-V6-A	96	3-V6-ANC	106	3-V6-AFC	116	3-V6-ALI
87	3-V7-A	97	3-V7-ANC	107	3-V7-AFC	117	3-V7-ALI
88	3-V8-A	98	3-V8-ANC	108	3-V8-AFC	118	3-V8-ALI
89	3-V9-A	99	3-V9-ANC	109	3-V9-AFC	119	3-V9-ALI
90	3-V10-A	100	3-V10-ANC	110	3-V10-AFC	120	3-V10-ALI

Se esquematiza en la figura 4.22, lo que ocurre dentro de la celda electroquímica; se muestra el lugar donde se coloca la gota de crudo, la dirección del campo eléctrico aplicado, la posición del cátodo y el ánodo, la distancia entre los electrodos de AI-304, la dirección del flujo de la gota y la distancia recorrida por la gota, cuyo valor es registrado para cada uno de los experimentos.

Los datos de distancia recorrida por la gota con la aplicación del campo eléctrico, se agruparon en tres gráficas para cada una de las distancias entre los electrodos de AI-304, donde se presentan los valores para cada uno de los electrolitos; en las figuras 4.23, 4.24 y 4.25 se muestran los datos de movilidad de la gota de crudo obtenidos para la distancia D1, D2 y D3 respectivamente.

El incremento de la velocidad con el aumento del potencial aplicado a electrodos, tiende a ser de comportamiento lineal para cada uno de los electrolitos involucrados. Comparando los datos obtenidos con el potencial zeta para cada uno de los electrolitos, se corrobora que a mayor valor de carga superficial, la velocidad de desplazamiento electroforético de la gota de hidrocarburo se incrementa, dando como resultado que las velocidades donde está presente el LI, son mayores en comparación con los electrolitos de cloruros y el agua en cada una de las distancias entre electrodos.

Se observa que, al disminuir la distancia entre los electrodos, mayor es la velocidad de desplazamiento electroforético al ser el campo eléctrico más intenso; en potenciales altos, se aprecia un aplanamiento de la curva de velocidad para los casos de mayor campo eléctrico

(D3), siendo importante porque al ya no existir una dependencia de tipo lineal entre la velocidad y el voltaje, lo cual se puede deber a ciertos efectos secundarios como la distorsión de la gota de crudo por la acción del campo eléctrico.

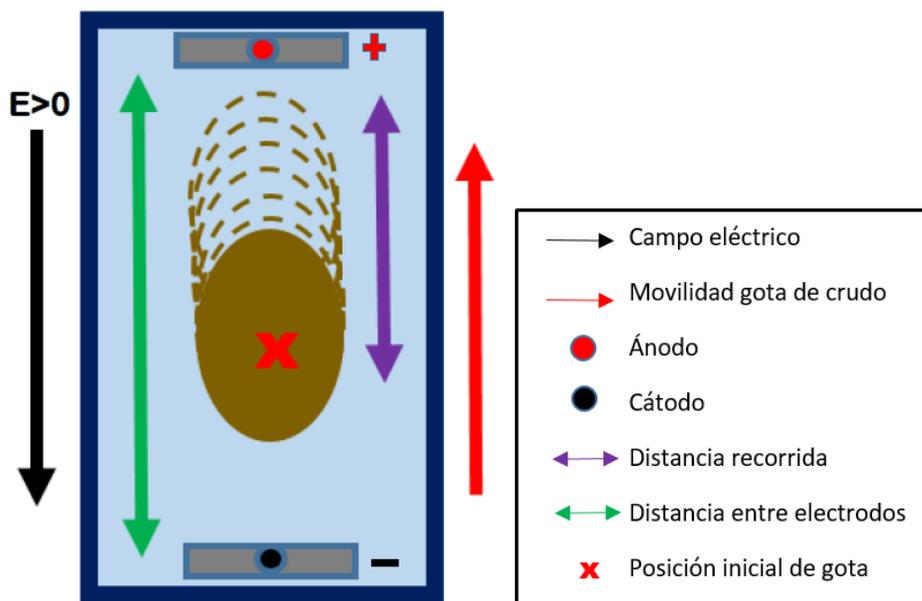


Figura 4.22 Esquema de experimento en celda electroquímica.

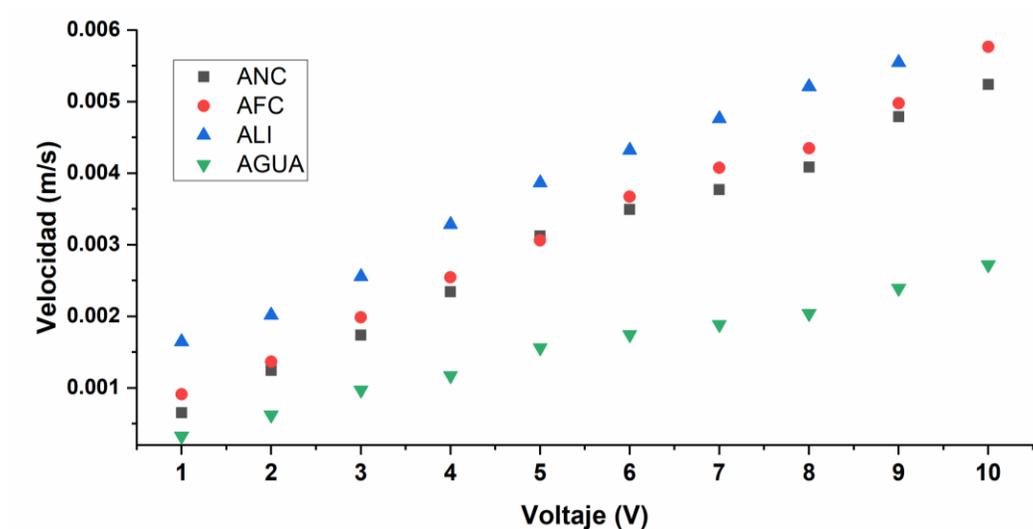


Figura 4.23 Velocidad del crudo en los electrolitos para D1(10 cm), para ANC (agua con cloruro de sodio 0.1M), AFC (agua con cloruro férrico 0.1M), ALI (agua con LI a 150 mg/L) y Agua.

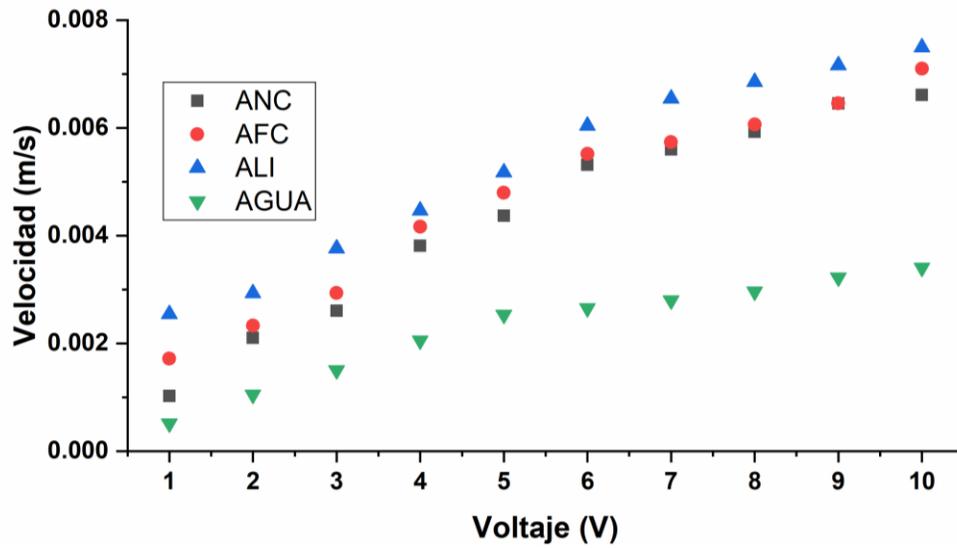


Figura 4.24 Velocidad del crudo en los electrolitos para D2 (8 cm), para ANC (agua con cloruro de sodio 0.1M), AFC (agua con cloruro férrico 0.1M), ALI (agua con LI a 150 mg/L) y Agua.

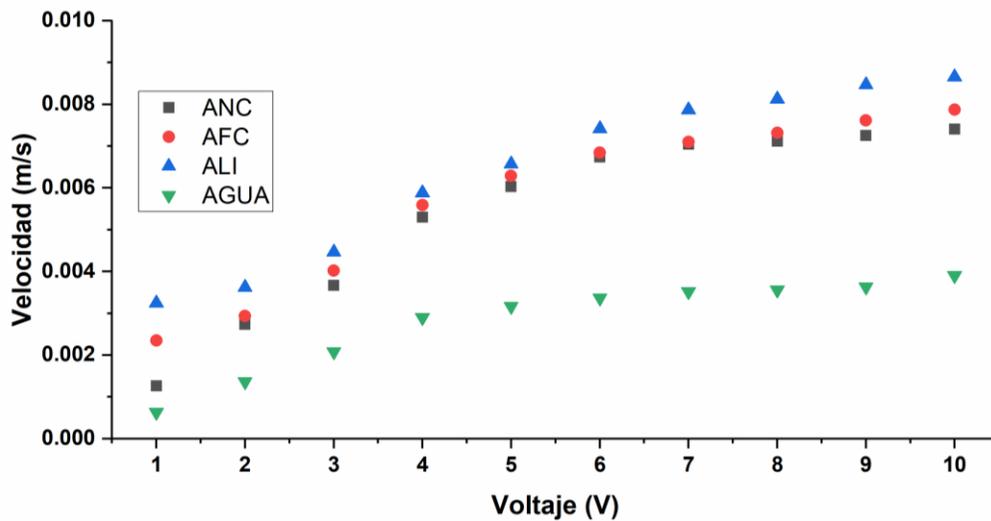


Figura 4.25 Velocidad del crudo en los electrolitos para D3 (6 cm), para ANC (agua con cloruro de sodio 0.1M), AFC (agua con cloruro férrico 0.1M), ALI (agua con LI a 150 mg/L) y Agua.

4.8 Definición del tipo de movilidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos, lo observado en el sistema electroquímico y realizando una comparación con los tipos de movimientos electrocinéticos, el transporte de

la gota de crudo en el agua se realiza por medio de electroforesis, la cual es el movimiento de un medio disperso a través de una fase móvil, en nuestro caso es la gota cargada a través del medio acuoso debido a la influencia de la aplicación de un campo eléctrico.

Dentro de las condiciones presentadas en el sistema y de acuerdo a los tipos de electroforesis que existen, la de tipo flujo libre, se adecua a las características del mismo, donde las gotas se mueven de forma libre en el medio en el que se encuentran (figura 4.26); al establecerse un campo eléctrico la especie cargada se moverá en dependencia al signo de su carga y de su movilidad electroforética, distribuyéndose en zonas bien establecidas. Al agregar el LI al sistema toma la función de modificador de la carga superficial y ancho de la doble capa eléctrica, lo cual fomenta una modificación de la velocidad de desplazamiento electroforético de la gota de crudo en el medio acuoso, permitiendo el desplazamiento del hidrocarburo hacia la zona donde están presentes las cargas que componen al campo eléctrico aplicado.

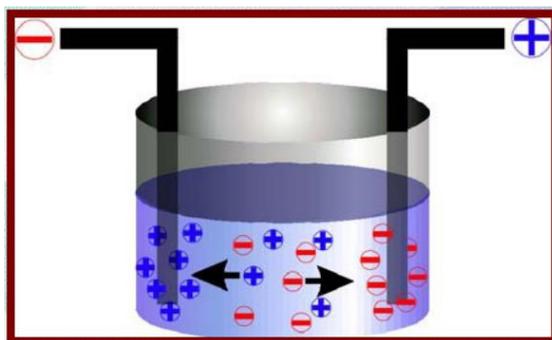


Figura 4.26 Electroforesis de flujo libre.

4.9 Desarrollo del modelo

En comparación con la partícula sólida, la interfase móvil agua-crudo y la carga superficial móvil de la gota de crudo, así como el flujo interno dentro de la gota de crudo, tienen un impacto significativo en el movimiento de la gota.

Por lo general, una gota de crudo en el agua surge y acaba alcanzando una posición cerca de una interfase plana aire-agua con una pequeña distancia de separación debido a las interacciones entre las dos interfases cargadas. Cuando se aplica un campo eléctrico de

corriente continua (CC) en la fase acuosa, el efecto electrocinético generado en las dos interfaces cargadas provocará el movimiento de la gota de aceite cerca de la interfase aire-agua (figura 4.27). Este tipo de movimiento electrocinético es útil para manipular la gota de crudo cerca de la interfase aire-agua para aplicaciones potenciales en la concentración y separación de gotas de crudo del agua.

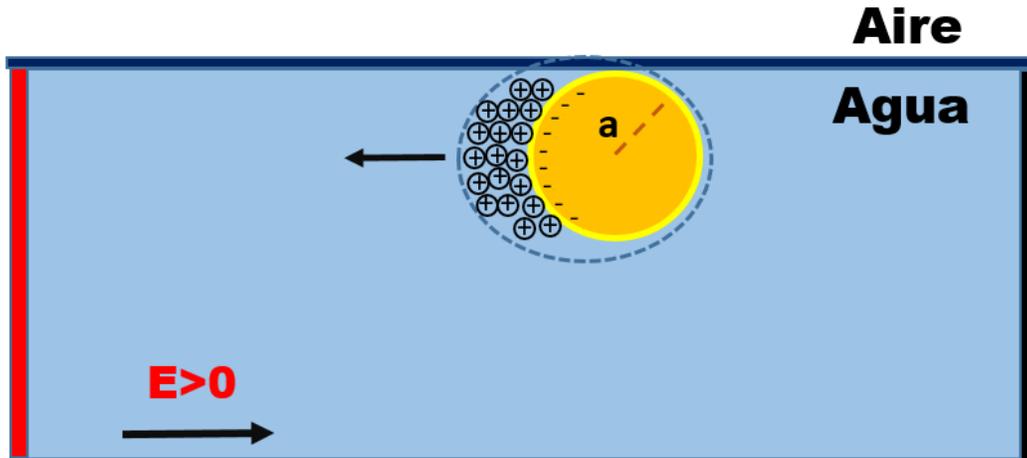


Figura 4.27 Campo eléctrico en una partícula.

Con los experimentos realizados en la celda electroquímica, se realiza el tratamiento de datos obtenidos de distancia recorrida por la gota, tiempo de experimento y la obtención de la velocidad de desplazamiento, para el desarrollo de un modelo que permita describir el proceso.

El modelo general se basa en el sistema formado por las ecuaciones gobernantes que se presentan a continuación:

Poisson

$$\text{a) } \nabla * (\epsilon \nabla \Phi) = -\rho_f \qquad \text{b) } \rho_f = \sum_{i=1}^N Z_i e n_i \qquad (4.1)$$

Nernst-Planck (NP).

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \nabla * (D_i \nabla n_i + u_i \nabla \Phi) \qquad (4.2)$$

Navier-Stokes (NS)

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u * \nabla u = \mu \nabla^2 u + f_b \qquad (4.3)$$

Ec. Continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (4.4)$$

Ec. de estado (4.5)

$$p = p_0 + L * \nabla \rho$$

Donde p: Presión, ρ : Densidad, \mathbf{z}_i : balance de especies, ϕ : potencial eléctrico, ϵ : permitividad de vacío, \mathbf{D}_i : difusividad, \mathbf{n}_i : concentración de las especies, \mathbf{v} : velocidad de fluido, \mathbf{u} : viscosidad, \mathbf{f}_b : fuerza de un cuerpo debida a un campo eléctrico.

Se utiliza la ecuación de Poisson combinada con las ecuaciones de Nernst-Planck para determinar la distribución del potencial eléctrico a través de la doble capa eléctrica. La primera es la ecuación de Poisson, la segunda es un complemento y representa la densidad de carga volumétrica en el electrolito, y es una función de la concentración de iones presentes y su carga.

Las ecuaciones de Nernst-Planck son las ecuaciones de transporte de masa, y se utilizan para estudiar el movimiento de las especies iónicas en la solución electrolítica y junto con Poisson determinan la distribución de potencial a través de la doble capa junto a la gota.

Con la determinación de la distribución de potencial a través de la doble capa eléctrica, se puede determinar la carga superficial de la gota, la cual se obtiene como una función de la derivada del potencial eléctrico en la superficie de la gota.

La ecuación de Navier-Stokes modificada (que incluye la fuerza del cuerpo eléctrico generada por la acción del campo eléctrico sobre el fluido que contiene la doble capa eléctrica junto a la gota rígida) permite determinar el movimiento del fluido alrededor de la gota durante el desplazamiento electroforético debido al flujo electroosmótico. Este movimiento es importante porque es contrario al movimiento de la gota y, por lo tanto, genera una fuerza de retardo en la gota (conocida como retardo electroforético).

La velocidad total de la gota será entonces una función de la fuerza aplicada por el campo eléctrico externo sobre la gota (multiplicada por la carga superficial de la gota obtenida de la solución de las ecuaciones de Poisson y Nernst-Planck), también de la fuerza de retardo

electroforético generada por el fluido adyacente a la gota (que contiene la doble capa eléctrica) y la fuerza de arrastre (arrastre hidrodinámico de Stokes) ejercida por el electrolito estático sobre la gota en movimiento.

El desarrollo de la solución del modelo comprende la determinación del perfil de potencial eléctrico a través de la doble capa eléctrica y la determinación del campo eléctrico en la superficie de la gota de hidrocarburo para la obtención de la densidad de carga superficial (Ec. 4.6) y la carga total (Ec. 4.7) para con ello obtener la velocidad estacionaria (Ec. 4.8).

$$q_s = \epsilon K \Psi \left(1 + \frac{1}{Ka} \right) \quad (4.6)$$

$$Q = 4\pi r^2 q_s \quad (4.7)$$

$$U = \frac{QE}{6\pi\mu a} \quad (4.8)$$

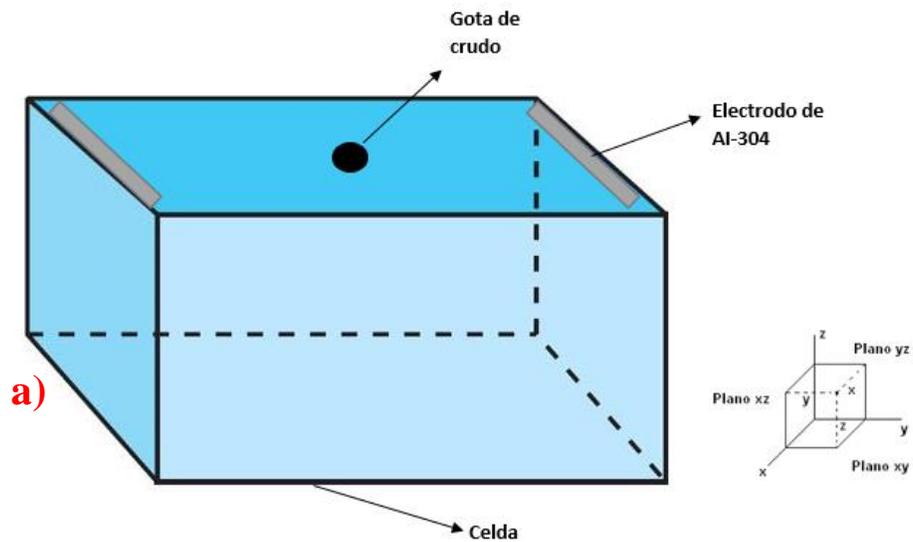
Sin embargo, hay que mencionar que para la solución de Navier-Stokes es necesario considerar adicionalmente la ecuación de continuidad, para un fluido de densidad constante. La ecuación de Navier-Stokes y la de continuidad dan las componentes de la velocidad del fluido y la diferencia de presión dentro del fluido. En el caso de los electrolitos líquidos, se consideran incompresibles, por lo que no sufren cambios de densidad con respecto a los cambios de presión.

La estrategia para resolver ambas ecuaciones en un sistema líquido es utilizar la ecuación de continuidad para un sistema "compresible" (considerando que los líquidos tienen un pequeño grado de compresibilidad). Luego se utiliza una "ecuación de estado" que relaciona los cambios de presión con la densidad del fluido (en nuestro caso será el agua). La combinación de estas ecuaciones constituye el modelo para obtener el movimiento de una gota de crudo ligero al variar el campo eléctrico.

4.9.1 Modelo de vista general. Análisis de la distribución de potencial.

La implementación del modelo se realizó en el software FlexPDE de uso general para la solución de las ecuaciones diferenciales, discretizando el dominio definido en elementos triangulares. La solución del modelo se presenta en forma bidimensional, en coordenadas cartesianas (x,y).

La figura 4.28a es la representación esquemática de la gota de crudo interpretándola como una esférica rígida y sumergida dentro de la celda, cuya geometría es un prisma rectangular en la cual la gota se encuentra inmersa en el eje central de la celda y los electrodos. En 4.28b se observa la vista superior de la gota de crudo al centro entre los electrodos, lo cual permite inferir una condición de simetría en el sistema; la representación del dominio geométrico para el análisis por elementos finitos, se muestra en la figura 4.28c.



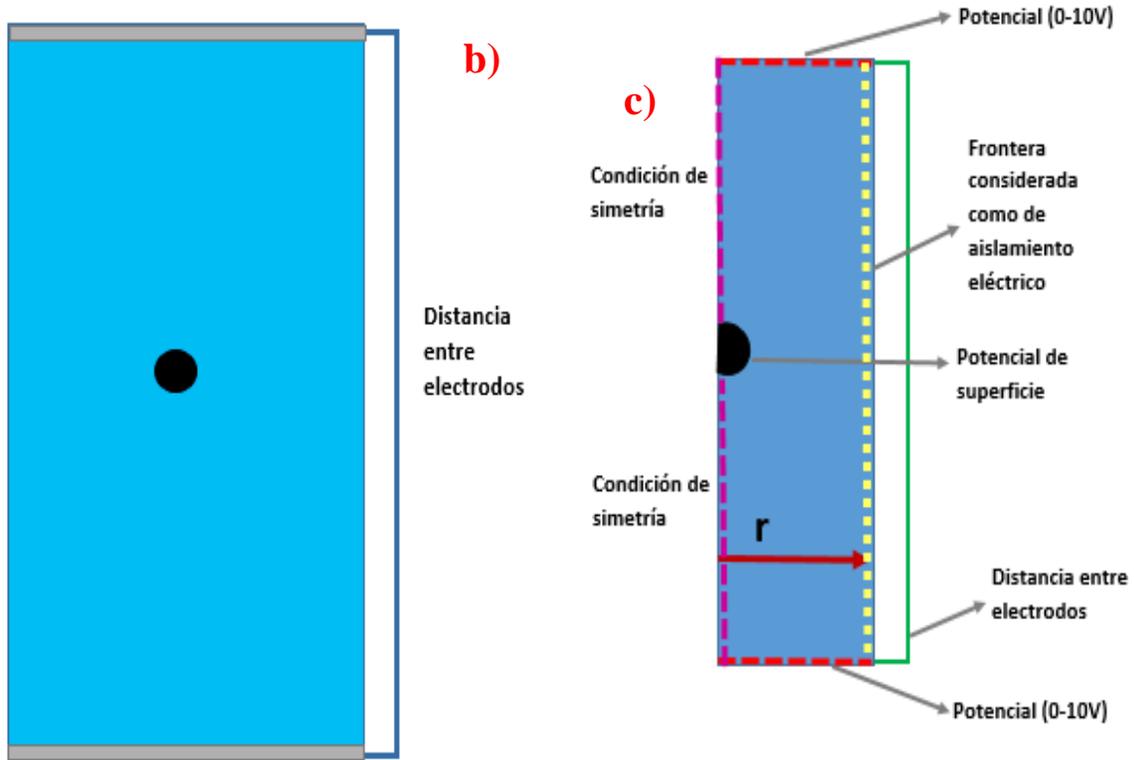


Figura 4.28 Representación esquemática de la gota de crudo en la celda electroquímica, a) Vista lateral de la celda, b) Vista superior de la celda, c) Dominio geométrico.

Para el análisis de la distribución de potencial se inició considerando un electrolito binario simétrico disuelto en el solvente y descartando el flujo electrosomótico alrededor de la gota, lo que compacta las ecuaciones de Poisson y Nernst-Planck en una sola que se conoce como la ecuación de Poisson-Boltzmann. Se utilizó la forma adimensional de la ecuación de Poisson-Boltzmann (Ec 4.9) y la forma dimensional (Ec. 4.10), donde Ψ es el potencial, k es la longitud de Debye (Ec. 4.11), z es la valencia iónica, e es la carga del electrón, n es la concentración en número de iones de electrolito binario simétrico, ϵ es la permitividad dieléctrica, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

$$\nabla^2 \Psi = \sinh \Psi \quad (4.9)$$

$$\nabla^2 \Psi = k^2 \sinh \Psi \quad (4.10)$$

$$k = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 n_\infty}{\epsilon k_B T}} \quad (4.11)$$

En la figura 4.29, se observa la distribución del potencial de la gota a lo largo de la formación de la doble capa eléctrica en el dominio establecido empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en la forma adimensional; la estructura se muestra desde la superficie de la gota hasta el borde la celda que se encuentra en aislamiento eléctrico.

Se puede observar una distribución tendiente a presentar potenciales similares al valor de la superficie de la gota cercana a ella y potenciales casi nulos cerca de la pared de la celda. La figura 4.30, muestra la solución por elementos finitos de la ecuación ingresada en el programa, con el arreglo triangular.

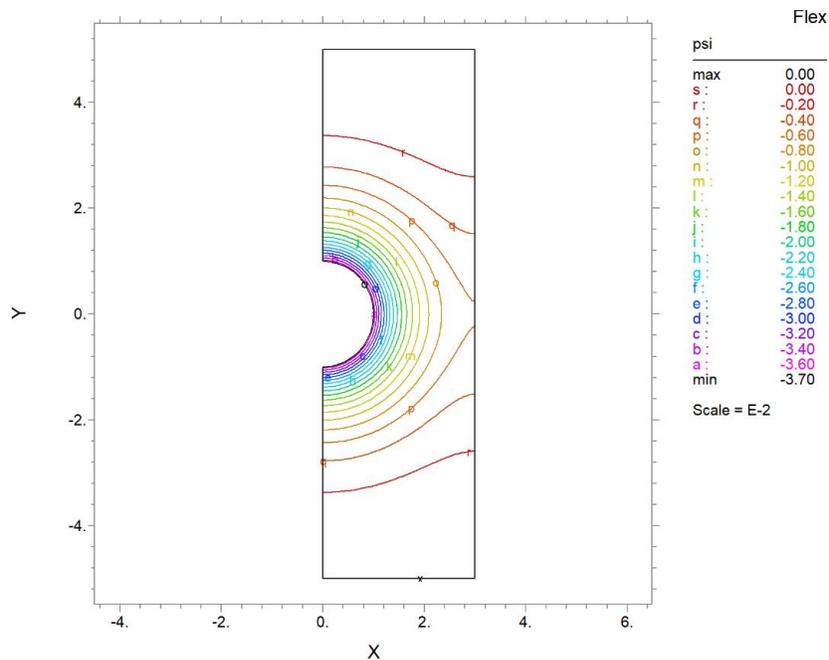


Figura 4.29 Graficas de distribución de potencial con Ec. de Poisson.

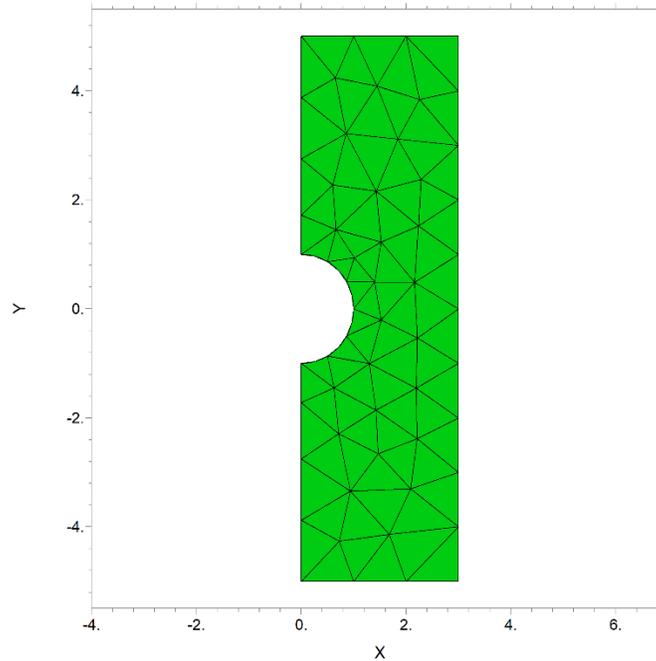


Figura 4.30 Malla generada en la solución por elementos finitos de potencial a través de la doble capa eléctrica junto a la gota.

4.9.2 Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas cartesianas, NaCl.

Se dio solución a la ecuación diferencial, obteniendo la distribución de potencial eléctrico a través de la doble capa eléctrica junto a la superficie de la gota sumergida, siendo el segundo acercamiento, para la obtención de la velocidad electroforética de la gota de hidrocarburo. Empleando el electrolito binario simétrico de NaCl en coordenadas cartesianas de dos dimensiones (x,y) , y teniendo un sistema sin flujo electroosmótico, se resuelve para la geometría descrita en la figura 4.29b, donde la determinación de la distribución de potencial permite la obtención del campo eléctrico, la carga superficial y la fuerza de arrastre y con ello la velocidad de desplazamiento de la gota de hidrocarburo.

En la figura 4.31, se muestra la distribución de potencial obtenido para 8V con una distancia entre electrodos de 0.06m; se observa poca uniformidad en la distribución del potencial al aplicar el potencial a los electrodos, y teniendo los valores altos de potencial cerca de los electrodos y casi nulos en la cercanía con la superficie de la gota de crudo.

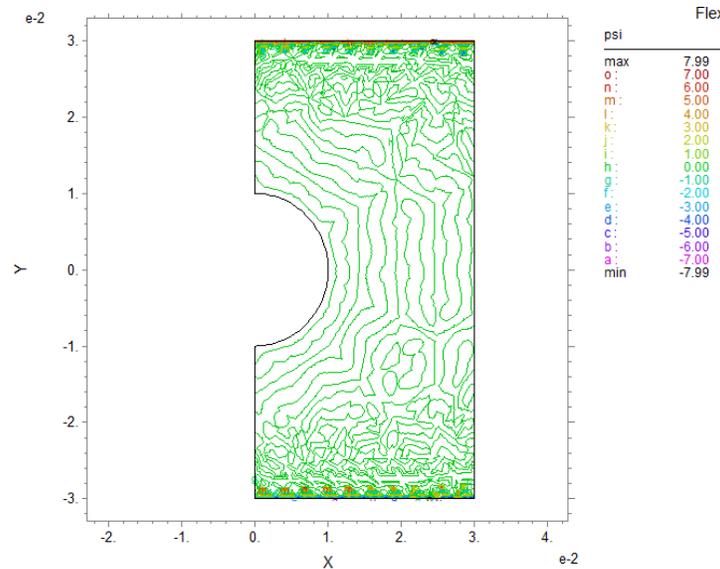


Figura 4.31 Distribución de potencial a lo largo del dominio para la distancia D3 con la aplicación de 8V.

Al obtener poca uniformidad en la distribución de potencial, se buscó realizar un cambio en la geometría empleada para la simulación del movimiento de la gota al cambiar el sistema de coordenadas empleado y la cantidad de dimensiones simuladas.

4.9.3 Modelo Poisson-Boltzmann, coordenadas esféricas, NaCl.

El tercer acercamiento al desarrollo de la obtención de la velocidad electroforética del movimiento de la gota de crudo, se realizó con la implementación de la ecuación de Poisson-Boltzmann al sistema que se muestra en la figura 4.32. Se tiene una gota esférica rígida, sumergida en un electrolito binario simétrico de NaCl, considerando un sistema simplificado sin flujo electroosmótico; se da solución a la ecuación diferencial para resolver la distribución de potencial eléctrico a través de la doble capa eléctrica junto a la superficie de la gota sumergida, donde se involucra el potencial de superficie de la misma.

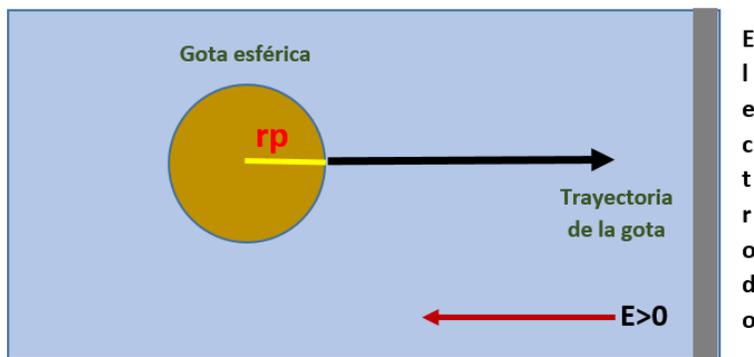


Figura 4.32 Sistema para coordenadas esféricas

Con la obtención de la distribución de potencial se determinó el campo eléctrico interno en la superficie de la gota y con ello se calculó la densidad de carga superficial. Posteriormente se calculó la carga total de superficie de la partícula y en combinación con el campo eléctrico externamente aplicado y la fuerza de arrastre generada por el electrolito acuoso se determinó la velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético.

Se implementó en coordenadas esféricas de forma unidimensional (eje x), al ser solo el movimiento observado de manera experimental, donde se estudia el perfil de potencial en función del radio de la gota de hidrocarburo. Entre los datos empleados para la solución del modelo se encuentran: radio de la gota (0.013 m), potencial aplicado a electrodos, distancia entre electrodos, potencial de superficie de la gota el cual es definido como el potencial zeta obtenido en cada uno de los electrolitos (-37 mV), concentración del electrolito (0.1 M) y temperatura (30°C).

Se obtuvieron los valores de -0.026736 C/m^2 de carga superficial y $-3.3597 \times 10^{-5} \text{ C}$ para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de hidrocarburo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.10 para la distancia entre electrodos D2 (0.08 m).

Tabla 4.10 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D2 (0.08 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas, gota esférica.

Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)	Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)
1	0.111399	6	0.668396
2	0.222799	7	0.779796
3	0.334198	8	0.891195
4	0.445598	9	1.002594
5	0.556997	10	1.113994

La figura 4.34, muestra las velocidades estacionarias obtenidas de la simulación para el electrolito de NaCl empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann. Se graficaron contra el voltaje aplicado a los electrodos (0-10 V) y se presentan para las tres distancias entre electrodos (D1, D2 y D3); la letra P indica los valores que presenta el programa y la letra E los experimentales.

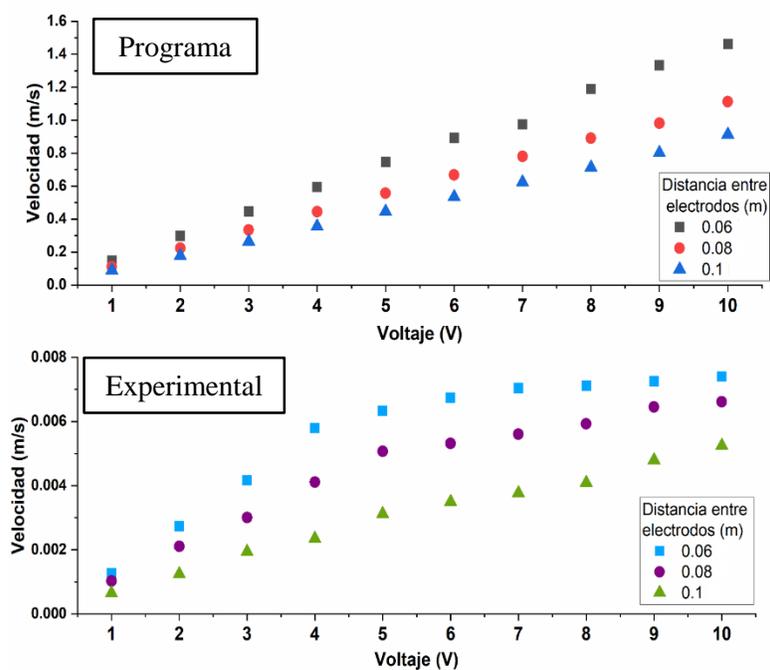


Figura 4.33 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas.

Se observa que las velocidades aumentan de manera proporcional con el incremento del voltaje aplicado a los electrodos, pero al comparar los datos arrojados por el programa contra

los experimentales, se ve una diferencia de aproximadamente dos órdenes de magnitud mayores en los valores de la simulación. El modelo considera una esfera rígida completamente sumergida en el medio, y con ello presenta un área superficial mayor que la de la gota experimental, al presentar un incremento en el área, se presenta mayor carga superficial y con ello, mayor velocidad de desplazamiento al comparar contra los datos experimentales.

4.9.4 Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas esféricas, NaCl.

La siguiente modificación en la simulación de la movilidad de la gota de crudo, se realizó empleando las ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho_f}{\epsilon} \quad (4.12)$$

$$\rho_f = \sum_i z_i e n_i \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla * \left[n_i - D \nabla n_i - \frac{z_i e n_i D}{k_B T} \nabla \Psi \right] \quad (4.14)$$

De la misma forma que en el acercamiento anterior, se emplea el electrolito binario simétrico de NaCl, sin flujo electroosmótico a una esfera rígida sumergida, empleando su potencial de superficie, las cargas presentes de los iones (en este caso es +1, -1, al ser electrolito binario simétrico) y sus constantes de difusión de iones (0.604×10^{-9} para el Na y 1.96×10^{-9} para el Cl); se calcula de manera análoga la distribución de potencial eléctrico, el campo eléctrico en la superficie de la gota, la densidad de carga superficial, la carga eléctrica total y con ello, la velocidad de desplazamiento electroforético de la gota de hidrocarburo.

Se obtuvieron los valores de -0.020709 C/m^2 de carga superficial y $-2.602433 \times 10^{-5} \text{ C}$ para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de crudo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.11 para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m).

Tabla 4.11 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas, gota esférica.

Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)	Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)
1	0.115053	6	0.690317
2	0.230106	7	0.805370
3	0.345158	8	0.920422
4	0.460211	9	1.035475
5	0.575264	10	1.150528

Se continuó empleando coordenadas esféricas en una sola dimensión y, la comparación de los datos obtenidos mediante el programa y los experimentales se muestran en la figura 4.35; se graficó el voltaje para las tres distancias entre los electrodos vs el logaritmo de la velocidad para observar de mejor manera la relación entre los datos, obteniendo una diferencia de dos órdenes de magnitud entre ambos.

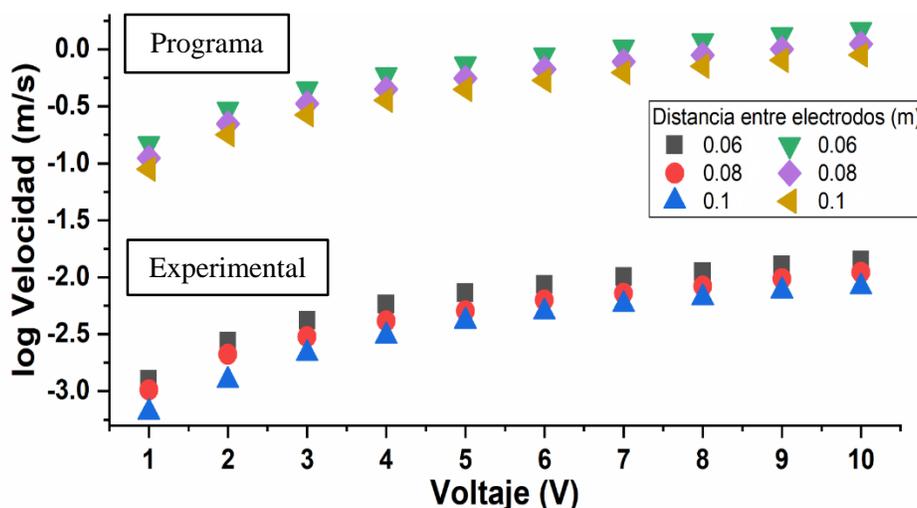


Figura 4.34 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.

4.9.5 Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas esféricas, electrolito asimétrico, FeCl₃.

Con lo obtenido en las simulaciones con los modelos de Poisson- Boltzmann y Poisson-Nernst-Planck para un electrolito binario simétrico de NaCl, se procedió a involucrar un electrolito asimétrico en nuestro caso el FeCl₃, para observar el comportamiento del

electrolito al realizar la simulación en el programa. Se emplea la ecuación 4.15 para la determinación de K , en la cual van involucradas las cargas presentes en el electrolito, y se continúa empleando la ecuación 4.10 para la determinación de la distribución de potencial.

$$k = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon K_B T} (z_+^2 M + z_-^2 M)} \quad (4.15)$$

Donde z_+ y z_- son los valores de las cargas presentes en la molécula. Se obtuvieron los valores de $-4.589676 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ de carga superficial y $-5.767556 \times 10^{-6} \text{ C}$ para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de hidrocarburo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.12 para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m).

Tabla 4.12 Velocidades obtenidas en el electrolito FeCl_3 para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas, gota esférica.

Voltaje	Velocidad estacionaria	Voltaje	Velocidad estacionaria
	(m/s)		(m/s)
1	0.013966	6	0.091794
2	0.027932	7	0.107092
3	0.041898	8	0.122391
4	0.055864	9	0.137690
5	0.076495	10	0.152989

La figura 4.36, muestra la comparación de los resultados obtenidos con el programa vs los datos experimentales; de manera similar a los valores obtenidos con el electrolito simétrico, los datos del programa son dos órdenes de magnitud mayor a los datos experimentales, y con ello, están alejados al acoplamiento de los valores. Al continuar considerando una esfera inmersa en el medio acuoso en un electrolito asimétrico, de manera análoga ocurre lo mismo que en el electrolito simétrico al presentar un incremento en el área superficial de la gota, aumenta la carga superficial de la gota de hidrocarburo y la velocidad de desplazamiento electroforético.

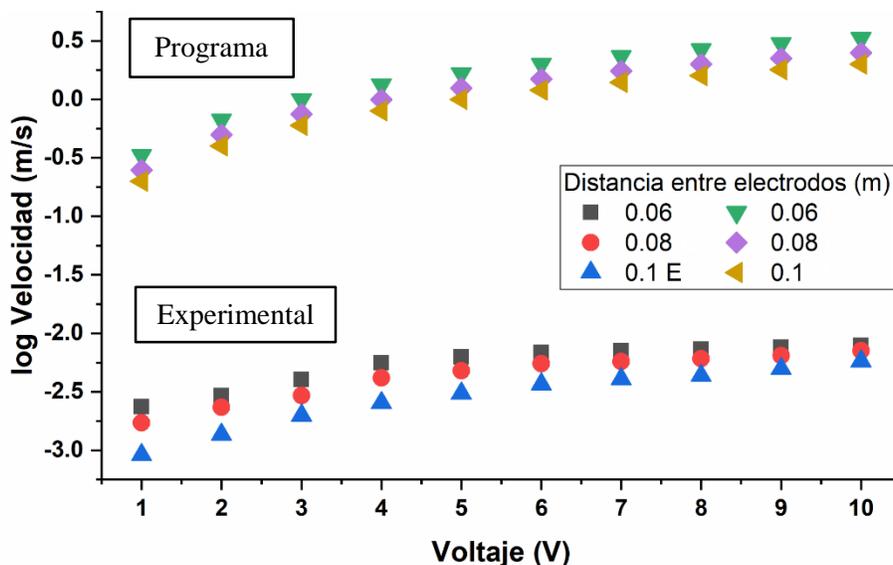


Figura 4.35 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de FeCl_3 . E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas.

4.9.6 Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas esféricas, electrolito asimétrico, LI.

Realizando el acoplamiento de las ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck y la longitud de Debye (4.12 - 4.15), se determinaron las velocidades para los electrolitos asimétricos; para el caso del LI, se emplearon los datos de potencial de superficie, las cargas de +5 y -2 para el catión y anión respectivamente, concentración la cual es menor en comparación con los otros electrolitos (4.43×10^{-4}) y los coeficientes de difusión de ion (9.43×10^{-10} para el catión y 4.93×10^{-10} para el anión).

Se obtuvieron los valores de -0.17304 C/m^2 de carga superficial y $-2.174434 \times 10^{-5} \text{ C}$ para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de crudo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.13 para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m).

Tabla 4.13 Velocidades obtenidas en el electrolito LI para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas, gota esférica.

Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)	Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)
1	0.057679	6	0.346072
2	0.115357	7	0.403751
3	0.173036	8	0.461429
4	0.230715	9	0.519108
5	0.288393	10	0.576787

En la figura 4.37 se observa la comparación de los datos para el LI, donde se muestra que los datos del programa son mayores a los experimentales aproximadamente por tres órdenes de magnitud, con lo cual, es de observarse que se debe realizar una modificación a la simulación del dominio de la gota de crudo para buscar un mejor acoplamiento de los datos obtenidos.

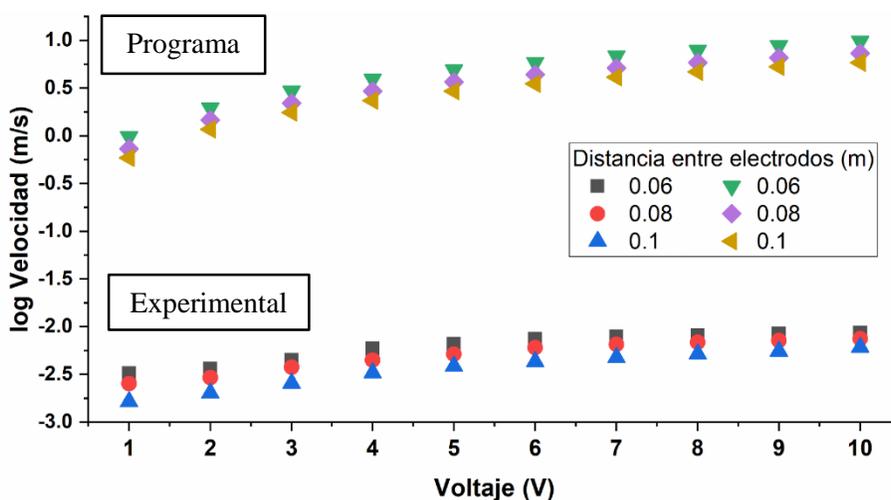


Figura 4.36 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de LI. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para una esfera rígida empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.

4.9.7 Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas esféricas, disco delgado, NaCl.

Se realizó una modificación a la geometría empleada en la simulación de la movilidad de la gota de crudo, donde se le considero como un disco delgado que se mueve de manera paralela

al plano, en nuestro caso en la coordenada x, la figura 4.38 muestra un esquema de la geometría usada. Se emplearon las ecuaciones de Poisson-Boltzmann y primero se simuló con el electrolito binario simétrico, donde además de los datos ya conocidos en el programa se agregó de espesor de gota, el cual fue determinado por medio de la obtención de la división entre el volumen de la gota conocido (valor empleado en los experimentos), y el área de gota; la determinación del área se realizó con la ayuda del programa ImageJ, el cual mediante el sombreado de la imagen, arroja el valor del área; en la figura 4.39 se muestra a manera de ejemplo una imagen obtenida mediante este programa.

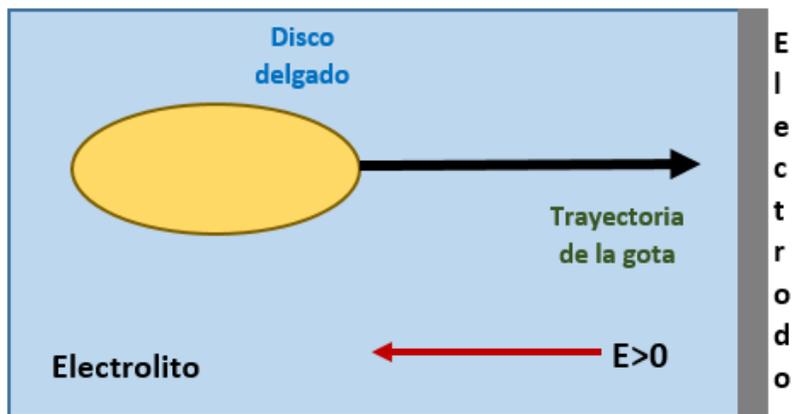


Figura 4.37 Sistema para disco delgado

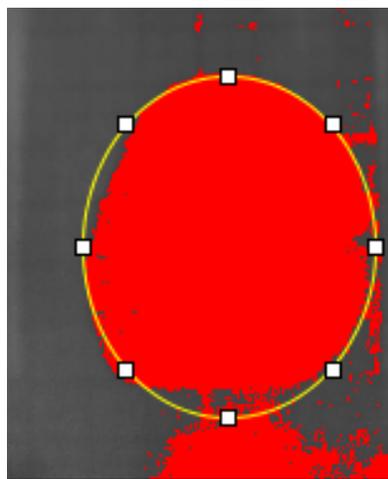


Figura 4.38 Determinación de área de la gota (5.69×10^{-4} m) mediante el programa ImageJ.

Se obtuvieron los valores de -0.026736 C/m^2 de carga superficial y $-1.679867 \times 10^{-6} \text{ C}$ para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de crudo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.14 para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m).

Tabla 4.14 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas, disco delgado.

Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)	Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)
1	0.013124	6	0.078744
2	0.026248	7	0.091868
3	0.039372	8	0.104992
4	0.052496	9	0.118116
5	0.065620	10	0.131240

La figura 4.40 muestra la comparación de los datos, se observa un acercamiento entre los datos experimentales y los obtenidos mediante la simulación, al reducir a solo un orden de magnitud entre ellos.

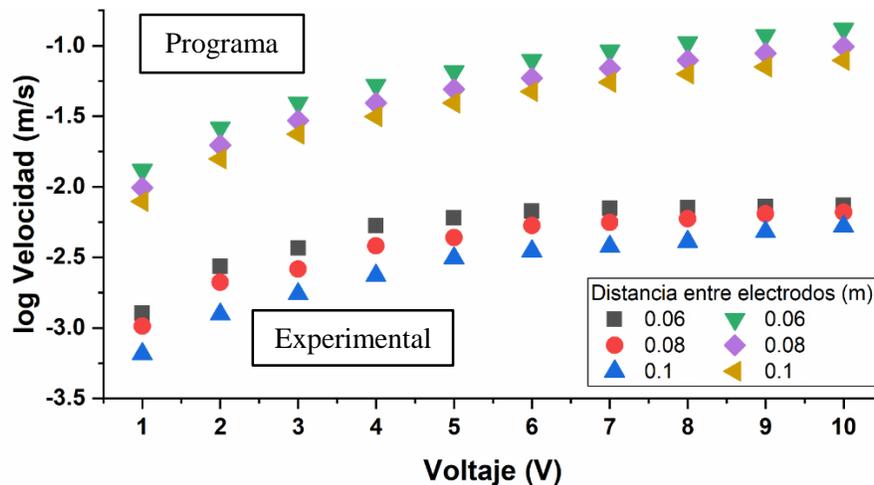


Figura 4.39 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas esféricas.

4.9.8 Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas esféricas, disco delgado, FeCl₃.

Se realizó la simulación para el electrolito binario asimétrico de FeCl₃ empleando el modelo en coordenadas esféricas de Poisson-Nernst-Planck, haciendo el acoplamiento para un disco delgado. Se obtuvieron los valores de -0.029626 C/m² de carga superficial y -1.861474x10⁻⁶ C para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de crudo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.15 para la distancia entre electrodos D2 (0.08 m).

Tabla 4.15 Velocidades obtenidas en el electrolito FeCl₃ para la distancia entre electrodos D2 (0.08 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas, disco delgado

Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)	Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)
1	0.010907	6	0.065442
2	0.0218140	7	0.076350
3	0.032721	8	0.087257
4	0.043628	9	0.098164
5	0.054535	10	0.109071

Se grafican los resultados obtenidos en la figura 4.4; los valores presentados en la gráfica muestran un comportamiento similar a la simulación realizada con la ecuación de Poisson-Boltzmann, donde los datos presentan una diferencia de un orden de magnitud.

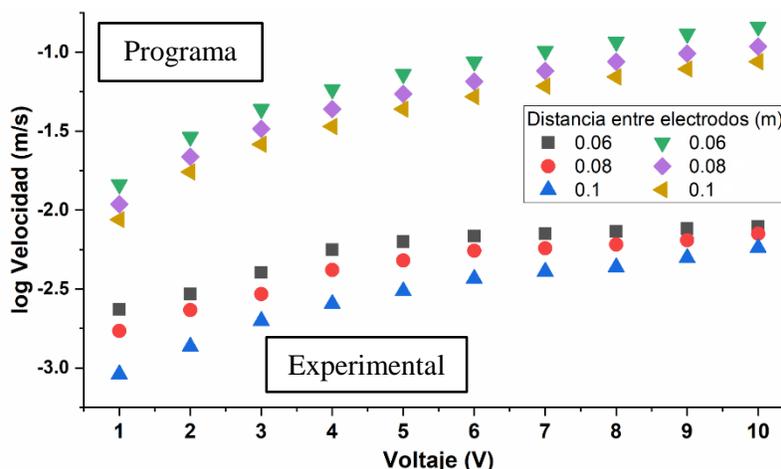


Figura 4.40 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de FeCl₃. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.

4.9.9 Modelo Poisson- Boltzmann, coordenadas cartesianas, disco delgado, NaCl.

En este acercamiento se empleó la ecuación de Poisson-Boltzmann, cambiando la simulación a coordenadas cartesianas, donde la forma de la gota se conserva como disco delgado, pero teniendo una pared plana no esférica. Se obtuvieron los valores de -0.17304 C/m^2 de carga superficial y $-2.174434 \times 10^{-5} \text{ C}$ para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de crudo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.16 para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m).

Tabla 4.16 Velocidades obtenidas en el electrolito NaCl para la distancia entre electrodos D1 (0.1 m), modelo Poisson-Boltzmann en coordenadas cartesianas, disco delgado.

Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)	Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)
1	1.3834×10^{-4}	6	8.3009×10^{-4}
2	2.7679×10^{-4}	7	9.6844×10^{-4}
3	4.1584×10^{-4}	8	1.1067×10^{-3}
4	5.5339×10^{-4}	9	1.2451×10^{-3}
5	6.9174×10^{-4}	10	1.3834×10^{-3}

En la figura 4.42 se muestran los resultados de la comparación entre los datos experimentales y los obtenidos con el programa para el electrolito de NaCl mostrando un orden de magnitud de diferencia entre ellos, pero ahora los datos de la simulación se encuentran por debajo de los experimentales con las modificaciones realizadas.

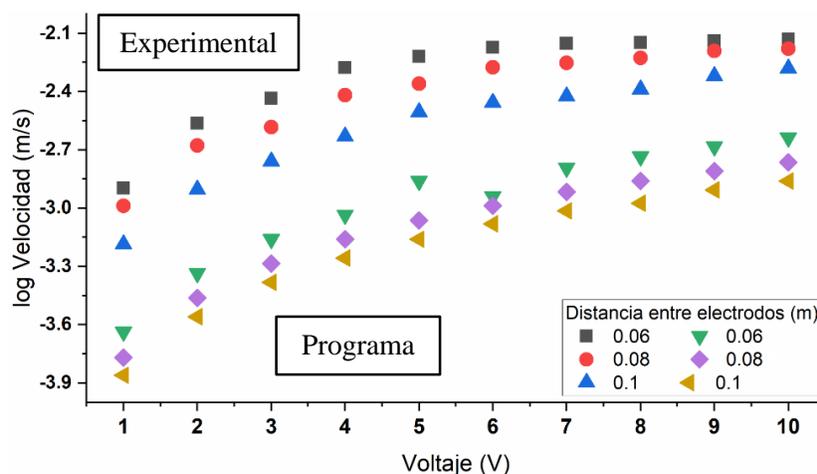


Figura 4.41 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de NaCl. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo

numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas cartesianas.

4.9.10 Modelo Poisson-Nernst-Planck, coordenadas cartesianas, disco delgado, LI.

Se analiza como electrolito al LI para observar lo que sucede con el acercamiento empleando coordenadas cartesianas y teniendo una concentración de electrolito menor y un potencial de superficie de 64mV; con la aplicación de los datos se obtuvieron los valores de -0.018214 C/m² de carga superficial y -2.706336x10⁻⁸ C para la carga total, y con ellos se determinaron las velocidades de la gota de crudo con la aplicación de voltaje en los electrodos y cuyos resultados se observan en la tabla 4.17 para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m).

Tabla 4.17 Velocidades obtenidas en el electrolito LI para la distancia entre electrodos D3 (0.06 m), modelo Poisson-Nernst-Planck en coordenadas cartesianas, disco delgado.

Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)	Voltaje	Velocidad estacionaria (m/s)
1	1.5708 x10 ⁻⁴	6	9.9249 x10 ⁻⁴
2	3.1416 x10 ⁻⁴	7	1.0995 x10 ⁻³
3	4.7124 x10 ⁻⁴	8	1.2566 x10 ⁻³
4	6.2832 x10 ⁻⁴	9	1.4137 x10 ⁻³
5	7.8541 x10 ⁻⁴	10	1.5708 x10 ⁻³

A diferencia con el modelo anterior, los datos presentados en la figura 4.43, muestran dos órdenes de magnitud de diferencia entre los experimentales y los simulados, pero se mantiene la tendencia al tener los datos de los experimentos por encima de los obtenidos mediante el programa.

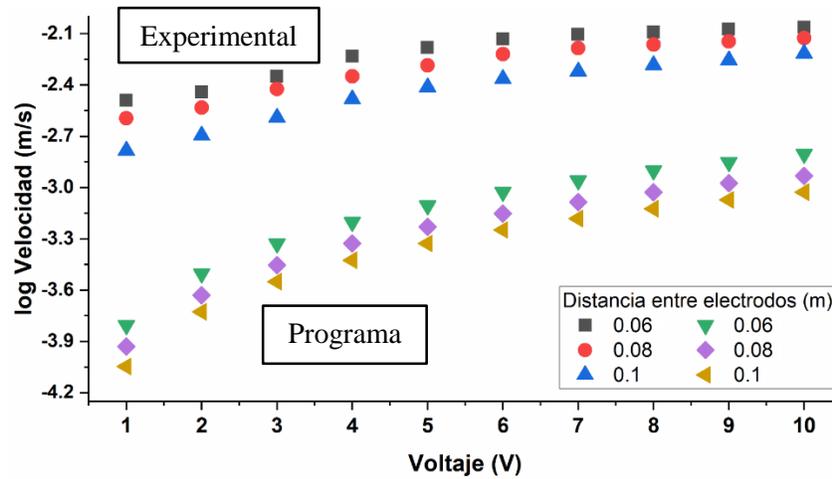


Figura 4.42 Velocidad estacionaria de desplazamiento electroforético para una gota de crudo en electrolito de LI. E = valores experimentalmente determinados, P = valores obtenidos del modelo numérico para un disco delgado empleando la ecuación de Poisson-Nernst-Planck en coordenadas esféricas.

Con los resultados obtenidos en los diferentes modelos, se observa que los modelos donde se define una geometría de disco delgado, presentan un comportamiento con mayor similitud al movimiento de la gota de hidrocarburo, en especial donde se considera una pared esférica de la gota

5 Conclusiones y Recomendaciones

De acuerdo a la caracterización de la zona de interés de Pitepec en el municipio de Chicontepec en el estado de Veracruz, se observó un alto grado de contaminación por diversas sustancias la principal los hidrocarburos. Dentro de la caracterización del medio los valores de pH, conductividad, temperatura e hidrocarburos, proporcionaron información para el desarrollo del modelo.

La caracterización del crudo Aragón, mediante las técnicas de análisis SARA, densidad, índice de refracción, viscosidad y grados API, demostró que el hidrocarburo de interés presenta las características de un crudo ligero de tipo nafténico. El procedimiento de síntesis del líquido iónico fue exitoso y se logró la estructura molecular deseada, como lo demuestran los espectros adquiridos de FTIR y RMN. La determinación de la CMC puede realizarse adecuadamente mediante cualquiera de las técnicas aquí probadas.

Dentro de las pruebas de interacción, se encontró que la emulsión en la proporción de 70/30 presentaba mejor estabilidad, y que la presencia del LI en la emulsión reducía el tiempo de formación de emulsión, propiciando la separación de la misma. Con la microscopia óptica, se observaron la formación de pequeñas gotas de forma redonda y con una distribución uniforme. Así mismo, las pruebas de tensión superficial, mostraron una disminución en el valor obtenido en la emulsión que presentaba en su interior al LI, disminuyendo las fuerzas internas entre las moléculas en la interfase crudo-agua.

La voltamperometría cíclica confirmó la existencia de una conveniente interacción entre el líquido iónico y el aceite en la emulsión aceite/agua. El coeficiente de difusión del aceite aumentó con la adición del líquido iónico. La constante de unión resultó negativa y la energía libre de Gibbs indica la naturaleza espontánea del proceso de unión. Las pruebas de potencial zeta, mostraron valores más negativos en el sistema C/A, en comparación con el que presenta al LI, a lo largo de la modificación del pH en la solución.

El sistema electroquímico montado para el desarrollo de los experimentos, permitió observar la movilidad de la gota crudo y la obtención de los datos de distancia recorrida por la gota y el tiempo empleado en el desplazamiento, con la variación del voltaje, distancia entre electrodos y electrolito donde se agregó al LI.

El modelo para una gota sumergida se considera de tipo simplificado, pues considera una partícula rígida de crudo inmersa en un medio conductor, pero sin considerar flujo electroosmótico ni retardamiento electroforético que modifiquen la velocidad de la gota. Esto es parte de una aproximación inicial debido a que se realiza la comparación con las velocidades experimentales de gota en una suspensión de agua con electrolito, que es un medio conductor, donde la presencia de la doble capa eléctrica junto a la gota se puede modelar y así determinar su carga superficial y con ello calcular la velocidad de desplazamiento ante el campo eléctrico externo aplicado.

Uno de los aspectos que puede tener un mayor efecto en las diferencias entre las velocidades del modelo y las experimentales es que se emplea en la simulación una gota esférica sumergida completamente en el electrolito. Se obtiene la densidad de carga superficial, se calcula la carga total en toda la superficie y la fuerza total generada por el campo eléctrico

sobre la gota esférica. Aquí hay una fuerte diferencia si se tiene que, en los experimentos, la gota no es esférica, y no se encuentra sumergida en el medio de suspensión. Es una gota que está en una interfase y además parece ser plana. El campo eléctrico actuaría sobre el área superficial que está en contacto con el medio líquido y sería casi únicamente el contorno de la gota; es por ello el cambio en la geometría de la gota, donde se considera un disco delgado.

En la simulación de la movilidad electroforética de la gota de crudo con la geometría de disco delgado, se realizó una corrección a la fórmula de la fuerza de arrastre del líquido, al no ser lo que se tiene de manera experimental debido a que estaba calculada para una gota esférica sumergida en el líquido. La velocidad de desplazamiento de la gota de hidrocarburo es de orden menor en los resultados obtenidos, por la disminución de la fuerza total impartida por el campo eléctrico al ser mucho mayor que la disminución en la fuerza de arrastre obtenida tras la corrección; los valores de la movilidad de la gota se acoplan de mejor manera a los experimentales.

En un trabajo a futuro se considera la inclusión de otros efectos como el retraso electroforético y la relajación, incluyendo estos efectos se tendrían perfiles más cercanos a los experimentales, aunque se complicaría el análisis y estudio, además de la inclusión de otros fenómenos como el propio efecto viscoeléctrico. La definición de este tipo de modelo incluiría las ecuaciones de Navier-Stokes, la ecuación de continuidad y una ecuación de estado, para introducir la presencia de flujo electroosmótico dentro del sistema simulado.

Glosario

Adsorción: proceso por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son retenidos en una superficie, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. Es decir, la adsorción es un proceso en el cual, por ejemplo, un contaminante soluble (**adsorbato**) es eliminado del agua mediante el contacto con una superficie sólida (**adsorbente**).

Condiciones Redox : términos en los cuales una reacción de tipo químico que implica la transferencia de electrones entre distintos reactivos, lo que lleva a una modificación del estado de oxidación. En estas reacciones, un elemento pierde electrones y el otro, los recibe.

Degradación: es un proceso que modifica las propiedades químicas; esta modificación de las propiedades químicas implica una modificación en la composición química del medio. Esta modificación puede producirse por la presencia de sustancias extrañas a los componentes habituales, o por una modificación en la concentración de las mismas cuando éstas son habituales.

Electrodeposición: es un tratamiento electroquímico donde se apegan los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa. El tratamiento utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la extensión del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa. Al ser reducidos los cationes precipitan sobre la extensión creando una película fina. El espesor dependerá de varios factores.

Destilación: Es la operación fundamental para el refinado del petróleo. Su objetivo es conseguir, mediante calor, separar los diversos componentes del crudo.

Difusión: es un proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente de ellas aumentando la entropía del sistema conjunto formado por las partículas difundidas o soluto y el medio donde se difunden o disolvente. Normalmente los procesos de difusión están sujetos a la Ley de Fick.

Disociación: proceso general en el cual complejos, moléculas y/o sales se separan en moléculas más pequeñas, iones o radicales, usualmente

de manera reversible. Disociación es lo opuesto de la asociación, síntesis química o a la recombinación.

Dispersión: el conjunto de fenómenos mediante los cuales las especies químicas pasan de unos compartimientos ambientales a otros o se diluyen dentro de uno de ellos.

Electrocoagulación: método alternativo para la depuración de aguas residuales. Consiste en un proceso de desestabilización de los contaminantes del agua ya estén en suspensión, emulsionados o disueltos, mediante la acción de corriente eléctrica directa de bajo voltaje y por la acción de electrodos metálicos de sacrificio, normalmente aluminio/hierro.

Eluyente: disolvente que se usa para transportar los componentes de una mezcla a través de una fase estacionaria

Emulsión: es la mezcla de dos líquidos inmiscibles en los que la fase dispersa (partículas mayores) se encuentra en forma de pequeñas gotas distribuidas en la fase continua (sería como la matriz).

Estado basal: es el estado de menor energía en el que un átomo, molécula o grupo de átomos se puede encontrar sin absorber ni emitir energía, en pocas palabras en su estado más puro.

Fotocatálisis: se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador.

Hidroxilación: es una reacción química en la que se introduce un grupo hidroxilo en un compuesto reemplazando un átomo de hidrógeno, oxidando al compuesto.

indicadores: son siempre ácidos o bases débiles que poseen la propiedad de cambiar su color dependiendo del pH del medio donde se encuentren.

Lipófilo: comportamiento de toda molécula que tiene afinidad por los lípidos. En una disolución o coloide, las partículas lipófilas tienden a acercarse y mantener contacto con los lípidos.

Permitividad eléctrica: es un parámetro físico de los materiales que describe qué tanto es afectado por un campo eléctrico.

Titulación: es un procedimiento cuantitativo analítico de la química. Con la titulación puede determinar la concentración desconocida en un líquido añadiéndole reactivos de un contenido conocido.

Valoración: método de análisis químico cuantitativo en el laboratorio que se utiliza para determinar la concentración desconocida de un reactivo a partir de un reactivo con concentración conocida. Debido a que las medidas de volumen desempeñan un papel fundamental en las titulaciones, se le conoce también como análisis volumétrico.

Bibliografía

- [1] Velásquez Arias J., Contaminación de suelos y cuerpos de agua por hidrocarburos en Colombia Fitorremediación como estrategia biotecnológica de recuperación, 2016
- [2] Yauri Galindo C., Estudio de técnicas electroquímicas para la remediación de suelos, 2014
- [3] Teutli León M., Modelación Matemática de la Remediación Electroquímica de suelos, Tesis, 2003
- [4] M.A. Martínez-Prado*, C.E. Soto-Alvarez, Remoción de hidrocarburos de petróleo de un suelo de baja permeabilidad: biorremediación y electroremediación, 2017
- [5] Marcos R.G. Santos, Marília O.F. Goulart, Josealdo Tonholo, Carmem L.P.S. Zanta, The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater, 2006.
- [6] Boutheina Gargouri, Olfa Dridi Gargouri, Bochra Gargouri, Souhel Kallel Trabelsi, Ridha Abdelhedi, Mohamed Bouaziz, Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes, 2014
- [7] Vieira dos Santos, Oliveira Medeiros, Dantas dos Anjos, Martínez-Huitle*, Ribeiro da Silva, Application of Electrochemical Technologies to Treat Polluted Soil by Diesel, 2014
- [8] Duarte Medina I., Bustos Bustos E., Teutli León M., Compost Aided Electrokinetic Remediation of an Hydrocarbon Polluted Soil, 2014.
- [9] F. Fontúrbel, C. Ibañez., Fuentes de energía biológica: empleo del metabolismo microbiano para la descontaminación de aguas, Publicaciones Integrales, La Paz, 2012 pp. 93-100.
- [10] Espinoza, M. Daghighi, G. Beretta, S. Zordan, M. Seeger, A. Franzetti, Hydrocarbon removal efficiency in bioelectrochemical systems inoculated with *Cupriavidus metallidurans* CH34, European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference, 2017 pp.1-3.
- [11] Mudry, R. Guy, M. Begon, Electromigration of Ions across the Skin: Determination and Prediction of Transport Numbers, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 95, 2006, pp. 561-569.
- [12] Coelho, A. Castro, M. Dezotti, Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, pp.178–184.

- [13] O. Abdelwahaba, N.K. Aminb, E-S.Z. El-Ashtoukhyb, Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, pp. 711–716.
- [14] Hasan, W. Mohd, A. Aziz, Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 2011 pp. 95–105.
- [15] S. Jin, P. Fallgren, J. Morris, E. Edgar, Degradation of trichloroethene in water by electron supplementation, *Chemical Engineering Journal*, 2008 pp. 642–645.
- [16] E. Pepprah, M. Khire, Electroremediation of Naphthalene in Aqueous Solution Using Alternating and Direct Currents, *Journal of Environmental Engineering*, 2008 pp. 32-41.
- [17] J. Wittle, D. Hill, G. Chilingar, Direct Electric Current Oil Recovery (EEOR)—A New Approach to Enhancing Oil, *Production Energy Sources, Part A*, 2011 pp. 805–822.
- [18] Rajkumar, K. Palanivelu, Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, pp. 123–129.
- [19] J. He, H. Yu, B. Fugetsu, S. Tanaka, L. Sun, Electrochemical removal of bisphenol A using a CNT-covered polyester yarn electrode, *Separation and Purification Technology*, 2013.
- [20] R. Herrada, A. Medel, F. Manríquez, E. Bustos, Preparation of IrO₂-Ta₂O₅/Ti electrodes by immersion, painting and electrophoretic deposition for the electrochemical removal of hydrocarbons from water, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, pp. 1-40.
- [21] H. Luo, S. Dai, P. Bonnesen, A. Buchanan, J. Holbrey, N. Bridges, R. Rogers, Extraction of Cesium Ions from Aqueous Solutions Using Calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) in Ionic Liquids, *Analytical Chemistry*, 2004, pp. 3078-3083.
- [22] B. Buszewski, S. Studzin´ska, A Review of Ionic Liquids in Chromatographic and Electromigration Techniques, *Chromatographia*, 2008, pp. 1-10.
- [23] Díaz, J. Martínez, R. Barrero, Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados *Revista ION*, vol. 25, 2012, pp. 61-87.
- [24] S. Herrmann, L. De Matteis, J. M. de la Fuente, S. Mitchell, C. Streb, Removal of Multiple Contaminants from Water by Polyoxometalate-Supported Ionic Liquid Phases (POM-SILPs), *Angewandte Communications Chemie* 2017, pp. 1 – 5.
- [25] A.J. Bard, L.R. Faulkner, “Electrochemical methods. Fundamentals and applications”, Willey, NY. 2001 pp.1-10.

- [26] J. Lienig and M. Thiele, *Fundamentals of Electromigration-Aware Integrated Circuit Design*, Springer International Publishing AG, 2018 pp. 13-60.
- [27] J. Cruz, R. Díaz, N. Forero, *La Polarografía en los Fenómenos Físicoquímicos como Método de Análisis Electroquímico*, *Revista Colombiana de Física*, Vol. 33, No. 2. 2001 pp.402.
- [28] Li, B., Sullivan, T. D., Lee, Reliability challenges for copper interconnects. *Microel. Reliab.*, vol. 44 (2004), pp. 365–380.
- [29] Hayashi, M., Nakano, N., and Wada, T. Dependence of copper interconnect electromigration phenomenon on barrier metal materials. *Microel. Reliab.*, vol. 43 (2003), pp. 1545–1550.
- [30] Vaigar, A. V., Mhaisalkar, S. G., and Krishnamoorthy, A. Electromigration behavior of dual-damascene Cu interconnects Structure, width, and length dependences. *Microel. Reliab.*, vol. 44 (2004), pp. 747–754.
- [31] J. Lienig, M. Thiele, *The Pressing Need for Electromigration-Aware Physical Design*, *Proc. of the Int. Symp. on Physical Design*, 2018 pp.25–28.
- [32] Amarasekara, A.S., and Wiredu, B., Single reactor conversion of corn stover biomass to C5–C20 furanic biocrude oil using sulfonic acid functionalized Brønsted acidic ionic liquid catalysts, *Biomass Conversion Biorefin.*, 1, 2013, pp.1-7.
- [33] S. Van Nguyen, A. Grill, T.J. Haigh, Jr., et al., Self-aligned composite M-MOx/dielectric cap for Cu interconnect structures. *U.S. Patent 8*, 2012, pp.299-365.
- [34] Daghighi, M., Aulenta, F., Vaiopoulou, E., Franzetti, A., Arends, J., Sherry, A., Suárez-Suárez, A., Head, I.M., Bestetti, G., Rabaey, K., *Electrobioremediation of oil spills*, *Water Res.*, Volume 114, 2017, pp. 51–370.
- [35] J. Cortina, A. Fiúza, A. Silva, M. Litter, *Capítulo 7 Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas*, pp. 112-144.
- [36] Vega M., “Estudio catódico de cinética de corrosión del acero al carbón en fluido geotérmico mediante un electrodo de disco rotatorio”. *Ingeniería* (2006) 17-22.
- [37] *Fundación Nacional de Salud, Manual Práctico de análisis de agua*, 4 ed., Brasil, 2013
- [38] Fernández Salgado, *Caracterización de las fracciones SARA de crudos provenientes de hidrodeseintegración*, Tesis licenciatura, 2017

- [39] J. Del Ángel Gómez, Estudio de la extracción de agua en crudos utilizando un método químico-electroquímico, pp. 5-10, 20-23, 29, 39, Tesis Maestría, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, 2015
- [40] Sandoval Herazo, Lizardi Jiménez, Hidrocarburos: contaminación en el Caribe mexicano, Revista Digital Universitaria Vol. 20, Núm. 1, 2019
- [41] Guzmán D., Ramírez M., Palomar M.” Caracterización y determinación electroquímica de la concentración de tenoxicam en disolución acuosa” XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (2010) 997-1004.
- [42] T. Lanez, M. Henni, H. Hemmami, Development of cyclic voltammetric method for the study of the interaction of antioxidant standards with superoxide anion radicals case of α -tocopherol, Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, pp. 162-167, Vol.16 2015
- [43] Treimer S., Tanga A., C. Johnson D. “A Consideration of the Application of Koutecky–Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes”. Electroanalysis (2016) 165-171.
- [44] Quiroz R., “Determinación Electroquímica del Coeficiente de Difusión para Gd(III)”. Tesis licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2009) 19-35.
- [45] J. Muñoz, M. C. Alfaro e I. Zapata, Avances en la formulación de emulsiones, Grasas y Aceites, 2007, p.p 64-66, Vol.58,
- [46] K.A. Connors, Binding constants: The measurement of molecular complex stability, J. Wiley & Sons, New York, 1987
- [47] K. C. Powell, R. Damitz, A. Chauhan, Relating emulsion stability to interfacial properties for pharmaceutical emulsions stabilized by Pluronic F68 surfactant, International Journal of Pharmaceutics, pp. 8- 12 ,Vol.521 2017
- [48] N. K. Janjua, Z. Akhter, F. Jabeen, and B. Iftikhar, Cyclic Voltammetric Investigation of Interactions between Bisnitroaromatic Compounds and ds.DNA, Journal of the Korean Chemical Society, pp. 154-158 Vol. 58, 2014.
- [49] K. Jumbri, H. Ahmad, E. Abdulmalek, M. Basyaruddin A. Rahman, Binding energy and biophysical properties of ionic liquid-DNA complex: Understanding the role of hydrophobic interactions, Journal of Molecular Liquids, pp. 8-11, 2016

- [50] S. T. Hussain and A. Siddiq, Voltammetric and viscometric studies of flavonoids interactions with DNA at physiological conditions, *European Journal of Chemistry*, pp. 110-112, Vol.2 (1) 2011
- [51] K. C. Skyrianou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, Structure, cyclic voltammetry and DNA-binding properties of the bis(pyridine)bis(sparfloxacinato)nickel(II) complex, *Polyhedron*, pp.3268-3270, Vol. 28 2009
- [52] S. Mahajan, R. Sharma, and R. K. Mahajan, An Investigation of Drug Binding Ability of a Surface Active Ionic Liquid: Micellization, Electrochemical, and Spectroscopic Studies, *Langmuir*, pp. 17242-17243, Vol.28, 2012
- [53] Ko, Y. C. Measurement of critical micelle concentration (CMC) by cyclic voltammetry: CMCs for sodium dodecyl sulfate solution with compounds having pyridine. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28(10), 1857-1859 (2007).
- [54] Kamenskii, M. A., Vypritskaya, A. I., Eliseeva, S. N., Volkov, A. I., & Kondratiev, V. V. Enhanced electrochemical properties of Co₃O₄ anode with PEDOT: PSS/CMC binder for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 282, 128658 (2021).
- [55] Mazuki, N., Majeed, A. P. A., & Samsudin, A. S. Study on electrochemical properties of CMC-PVA doped NH₄ Br based solid polymer electrolytes system as application for EDLC. *Journal of Polymer Research*, 27(6), 1-13 (2020).
- [56] Viada, B. N., Juárez, A. V., Gómez, E. M. P., Fernández, M. A., & Yudi, L. M. Determination of the critical micellar concentration of perfluorinated surfactants by cyclic voltammetry at liquid/liquid interfaces. *Electrochimica Acta*, 263, 499-507 (2018).
- [57] Nesměrák, K., & Němcová, I. Determination of critical micelle concentration by electrochemical means. *Analytical letters*, 39(6), 1023-1040 (2006).
- [58] Jones, T. J., Neustadter, E. L., & Whittingham, K. P. Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 17(02) (1978).
- [59] Wong, S. F., Lim, J. S., & Dol, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 498-504 (2015).

- [60] Ushikubo, F. Y., & Cunha, R. L. Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions. *Food Hydrocolloids*, 34, 145-153 (2014).
- [61] Cao, G., Du, T., Bai, Y., Yang, T., & Zuo, J. Effects of surfactant molecular structure on the stability of water in oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107695 (2021).
- [62] Pereda, M., Amica, G., & Marcovich, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. *Carbohydrate polymers*, 87(2), 1318-1325 (2012).
- [63] da Silva, M., Sad, C. M., Pereira, L. B., Corona, R. R., Bassane, J. F., dos Santos, F. D., ... & Filgueiras, P. R. Study of the stability and homogeneity of water in oil emulsions of heavy oil. *Fuel*, 226, 278-285 (2018).
- [64] Li, S., Ogunkoya, D., Fang, T., Willoughby, J., & Rojas, O. J. Carboxymethylated lignins with low surface tension toward low viscosity and highly stable emulsions of crude bitumen and refined oils. *Journal of colloid and interface science*, 482, 27-38 (2016).
- [65] Azodi, M., & Nazar, A. R. S. Experimental design approach to investigate the effects of operating factors on the surface tension, viscosity, and stability of heavy crude oil-in-water emulsions. *Journal of dispersion science and technology*, 34(2), 273-282 (2013).
- [66] Shin, S. H., & Kim, D. S. Studies on the interfacial characterization of O/W emulsion for the optimization of its treatment. *Environmental science & technology*, 35(14), 3040-3047 (2001).
- [67] Jiang, J., Yu, S., Zhang, W., Zhang, H., Cui, Z., Xia, W., & Binks, B. P. Charge-Reversible Surfactant-Induced Transformation Between Oil-in-Dispersion Emulsions and Pickering Emulsions. *Angewandte Chemie*, 133(21), 11899-11904 (2021).
- [68] Peng, Y., Shinde, P. S., & Reddy, R. G. Diffusion coefficient and nucleation density studies on electrochemical deposition of aluminum from chloroaluminate ionic liquid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115363 (2021).
- [69] Kim, C. M., Yoon, S. P., & Cho, S. K. Determination of diffusion coefficient in high temperature molten salt using cyclic voltammetry on microwire electrode: Its validity and limitation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 894, 115353 (2021).
- [70] Thakurathi, M., Gurung, E., Cetin, M. M., Thalangamaarachchige, V. D., Mayer, M. F., Korzeniewski, C., & Quitevis, E. L. The Stokes-Einstein equation and the diffusion of

ferrocene in imidazolium-based ionic liquids studied by cyclic voltammetry: Effects of cation ion symmetry and alkyl chain length. *Electrochimica Acta*, 259, 245-252 (2018).

[71] Dickinson, E. J., Limon-Petersen, J. G., Rees, N. V., & Compton, R. G. How much supporting electrolyte is required to make a cyclic voltammetry experiment quantitatively “diffusional”? A theoretical and experimental investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(25), 11157-11171 (2009).

[72] Wang, S., Peng, T. Z., & Yang, C. F. Investigation of the interaction of DNA and actinomycin D by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544, 87-92 (2003).

[73] Foad, N., & Mabrouk, E. M. Electrochemical Studies and the Electrode Reaction Mechanism of Ferrocene and Naphthoquinones in Microemulsion Medium at GC Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*, 15, 6522-6548 (2020).

[74] Wani, F. A., Ahmad, R., & Patel, R. Synthesis and interfacial properties of novel benzimidazolium based gemini surfactants and their binding with crocin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(37), 16283-16295 (2020).

[75] Peng, Y., Shinde, P. S., & Reddy, R. G. Diffusion coefficient and nucleation density studies on electrochemical deposition of aluminum from chloroaluminate ionic liquid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115363 (2021).

[76] Gulaboski, R., Kokoskarova, P., & Petkovska, S. Analysis of Drug-Drug Interactions with Cyclic Voltammetry: An Overview of Relevant Theoretical Models and Recent Experimental Achievements. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 12(3), 345-364 (2020).

[77] Ponkarpagam, S., Mahalakshmi, G., Vennila, K. N., & Elango, K. P. Multi-spectroscopic, voltammetric and molecular docking studies on binding of anti-diabetic drug rosigiltazone with DNA. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 234, 118268 (2020).

[78] Xiao, C. Q., Jiang, F. L., Zhou, B., Li, R., & Liu, Y. Interaction between a cationic porphyrin and bovine serum albumin studied by surface plasmon resonance, fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10(7), 1110-1117 (2011).

- [79] Liu, R., Xu, Y., Chang, M., Liu, R., & Wang, X. Interactions between α -tocopherol and γ -oryzanol in oil-in-water emulsions. *Food Chemistry*, 356, 129648 (2021).
- [80] Avila Triviño, J. J., & Larrota Paz, I. (2022). Análisis de concentraciones de mercurio, cromo hexavalente en agua del río Magdalena, como fuente de abastecimiento para consumo humano de Girardot-Ricaurte (Cundinamarca) 2021 (Doctoral dissertation).
- [81] Osorio-Ortega, M. A., García-González, J., Saquicela-Rojas, R. A., & Cadme, M. L. (2021). Determinación del índice de calidad del agua en ríos de Santo Domingo de los Tsáchilas, Ecuador. *Ingeniería del agua*, 25(2), 115-126.
- [82] Cabrera González, J. (2021). Análisis de la calidad del agua a través de parámetros fisicoquímicos en tres puntos de muestreo para un proyecto acuícola.
- [83] García-Rodríguez, G., Sandoval-Rojas, M. E., Corona-Romano, E. R., Jesús-de la Rosa, R. E. D., Martínez-Romay, B., García-Gil, E., & García-Gil, E. (2021). Aplicación de dos metodologías para la evaluación de la calidad del agua de cuerpos superficiales destinados a la pesca en el sur del estado de Veracruz, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 37.
- [84] Carrillo-Martínez, C. J., Álvarez-Fuentes, G., Aguilar-Benítez, G., Can-Chulím, Á., & Pinedo-Escobar, J. A. (2021). Calidad del agua para riego agrícola en la región del acuífero Calera en Zacatecas, México. *Tecnología y ciencias del agua*, 12(2), 01-58.
- [85] Wong-Arguelles, C., Alonso-Castro, A. J., & Carranza-Álvarez, C. (2021). Calidad del agua de los manantiales del humedal natural “Ciénega de Tamasopo” en San Luis Potosí, México. *Tecnología y ciencias del agua*, 12(6), 01-35.
- [86] MONTERREY, I. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-2021, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO. LÍMITES PERMISIBLES DE LA CALIDAD DEL AGUA PREFACIO.
- [87] Guzmán-Osorio, F. J., Domínguez-Rodríguez, V. I., Adams, R. H., Lobato-García, C. E., Guerrero-Peña, A., & Barajas-Hernández, J. R. (2021). Classification of petroleum origin and integrity by FTIR. *Egyptian Journal of Petroleum*, 30(2), 63-67.

- [88] Memon, A. M., Sutanto, M. H., Napiyah, M., Yusoff, N. I. M., Memon, R. A., Al-Sabaei, A. M., & Ali, M. (2021). Physicochemical, rheological and morphological properties of bitumen incorporating petroleum sludge. *Construction and Building Materials*, 297, 123738.
- [89] Haq, I., & Kalamdhad, A. S. (2021). Phytotoxicity and cyto-genotoxicity evaluation of organic and inorganic pollutants containing petroleum refinery wastewater using plant bioassay. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101651.
- [90] Almutairi, M. S. (2022). Determination of total petroleum hydrocarbons (TPHs) in weathered oil contaminated soil. *Environmental Engineering Research*, 27(5), 120-126.
- [91] Wang, Z., Hollebhone, B. P., Fingas, M., Fieldhouse, B., Sigouin, L., Landriault, M., ... & Weaver, J. W. (2003). Characteristics of spilled oils, fuels, and petroleum products: 1. Composition and properties of selected oils. United States Environmental Protection Agency, 280.

Anexos

Anexo A

NMX-AA-036-SCFI-2001

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE ACIDEZ Y ALCALINIDAD EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA

La alcalinidad se refiere a la presencia de sustancias hidrolizables en agua y que como producto de hidrólisis generan el ión hidroxilo (OH^-), como son las bases fuertes, y los hidróxidos de los metales alcalinotérreos; contribuyen también en forma importante a la alcalinidad los carbonatos y fosfatos. La presencia de boratos y silicatos en concentraciones altas también contribuyen a la alcalinidad del medio. Una medida de la alcalinidad total del medio es la cantidad de ácido fuerte que es necesario añadir a una muestra para llevar el pH a un valor predeterminado coincidente con el vire del naranja de metilo.

OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece el método de prueba para la determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

PRINCIPIO DEL MÉTODO

Este método está basado en la medición de la acidez o alcalinidad en el agua por medio de una valoración de la muestra empleando como disolución valorante un álcali o un ácido según sea el caso de concentración perfectamente conocida.

EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

Equipo

- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg,
- Estufa.

Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

- Bureta con certificado o en su caso debe estar calibrada.

Limpieza del material: Las botellas de polietileno para las muestras, deben lavarse con detergente libre de fosfatos, enjuagarse con agua y secarse a temperatura ambiente.

REACTIVOS Y PATRONES

Los reactivos que requiere el método deben ser grado reactivo a menos que se indique otro grado.

Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

- a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min;
- b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 máx, y
- c) pH: 5,0 a 8,0. 5.1 Agua libre de CO_2

Preparar todas las disoluciones con agua destilada o desionizada que ha sido hervida recientemente durante 15 min y enfriar a temperatura ambiente. Al final el pH del agua debe ser ≥ 6 y su conductividad $< 2 \mu\text{S}/\text{cm}$.

- Biftalato de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)
- Carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) patrón primario
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), o ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- Naranja de metilo
- Fenolftaleína
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Peróxido de hidrógeno al 30 % v/v (H_2O_2)
- Tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Etanol
- Cloroformo

- Disolución de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico (0,1 N). Diluir 8,3 mL de ácido clorhídrico concentrado ó 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado en 1L con agua libre de CO₂.
- Disolución de ácido sulfúrico o clorhídrico (0,02 N). Diluir 200 mL de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico 0,1 N a 1 L de agua.
- Disolución de hidróxido de sodio (0,1 N). Pesar aproximadamente y con precisión 4,0 g de hidróxido de sodio disolver y diluir a 1 L con agua.
- Disolución de hidróxido de sodio (0,02 N). Transferir 200 mL de la solución de NaOH 0,1 N (ver inciso 5.14) a un matraz volumétrico de 1L. Diluir a 1L con agua.
- Disolución de tiosulfato de sodio pentahidratado (0,1 M). Pesar aproximadamente y con precisión 25,0 g de tiosulfato de sodio y diluir a 1 L con agua (agregar 5 mL de cloroformo como preservador).
- Disolución indicadora de naranja de metilo. Pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g del colorante naranja de metilo y aforar a 1L con agua. Filtrar la disolución fría para remover cualquier precipitado que se forme. O bien, pesar aproximadamente y con precisión 0,5 g de la sal de sodio y diluir a 1 L con agua, si es necesario filtrar cuando esté fría la disolución.
- Disolución indicadora de fenolftaleína. Pesar aproximadamente y con precisión 5,0 g de fenolftaleína y disolver en 500 mL de etanol, añadir 500 mL de agua con agitación constante. Filtrar si hay formación de precipitado.

PROCEDIMIENTO

Valoración del ácido sulfúrico o ácido clorhídrico (0,02 N). Pesar aproximadamente y con precisión 0,026 5 g del patrón primario de carbonato de sodio, secado 105°C, añadir unos 25 mL de agua y unas gotas de la disolución de naranja de metilo, valorar con el ácido hasta el vire del indicador (de canela a amarillo). Calcular la normalidad del ácido con la siguiente fórmula:

$$N = \frac{A}{B \times 53} \times 1000$$

donde:

N es la normalidad del ácido usado, equivalentes/L.;

A son los gramos de carbonato de sodio;

B son los mL de ácido utilizados, y

53 son los gramos por equivalente de carbonato de sodio.

1. Transferir 100 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicionar 2 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína.
3. Titular con la disolución valorada de ácido (0,02 N) hasta el vire de la fenolftaleína (de rosa a incoloro), registrar los mililitros gastados (alcalinidad a la fenolftaleína). Adicionar 2 gotas de la disolución indicadora de naranja de metilo.
4. Continuar con la titulación hasta alcanzar el vire del naranja de metilo. (de canela a amarillo), alcalinidad total.
5. Registrar los volúmenes para ambos puntos finales.
6. Calcular la alcalinidad, tomando en cuenta el vire de los indicadores.

CÁLCULOS

Calcular la alcalinidad total como CaCO₃ en mg /L, mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Alcalinidad total como CaCO}_3 \text{ en } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{AxN}{100} (50)(1000)$$

donde:

A es el volumen total gastado de ácido en la titulación al vire del anaranjado de metilo en mL;

N es la normalidad de la disolución de ácido;

100 es el volumen de la muestra en mL;

50 es el factor para convertir eq/L a mg CaCO₃/L, y

1 000 es el factor para convertir mL a L.

Anexo B

NMX-AA-073-SCFI-2001

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE CLORUROS TOTALES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA

INTRODUCCIÓN

El ión cloruro es uno de los iones inorgánicos que se encuentran en mayor cantidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, su presencia es necesaria en aguas potables. En agua potable, el sabor salado producido por la concentración de cloruros es variable.

En algunas aguas conteniendo 25 mg Cl⁻ /L se puede detectar el sabor salado si el catión es sodio. Por otra parte, éste puede estar ausente en aguas conteniendo hasta 1g Cl⁻ /L cuando los cationes que predominan son calcio y magnesio. Un alto contenido de cloruros puede dañar estructuras metálicas y evitar el crecimiento de plantas. Las altas concentraciones de cloruro en aguas residuales, cuando éstas son utilizadas para el riego en campos agrícolas deteriora, en forma importante la calidad del suelo. Es entonces importante el poder determinar la concentración de cloruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas en un amplio intervalo de concentraciones.

OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece el método de análisis para la determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

PRINCIPIO DEL MÉTODO

La determinación de cloruros por este método se basa en una valoración con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de plata de color blanco. En las inmediaciones del punto de

equivalencia al agotarse el ión cloruro, empieza la precipitación del cromato. La formación de cromato de plata puede identificarse por el cambio de color de la disolución a anaranjado-rojizo así como en la forma del precipitado. En este momento se da por terminada la valoración.

EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para este método.

Equipo

- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg
- Potenciómetro para medición de pH

Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado, o en su caso debe estar calibrado.

- Frascos para muestreo de polietileno, polipropileno o vidrio de boca ancha de 500 mL de capacidad.
- Bureta con certificado o en su caso debe estar calibrada

REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, a menos que se especifique otra cosa.

- Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:
 - a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min;
 - b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 Máx. y
 - c) pH: 5,0 a 8,0.
- Nitrato de plata (AgNO_3)
- Cloruro de sodio (NaCl)
- Cromato de potasio (K_2CrO_4)
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado [$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$]

- Amoniac concentrado (NH_3)

- Disolución indicadora de cromato de potasio. Pesar aproximadamente y con precisión 50,0 g de cromato de potasio y disolver en 500 mL de agua y añadir disolución patrón de nitrato de plata hasta que se produzca un precipitado rojo claro. Proteger la disolución de la luz y dejar estabilizar durante 24 h después de la adición de la disolución de nitrato de plata. Filtrar la disolución para remover el precipitado y aforar a 1 L con agua.

- Disolución estándar de nitrato de plata (0,014N). Moler aproximadamente 5,0 g de cristales de nitrato de plata y secar a 100°C durante 2 h. Pesar aproximadamente y con precisión 2,4 g de los cristales pulverizados de nitrato de plata disolverlos en aproximadamente 1 L. Valorar contra la disolución patrón de cloruro de sodio 0,014N

- Disolución patrón de cloruro de sodio (0,014N). Secar aproximadamente 3,0 g de cloruro de sodio a 140°C . Pesar aproximadamente y con precisión 824,1 mg de la sal seca disolver en agua y aforar a 1 L en un matraz volumétrico. Se acepta el uso de patrón certificado.

- Disolución de hidróxido de sodio (0,1N). Pesar aproximadamente y con precisión 4,0 g de hidróxido de sodio disolver en 1 L de agua.

- Disolución de ácido sulfúrico (0,1N). Tomar cuidadosamente 3 mL de ácido sulfúrico concentrado y llevar a 1 L.

- Suspensión de hidróxido de aluminio. Pesar aproximadamente y con precisión 125,0 g de sulfato de aluminio y potasio o sulfato de aluminio y amonio, y llevar a 1 L con agua. Calentar a 60°C y añadir 55 mL de amoniac lentamente y agitando. Permitir reposar la disolución durante unas horas, decantar el agua sobrenadante y lavar el precipitado por adiciones sucesivas de agua, mezclando bien y decantando. Repetir el procedimiento anterior hasta eliminar el olor a amoniac. Cuando está recién preparada, la suspensión ocupa un volumen aproximado de 1 L.

PROCEDIMIENTO

1. Acondicionamiento de la muestra

Utilizar un volumen de muestra de 100 mL. Ajustar el pH entre 7 y 10 utilizando las disoluciones de hidróxido de sodio (0,1N) y/o ácido sulfúrico (0,1N). Si la muestra tiene

mucho color, añadir de 3 mL a 5 mL de la suspensión de hidróxido de aluminio antes de acondicionar. Mezclar, dejar sedimentar y filtrar con papel filtro cualitativo.

2. Valoración

A 100 mL de muestra acondicionada, adicionar 1 mL de disolución indicadora de cromato de potasio. Valorar con la disolución patrón de nitrato de plata hasta el vire de amarillo a naranja rojizo, manteniendo un criterio constante en el punto final.

Titular un blanco con las muestras.

CÁLCULOS

Calcular la concentración de iones Cloruro en la muestra original, en mg/L como sigue:

$$Cl^{-} \text{ mg/L} = \frac{[(A \times B) \times 35,450]}{\text{mL de muestra}}$$

donde:

A son los mL de disolución de nitrato de plata gastados en la valoración de la muestra;

B son los mL de disolución de nitrato de plata gastados en la valoración del blanco, y

N es la normalidad del nitrato de plata.

Todos los valores obtenidos de control de calidad deben ser reportados junto con los resultados del análisis. Reportar los resultados en Cl mg/L, con la precisión correspondiente.

Anexo C

NMX-AA-077-SCFI-2001

ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE FLUORUROS EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS

INTRODUCCIÓN

Los iones fluoruro se encuentran en forma natural en el agua. El fluoruro forma complejos con silicio, aluminio y boro. Estos complejos pueden existir en el agua debido al uso de compuestos fluorados por la industria. En muchas comunidades la fluoración de aguas potables se utiliza para la prevención de caries dental. Sin embargo en muchas regiones los niveles de fluoruro exceden con mucho los límites máximos permisibles y su presencia (natural) se convierte en un problema de salud pública.

La determinación de fluoruros ha incrementado su importancia con el crecimiento de las prácticas de fluoración de aguas como una medida de salud pública. La mayoría de las aguas no contienen más allá de 0.3 mg/L de fluoruros, excepto cuando se contaminan con desechos industriales o aguas negras, sobre todo si provienen de industrias del acero, aluminio, fertilizantes, de la elaboración de esmaltes y vidrios, en la fabricación de gomas y almidones adhesivos, así como del pretratamiento de cueros y pieles.

OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece dos métodos de prueba para la determinación de fluoruros en aguas residuales, naturales y residuales tratadas.

PRINCIPIO DEL MÉTODO

Método potenciométrico

Los fluoruros son determinados potenciométricamente usando un electrodo selectivo de ión específico para fluoruro, en conjunción con un electrodo de referencia de calomel y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios o un medidor de iones que proporciona una concentración directa en la escala del ión fluoruro.

El electrodo de fluoruro tiene una membrana cristalina de fluoruro de lantano, (LaF_3). El mecanismo del desarrollo de un potencial sensible al fluoruro a través de la membrana es el siguiente: la ionización crea una carga en la superficie de la membrana, en las dos interfases. La magnitud de la carga depende de la concentración de ión fluoruro en la disolución. Así, el lado de la membrana que encuentra una concentración de ión fluoruro más baja se vuelve positivo con respecto a la otra superficie; es esta diferencia de carga la que proporciona una medida de la diferencia de concentración de fluoruro en las dos disoluciones.

El único ión que interfiere directamente con las medidas de fluoruro es el ion hidróxilo y esta interferencia empieza a ser importante a valores de pH superiores a ocho. A pH menores a cinco, los iones hidrógeno también interfieren en las determinaciones de fluoruro total; en este caso se forma fluoruro de hidrógeno no disociado frente al cual el electrodo no tiene respuesta.

EQUIPOS Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

Equipo

- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg

Método potenciométrico

- Electrodo selectivo para fluoruros
- Potenciómetro
- Parrilla de agitación magnética.

Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

- Barra magnética de teflón
- Las botellas de polietileno para muestrear, se lavan con ácido clorhídrico al 10 %, enjuagadas con agua y secadas a temperatura ambiente.

NOTA.- Limpieza del Material: Todo el material de uso común en el laboratorio, debe limpiarse antes de usarse. Todo el material reusable debe dejarse remojando toda la noche y

lavarse con detergente libre de fosfatos, enjuagar con agua y remojar por 4 h en una mezcla de una parte de ácido nítrico, 2 partes de ácido clorhídrico y 9 partes de agua (1+2+9), enjuagarse con agua y secar.

REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

• Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:

- a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min;
- b) Conductividad, mS/cm a 25°C: 5,0 Máx. y
- c) pH: 5,0 a 8,0.

Generales

- Fluoruro de sodio anhidro (NaF): Todas las disoluciones de fluoruros patrón deben elaborarse de preferencia en matraces de teflón o polietileno y almacenar en frascos de polietileno, ya que el ión fluoruro ataca el vidrio.
- Arsenito de sodio (NaAsO₂)
- Tartrato de sodio dihidratado (Na₂C₄H₄O₆·2H₂O)
 - Disolución madre de fluoruro (100 mg F-/L). Pesar aproximadamente y con precisión 0,2210 g de fluoruro de sodio anhidro y aforar a 1 L con agua (1mL=100 mg). Almacenar en botellas de polietileno.
 - Disolución patrón de fluoruro: Diluir 100 mL de la disolución Madre con 1 L de agua (1mL=10 mg).
 - Disolución de arsenito de sodio (NaAsO₂): Pesar aproximadamente y con precisión 5,0 g de arsenito de sodio y aforar a 1 L con agua.

Método potenciométrico

- Ácido acético glacial (C₃H₆O₂)
- Cloruro de sodio (NaCl)
- Citrato de sodio dihidratado (Na₂C₆H₆O₇·2H₂O)
- Hidróxido de sodio (NaOH)

○ Disolución de hidróxido de sodio (5N). Pesar aproximadamente y con precisión 20,0 g de hidróxido de sodio y disolver en 100 mL de agua.

NOTA.- Esta es una reacción exotérmica. Transferir a una botella de polietileno y almacenar la disolución

○ Disolución amortiguadora (pH de 5,0 a 5,5). En un matraz Erlenmeyer de 1 L colocar aproximadamente 500 mL de agua, añadir 57 mL de ácido acético glacial, 58 g de cloruro de sodio y 0,30 g de citrato de sodio dihidratado (pesados aproximadamente y con precisión). Agitar la disolución para disolver y enfriar a temperatura ambiente. Ajustar el pH de la disolución entre 5,0 -5,5 con disolución de hidróxido de sodio (5N) (se requieren alrededor de 150 mL). Transferir la disolución a un matraz volumétrico de 1 L y aforar con agua.

CALIBRACIÓN

Se debe contar con un registro de verificación de la calibración de los equipos y materiales siguientes:

- Material volumétrico
- Balanza analítica

Método potenciométrico

Calibración del potenciómetro: La calibración debe hacerse antes de iniciar cualquier análisis, seguir las instrucciones específicas del fabricante del equipo, son importantes los siguientes pasos para asegurar una adecuada calibración:

- Preparar una serie de 4 estándares por dilución con agua a partir de la disolución patrón de fluoruro y aforar a 100 mL con agua, cubriendo un intervalo de concentraciones de 0,5 mg/L– 5 mg/L.
- Tomar una alícuota de 50 mL de cada estándar en un vaso de polietileno de 150 mL. Añadir una alícuota de 50 mL de disolución amortiguadora. Mezclar cada disolución estándar usando un agitador magnético
- Sumergir el electrodo selectivo y el electrodo de referencia en cada disolución patrón la cual debe estar en agitación, iniciar con la de menor concentración (0,5 mg F⁻/L).

- Los electrodos deben permanecer en la disolución estándar por los menos 3 min o hasta que la lectura se estabilice.
- Graficar en papel semilogarítmico, en el eje logarítmico la concentración en mg/L de fluoruro y en el eje lineal el potencial medido de cada disolución estándar, iniciar con la de menor concentración.

PROCEDIMIENTO

Análisis

- Si la muestra contiene cloro residual añadir una gota (0,05 mL) de arsenito de sodio por cada 0,1 mg de cloro y mezclar.

Método del electrodo ión selectivo

1. Encender el potenciómetro y estabilizarlo de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
2. Calibrar el potenciómetro
3. Preparar una curva de calibración
4. Una vez que se realizó la curva de calibración, tomar una alícuota de 50 mL en un vaso de 150 mL. Ajustar la temperatura de la muestra y la de los estándares, de preferencia a temperatura ambiente.
5. Con una pipeta volumétrica, añadir 50 mL de disolución amortiguadora.
6. Mezclar cada solución usando un agitador magnético. El volumen total debe ser suficiente para sumergir los electrodos y permitir que funcione el agitador.
7. Sumergir los electrodos del potenciómetro en la disolución.
8. Los electrodos deben permanecer en la disolución por los menos 3 min o hasta que la lectura se estabilice.
9. Retirar los electrodos y lavarlos con agua, secarlos, realizar esta operación entre cada lectura. El secado debe hacerse suavemente, ya que puede alterar al electrodo.
10. Cuando se utilice un medidor de escala expandida o un medidor selectivo de iones, recalibrar el electrodo frecuentemente, verificando la lectura del potencial del estándar de 1,0 mg/L y ajustar el control, en caso de ser necesario, hasta las condiciones iniciales.

11. Si se utiliza un potenciómetro de lectura directa graficar la concentración en mg/L de fluoruros en el eje logarítmico (ordenadas) contra el potencial del electrodo de cada estándar en las abscisas,

CÁLCULOS

- Método potenciométrico

- Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración y obtener el coeficiente de correlación el cual debe ser mayor a 0,997.
- Calcular la concentración de la muestra por interpolación de la gráfica de la curva de calibración y obtener la ecuación de la recta.

Reportar los resultados de análisis en mg/L con la precisión correspondiente.

Anexo D

ANÁLISIS DE AGUA - MEDICIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS. -MÉTODO DE PRUEBA - PARTE 1 - MÉTODO DE REFLUJO ABIERTO –

INTRODUCCIÓN

La demanda química de oxígeno (DQO) del agua, medida a través de este método del dicromato, puede ser considerada como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, por ejemplo: la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales. El grado en el cual los resultados de prueba se aproximan al valor teórico depende principalmente de qué tan completa es la oxidación.

Un gran número de compuestos orgánicos se oxidan en una proporción de 90 % a 100 %. Para aguas en las que estos compuestos predominan, tales como las descargas municipales, el valor de DQO es una medida realista de la demanda de oxígeno teórica. Para otro tipo de aguas, que contienen grandes cantidades de ciertas sustancias difíciles de oxidar, bajo las condiciones de prueba (capítulo 9), el valor de DQO es una medida pobre de la demanda de oxígeno teórica. Éste puede ser el caso de algunas descargas industriales.

Por consiguiente, la importancia del valor de DQO dependerá de la composición del agua estudiada. Esto deberá tenerse en cuenta a la hora de evaluar resultados obtenidos por el método especificado en la presente norma mexicana. La norma mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2012 es una de dos partes.

OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma específica un método para la medición de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua. Es aplicable a muestras de aguas naturales crudas no salinas (epicontinentales, subterráneas y pluviales), aguas residuales crudas municipales e industriales y aguas

residuales tratadas municipales e industriales mediante método de reflujo abierto. Es de aplicación nacional.

Es aplicable para muestras con valores de DQO hasta 700 mg/L. El contenido de cloruro no debe exceder los 1 000 mg/L. Una muestra de agua que cumpla con estas condiciones se analiza directamente. Si el valor de DQO excede los 700 mg/L, diluir según aplique.

Bajo las condiciones de reacción dadas, los compuestos orgánicos pueden ser oxidados extensamente. Algunos compuestos con elementos estructurales específicos, por ejemplo, núcleo de piridina, compuestos nitrogenados cuaternarios, no se incluyen en esta consideración. Las sustancias hidrófobas volátiles pueden evaporarse y así escapar a la oxidación. Los compuestos inorgánicos que sufren oxidación bajo las condiciones de reacción son, por ejemplo:

- Iones bromuro, iones yoduro;
- algunos compuestos sulfurados;
- iones nitrito, y
- algunos compuestos metálicos.

Por otra parte, ciertos compuestos pueden reaccionar como agentes oxidantes bajo las condiciones de reacción. Estas circunstancias deberán tomarse en cuenta, dependiendo del uso de los resultados de prueba.

FUNDAMENTO

Reflujo en presencia de sulfato de mercurio (II) de una porción de prueba con una cantidad conocida de dicromato de potasio y catalizador de plata en ácido sulfúrico concentrado en un período fijo, durante el cual parte del dicromato es reducido por el material oxidable presente. Titulación del remanente del dicromato con sulfato ferroso amoniacal.

Cálculo del valor de la DQO a partir de la cantidad de dicromato reducido. 1 mol de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) equivale a 1,5 moles de oxígeno (O_2). Si la porción de prueba contiene más de 1 000 mg/L de cloruros, debe ser aplicado un procedimiento modificado.

REACTIVOS

El presente método involucra el manejo y ebullición de disoluciones concentradas de ácido sulfúrico y dicromato. Es necesario utilizar prendas protectoras, guantes, y protección total de cara. En el caso de derrame, el remedio más efectivo y simple es lavarse inmediatamente con volúmenes abundantes de agua limpia.

La adición de ácido sulfúrico concentrado al agua debe siempre llevarse a cabo con cuidado y con suaves giros del contenido del matraz. Mientras se lleva a cabo la preparación y el manejo de las disoluciones que contienen sulfato de plata y sulfato mercuríco se requiere de cuidado, ya que son sustancias tóxicas.

Los reactivos usados contienen mercurio, plata y sales de cromo. Para su desecho, los reactivos usados deberán tratarse de acuerdo con las disposiciones de las regulaciones nacionales. Durante el análisis, usar solamente reactivos grado reactivo analítico, materiales de referencia certificados, cuando aplique; y agua destilada.

NOTA 1: La calidad del agua es de suma importancia para la precisión de los resultados. Verificar la calidad del agua mediante corridas de blancos en pruebas paralelas similares, una sin ningún tipo de ebullición y otra con ebullición (siguiendo el procedimiento establecido).

Registrar el consumo de disolución de sulfato ferroso amoniacal en ambos casos. Una diferencia de más de 0,5 mL indica mala calidad del agua. Para la medición de valores de DQO debajo de 100 mg/L, la diferencia no deberá exceder 0,2 mL. La calidad del agua destilada puede ser mejorada volviendo a destilarla a partir de una disolución acidificada de dicromato de potasio o de permanganato de potasio, usando equipo de destilación completamente de vidrio.

- Disolución de ácido sulfúrico, (H_2SO_4) = 4 mol/L. Agregar a aproximadamente 500 mL de agua, 220 mL de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84$ g/mL) en porciones y con precaución. Dejar enfriar y diluir a 1 000 mL.

- Disolución de sulfato de plata – ácido sulfúrico Agregar 10 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) a 35 mL de agua. Agregar en porciones 965 mL de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Dejar 1 ó 2 días para su disolución. Se facilita la solubilización mediante agitación.

Dicromato de potasio, disolución material de referencia

- Dicromato de potasio (alta concentración), disolución material de referencia, certificado (cuando aplique), ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 0,040 mol/L. Agregar, con precaución, 100 mL de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Dejar enfriar y agregar 11,768 g de dicromato de potasio, secado a $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h y disolver. Transferir la disolución a un matraz volumétrico y diluir a 1 000 mL. La disolución es estable, al menos, durante 12 meses.

- Dicromato de potasio (baja concentración), disolución material de referencia, certificado (cuando aplique), ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 0,0040 mol/L. Agregar, con precaución, 100 mL de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Dejar enfriar y agregar 1,1768 g de dicromato de potasio, secado a $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h y disolver. Transferir la disolución a un matraz volumétrico y diluir a 1 000 mL. La disolución es estable, al menos, durante 12 meses.

Sulfato ferroso amoniacal (FAS), disolución valorada.

- Sulfato ferroso amoniacal (FAS), (concentración alta), disolución valorada, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0,12 \text{ mol/L}$. Disolver 47 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado en agua. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Enfriar y diluir con agua a 1000 mL.

- Sulfato ferroso amoniacal (FAS), (concentración baja), disolución valorada, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0,012 \text{ mol/L}$. Disolver 4,7 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado en agua. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Enfriar y diluir con agua a 1000 mL.

Estas disoluciones deberán ser valoradas previamente a su uso, de la siguiente manera:

- Diluir 10,0 mL de disolución de dicromato de potasio $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,040 \text{ mol/L}$ ó $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0040 \text{ mol/L}$ (véase Nota 2) con aproximadamente 100 mL de ácido sulfúrico 4 mol/L. Titular la disolución con el sulfato ferroso amoniacal para ser valorada usando 2 ó 3 gotas de ferroína como indicador.

NOTA 2: En la preparación de este reactivo para la valoración del Sulfato ferroso amoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FAS) debe emplearse una sal de dicromato de potasio con una pureza igual o superior al 99,95 %; o bien un material de referencia certificado. La concentración de

cantidad de sustancia (c), expresada en moles por litro, del sulfato ferroso amoniacal está dada por la siguiente expresión:

$$C_{(FAS)} = \frac{V_{(K_2Cr_2O_7)} * C_{(K_2Cr_2O_7)} * 6}{V_{(FAS)}}$$

Donde:

$C_{(FAS)}$ concentración del sulfato ferroso amoniacal en mol/L;

$V_{(FAS)}$ volumen de la disolución

$C_{(K_2Cr_2O_7)}$ concentración de cantidad de sustancia de dicromato de potasio en mol/L;

$V_{(K_2Cr_2O_7)}$ volumen de la disolución de dicromato de potasio, 10,0 mL, y

6 factor de equivalencia: 1 mol de dicromato es equivalente a 6 moles de FAS.

- Hidrogenoftalato de potasio (biftalato de potasio), disolución de material de referencia, $c(KC_8H_5O_4) = 0,0021$ mol/L. Pesar y disolver 0,425 g de hidrogenoftalato de potasio, secado a $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, en agua y diluir a 1 000 mL. La disolución tiene un valor teórico de $\gamma(DQO)$ de 500 mg/L. Esta disolución es estable durante, al menos, seis meses si se almacena a $4\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Descartar si se observa cristalización o turbidez.
- Ferroín, disolución indicadora. Disolver 0,7 g de sulfato de hierro heptahidratado (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ó 1 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado, $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ en agua. Agregar 1,50 g de 1,10-fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) y agitar hasta su disolución. Diluir a 100 mL. Esta disolución es estable por varios meses si se almacena protegida de la luz. Está disponible comercialmente.
- Sulfato de mercurio (II) ($HgSO_4$).

EQUIPOS Y MATERIALES

- Aparato de reflujo, consistente en un matraz de reacción de (250 ó 500) mL con boca de vidrio esmerilado conectado a un condensador de manera que no tenga pérdidas significativas de material volátil. El condensador puede ser enfriado con agua fría o por una corriente de aire frío.
- Lavar el aparato nuevo corriendo un blanco. Lavar el aparato que se ha usado para mediciones de DQO, mediante enjuague con agua destilada, después de cada titulación. No se debe usar detergente.

- Mantilla (mantas) de calentamiento, placa o parrilla u otro dispositivo de calentamiento, capaz de llevar a la muestra a su punto de ebullición dentro de un periodo de 10 min. Asegurar que el dispositivo trabaje sin causar sobrecalentamiento local a las disoluciones que estén siendo calentadas.
- Bureta clase A con capacidad de 10 mL.
- Materiales auxiliares de ebullición. Perlas de ebullición, de diámetro de 2 mm a 3 mm, u otros materiales auxiliares de ebullición, lavados con agua destilada. No se debe usar detergente.

NOTA 3: El material de vidrio deberá estar escrupulosamente limpio y protegido del polvo. Deberá estar destinado exclusivamente para pruebas de DQO.

PROCEDIMIENTO

Medición

1. Transferir 10 mL de la muestra (diluir si se requiere) al matraz de reacción, añadir aproximadamente 0,4 g de sulfato de mercurio (II) y añadir 5 mL de la disolución de dicromato de potasio. Agregar perlas de ebullición a la porción de prueba (siempre 10 mL) y mezclar bien. Analizar un blanco de prueba.
2. Lentamente añadir 15 mL de la mezcla sulfato de plata-ácido sulfúrico e inmediatamente después insertar el matraz al condensador.
3. Llevar la mezcla de reacción a ebullición dentro de un periodo de 10 min y continuar en ebullición por otros 110 min \pm 5 min.
4. Dejar enfriar el matraz y enjuagar el condensador con una pequeña cantidad de agua. Separar el condensador y diluir la mezcla de reacción a aproximadamente 75 mL y dejar enfriar a temperatura ambiente.
5. Titular el exceso de dicromato de potasio con sulfato ferroso amoniacal adicionando 1 ó 2 gotas de ferroín como indicador.

NOTA 4: La mezcla de reacción tiene que hervir ligeramente sin ningún tipo de evaporación súbita. El burbujeo por evaporación súbita indica sobrecalentamiento local en la disolución, que puede conducir a resultados erróneos. La evaporación súbita puede ser causada por

calentamiento intenso o por perlas de ebullición ineficientes.

NOTA 5: Aunque la cantidad de ferroína añadida no es crítica, debe mantenerse constante tanto como sea posible. Considérese como punto final el primer cambio sostenido de color de azul-verde a café rojizo, aún y cuando el color azul-verde pueda reaparecer después de algunos minutos.

CÁLCULOS

La demanda química de oxígeno, DQO, expresada como concentración de masa (mg/L), está dada por la siguiente ecuación:

$$y(DQO) = \frac{(V_{FASb} - V_{FASm}) * C_{FAS} * M_O * v_O}{V_m}$$

$M_O * v_O = 8000$ mg/mol

Donde:

y DQO concentración de masa de DQO, expresado en mg/L;

C_{FAS} concentración de cantidad de sustancia de sulfato ferroso amoniacal utilizada en la medición, expresada en mol/L;

V_{FASm} volumen del sulfato ferroso amoniacal (FAS) usado en la porción de prueba, expresado en mL;

V_{FASb} volumen del sulfato ferroso amoniacal (FAS) usado en la titulación contra el blanco de prueba, expresado en mL;

V_m volumen de la porción de prueba, expresado en mL;

M_O masa molar de un átomo de oxígeno, expresada en mg/mol, y

v_O número estequiométrico = 0,5.

Anexo E

NMX-AA-117-SCFI-2001

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DEL PETRÓLEO (HTP's) EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA

INTRODUCCIÓN

La determinación de compuestos orgánicos de origen del petróleo es de suma importancia en aguas residuales y naturales por su efecto de disminuir el contenido de oxígeno en el agua. Asimismo, disminuyen la tensión superficial del agua, por lo que se afecta a los ecosistemas. El método permite la determinación de estos compuestos empleando un proceso de extracción seguida de una determinación espectroscópica.

OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana especifica un método de prueba para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo (HTP's) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. El intervalo de trabajo del método es de 0,1 mg/L a 40 mg/L y puede ser extendido por dilución del extracto de la muestra.

PRINCIPIO DEL MÉTODO

El método se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares de la muestra, principalmente hidrocarburos de origen del petróleo por su afinidad al tetracloruro de carbono. Los hidrocarburos disueltos en el tetracloruro de carbono se determinan cuantitativamente por comparación de la absorbancia leída a un número de onda de 2 930 cm^{-1} (correspondiente a la región media infrarroja del espectro electromagnético), con una curva de calibración preparada con tres tipos de hidrocarburos.

EQUIPO Y MATERIALES

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

Equipo

- Espectrofotómetro de infrarrojo disponible para utilizarse en un intervalo de longitud de onda de 3 000 cm^{-1} a 2 700 cm^{-1}
- Parrilla de agitación magnética.
- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg.

Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser de clase A con certificado, o en su caso, debe estar calibrado.

- Par de celdas de cuarzo, con paso óptico de luz de 1 mm, 5mm, 10 mm, 50 mm y 100 mm.
- Embudo de separación de 2 L, con llave de teflón.
- Frasco de vidrio de boca ancha de 1 L de capacidad con tapa de teflón.
- Papel filtro número 40 o equivalente.
- Barras de agitación magnética de teflón.
- Probeta de vidrio de 1 L de capacidad graduada.

REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, a menos que se indique otro grado.

- Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características:
 - a) Resistividad: megohm-cm a 25°C: 0,2 min;
 - b) Conductividad: $\mu\text{S/cm}$ a 25°C: 5 máx, y
 - c) pH: 5,0 a 8,0
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl)
- Clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)
- n-hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)
- Isooctano (C_8H_{18})
- Sílica gel, malla 60-200, grado 950, con un contenido de 1 % - 2 % de agua y densidad 0,5 g/mL: Secar 100 g de sílica gel a una temperatura de 130°C hasta eliminar completamente la humedad; posteriormente, transferir a un desecador y colocar un frasco destapado junto a ella conteniendo 2 g de agua para que la sílica gel adsorba la humedad, tapar el desecador y dejar reposar durante toda la noche.
- Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4)
- Tetracloruro de carbono grado espectroscópico (CCl_4) libre de interferencias mayores a 0,05 mg/L de HTP's.

NOTA.- Debido a que el tetracloruro de carbono es un disolvente que es carcinógeno y ataca la capa de ozono de la estratósfera, se están buscando disolventes alternativos para utilizarse

en este método. Cualquier modificación al disolvente debe estudiarse con un análisis comparativo para cada matriz analizada, respecto a la capacidad de extracción de los diferentes disolventes y las sustancias a extraer. Como normalmente se utiliza este método para cuantificar hidrocarburos como gasolina, diesel o petróleo crudo, debe estandarizarse cualquier otro disolvente que se quiera utilizar, con al menos la mezcla de estos tres hidrocarburos.

- Disolución de ácido clorhídrico (1:1). Mezclar volúmenes iguales de ácido clorhídrico concentrado y agua.
- Mezcla Patrón de referencia. Tomar alícuotas de 15 mL de n-hexadecano, 15 mL de isooctano y 10 mL de clorobenceno y colocar en un frasco de vidrio de 50 mL con tapa de teflón. Mantener el frasco bien tapado y en refrigeración para evitar la alteración de la mezcla.
- Disolución madre (5 000 mg/L). Tomar una alícuota de 0,5 mL de la mezcla de referencia. Colocar en un matraz volumétrico de 100 mL previamente tarado, tapar inmediatamente y pesar. Aforar al volumen con tetracloruro de carbono. Calcular la concentración de la disolución por medio de la razón del peso de la mezcla entre el volumen de aforo, la cual debe ser de aproximadamente 5 000 mg/L.
- Disoluciones estándares. Una vez calculada la concentración de la disolución madre, tomar alícuotas apropiadas de ésta en matraces volumétricos de 100,0 mL de acuerdo a la celda que va a utilizarse y aforar con tetracloruro de carbono. Calcular la concentración de los estándares a partir de la disolución madre.

PROCEDIMIENTO

1. Medir el volumen total de la muestra en una probeta de 1 L. Si la muestra no fue acidificada en el momento del muestreo, adicionar 5 mL de HCl (1:1). Mezclar la muestra, y asegurarse que el $\text{pH} \leq 2$, adicionar más ácido si es necesario.
2. Transferir la muestra a un embudo de separación de 2 L.
3. Adicionar 30 mL de tetracloruro de carbono al frasco que contiene la muestra y girar para enjuagar los lados del mismo. Transferir el disolvente al embudo de separación.
4. Extraer por agitación vigorosa durante 5 min. Dejar en reposo para permitir la separación de las fases.

5. Filtrar la fase orgánica a través de un embudo de filtración que contenga papel filtro previamente humedecido en tetracloruro de carbono a un matraz volumétrico de 100 mL.
6. El equilibrio en una emulsión que tarda en separarse, puede romperse agregando alrededor de 1 g de sulfato de sodio anhidro (ver inciso 5.6) en el cono del papel filtro y drenando lentamente la emulsión a través de la sal de sulfato de sodio. Si se requiere, se puede agregar una porción adicional de 1 g del sulfato de sodio anhidro al cono.
7. Repetir dos veces más con porciones de 30 mL de disolvente nuevo, combinando los tres extractos orgánicos dentro del mismo matraz volumétrico.
8. Enjuagar el papel filtro, el embudo y el extremo del embudo de separación con un total de 5 mL a 10 mL de tetracloruro de carbono, coleccionar el disolvente de lavado en el matraz volumétrico. Aforar a 100 mL con tetracloruro de carbono.
9. Desechar alrededor de 5 mL a 10 mL de disolución del matraz volumétrico. Adicionar 3 g de sílica gel y una barra de agitación, tapar el matraz volumétrico y agitar la disolución por un mínimo de 5 min con ayuda de un agitador magnético.
10. Seleccionar los estándares de trabajo y las celdas apropiadas de acuerdo con los intervalos de concentración que se espera de las muestras. No es necesaria la adición de sílica gel a los estándares. Leer la absorbancia directamente de cada disolución estándar en 2 930 cm⁻¹. Realizar una curva de calibración de absorbancia vs concentración en mg/L de hidrocarburos totales del petróleo, usando tetracloruro de carbono como referencia.

TABLA 1.- Aproximación de intervalos de concentración mg/L de los estándares de trabajo con respecto a la celda óptica utilizada

Paso óptico de luz	Intervalo de concentración
10 mm	60-500 mg/L
50 mm	10-90 mg/L
100 mm	5-40 mg/L

11. Después de que la sílica gel se ha asentado en la muestra extraída, filtrar el extracto y llenar una celda con el extracto y leer la absorbancia de la extracción. Si la absorbancia excede los límites máximos de la curva, preparar una dilución apropiada.

12. Si la capacidad adsorbente de la sílica gel se hubiera excedido, puede probarse en este punto por medio de la adición de otros 3 g de sílica gel al extracto y la repetición del tratamiento y determinación.

CÁLCULOS

Calcular los hidrocarburos de petróleo en la muestra usando la siguiente fórmula:

$$\frac{mg}{L} \text{ de hidrocarburos totales del petroleo} = (R * V * D) / M$$

donde:

R es la concentración obtenida de la curva de calibración en mg/L;

V es el volumen de tetracloruro de carbono usado para la extracción en mL;

M es el volumen de muestra en mL, y

D es el factor de dilución.