

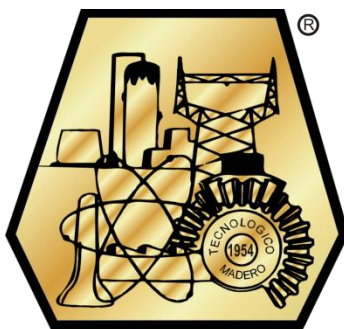
SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**TESIS**

**“ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE AGUA EN CRUDOS UTILIZANDO UN  
MÉTODO QUÍMICO-ELECTROQUÍMICO”**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Erik Javier Del Angel Gómez**

Director de tesis

**Dr. Ulises Páramo García**

Co-director de tesis

**Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas**

Cd. Madero, Tamaulipas

Octubre 2015

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Cd. Madero, Tamps; a 04 de Noviembre de 2015.

OFICIO No.: U1.485/15  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**ING. ERIK JAVIER DEL ANGEL GÓMEZ**  
**NO. DE CONTROL G08071152**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO :	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
VOCAL :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
DIRECTORA DE TESIS :	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE AGUA EN CRUDOS  
UTILIZANDO UN MÉTODO QUÍMICO-ELECTROQUÍMICO "**

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**

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

*M. P. María Yolanda Chávez Cinco*  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC RSR jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx  
www.itcm.edu.mx



## Índice general

	Página
Índice de figuras	i
Índice de tablas	iv
Resumen	v
Abstract	vi
Introducción	vii
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1. Petróleo.	2
1.1.1. Composición del petróleo.	3
1.1.2. Derivados del petróleo.	3
1.1.3. Presencia de agua en el petróleo.	4
1.2. Emulsiones.	5
1.2.1. Tipos de emulsiones.	6
1.2.2. Formación de emulsiones de agua en petróleo.	7
1.2.3. Agentes emulsionantes.	8
1.2.4. Estabilidad de una emulsión.	9
1.2.5. Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión.	10
1.2.6. Conductividad iónica de una emulsión.	11
1.2.7. Coalescencia.	12
1.3. Deshidratación de crudos.	12
1.3.1. Método químico.	13
1.3.2. Método térmico.	14
1.3.3. Método mecánico.	16
1.3.4. Método eléctrico.	17
1.4. Líquidos iónicos.	20
1.4.1. Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos.	21
1.4.2. Síntesis de líquidos iónicos.	22
1.5. Imidazol.	23
Capítulo 2. Metodología	24
2.1. Reactivos.	24

2.2. Síntesis de líquidos iónicos (LI's).	25
2.2.1. Síntesis de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).	27
2.2.2. Síntesis de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).	27
2.2.3. Síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	29
2.2.4. Síntesis de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).	30
2.3. Diseño de experimentos.	31
2.4. Técnicas de caracterización química.	31
2.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	32
2.4.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	32
2.5. Potenciostato.	33
2.6. Reometría.	35
2.7. Transformador de voltaje.	35
Capítulo 3. Resultados	37
3.1. Moléculas sintetizadas.	37
3.2. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).	37
3.2.1. Espectro FTIR de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).	37
3.2.2. Espectro FTIR de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).	38
3.2.3. Espectro FTIR de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	39
3.2.4. Espectro FTIR de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).	40
3.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	41
3.3.1. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).	41
3.3.2. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).	43
3.3.3. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	45
3.3.4. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de Cloruro de 1-metil-3-etil-ptoluensulfonilimidazolio (LIV).	47
3.4. Solubilidad del crudo y de los líquidos iónicos.	49
3.5. Microscopia mediante microscopio digital 400X.	51

3.6. Análisis de viscosidad para emulsiones W/O.	54
3.6.1. Análisis de viscosidad para sistemas emulsión (10% W - 90% O) - líquido iónico.	55
3.6.2. Análisis de viscosidad para sistemas emulsión (30% W - 70% O) - líquido iónico.	57
3.7. Voltamperometría Cíclica (CV).	58
3.7.1. Voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en KCl 0.1 M.	58
3.7.2. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en KCl 0.1 M.	59
3.7.3. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en KCl 0.1 M.	60
3.7.4. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en KCl 0.1 M.	61
3.7.5. Voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en 1,2-Diclorobenceno.	62
3.7.6. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en 1,2-Diclorobenceno.	63
3.7.7. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en 1,2-Diclorobenceno.	64
3.7.8. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en 1,2-Diclorobenceno.	65
3.7.9. Efecto de la concentración de líquido iónico en sistemas emulsión - líquido iónico.	66
3.7.10. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% W - 90% O.	67
3.7.11. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% W - 70% O.	68
3.7.12. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 50% O - 50% W.	69
3.7.13. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% O - 70% W.	70
3.7.14. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% O - 90% W.	71
3.8. Deshidratación de emulsiones W/O.	72
Conclusiones	74

Bibliografía	76
Anexos	78
A1. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	78
A2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	82
A3. Potenciostato/Galvanostato.	86
A3.1. Voltamperometría Cíclica (CV).	88

## Índice de figuras

Figura	Página
1.1. Micrografía de una emulsión W/O.	6
1.2. Celda de conductividad.	12
1.3. Calentadores de crudo a fuego directo.	15
1.4. Tanque de lavado.	17
1.5. Deshidratador electrostático.	18
1.6. Cationes comunes para la síntesis de líquidos iónicos.	20
1.7. Aniones comunes para la síntesis de líquidos iónicos.	21
1.8. Estructura química del imidazol.	23
2.1. Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.	24
2.2. Reacción de síntesis de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).	27
2.3. a) Sistema de reacción para LI y b) Purificación de LI mediante rotavapor.	27
2.4. Reacción de síntesis de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).	28
2.5. a) Sistema de reacción para LII, b) Purificación de LII mediante rotavapor y c) Purificación de LII mediante filtración.	28
2.6. Reacción de síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	29
2.7. a) Sistema de reacción para LIII, b) Purificación de LIII mediante rotavapor y c) Purificación de LIII mediante filtración.	29
2.8. Reacción de síntesis de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).	30
2.9. a) Sistema de reacción para LIV y b) LIV antes de que se realicen los lavados con tolueno.	30
2.10. Electrodo utilizados para el estudio electroquímico de los líquidos iónicos: a) Electrodo de referencia, b) Electrodo de trabajo y c) Electrodo auxiliar.	33
2.11. Electrodo de acero inoxidable utilizados con las emulsiones: a) Electrodo de referencia, b) Electrodo de trabajo y c) Electrodo auxiliar.	34
3.1. Espectro FTIR de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).	38
3.2. Espectro FTIR de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).	39
3.3. Espectro FTIR de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	40
3.4. Espectro FTIR de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).	41

3.5. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).	42
3.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).	43
3.7. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).	44
3.8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).	45
3.9. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	46
3.10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).	47
3.11. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).	48
3.12. Estructura del OTs.	48
3.13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).	49
3.14. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O y b) 30% W - 70% O.	51
3.15. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LI y b) 30% W - 70% O con LI.	52
3.16. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LII y b) 30% W - 70% O con LII.	52
3.17. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LIII y b) 30% W - 70% O con LIII.	53
3.18. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LIV y b) 30% W - 70% O con LIV.	53
3.19. Variación de la viscosidad de crudo Aguacate, emulsión 10% W - 90% O y emulsión 30% W - 70% O.	55
3.20. Variación de la viscosidad por efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% W - 90% O.	56
3.21. Variación de la viscosidad por efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% W - 70% O.	57
3.22. Voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en KCl 0.1 M a 100 mV/s.	59
3.23. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII)	



en KCl 0.1 M a 100 mV/s.	60
3.24. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en KCl 0.1 M a 100 mV/s.	61
3.25. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en KCl 0.1 M a 100 mV/s.	62
3.26. Voltamperograma cíclico Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.	63
3.27. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.	64
3.28. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.	65
3.29. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.	66
3.30. Efecto de la concentración de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en sistema emulsión (30% W - 70% O) - LI.	67
3.31. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% W - 90% O.	68
3.32. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% W - 70% O.	69
3.33. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 50% O - 50% W.	70
3.34. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% O - 70% W.	71
3.35. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% O - 90% W.	72
A1.1. Diagrama simplificado de un espectrómetro de FTIR.	80
A2.1. Principales componentes de un equipo para RMN.	82
A3.1. Diagrama esquemático de un potencióstato de tres electrodos.	86
A3.2. Celda electroquímica.	87
A3.3. Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltamperometría cíclica.	89
A3.4. Voltamperograma cíclico para una reacción reversible.	90

## Índice de tablas

Tabla	Página
1.1. Historia del uso de deshidratantes.	14
2.1. Reactivos empleados en el proyecto.	25
2.2. Nomenclatura de los líquidos iónicos.	26
2.3. Diseño experimental de emulsiones W/O y O/W con diferentes líquidos iónicos.	31
3.1. Nomenclatura de líquidos iónicos sintetizados.	37
3.2. Solubilidad de líquidos iónicos en distintos electrólitos.	50
3.3. Solubilidad del crudo y de los líquidos iónicos en distintos disolventes.	50
3.4. Viscosidades y reducción de viscosidad en las emulsiones 10% W - 90% O.	56
3.5. Viscosidades y reducción de viscosidades en las emulsiones 30% W - 70% O.	58
3.6. Resultados de la prueba de deshidratación para emulsiones 30% W - 70% O.	73
A2.1. Áreas relativas de los multipletes.	85

## Resumen

Este proyecto de investigación se enfocó en el estudio de la extracción de agua en crudos mediante la aplicación de un líquido iónico y una diferencia de potencial a emulsiones de agua en aceite (W/O, del inglés water in oil), buscando que la adición de los líquidos iónicos reduzcan la resistividad de las emulsiones y por lo tanto, provocar una reducción de la energía utilizada para el proceso de deshidratación.

La primera etapa del proyecto consistió en diseñar, sinterizar, purificar y caracterizar los líquidos iónicos utilizados. La caracterización química se basó en utilizar espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), con la finalidad de confirmar la estructura de las moléculas deseadas. Además se les realizó una caracterización electroquímica por medio de voltamperometría cíclica usando dos medios diferentes, una solución acuosa de KCl 0.1 M y 1,2-Diclorobenceno, con el fin de conocer la naturaleza redox que tienen los líquidos iónicos.

La segunda etapa constó en estudiar el efecto de los líquidos iónicos sobre las emulsiones W/O, se analizó el cambio en la distribución y tamaño de gotas de agua debido a la adición de los líquidos iónicos y el efecto que tienen en la reducción de la viscosidad de las emulsiones W/O.

En la tercera etapa se realizó la caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica (CV) de las emulsiones W/O y O/W, y de los sistemas emulsión - líquido iónico, mostrando el impacto que tienen los diferentes líquidos iónicos en la resistividad de las emulsiones W/O y O/W.

Finalmente se efectuó la prueba de deshidratación por medio de la aplicación de un voltaje de 100 V/cm durante 1 hr a las emulsiones W/O con y sin líquido iónico. Las emulsiones W/O sin líquido iónico no presentaron separación de agua bajo estas condiciones, sin embargo en las emulsiones 30% W - 70% O con líquido iónico se consiguió una deshidratación, siendo LIII el líquido iónico que logró separar mayor cantidad de agua (54.44%) gracias a su catión base imidazol que le proporciona buenas propiedades electroquímicas y a su anión, el cual tiene un carácter anfipático que le da una buena interacción con el crudo y el agua.

## Abstract

This research was focused on the study of the extraction of water in oil crudes by applying of an ionic liquid and a potential difference to water in oil emulsions (W/O), looking for that the addition of ionic liquids reduce the resistivity from emulsion and therefore results in reduced of energy used for the dehydration process.

The first stage of the project was to design, synthesize, purify and characterize the ionic liquids used. The chemical characterization was performed by infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), through which the structure of the desired molecules was confirmed. Furthermore they were underwent to electrochemical characterization by cyclic voltammetry using two different media, an aqueous solution of 0.1 M KCl and 1,2-Dichlorobenzene, in order to know the redox nature of the ionic liquids.

The second stage was to study the effect of ionic liquids on the W/O emulsion, the change in the distribution and size of water drops due to the addition of ionic liquids is analyzed and the effect that them have on reducing viscosity of the W/O emulsions.

In the third stage was made an electrochemical characterization by cyclic voltammetry (CV) of the W/O and O/W emulsions, and emulsion - ionic liquid systems, showing the impact that have the different ionic liquids in the resistivity of W/O and O/W emulsions.

Finally dehydration test was conducted by applying a voltage of 100 V/cm for 1 hr to W/O emulsions with and without ionic liquid. The W/O emulsions without ionic liquid showed no water separation under these conditions, however in 30% W - 70% O emulsions with ionic liquid, dehydration was achieved, being LIII the ionic liquid managed to eliminate a greater amount of water (54.44%) thanks to its imidazole base cation which provides it good electrochemical properties and its anion, which has an amphipathic character that gives it a good interaction with the oil and water.

## Introducción

En la industria petrolera siempre se ha presentado la extracción conjunta de agua y crudo, ocasionando la formación de emulsiones no deseadas, las cuales tienen un fuerte impacto en la producción, ya que aumentan el costo de transporte y bombeo, además de provocar corrosión en las instalaciones de transporte y refinación.

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado en los estándares de calidad de exportación. Generalmente, este porcentaje es igual o inferior al 1% de agua. Una parte del agua extraída del pozo petrolero, llamada agua libre, se separa del crudo por acción de la gravedad, tan pronto como la velocidad de los fluidos es suficientemente baja. La otra parte del agua está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión de gotas de agua dispersadas en el aceite, la cual se llama emulsión agua en aceite (W/O).

El rompimiento de la emulsión depende de diversas propiedades, tales como la: tensión interfacial, viscosidad de la fase externa, tamaño de gota, relación de volumen de fases, temperatura, pH, envejecimiento de la interfase, salinidad de la salmuera, tipo de aceite y diferencia de densidad entre la fase dispersa y continua.

Actualmente, el 90% de las técnicas utilizadas para la extracción de petróleo crudo generan o agravan los problemas de emulsionado. Entre los métodos utilizados para romper las emulsiones en el crudo se encuentran él: químico, térmico, mecánico y eléctrico.

Los líquidos iónicos son una clase emergente de materiales con un conjunto diverso y extraordinario de propiedades, los cuales pueden ser diseñados para que se adapten a las exigencias de una determinada aplicación, a través de elegir la combinación más apropiada del catión y anión. Además de estar desempeñando cada vez un papel más importante en la ciencia de la separación. Entre los líquidos iónicos, los base imidazol han obtenido gran atención debido a su estabilidad térmica, alta conductividad iónica y amplia ventana electroquímica.

En la actualidad los métodos utilizados son costosos, además de generar grandes gastos energéticos y contaminar, por estas razones, la presente investigación se enfocó en el desarrollo de una metodología para la deshidratación de crudos a partir de combinar un método químico, que consistió en la adición de un líquido iónico base imidazol a emulsiones W/O, con la finalidad de reducir la resistividad de estas y un método eléctrico, en el que se aplicó una energía a sistemas emulsión (W/O) - líquido iónico, con el propósito de lograr una separación más eficiente.

## 1. Antecedentes

La deshidratación de crudos es un proceso importante para la industria petrolera debido a que la presencia de agua en el crudo tiene un fuerte impacto negativo en esta, por esta razón se tiene un gran enfoque en el estudio de emulsiones agua en aceite (W/O, del inglés water in oil).

En 1911 Cottrell y Speed<sup>[1]</sup>, presentaron la primera patente sobre el proceso de coalescencia eléctrica. Estos autores utilizaron dos electrodos inmersos en una emulsión y aplicaron un alto voltaje bajo el principio siguiente: cuando una gota de agua está ubicada dentro de un campo eléctrico intenso, se produce un dipolo inducido en el sentido contrario. La deslocalización de carga somete a la gota a un esfuerzo de elongación en la dirección del campo, cuando varias gotas tienen polos de signo contrario se atraen y ocurre la coalescencia (siempre y cuando se drene la película intergota).

Chen y col.<sup>[2]</sup>, en 1994 investigaron el efecto de la aplicación de un campo eléctrico A.C. (corriente alterna) sobre la estructura de emulsiones W/O, tanto experimentalmente como por medio de simulaciones moleculares dinámicas. En ambos casos, concluyen que:

- a) En presencia de un campo eléctrico las gotas de agua forman cadenas debido al dipolo inducido.
- b) A altas frecuencias de A.C., se forman cadenas más cortas, presumiblemente por que las gotas no tienen tiempo suficiente para responder a los cambios rápidos de la corriente alterna. Por lo tanto, las frecuencias bajas pueden ser más efectivas para promover la formación de cadenas.
- c) No hubo coalescencia en presencia de películas interfaciales rígidas.

En 2002 Pérez y Garfías<sup>[3]</sup>, estudiaron experimentalmente las variables que afectan la rapidez de deshidratación y desalado del crudo Maya al aplicar un campo eléctrico de corriente continua, las variables estudiadas fueron: voltaje, concentración de sal en la fase acuosa, concentración de desemulsificante, porcentaje de agua emulsionada, porcentaje de dilución y temperatura, determinando que la deshidratación y desalado del crudo Maya es afectado principalmente por la coalescencia eléctrica, seguida de la aplicación de temperatura, la acción del agente químico y finalmente la fuerza de gravedad.

En 2011 Alwadani<sup>[4]</sup>, realizó un estudio sobre emulsiones W/O de campos de aguas profundas, en el cual se usó crudo negro pesado (gravedad API de 26.5) obtenido de campos de aguas profundas del Golfo de México para preparar emulsiones a diferentes temperaturas y relaciones de agua-aceite, sin usar aditivos para estabilizarlas. Encontrando que la elección del coalescente más adecuado dependió de la temperatura, donde la mejor separación resultó con las resinas más hidrofílicas cuando la temperatura se incrementó, corroborando que el desemulsionante se debe inyectar preferiblemente lo más pronto posible para obtener la mejor separación o reducción de viscosidad de la emulsión.

### **1.1. Petróleo.**

El petróleo es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos de estructura variada, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, este conjunto es conocido como SARA<sup>[5]</sup>. Es un líquido viscoso cuyo color varía entre amarillo y pardo oscuro hasta negro, con reflejos verdes. Además tiene un olor característico y flota en el agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo. Se produce en el interior de la Tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales, de donde se extrae mediante la perforación de pozos.

El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. Los hidrocarburos compuestos por 1 a 4 átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de 21 o más, son sólidos a temperatura ambiente.

Mientras mayor sea el contenido de carbón en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo. Esto depende de la antigüedad y de algunas características de los yacimientos. No obstante, se ha comprobado que entre más viejos son, tienen más hidrocarburos gaseosos y sólidos, y menos líquidos entran en su composición.



Es un recurso natural no renovable y actualmente es la principal fuente de energía en los países desarrollados. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre.

Debido a la importancia fundamental para la industria manufacturera y el transporte, el incremento del precio del petróleo es responsable de grandes variaciones en las economías locales y provoca un fuerte impacto en la economía global.<sup>[6]</sup>

### **1.1.1. Composición del petróleo.**

El petróleo está formado principalmente por hidrocarburos, que son compuestos de hidrógeno y carbono. La variación en su composición depende del tipo de yacimiento de donde provenga, pero en promedio se considera que contiene 83-86% de carbono y 11-13% de hidrógeno.

Además de hidrocarburos, el petróleo contiene otros compuestos que se encuentran dentro del grupo de orgánicos, entre los que destacan sulfuros orgánicos, compuestos de nitrógeno y oxígeno. También hay cantidades, del orden de partes por millón, de metales como el Hierro (Fe), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Vanadio (V), y Cobalto (Co).<sup>[6]</sup>

### **1.1.2. Derivados del petróleo.**

Un derivado del petróleo es un producto procesado en una refinería, usando como materia prima el petróleo. Según la composición del crudo y la demanda, las refinerías pueden producir distintos productos derivados del petróleo. La mayor parte del crudo es usado como materia prima para obtener energía, por ejemplo la gasolina. También producen sustancias químicas, que se puede utilizar en procesos químicos para producir plástico y/o otros materiales útiles.

Dentro de los productos que se generan a partir del petróleo se tienen<sup>[6]</sup>:

- Gasolinas líquidas (fabricadas para automóviles y aviación, en sus diferentes grados; queroseno, diversos combustibles de turbinas de avión, y el gasóleo entre otros).

- Lubricantes (aceites para maquinarias, aceites de motor, y grasas. Estos compuestos llevan ciertos aditivos para cambiar su viscosidad y punto de ignición).
- Parafinas: Es la materia prima para la elaboración de velas y similares, ceras para pisos, fósforos, papel parafinado, vaselinas, fármacos, etc.
- Cloruro de polivinilo (PVC): Existen dos tipos de cloruro de polivinilo, tienen alta resistencia a la abrasión y a los productos químicos. Se utiliza para hacer manteles, cortinas para baño, muebles, alambres y cables eléctricos. También se utiliza para la fabricación de riego, juntas, techado y botellas.
- Plásticos, pinturas, barnices, disolventes, fertilizantes e insecticidas, detergentes, cauchos artificiales, negro de humo, poliéster y muchos más.
- Detergentes, usados para limpieza.
- Azufre: subproductos de la eliminación del azufre del petróleo que pueden tener hasta un 2% de azufre como compuestos de azufre. El azufre y ácido sulfúrico son materiales importantes para la industria.
- Asfalto, se utiliza como aglutinante para la grava que forma de asfalto concreto, que se utiliza para la pavimentación de carreteras, etc.
- Petroquímicos, estos pueden ser hidrocarburos olefinas o sus precursores, o diversos tipos de químicos como aromáticos y tienen una gran variedad de usos. Por lo general, son utilizados como monómeros, como disolventes, como precursores de una gran variedad de sustancias químicas y productos químicos tales como los líquidos limpiadores de los vehículos, surfactante de la limpieza, etc.

### **1.1.3. Presencia de agua en el petróleo.**

El agua y el aceite son esencialmente inmiscibles, por lo tanto, estos dos líquidos coexisten como dos líquidos distintos. La frase “aceite y agua no se mezclan” expresa la mutua insolubilidad de muchos hidrocarburos líquidos con el agua. Las solubilidades de hidrocarburos son bajas, pero varían desde 0.0022 ppm para el tetradecano hasta 1,760 ppm para el benceno en agua. La presencia de dobles enlace carbono-carbono (por ejemplo alquenos y aromáticos) incrementan la solubilidad del agua. El agua está lejos de ser soluble en hidrocarburos saturados (por ejemplo: parafinas o alcanos) y su solubilidad disminuye con el incremento del peso molecular de los hidrocarburos.

Durante la extracción del petróleo, se extrae el petróleo asociado con agua en dos maneras, la primera es denominada agua libre y se separa fácilmente por acción de la gravedad en tanques de asentamiento. La segunda es agua dispersada en gotas en el petróleo, formando una emulsión agua/aceite (W/O).

La cantidad de agua remanente emulsionada varía ampliamente desde 1 a 60% en volumen. En los crudos medianos y livianos ( $>20$  °API) las emulsiones contienen típicamente de 5 a 20% volumen de agua, mientras que en los crudos pesados y extrapesados ( $<20$  °API) tienen a menudo de 10 a 35% de agua. La cantidad de agua libre depende de la relación agua/aceite y varía significativamente de un pozo a otro.

La inyección de vapor y la inyección de agua a yacimientos son factores que promueven la formación de emulsiones. A veces, es factible inyectar el surfactante en fondo de pozo para prevenir la formación de la emulsión, además se recomienda eliminar la turbulencia en el proceso de transporte y remover el agua del aceite lo más pronto posible. Las recomendaciones anteriores no siempre son posibles lograrlas, por lo que en muchos casos es necesario prepararse para el rompimiento de la emulsión, que inevitablemente se forma.<sup>[7]</sup>

El agua emulsionada con el petróleo constituye en la industria uno de los grandes problemas a enfrentar, ya que representa un volumen extra que acarrea dificultades de transporte, así como mayor consumo de energía por el calentamiento adicional requerido, además de problemas de corrosión en tuberías, bombas, tanques y todo tipo de accesorios relacionados.<sup>[4]</sup>

## **1.2. Emulsiones.**

Las emulsiones son sistemas dispersos constituidos por dos líquidos inmiscibles en los cuales la fase en suspensión (fase interna o dispersa) se encuentra en forma de pequeñas gotas contenida en la fase externa (fase continua o dispersante), como se muestra en la figura 1.1. La estructura de las emulsiones está estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante. Por definición, una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable y tarde o temprano debe separarse en sus dos fases.<sup>[8]</sup>

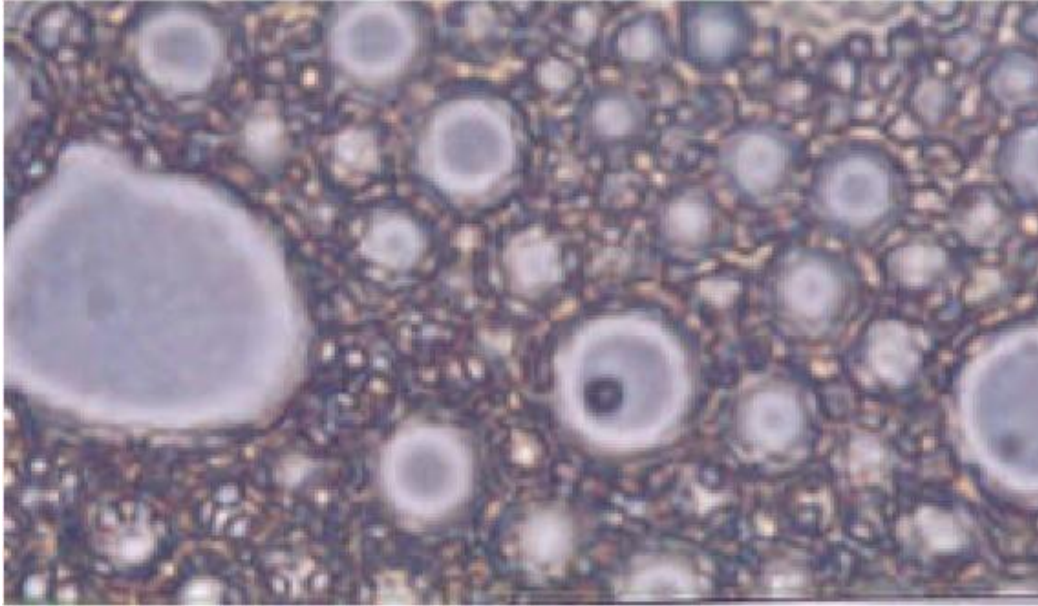


Figura 1.1. Micrografía de una emulsión W/O.<sup>[8]</sup>

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años.

Las cantidades relativas de fase dispersa y fase continua (referidas también como fase interna y fase externa) influyen notablemente sobre las propiedades. Por debajo de 20% de fase interna se habla de una emulsión de bajo contenido de fase interna. En tales emulsiones se puede considerar que hay poca interacción de las gotas entre sí.<sup>[9]</sup>

### 1.2.1. Tipos de emulsiones.

En la mayoría de los casos en los cuales se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceite u orgánica. Se usan las abreviaturas O para el aceite y W para el agua, siguiendo la nomenclatura anglosajona. Las emulsiones se clasifican<sup>[9]</sup>:

- a) Aceite en agua (O/W). Esta emulsión contiene gotas de aceite dispersadas en agua, es la emulsión normal para todas las aplicaciones con excepción de la producción de petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa.

- b) Agua en aceite (W/O). En esta emulsión la fase dispersa es el agua mientras que la continua es el aceite, esta es la emulsión normal en la industria petrolera y la inversa para todas las demás aplicaciones.
- c) Agua en aceite en agua (W/O/W). Cuando las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotitas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple del tipo W/O/W. Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea en ciertas circunstancias, o pueden prepararse al propósito.
- d) Aceite en agua en aceite (O/W/O). Este tipo de emulsión no se encuentra con frecuencia y está constituida por una fase continua de aceite con gotas dispersas de agua en su interior, las cuales a su vez contienen pequeñísimas gotas de la fase aceitosa.

### **1.2.2. Formación de emulsiones de agua en petróleo.**

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo y agua se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión W/O estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo (asfáltenos y resinas) y por sólidos.

Existen tres requisitos esenciales para formar una emulsión:

- Dos líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite.
- Suficiente agitación para dispersar uno de los líquidos en pequeñas gotas en el otro.
- Un agente emulsionante para estabilizar las gotas dispersas en la fase continua.

En los campos petroleros las emulsiones se conocen como emulsiones directas (agua en aceite, W/O) y emulsiones indirectas (aceite en agua, O/W). Otra terminología en la industria petrolera es clasificar las emulsiones directas producidas como duras y suaves. Por definición una emulsión dura es muy estable y difícil de romper, principalmente porque las gotas dispersas son muy pequeñas. Por otro lado, una emulsión suave es inestable y fácil de romper. En otras palabras, cuando un gran número de gotas de agua de gran diámetro

están presentes, ellas a menudo se separan fácilmente por la fuerza gravitacional. El agua que se separa en menos de cinco minutos es llamada agua libre.

La mejor forma de deshidratar es evitar que se produzca la emulsión o por lo menos reducir al máximo las condiciones que favorezcan el emulsionado.

En pozos fluyentes, una agitación considerable es generalmente causada por el gas disuelto saliendo de la solución (el gas se desorbe) conforme decrece la presión. Este gas también causa turbulencia cuando fluye junto con la mezcla bifásica agua-aceite a través de accesorios y restricciones en la tubería de producción; pasa por supuesto lo mismo cuando se utiliza el levantamiento con gas. Esta turbulencia puede ser reducida, pero no eliminada, instalando un estrangulador de fondo. Este estrangulador reduce la estabilidad de la emulsión por las siguientes causas:

- Hay menos presión diferencial.
- La temperatura de fondo de pozo es considerablemente más alta que la temperatura en la superficie.
- Hay flujo laminar para una gran distancia corriente abajo del estrangulador de fondo y por lo tanto, menos turbulencia.

Actualmente, el 90% de las técnicas utilizadas para la extracción de petróleo crudo generan o agravan los problemas de emulsionado. Los químicos usados en las fracturas de la formación, estimulaciones de pozos, inhibición de corrosión, etc., frecuentemente causan severos problemas de emulsionaje, por lo que existen métodos para romperlas, tales como el calentamiento, aditivos químicos, tratamiento eléctrico y asentamiento. En los casos de bajo contenido de agua (< 10%) resulta ventajoso añadir agua en fondo de pozo antes que se produzca la emulsión porque así la emulsión formada será menos estable (el tamaño de gotas aumenta y se favorece la coalescencia).<sup>[7]</sup>

### **1.2.3. Agentes emulsionantes.**

Los agentes emulsionantes son numerosos y pueden ser clasificados:

- Compuestos naturales surfactantes, tales como asfaltenos y resinas conteniendo ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, compuestos de azufre, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, productos de la corrosión (por ejemplo: sulfuro de hierro, óxidos), parafinas, asfaltenos precipitados. Los fluidos para estimulación de pozos pueden contribuir a formar emulsiones muy estables.
- Químicos de producción añadidos, tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes.

Estos agentes pueden adsorberse en la interfase de la gota de agua y formar una película rígida que resulta en una alta estabilidad de la emulsión W/O formada, lo cual ocurre en menos de tres días. Es por eso, que la emulsión debe tratarse lo más pronto posible con diferentes agentes tales como: química deshidratante, calor, sedimentación por centrifugación o electrocoalescencia.<sup>[7]</sup>

#### **1.2.4. Estabilidad de una emulsión.**

La película interfacial formada estabiliza la emulsión debido a que:

- a) Aumenta la tensión interfacial. Por lo general, para emulsiones de crudo la tensión interfacial se encuentra en el intervalo de 30 a 36 mN/m. Así mismo, la presencia de sales aumenta la tensión interfacial.
- b) Forma una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- c) Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas de otras.

Otro mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsionantes son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física. Algunos de estos sólidos son el sulfuro de hierro y la arcilla.<sup>[7]</sup>

### 1.2.5. Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión.

La estabilidad y rompimiento de una emulsión depende de varios factores<sup>[7]</sup>:

- a) Tensión interfacial. Una reducción de la tensión interfacial no aumenta la estabilidad de la emulsión. Se ha encontrado que los sistemas de tensión ultrabaja producen emulsiones inestables.
- b) Viscosidad de la fase externa. Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.
- c) Tamaño de la gota. Gotas muy pequeñas menores de 10  $\mu\text{m}$  generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.
- d) Relación de volumen de fases. Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gotas y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.
- e) Temperatura. Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión.
- f) pH. La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite.
- g) Envejecimiento de la interfase. A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 o 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. Además la cantidad de agentes emulsionantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.



- h) Salinidad de la salmuera. La salinidad de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducirla.
- i) Tipo de aceite. Los crudos de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.
- j) Diferencia de densidad. La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia.

#### **1.2.6. Conductividad iónica de una emulsión.**

La conductividad iónica se presenta cuando al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos situados en una solución, existen iones que son atraídos por los electrodos (de carga opuesta) y generan una corriente eléctrica, cuya intensidad depende de dos factores:

- La geometría de la celda y electrodos.
- La resistencia eléctrica del medio.

En la figura 1.2 se muestra una celda de conductividad de electrodos planos y rectangulares de superficie  $S$  y alejados una distancia  $L$ .

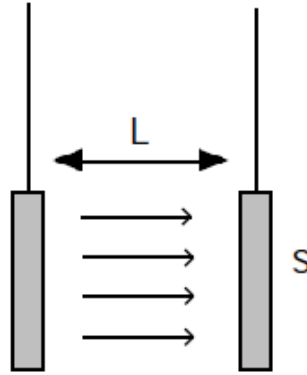


Figura 1.2. Celda de conductividad.<sup>[9]</sup>

Por lo anterior, las conductividades de las dos fases que conforman una emulsión son en general muy diferentes, puesto que la fase acuosa contiene siempre algo de electrolito disuelto. Por otra parte, la conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas. En efecto, la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos.

Por lo tanto una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad.<sup>[9]</sup>

### 1.2.7. Coalescencia.

La coalescencia se define como la combinación de dos o más gotas para formar una gota más grande. Tiene lugar cuando la película delgada de fase continua entre dos gotas se rompe y se fusionan rápidamente para formar una sola gota. La estabilidad de un sistema de emulsión, por lo tanto, depende de la velocidad de coalescencia y por consiguiente las propiedades de esta película determinan la estabilidad de la emulsión.<sup>[4]</sup>

### 1.3. Deshidratación de crudos.

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado en los estándares de calidad de exportación. Generalmente este porcentaje es igual o inferior al 1% de agua. Una parte del agua producida por el pozo petrolero, llamada agua libre, se separa fácilmente del crudo por

acción de la gravedad, tan pronto como la velocidad de los fluidos es suficientemente baja. La otra parte del agua está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión de gotas de agua dispersadas en el aceite, la cual se llama emulsión agua/aceite (W/O).

Dependiendo del tipo de aceite y de la disponibilidad de recursos se combinan cualquiera de los siguientes métodos de deshidratación de crudo: químico, térmico, mecánico y eléctrico. En general, se usa una combinación de los métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión W/O.<sup>[7]</sup>

### **1.3.1. Método químico.**

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto desemulsionante sintético denominado en las áreas operacionales de la industria petrolera como “químico deshidratante”, el cual debe ser inyectado tan pronto como sea posible a nivel de superficie o en el fondo del pozo. Esto permite más tiempo de contacto y puede prevenir la formación de emulsión corriente abajo.

El mecanismo fisicoquímico de acción de los agentes deshidratantes o desemulsionantes está asociado a la formulación óptima del sistema ( $SAD = 0$ , siendo SAD la diferencia de afinidad del surfactante). La formulación óptima se define básicamente como un estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante para la fase acuosa y para la fase oleica.

Los deshidratantes comerciales son mezclas de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes. Por lo general, están compuestos por 30 a 50% de materia activa (mezcla de surfactantes) y el resto por solventes de tipo aromático y alcoholes.

Los deshidratantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite:

- Inhibir la formación de una película rígida en la superficie de las gotas de agua.
- Debilitar la película ya formada, haciéndola compresible.
- Cambiar la formulación del sistema para lograr una Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD) = 0.

Los productos más utilizados son a base de resinas alquil-fenol, formaldehídos y los copolímeros bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. La tabla 1.1 muestra la evolución de estos productos en el tiempo.

Problemas como precipitación de parafinas en climas fríos, incremento de sólidos, adición de compuestos químicos para estimulación de pozos, pueden requerir el cambio del desemulsionante inyectado en línea.<sup>[7]</sup>

Tabla 1.1. Historia del uso de deshidratantes.<sup>[7]</sup>

Período	Dosificación (ppm)	Tipo de química
1920	1000	Jabones, sales de ácidos nafténicos, aromáticos y alquilaromáticos, sulfonatos.
1930	1000	Sulfonatos de petróleo, ester de ácidos sulfosuccínicos, di-epóxicos.
Desde 1935	100 - 500	Ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos y alquilfenoles.
Desde 1950	100	Copolímeros bloques de óxido de etileno/óxido de propileno EO/PO, resinas p-alquilfenol formaldehídas + EO/PO.
Desde 1965	30 - 50	Aminas oxialquiladas, poliaminas.
Desde 1976	10 - 30	Oxialquilados, resinas p-alquilfenol formaldehídas cíclicas y modificaciones complejas.
Desde 1986	5 - 20	Poliesteraminas y sus mezclas.

### 1.3.2. Método térmico.

El tratamiento térmico consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor, tales como calentadores de crudo y hornos.

Las ventajas del tratamiento térmico son:

- Reduce la viscosidad de la fase continua: un incremento en la temperatura de 5.5°C baja la viscosidad de la emulsión por un factor de 2.
- Aumenta la colisión de las gotas de agua.
- Incrementa la diferencia de densidad entre la salmuera y el crudo.
- Disuelve las parafinas cristalizadas que le dan estabilidad a las emulsiones.
- Disminuye la adsorción de agentes estabilizantes y debilita la película interfacial.

Sin embargo, el calentamiento excesivo puede tener las siguientes desventajas:

- Provoca la migración de los compuestos más volátiles del crudo hacia la fase de gas. Esta pérdida de livianos ocasiona una disminución de volumen del crudo y una disminución en su gravedad API.
- Aumenta los costos del combustible.
- Incrementa los riesgos en las instalaciones.
- Causa depósitos de coque y precipitación de sales.

Los calentadores pueden ser de tipo directo o indirecto en función de la forma en que se aplica el calor. Los primeros transfieren el calor por contacto directo en la corriente alimentada con la superficie interna del calentador. Aunque presentan problemas de sedimentos y de corrosión, pueden manejar mayores volúmenes de fluidos con menor gasto de combustible que los calentadores indirectos y operan eficientemente en procesos de baja presión y donde los fluidos no sean muy corrosivos. Los más utilizados son los calentadores de fuego directo con cajas tipo vertical, como los que se muestran en la figura 1.3.



Figura 1.3. Calentadores de crudo a fuego directo.<sup>[7]</sup>

En los calentadores de tipo indirecto el proceso de transferencia de calor se efectúa mediante un baño de agua caliente, en el cual se encuentra sumergida la tubería que transporta la emulsión. Son utilizados en instalaciones donde es posible recuperar calor, tales como el gas caliente de salida de las turbinas.<sup>[7]</sup>

### **1.3.3. Método mecánico.**

El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación dinámica que permiten la dispersión de las fases de la emulsión y aceleran el proceso de separación gravitacional. Entre ellos se encuentran los tanques de sedimentación llamados comúnmente tanques de lavado y los tanques eliminadores de agua libre (FWK, del inglés Free Water Knockout).

Los tanques eliminadores de agua libre (FWK) son utilizados solamente para remover grandes cantidades de agua no emulsionada y que se asienta fácilmente en menos de 5 a 20 minutos; el crudo de salida contiene desde 1 hasta 30% de agua emulsionada.

Los tanques de lavado son recipientes de tipo helicoidal o concéntrico, que opera con una cantidad de agua adicional (colchón de agua). Su funcionamiento consiste en lo siguiente: la emulsión entra al área de desgasificación donde se produce la liberación del gas remanente a través del sistema de venteo, y luego hace contacto con el agua de lavado a través de un distribuidor, como se muestra en la figura 1.4.

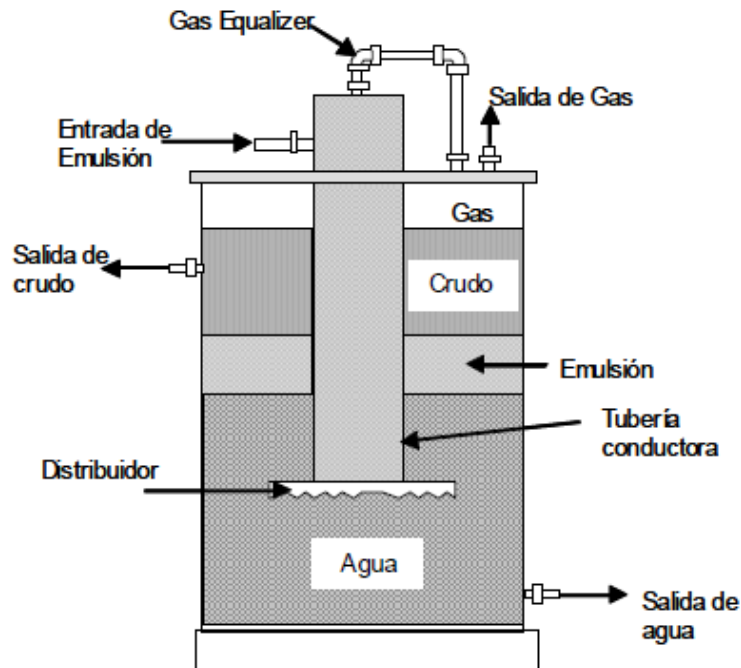


Figura 1.4. Tanque de lavado.<sup>[7]</sup>

El distribuidor se encarga de esparcir la emulsión lo más finamente posible a fin de aumentar el área de contacto y favorecer la coalescencia. La emulsión fluye a través del agua en el interior del tanque siguiendo la trayectoria forzada por baffles internos que permitan incrementar el tiempo de residencia. El crudo, por ser más liviano que la emulsión, asciende pasando a formar parte de la zona correspondiente al crudo deshidratado.

Este proceso se ve afectado por altas velocidades de flujo, exceso de gas, descensos en la temperatura del fluido y recuperación de emulsiones envejecidas; por lo tanto, la eficiencia del mismo depende del control total de estas variables y tiene un tiempo de residencia entre 3 a 36 horas.<sup>[7]</sup>

#### 1.3.4. Método eléctrico.

Para el tratamiento eléctrico se utilizan equipos denominados deshidratadores electrostáticos, y consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas de la fase dispersa, generado por el suministro de un alto voltaje entre dos electrodos.

El campo eléctrico incrementa la coalescencia de las gotas dispersas en el crudo por dos mecanismos que actúan simultáneamente:

- 1) Las gotas de agua sometidas a un campo electrostático adquieren una carga eléctrica neta.
- 2) La distribución al azar de las gotas de agua en el crudo al pasar por el campo electrostático se alinean con su carga positiva orientada al electrodo cargado (negativo).

La aplicación de voltajes A.C. (corriente alterna) permite que coalescan las gotas grandes, pero no es muy efectivo en gotas pequeñas (1 a 2 micras). Para remover estas gotas, es mejor emplear potenciales D.C. (corriente directa) de polaridad dual (corriente rectificadas), es decir, un electrodo cargado positivo y el otro negativo.

En la figura 1.5, se muestra el equipo utilizado en la industria para la deshidratación por campo eléctrico.

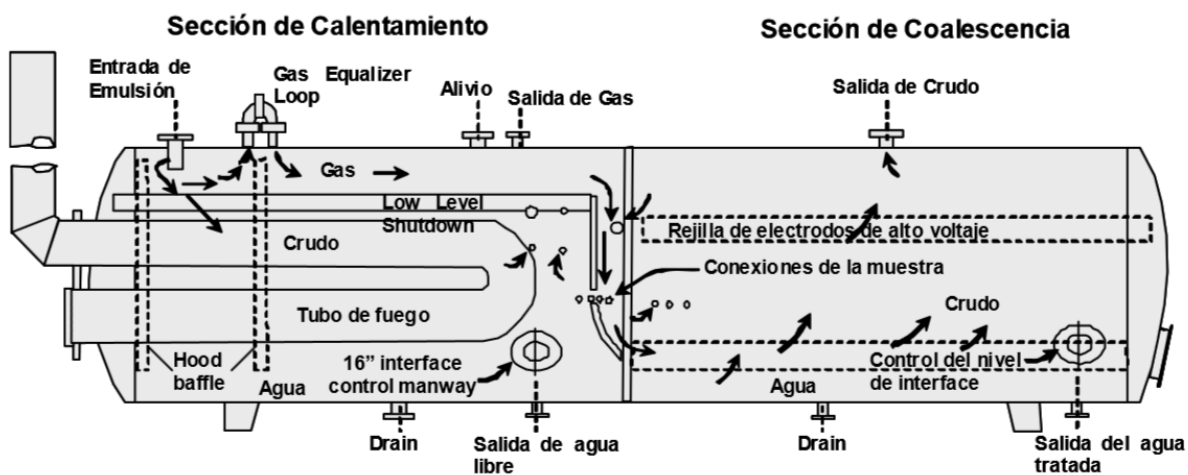


Figura 1.5. Deshidratador electrostático.<sup>[7]</sup>

Este dispositivo, consiste generalmente de 3 secciones y tiene características similares a la de los equipos de separación mecánica presurizados, añadiéndoles un sistema de electrodos y de generación de alto voltaje.:



- 1) Sección de calentamiento. Ocupa aproximadamente el 50% de su longitud y es por donde entra la emulsión W/O y se calienta a fin de separar el gas disuelto y disminuir su viscosidad.
- 2) Sección central o control de nivel. Ocupa alrededor del 10% de su longitud, ubicada adyacente a la sección de calentamiento.
- 3) Sección de asentamiento. Abarca el 40% y es donde la emulsión entra en contacto con las parrillas de electrodos energizadas y ocurre la separación de las fases; el crudo deshidratado sale por el tope y el agua separada por el fondo.

El nivel de agua libre es controlado por dos medidores de nivel en paralelo y con diferentes principios de operación. Esta es la variable más difícil de controlar, ya que un valor alto podría hacer que el agua tenga contacto con las parrillas energizadas y halla un corto circuito en el equipo, con sus correspondientes daños al sistema eléctrico.

Este equipo se utiliza cuando la velocidad de asentamiento por gravedad es muy lenta, ya que las fuerzas de atracción electrostáticas son más grandes que la fuerza de gravedad.

La ventaja que tienen los deshidratadores electrostáticos en comparación con los sistemas de tanques de lavado es que son menos afectados en su operación por las características del crudo y del agua, con muy pocos problemas de corrosión e incrustación de sales por las bajas temperaturas de trabajo y el tiempo de residencia es sustancialmente menor (15 a 60 minutos). Por otra parte, son de menor tamaño, se obtiene mayor cantidad y mejor calidad de agua separada, y con gran flexibilidad en cuanto a las fluctuaciones o variaciones en los volúmenes de producción.

Entre las desventajas que presentan se mencionan las siguientes, requerimiento de supervisión constante en su operación, instalación de sistemas de control más sofisticados, mayores costos de operación y de inversión, instalación de sistemas de carga para un mayor control de flujo.<sup>[7]</sup>

#### 1.4. Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100°C). Una de sus propiedades más importantes y singulares es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas. Utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización pone de manifiesto la gran variedad de propiedades que ofrecen los líquidos iónicos.

Los diferentes líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, heterociclos nitrogenados, mientras los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos. Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos se puede elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación. El catión es el principal responsable del comportamiento químico y el anión es quien aporta la mayor parte de las propiedades físicas.<sup>[10]</sup>

Los cationes y aniones más comúnmente empleados en la síntesis de líquidos iónicos se muestran en la figura 1.6 y 1.7 respectivamente.<sup>[11]</sup>

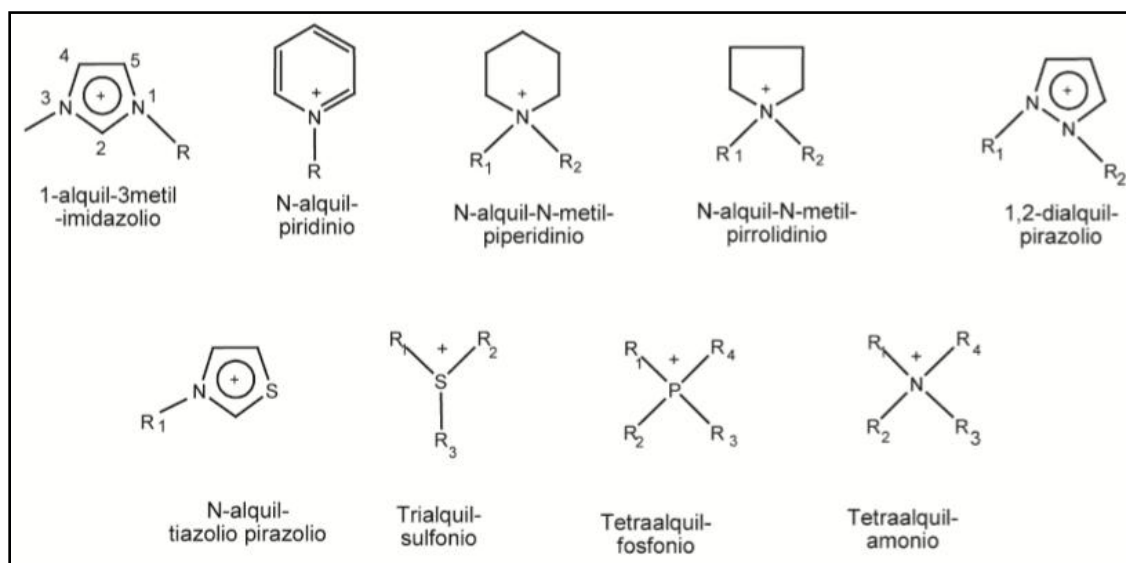


Figura 1.6. Cationes comunes para la síntesis de líquidos iónicos.<sup>[11]</sup>

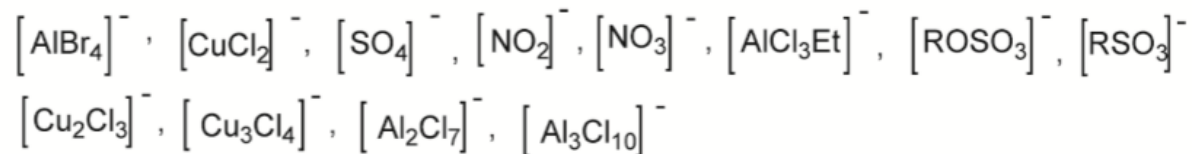


Figura 1.7. Aniones comunes para la síntesis de líquidos iónicos.<sup>[11]</sup>

Los líquidos iónicos son una clase de materiales emergente con un diverso y extraordinario conjunto de propiedades, las cuales pueden tener aplicaciones para una amplia gama de retos y oportunidades en la fisicoquímica. Otra propiedad de los líquidos iónicos es su alta conductividad iónica, la cual ayuda en procesos de transporte de energía.<sup>[12]</sup>

#### 1.4.1. Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos.

Desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que los convierte en realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas.

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación<sup>[13]</sup>:

- Baja presión de vapor. Tienen una presión de vapor muy baja. Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles. Además permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.
- Amplio intervalo de estabilidad térmica. Normalmente el límite superior de temperatura se encuentra entre 350 y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico.
- Estabilidad química. Son compuestos no inflamables y químicamente inertes.

- Bajo punto de fusión. Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de  $-100^{\circ}\text{C}$ . Depende en gran medida del tamaño del líquido iónico, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos.
- Densidad superior a la del agua. Los valores medidos hasta el momento varían entre  $1.12\text{ g/cm}^3$  y  $2.24\text{ g/cm}^3$ .
- Viscosidad elevada. Superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10 y 500 centipoise.
- Buenas propiedades electroquímicas. Entre las que destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad iónica.
- pH variable. Podemos encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.
- Elevado poder de disolución. Son considerados disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas.
- La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico.

#### **1.4.2. Síntesis de líquidos iónicos.**

En general, la preparación de líquidos iónicos supone dos etapas: la formación del catión y la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado. La reacción de intercambio iónico a su vez se puede dividir en dos reacciones principales, la primera consiste en el tratamiento directo de las sales de haluros con un ácidos de Lewis, mientras que la segunda se fundamenta en reacciones de metátesis aniónica ó el intercambio iónico a partir de una sal metálica del anión deseado,  $\text{M}^+\text{A}^-$ , con precipitación del correspondiente haluro metálico,  $\text{M}^+\text{X}^-$ , ó mediante el uso de una resina de intercambio iónico ó, por desplazamiento del ión haluro por un ácido fuerte  $\text{H}^+\text{A}^-$ , con liberación de  $\text{H}^+\text{X}^-$ .

La formación de los cationes generalmente se logra mediante la protonación con un ácido o por cuaternización de una amina o fosfina, principalmente con un haloalcano (R'X).<sup>[11]</sup>

### 1.5. Imidazol.

El imidazol es un intermediario de la biosíntesis de la histidina que se forma desde el imidazol glicerol fosfato con la pérdida de agua. De estructura cristalina, su fórmula molecular es C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> y su masa molecular es 68.077 g/mol. Pertenece a una familia de compuestos químicos aromáticos, caracterizada por disponer de un anillo pentagonal nitrogenado. Tiene propiedades anfotéricas, cualidad que mantendrán algunos de sus derivados. Su molécula ha servido de base para el desarrollo de numerosos fármacos. En la figura 1.8, se muestra la estructura química del imidazol.<sup>[14]</sup>

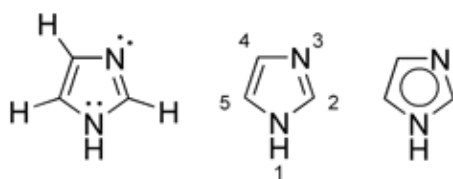


Figura 1.8. Estructura química del imidazol.

Además de su importancia en la industria farmacéutica, tiene aplicaciones en la industria de componentes electrónicos, fotografía e incluso en la fabricación de materiales anticorrosivos y retardantes del fuego.<sup>[15]</sup>

Entre los líquidos iónicos, los base imidazol han obtenido gran atención debido a su estabilidad térmica, alta conductividad iónica y amplia ventana electroquímica.<sup>[16]</sup>

## 2. Metodología

La metodología usada en este proyecto se ilustra en la figura 2.1, la cual abarca desde la síntesis de cada uno de los líquidos iónicos utilizados, hasta la prueba de deshidratación con la cual se concluyó este trabajo.

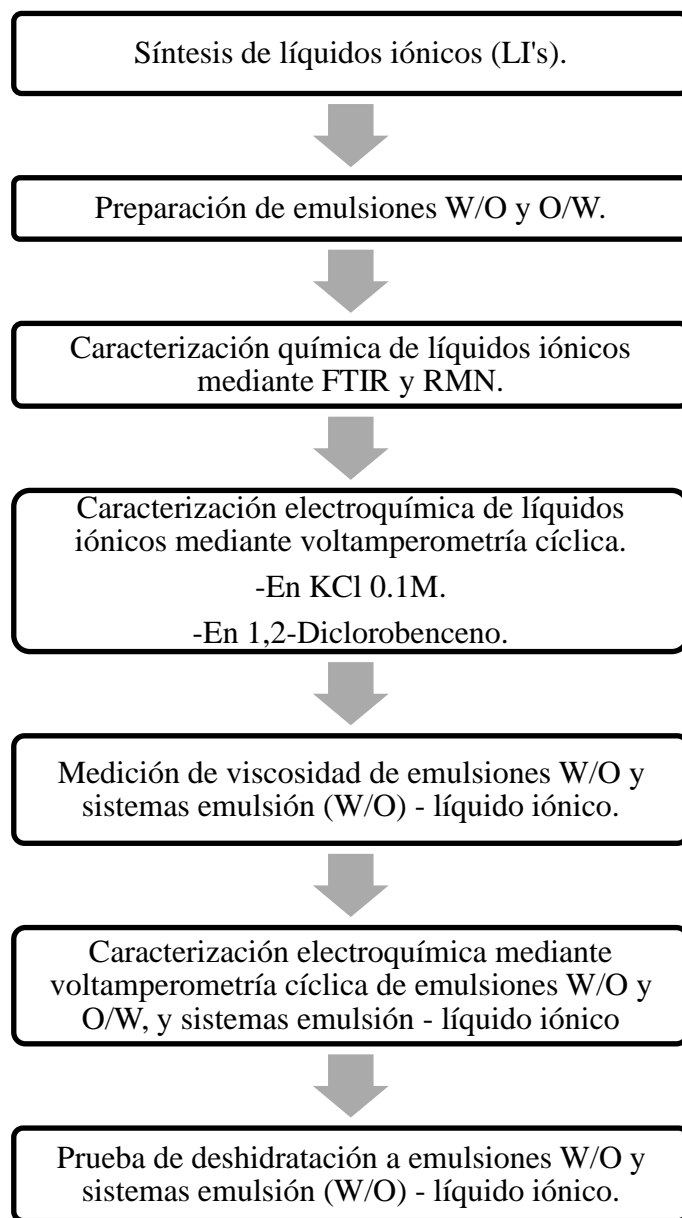


Figura 2.1. Diagrama de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.

### 2.1. Reactivos.

En la tabla 2.1 se enlistan los reactivos utilizados en el desarrollo del proyecto.

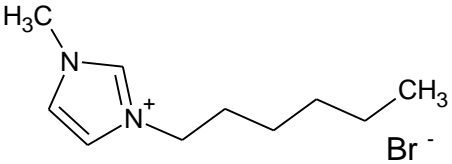
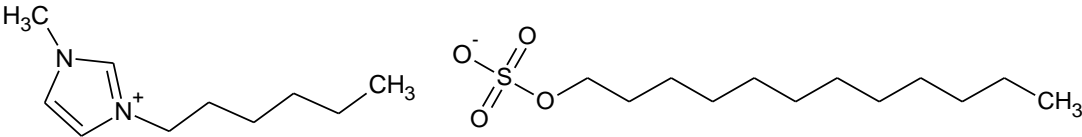
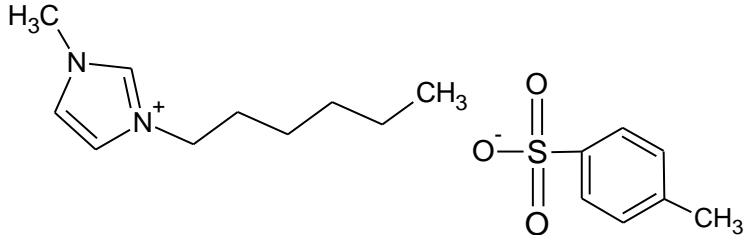
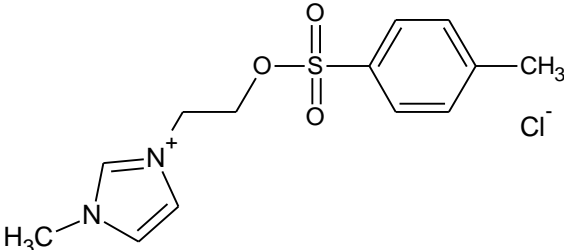
Tabla 2.1. Reactivos empleados en el proyecto.

Reactivo	Pureza	Marca	CAS
1-Metilimidazol	99%	Sigma-Aldrich	616-47-7
Bromohexano	98%	Sigma-Aldrich	111-25-1
Dodecil sulfato de sodio	98.5%	Sigma-Aldrich	151-21-3
P-Toluensulfonato de sodio	95%	Sigma-Aldrich	657-84-1
2-Cloroetil p-toluensulfonato	96.5%	Sigma-Aldrich	80-41-1
Acetona	99.9%	Sigma-Aldrich	67-64-1
Etanol	99.5%	Sigma-Aldrich	64-17-5
Hexano	95%	Sigma-Aldrich	110-54-3
1,2-Diclorobenzeno	99%	Sigma-Aldrich	95-50.1
Tolueno	99.9%	Sigma-Aldrich	108-99-3
Tetrametiletilendiamina	99%	Sigma-Aldrich	110-18-9
1-Bromooctano	99%	Sigma-Aldrich	111-83-1
1-Bromodecano	98%	Sigma-Aldrich	112-29-8
Trietilamina	99%	Sigma-Aldrich	121-44-8
Acetonitrilo	99.8%	Sigma-Aldrich	75-05-8
N, N-Dimetilformamida	99.8%	Sigma-Aldrich	68-12-2
Cloruro de Potasio	99%	Sigma-Aldrich	7447-40-7
Cloruro de Sodio	99%	Sigma-Aldrich	7647-14-5
Cloruro de Calcio	97%	Sigma-Aldrich	10043-52-4
Ferricianuro de Potasio	99%	Sigma-Aldrich	13746-66-2
Dicromato de Potasio	99.5%	Sigma-Aldrich	7778-50-9

## 2.2. Síntesis de líquidos iónicos (LI's).

En los líquidos iónicos sintetizados se utilizó como base 1-metilimidazol. Además fueron preparados a partir de las etapas de formación de catión y de intercambio aniónico. En la tabla 2.2 se muestra la nomenclatura de los líquidos iónicos sintetizados.

Tabla 2.2. Nomenclatura de los líquidos iónicos.

Clave	Nombre del líquido iónico [Siglas]	Estructura
LI	Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMBr]	
LII	Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMDDSO <sub>4</sub> ]	
LIII	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMPTSO <sub>3</sub> ]	
LIV	Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio [1M3EPTSO <sub>3</sub> IMCl]	



### 2.2.1. Síntesis de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).

La síntesis de este líquido iónico se realizó 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 2.2.

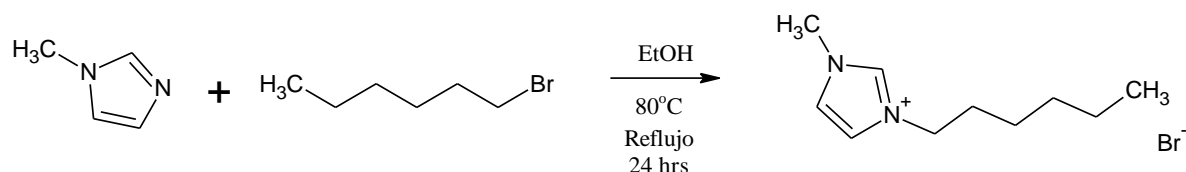
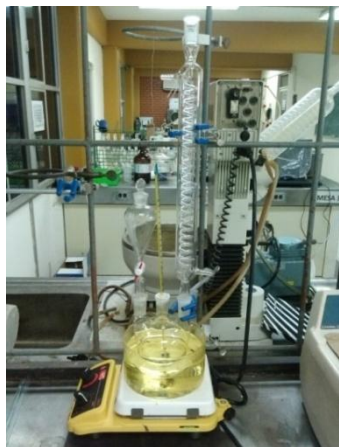


Figura 2.2. Reacción de síntesis de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).

Para la purificación se utilizó un rotavapor para eliminar el etanol presente en el líquido iónico.

En la figura 2.3 a) y b) se muestran, el sistema de reacción para LI y su proceso de purificación respectivamente.

a)



b)

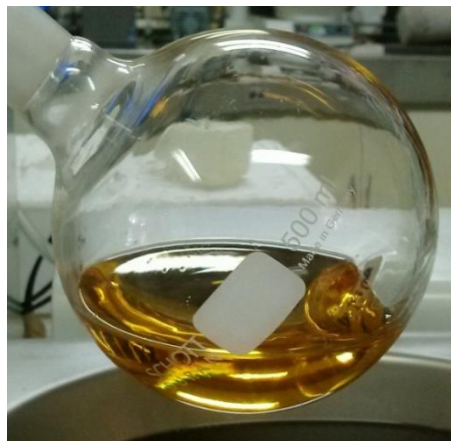


Figura 2.3. a) Sistema de reacción para LI y b) Purificación de LI mediante rotavapor.

### 2.2.2. Síntesis de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).

La síntesis de este líquido iónico se realizó a partir de una reacción de intercambio de anión utilizando como precursor Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) junto con la

sal dodecil sulfato de sodio. La reacción se llevó a cabo durante 24 hrs, utilizando agua destilada como medio de reacción, a una temperatura de 70°C y agitación constante, como se muestra en la figura 2.4.

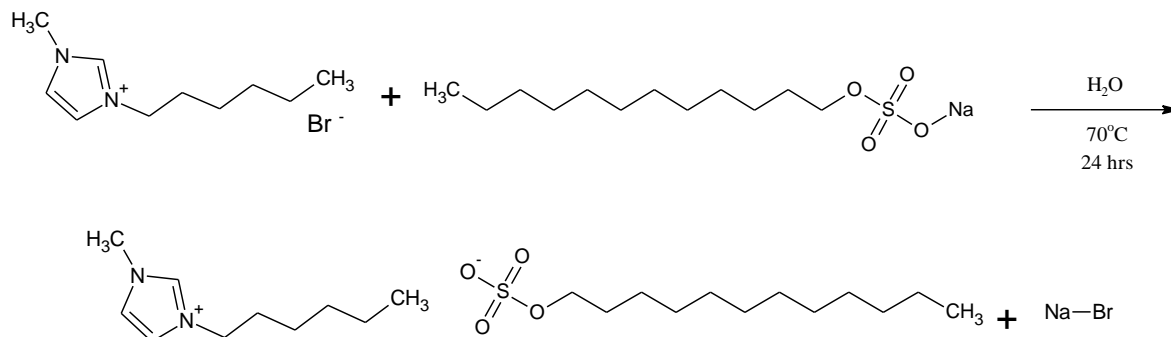


Figura 2.4. Reacción de síntesis de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).

Para la purificación se utilizaron ciclos de uso de rotavapor, evaporación en estufa, y filtración, para eliminar el agua y la sal de bromuro de sodio respectivamente, presentes en el líquido iónico.

En la figura 2.5 a), b) y c) se muestran, el sistema de reacción para LII, su proceso de purificación a través del uso de un rotavapor y filtración respectivamente.

a)



b)



c)

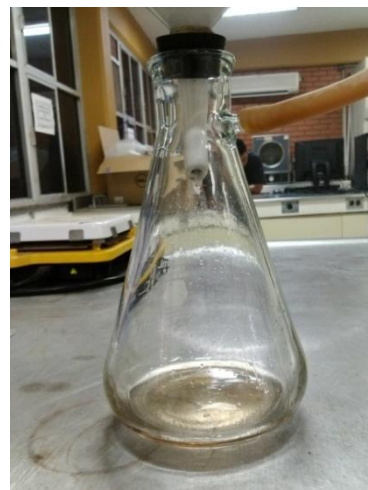


Figura 2.5. a) Sistema de reacción para LII, b) Purificación de LII mediante rotavapor y c) Purificación de LII mediante filtración.

### 2.2.3. Síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

La síntesis de este líquido iónico se realizó a partir de una reacción de intercambio de anión, utilizando nuevamente como precursor el líquido iónico Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol (LI) 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 2.6.

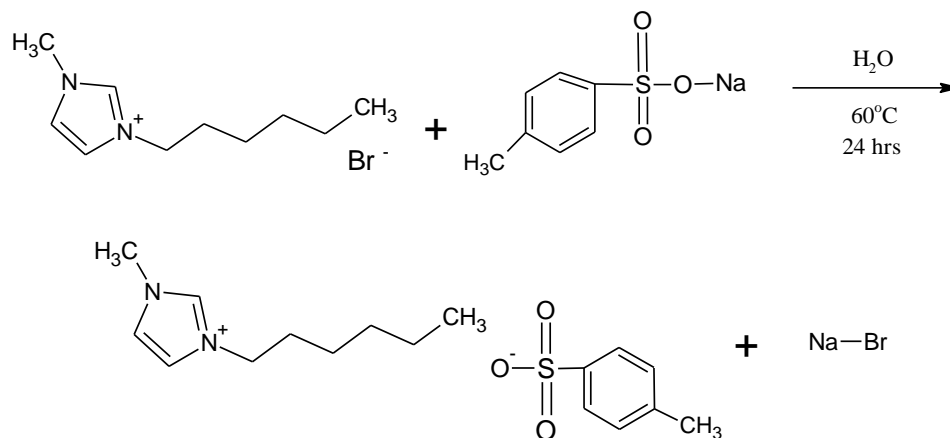


Figura 2.6. Reacción de síntesis de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

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. En la figura 2.7 a), b) y c) se muestran, el sistema de reacción para LIII, su proceso de purificación a través del uso de un rotavapor y filtración respectivamente.

a)



b)



c)



Figura 2.7. a) Sistema de reacción para LIII, b) Purificación de LIII mediante rotavapor y c) Purificación de LIII mediante filtración.

#### 2.2.4. Síntesis de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).

La síntesis de este líquido iónico se realizó a partir de una reacción de formación de catión, a partir de 1-metilimidazol y 2-Cloroetil p-toluensulfonato. La reacción se llevó a cabo durante 24 hrs, utilizando tolueno como medio de reacción, un baño de hielo para mantener una temperatura menor a los 40°C y agitación constante, como se muestra en la figura 2.8.

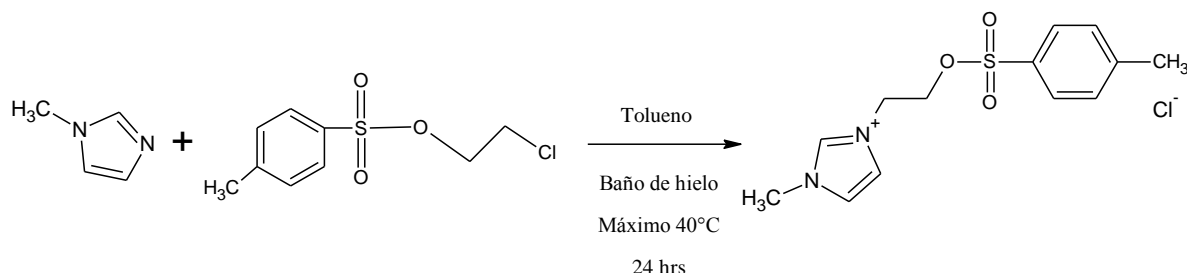


Figura 2.8. Reacción de síntesis de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).

Para la purificación se utilizaron lavados con tolueno, con el fin de remover los reactivos sin reaccionar.

En la figura 2.9 a) y b) se muestran, el sistema de reacción para LIV y el LIV antes de que se realicen los lavados con tolueno respectivamente.

a)



b)



Figura 2.9. a) Sistema de reacción para LIV y b) LIV antes de que se realicen los lavados con tolueno.

### 2.3. Diseño de experimentos.

Se prepararon diferentes emulsiones W/O y O/W (donde W corresponde al agua y O corresponde al crudo), utilizando crudo Aguacate del pozo 72, a diferentes relaciones de agua y crudo, manejando 20 g totales de muestra, los cuales fueron depositados en recipientes de plástico de 40 mL, además de ser sometidas a agitación continua con una espátula por 25 min con el fin de formar la emulsión.

El petróleo utilizado en el proyecto tiene las siguientes características:

- Densidad: 0.9696 g/cm<sup>3</sup>.
- 14.40 grados API.
- 21.66% Saturados, 30.57% Aromáticos, 24.35% Resinas y 23.41% Asfaltenos.

El diseño experimental es presentado en la tabla 2.3, se trabajó con 4 diferentes líquidos iónicos (LI, LII, LIII, LIV) y estos se agregaron a las diferentes emulsiones W/O y O/W, realizándose caracterizaciones electroquímicas de las emulsiones antes y después de agregar el líquido iónico, tales caracterizaciones se llevaron a cabo mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (CV), la cual se realizó con un Potenciostato/Galvanostato.

Tabla 2.3. Diseño experimental de emulsiones W/O y O/W con diferentes líquidos iónicos.

<b>LI</b>	<b>LII</b>	<b>LIII</b>	<b>LIV</b>
<b>10% W - 90% O</b>	<b>10% W - 90% O</b>	<b>10% W - 90% O</b>	<b>10% W - 90% O</b>
<b>30% W - 70% O</b>	<b>30% W - 70% O</b>	<b>30% W - 70% O</b>	<b>30% W - 70% O</b>
<b>50% O - 50% W</b>	<b>50% O - 50% W</b>	<b>50% O - 50% W</b>	<b>50% O - 50% W</b>
<b>30% O - 70% W</b>	<b>30% O - 70% W</b>	<b>30% O - 70% W</b>	<b>30% O - 70% W</b>
<b>10% O - 90% W</b>	<b>10% O - 90% W</b>	<b>10% O - 90% W</b>	<b>10% O - 90% W</b>

### 2.4. Técnicas de caracterización química.

Dentro de las caracterizaciones químicas que se realizaron a los líquidos iónicos, se encuentran técnicas que permiten confirmar la presencia de los grupos funcionales

característicos de los compuestos sintetizados, así como también la correcta unión entre los átomos de sus moléculas, las cuales son descritas a continuación.

#### **2.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopia FTIR detecta la absorción de la radiación electromagnética infrarroja por una sustancia, también se le llama espectroscopía molecular ya que mide las frecuencias de radiación absorbidas por un compuesto y se relacionan estas frecuencias con su estructura molecular.<sup>[17]</sup>

Como consecuencia de la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier se obtuvieron los espectros de los cuatro líquidos iónicos sintetizados. Con estos resultados se comprobó la presencia de los grupos funcionales característicos de los líquidos iónicos deseados. Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), con un espectrofotómetro de FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. Para esta prueba se colocó una gota de muestra sobre la placa circular del ATR (Reflectancia Total Atenuada) utilizando 12 barridos, en un rango de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.4.2. Espectroscopia de 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.<sup>[18]</sup>

Como consecuencia de la caracterización por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron los espectros correspondientes de los cuatro líquidos iónicos sintetizados. Con estos resultados se comprobó la correcta unión entre los átomos de las moléculas deseadas. Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Nacional

de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular de la Universidad de Guanajuato, con un espectrómetro de RMN marca Bruker, modelo Avance III HD 400 MHz. Para esta caracterización se prepararon disoluciones al 5% de los líquidos iónicos usando agua deuterada ( $D_2O$ ) como disolvente, y se agregaron a tubos de vidrio de 5 mm de diámetro exterior (con 500  $\mu L$  de capacidad), para el análisis de  $^1H$  el tubo fue insertado en la bobina interna de la sonda de la muestra, mientras que para  $^{13}C$  se utilizó la bobina exterior.

## 2.5. Potenciostato.

Un potenciostato es un dispositivo electrónico que funciona como fuente de potencia de corriente continua de potencial conocido, y que suministra corrientes eléctricas que pueden variar desde nano a miliamperios, sin que el potencial altere su valor. Los potenciostatos emplean diferentes técnicas electroanalíticas, tales como coulombimetría y voltamperometría. El potenciostato se emplea para controlar una celda y sus respectivos electrodos, donde se realizan las pruebas electroquímicas.<sup>[19]</sup>

La celda electroquímica está constituida de un líquido conductor, llamado electrolito, y de tres electrodos, de trabajo, auxiliar y referencia. En las figuras 2.10 y 2.11 se muestran los diferentes electrodos utilizados en el desarrollo de este trabajo.

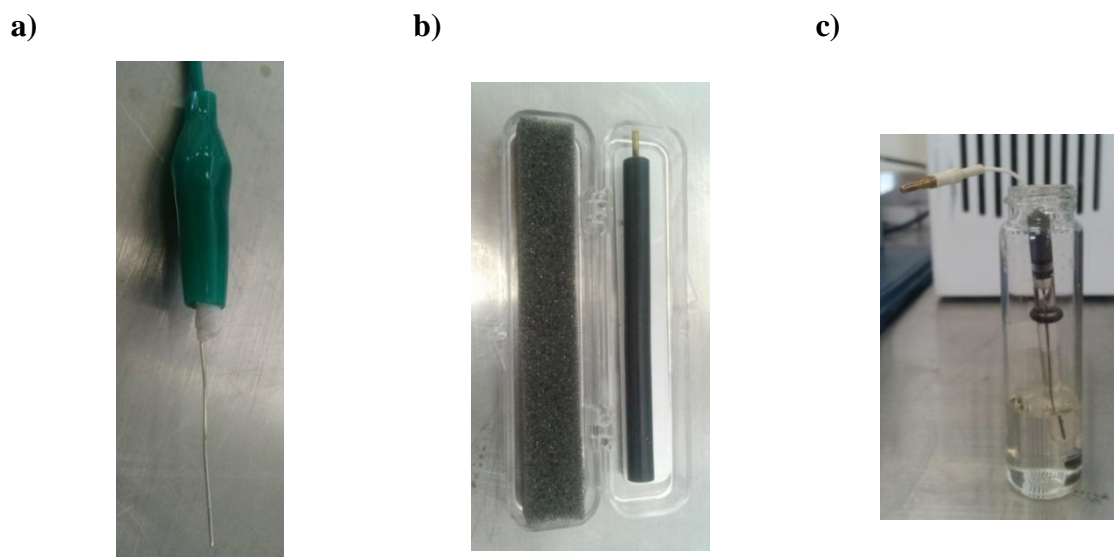


Figura 2.10. Electrodos utilizados para el estudio electroquímico de los líquidos iónicos:  
a) Electrodo de referencia, b) Electrodo de trabajo y c) Electrodo auxiliar.



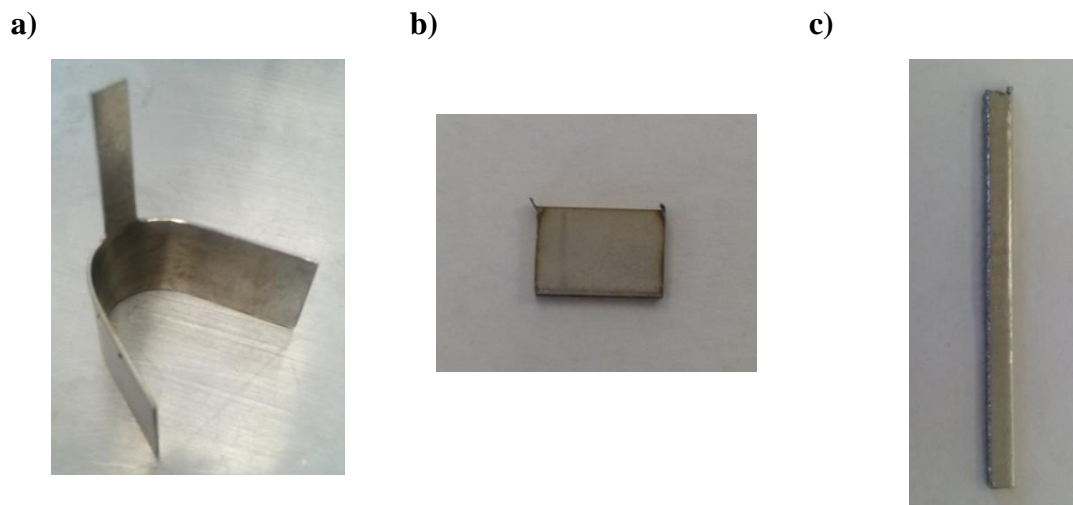


Figura 2.11. Electrodo de acero inoxidable utilizados con las emulsiones:  
a) Electrodo de referencia, b) Electrodo de trabajo y c) Electrodo auxiliar.

Para la caracterización electroquímica de los líquidos iónicos se utilizaron dos medios diferentes como electrolito, una solución acuosa de KCl 0.1 M y 1,2-Diclorobenceno, con este solvente el líquido iónico también cumplió con la función de electrolito.

La técnica empleada en los análisis fue voltamperometría cíclica, en esta, la variación de potencial del electrodo estacionario colocado en la disolución no agitada, es provocada por una señal de forma triangular, es decir, a un número  $n$  de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura, esto aporta información acerca del comportamiento redox de las especies y de las reacciones químicas en que participan.<sup>[20]</sup>

A partir de esta técnica (voltamperometría cíclica, CV) se obtuvieron los voltamperogramas correspondientes de los líquidos iónicos, y de los sistemas emulsión - líquido iónico. Con los resultados de este estudio se definió la naturaleza redox de los líquidos iónicos, y su comportamiento electroquímico en sistemas emulsión - líquido iónico. Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), con un Potenciostato/Galvanostato marca Basi, modelo Epsilon E2. Las pruebas para los líquidos iónicos se realizaron disolviendo una cantidad conocida de muestra en el electrolito



utilizado o en el solvente empleado, se colocó en una celda de vidrio y se usaron electrodos convencionales, mientras que para la caracterización de las emulsiones W/O y O/W, y sistemas emulsión - líquido iónico se manejaron electrodos de acero inoxidable 316. Para todos los experimentos se varió el rango de potencial de -2000 a 2000 mV, usando de 3 a 5 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mV/s.

## **2.6. Reometría.**

La reometría es una parte de la reología (ciencia del flujo y la deformación) que describe tanto los métodos de medida como los instrumentos que permiten obtener datos reológicos de un material. Determina las relaciones cuantitativas y cualitativas entre la deformación y la tensión mecánica, y sus derivadas.

Los reómetros son los equipos que se usan para medir la forma en que fluye un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas. Se emplean para fluidos que no pueden definirse con un único valor de viscosidad y por tanto requieren más parámetros que los que puede proporcionar un viscosímetro.<sup>[21]</sup>

Como consecuencia de estas pruebas reológicas se obtuvo la variación de la viscosidad, en función de la velocidad de corte, de las emulsiones y los sistemas emulsión - líquido iónico. Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), con un Reómetro marca Anton Paar Physica, modelo MCR 301. Para el estudio se colocó la muestra (crudo, emulsión W/O sin líquido iónico y con líquido iónico) bajo la geometría de placas paralelas de 24.958 mm de diámetro y se operó con 5 min para que la muestra se establezca, una temperatura constante de 25°C, una velocidad de corte de 1 a 100 (1/s) con 17 puntos.

## **2.7. Transformador de voltaje.**

El transformador es un dispositivo que se encarga de "transformar" el voltaje de corriente alterna que tiene a su entrada en otro de diferente amplitud, que entrega a su salida. Se compone de un núcleo de hierro sobre el cual se han arrollado varias vueltas de alambre conductor. Este conjunto de vueltas se llaman bobinas y se denominan<sup>[22]</sup>:

- Bobina primaria a aquella que recibe el voltaje de entrada.

- Bobina secundaria a aquella que entrega el voltaje transformado.

En este proyecto se utilizó un transformador de voltaje marca Staco Energy, modelo 3PN1010B, con el cual se aplicó un voltaje de 100 V/cm durante 1 hr a las emulsiones W/O y sistemas emulsión (W/O) - líquido iónico con el objetivo de romper las emulsiones.

### 3. Resultados

#### 3.1. Moléculas sintetizadas.

En la tabla 3.1 se muestra la nomenclatura de los líquidos iónicos sintetizados en este proyecto. Se sintetizaron 4 diferentes líquidos iónicos, manteniendo una base imidazol en el catión, la cual proporciona las propiedades electroquímicas del líquido iónico y se utilizaron diferentes aniones con el fin de determinar cuál es el que mejor funciona con las emulsiones.

Tabla 3.1. Nomenclatura de líquidos iónicos sintetizados.

Clave	Nombre del líquido iónico [Siglas]
<b>LI</b>	Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMBr]
<b>LII</b>	Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMDDSO <sub>4</sub> ]
<b>LIII</b>	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio [1M3HIMPTSO <sub>3</sub> ]
<b>LIV</b>	Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio [1M3EPTSO <sub>3</sub> IMCl]

#### 3.2. Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La elucidación de los espectros de FTIR se logró con el uso del libro "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" de Pretsch E., Clerc T., Seibl J. y Simon.<sup>[23]</sup>

##### 3.2.1. Espectro FTIR de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).

El espectro de FTIR del líquido iónico sintetizado Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) se muestra en la figura 3.1, en el que se observa una banda a 3400 cm<sup>-1</sup> correspondiente a estiramientos N-H, estiramientos C-H aromáticos a 3066 cm<sup>-1</sup>, estiramientos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> a 2928 y 2858 cm<sup>-1</sup>, estiramientos C=N a 1568 cm<sup>-1</sup>, estiramientos C-C aromáticos a 1457 cm<sup>-1</sup>, flexiones C-H a 1378 cm<sup>-1</sup>, estiramientos C-N a 1175 cm<sup>-1</sup> y la presencia de Bromo a 650 y 621 cm<sup>-1</sup>, las cuales son bandas características del compuesto deseado.<sup>[23, 24]</sup>

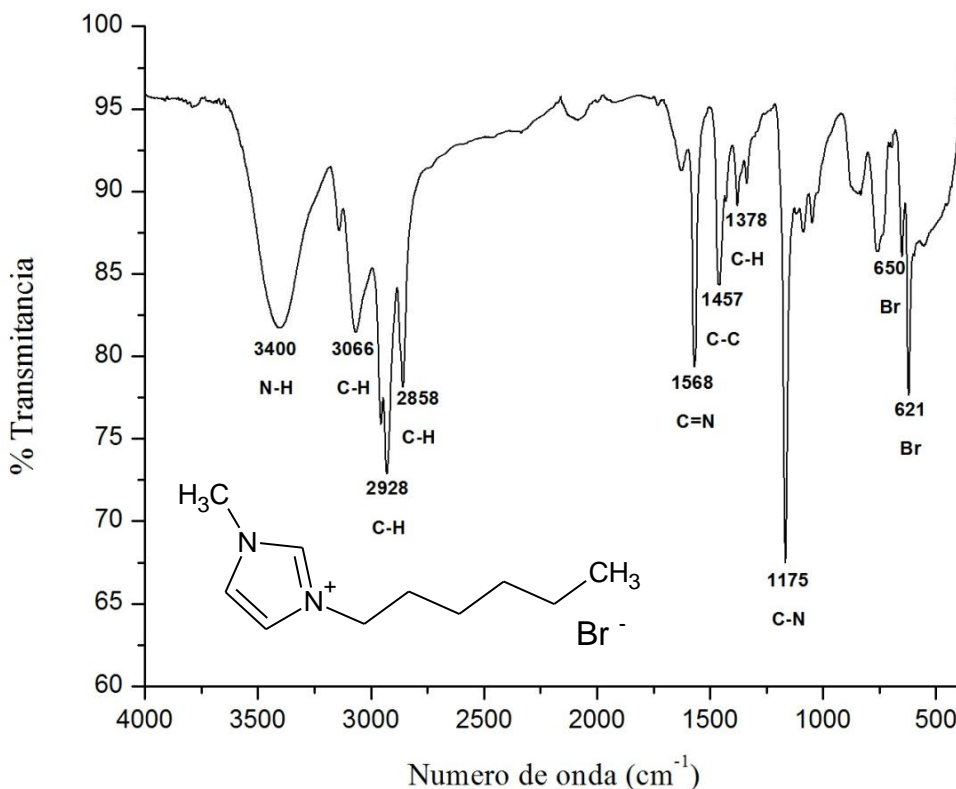


Figura 3.1. Espectro FTIR de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).

### 3.2.2. Espectro FTIR de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).

El espectro de FTIR del líquido iónico sintetizado Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) se presenta en la figura 3.2, en el que se tiene una banda a  $3425\text{ cm}^{-1}$  propia de estiramientos N-H, estiramientos C-H aromáticos a  $3087\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a  $2923$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C=N a  $1571\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-C aromáticos a  $1464\text{ cm}^{-1}$ , flexiones C-H a  $1377\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos simétricos y asimétricos S=O a  $1217$  y  $1047\text{ cm}^{-1}$  atribuidos al grupo  $\text{SO}_4^-$ , estiramientos C-N a  $1167\text{ cm}^{-1}$  y flexiones C-H a  $730\text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de una cadena alquílica de 7 o más carbonos, siendo bandas características del compuesto caracterizado.<sup>[23, 24]</sup>

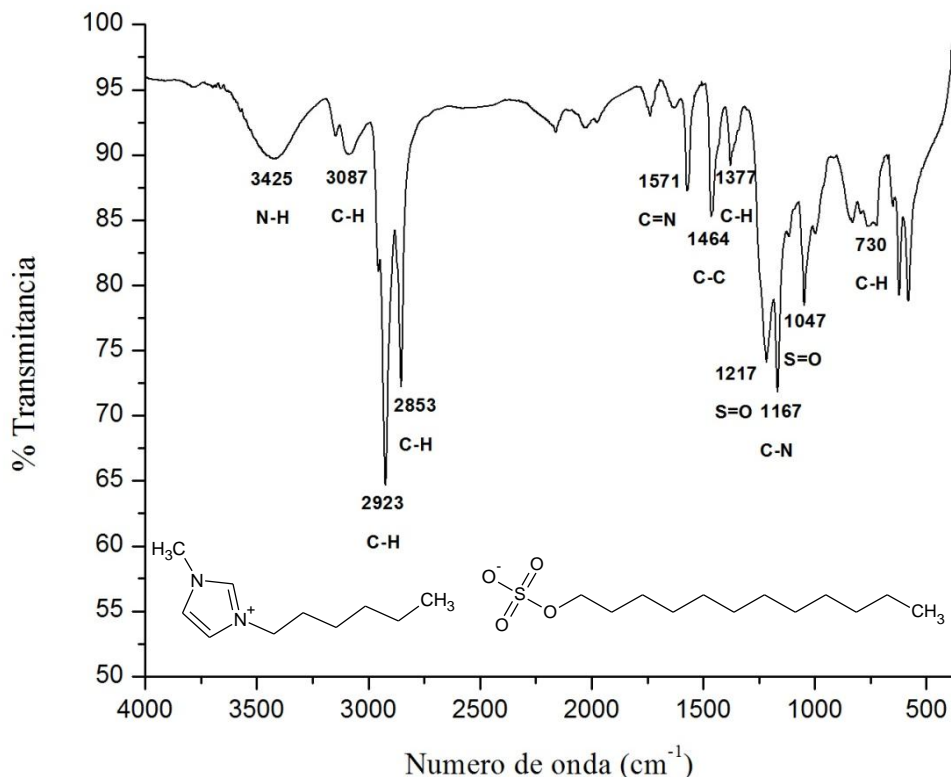


Figura 3.2. Espectro FTIR de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).

### 3.2.3. Espectro FTIR de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

El espectro de FTIR del líquido iónico sintetizado P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) se ilustra en la figura 3.3, en el que se muestra una banda a 3400  $\text{cm}^{-1}$  asignada a estiramientos N-H, estiramientos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  a 2930 y 2865  $\text{cm}^{-1}$ , bandas a 1630 y 1458  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con estiramientos C-C aromáticos, la primera banda indica la presencia de un anillo bencénico, estiramientos C=N a 1571  $\text{cm}^{-1}$ , flexiones C-H a 1378  $\text{cm}^{-1}$ , estiramientos S=O a 1165 y 1034  $\text{cm}^{-1}$  asignados al grupo  $\text{SO}_3^-$ , estiramientos C-N a 1123  $\text{cm}^{-1}$  y flexiones C-H a 817  $\text{cm}^{-1}$  las cuales indican una orientación p- (para) del anillo bencénico, estas bandas son características del compuesto caracterizado.<sup>[23, 24]</sup>

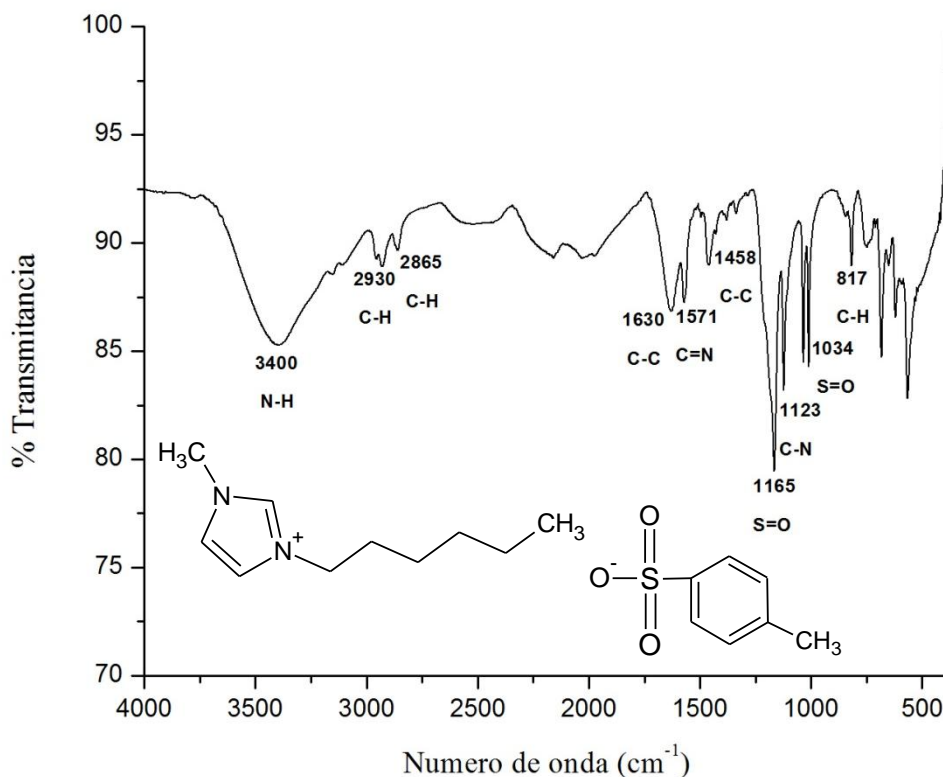


Figura 3.3. Espectro FTIR de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

### 3.2.4. Espectro FTIR de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).

El espectro de FTIR del líquido iónico sintetizado Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) se observa en la figura 3.4, donde se tienen estiramientos C-H aromáticos a  $3088\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-C aromáticos a  $1600$ ,  $1493$ ,  $1464$  y  $1431\text{ cm}^{-1}$ , el primero de estos indica la presencia de un anillo bencénico, estiramientos C=N a  $1577$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ , flexiones C-H a  $1390\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos S=O a  $1344$  y  $1165\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al grupo  $\text{SO}_3$ , estiramientos C-N aromáticos a  $1298$  y  $1285\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-N alifáticos a  $1207$ ,  $1187$ ,  $1119$  y  $1105\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos C-O a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , flexiones C-H a  $819\text{ cm}^{-1}$  las cuales apuntan a una orientación p- (para) del anillo bencénico y la presencia de Cloro a  $679$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son bandas características del compuesto caracterizado.<sup>[23, 24]</sup>

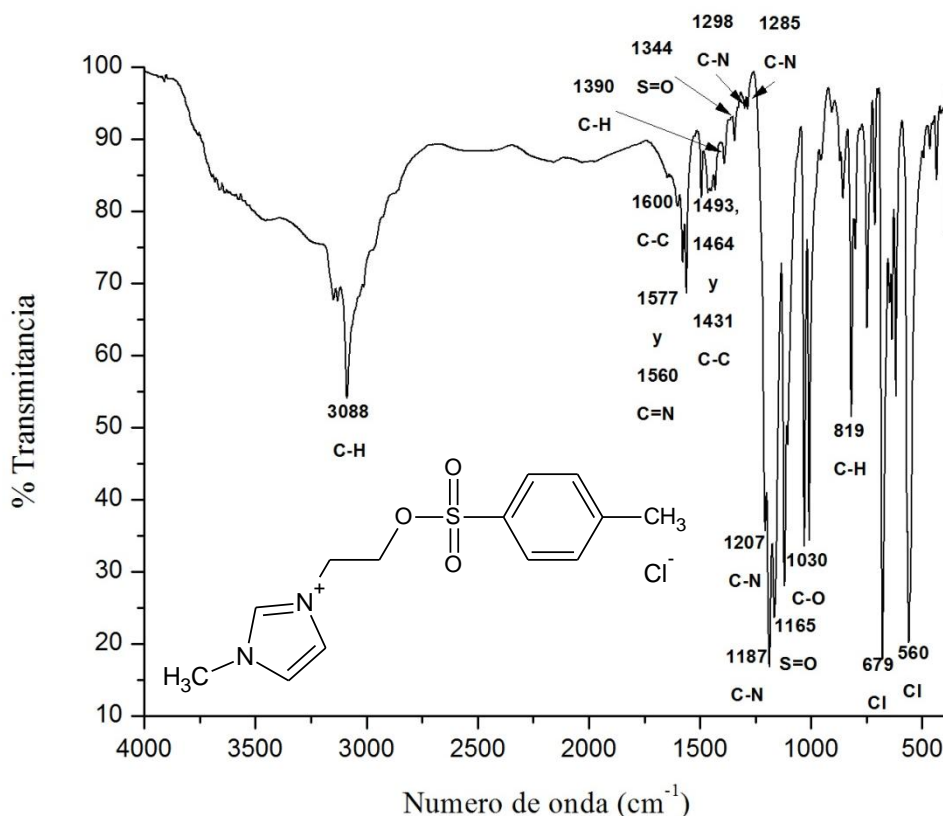


Figura 3.4. Espectro FTIR de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).

### 3.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La elucidación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se logró con el uso de los libros "Principios de análisis instrumental" de Skoog D. A., Holler F. J. y Crouch S. R.<sup>[25]</sup> y "Spectrometric identification of organic compounds" de Silverstein R. M., Webster F. X. y Kiemle D. J.<sup>[26]</sup>

#### 3.3.1. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del líquido iónico sintetizado Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) se muestra en la figura 3.5, en el que se observan las señales correspondientes a los protones de H:  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$  aromático (8.69 ppm, singulete, 1H),  $=\text{CH}-\text{NR}_2$  aromático (7.41 ppm, doblete, 2H),  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (4.11 ppm, triplete, 2H),  $\text{CH}_3-\text{NR}_2$  (3.81 ppm, singulete, 3H),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (1.76 ppm, quintuplete, 2H),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$  (1.20 ppm, quintuplete, 6H) y  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{R}$  (0.72 ppm, triplete, 3H). El pico presente a 4.70 ppm corresponde al disolvente utilizado para la caracterización, el cual fue agua deuterada

(D<sub>2</sub>O), estas señales son características del compuesto deseado, siendo la más significativa el triplete ubicado a un desplazamiento de 4.11 ppm, correspondiente al CH<sub>2</sub> de la cadena alquílica que se enlaza al N del 1-metilimidazol durante la síntesis de este líquido iónico.<sup>[24, 25, 26]</sup>

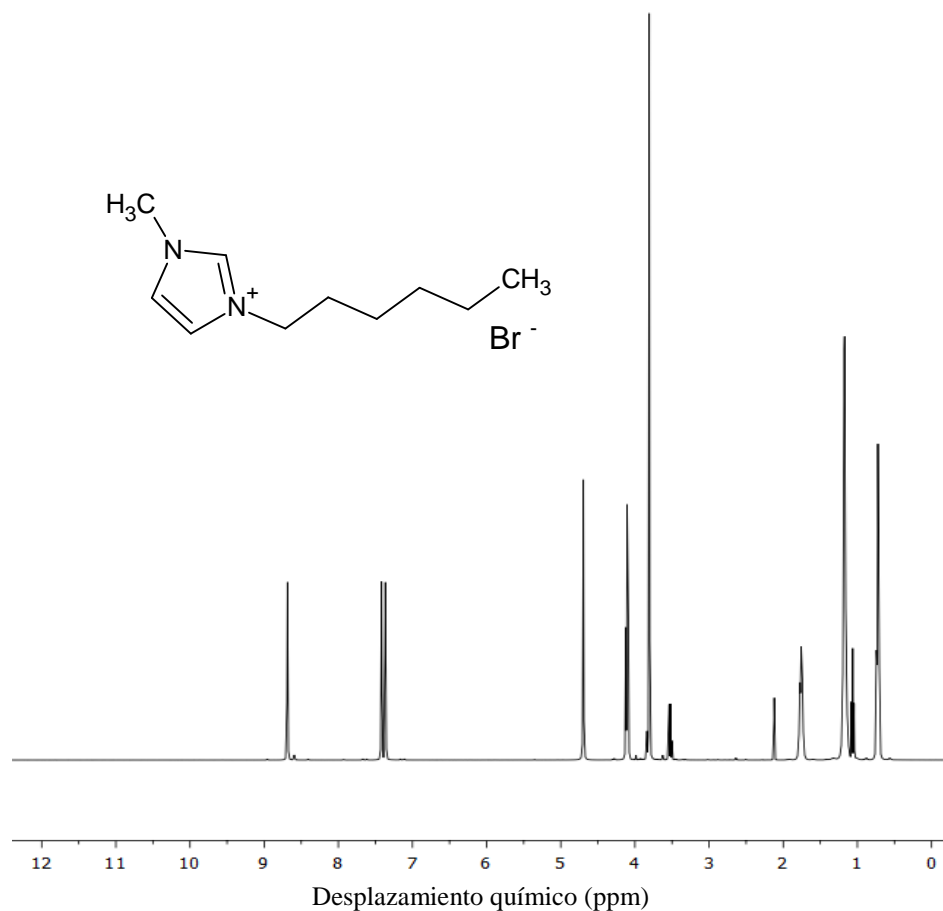


Figura 3.5. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).

El espectro de RMN de <sup>13</sup>C del líquido iónico sintetizado Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) se presenta en la figura 3.6, en el que se contemplan las señales correspondientes a los carbonos: -CH=N<sup>+</sup>R<sub>2</sub> aromático (135.79 ppm), =CH-NR<sub>2</sub> aromático (123.52 y 122.26 ppm), -CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub> (49.60 ppm), CH<sub>3</sub>-NR<sub>2</sub> (35.84 ppm), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (30.42, 29.28 y 25.07 ppm), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (21.85 ppm) y CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>R (13.39 ppm), estas señales son características del compuesto deseado, donde la más emblemática es encontrada a un desplazamiento de 49.60 ppm, atribuida al CH<sub>2</sub> de la cadena alquílica que se enlaza al N del 1-metilimidazol durante la síntesis de este líquido iónico.<sup>[24, 25, 26]</sup>



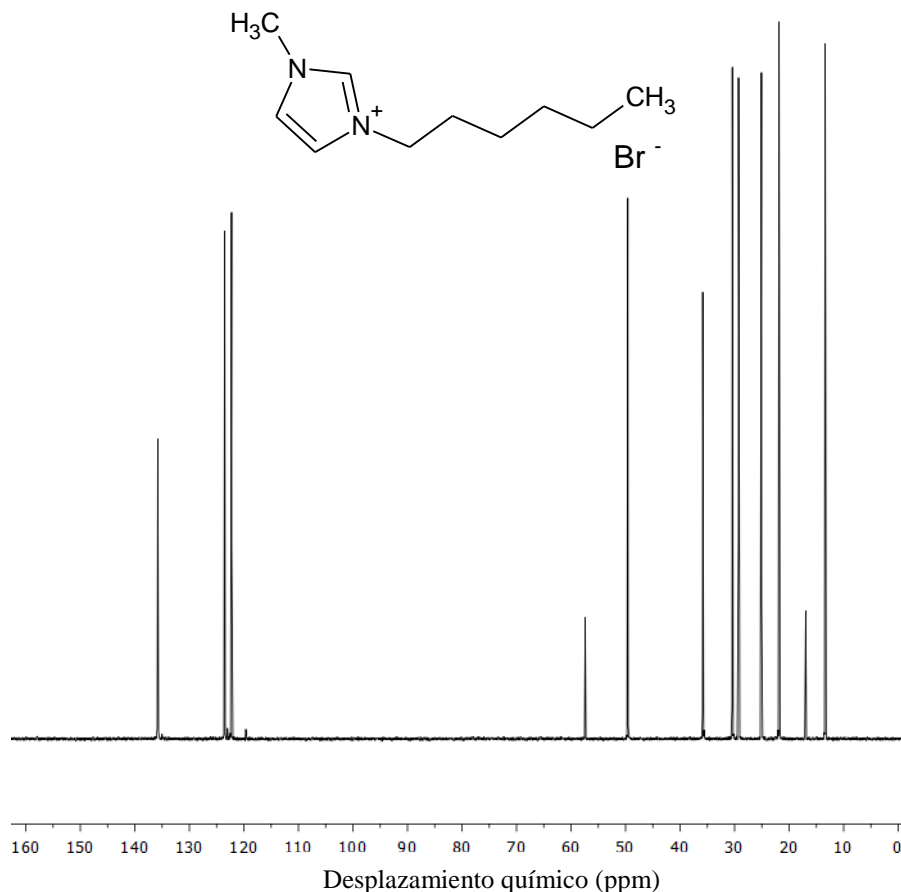


Figura 3.6. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI).

### 3.3.2. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del líquido iónico sintetizado Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) se observa en la figura 3.7, en el que se muestran las señales correspondientes a los protones de H:  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$  aromático (8.58 ppm, singulete, 1H),  $=\text{CH}-\text{NR}_2$  aromático (7.31 ppm, doblete, 2H),  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (4.05 ppm, triplete, 2H),  $\text{CH}_3-\text{NR}_2$  (3.73 ppm, singulete, 3H),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (1.73 ppm, quintuplete, 2H),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$  (1.16 ppm, quintuplete, 6H) y  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{R}$  (0.74 ppm, triplete, 3H). El pico presente a 4.70 ppm corresponde al disolvente empleado para la caracterización, el cual fue agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), estas señales son características del compuesto deseado, siendo la más representativa el triplete localizado a un desplazamiento de 4.05 ppm, debida al  $\text{CH}_2$  de la cadena alquílica que se encuentra enlazado al N del 1-metilimidazol.<sup>[24, 25, 26]</sup>

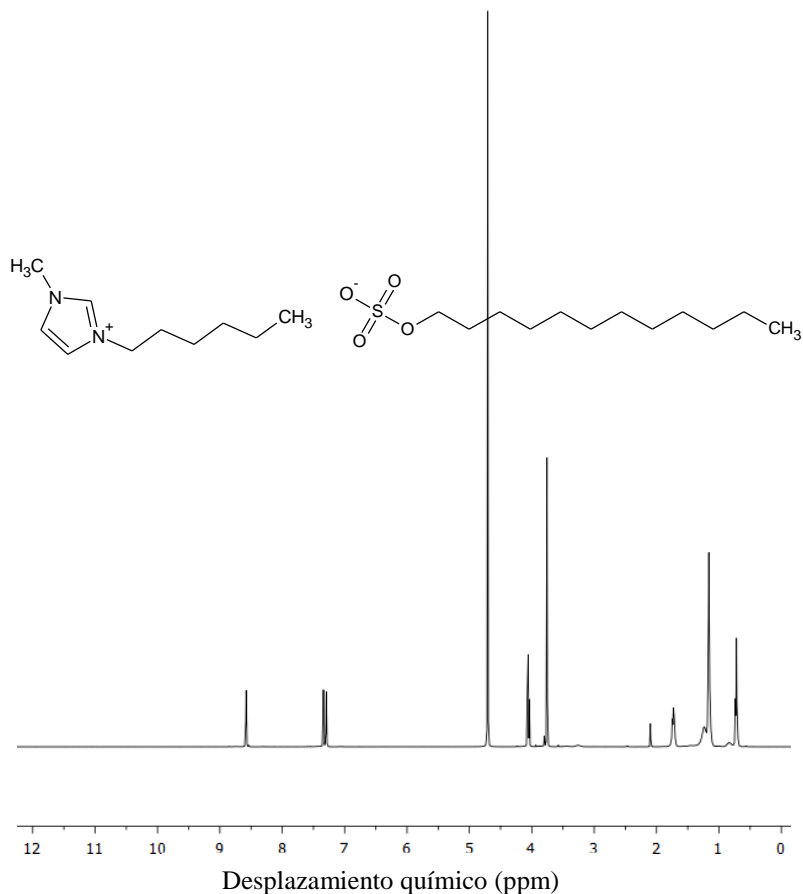


Figura 3.7. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico sintetizado Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) se ilustra en la figura 3.8, donde se tienen las señales correspondientes a los carbonos:  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$  aromático (138.27 ppm),  $=\text{CH}-\text{NR}_2$  aromático (125.92 y 124.66 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (52.03 ppm),  $\text{CH}_3-\text{NR}_2$  (38.09 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (32.34, 31.62 y 27.44 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  (24.23 ppm) y  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{R}$  (15.68 ppm), estas señales son características del compuesto deseado, donde la más importante aparece a un desplazamiento de 52.03 ppm, asignada al  $\text{CH}_2$  de la cadena alquílica que está unido al N del 1-metilimidazol.<sup>[24, 25, 26]</sup>

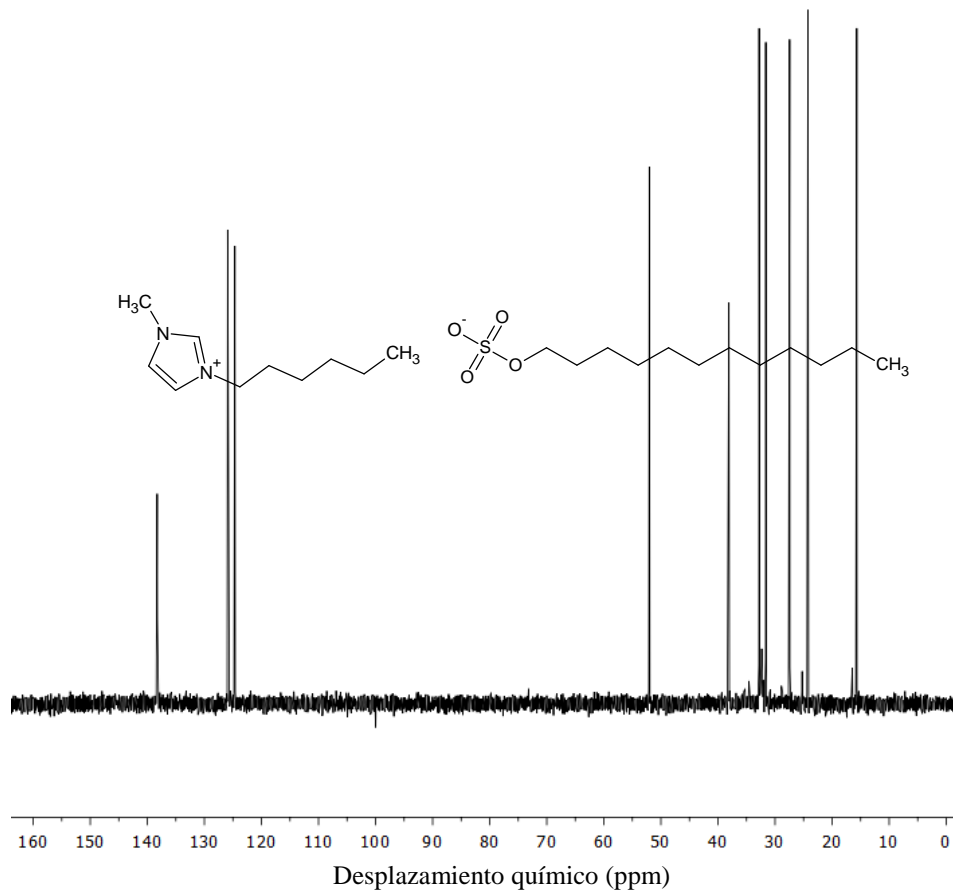


Figura 3.8. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII).

### 3.3.3. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del líquido iónico sintetizado P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) se muestra en la figura 3.9, en el que se contemplan las señales correspondientes a los protones de H:  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$  aromático (8.60 ppm, singulete, 1H),  $-\text{CH}=\text{CH}-$  aromático (7.58 ppm, doblete, 2H),  $=\text{CH}-\text{NR}_2$  aromático (7.36 ppm, doblete, 2H),  $-\text{CH}=\text{CH}-$  aromático (7.20 ppm, doblete, 2H),  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (4.08 ppm, triplete, 2H),  $\text{CH}_3-\text{NR}_2$  (3.79 ppm, singulete, 3H),  $\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)-$  (2.27 ppm, singulete, 3H),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (1.75 ppm, quintuplete, 2H),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$  (1.19 ppm, quintuplete, 6H) y  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{R}$  (0.77 ppm, triplete, 3H). El pico presente a 4.70 ppm corresponde al disolvente usado para la caracterización, el cual fue agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), estas señales son características del compuesto deseado, siendo la más relevante el triplete ubicado a un

desplazamiento de 4.08 ppm, correspondiente al  $\text{CH}_2$  de la cadena alquílica que esta enlazado al N del 1-metilimidazol.<sup>[24, 25, 26]</sup>

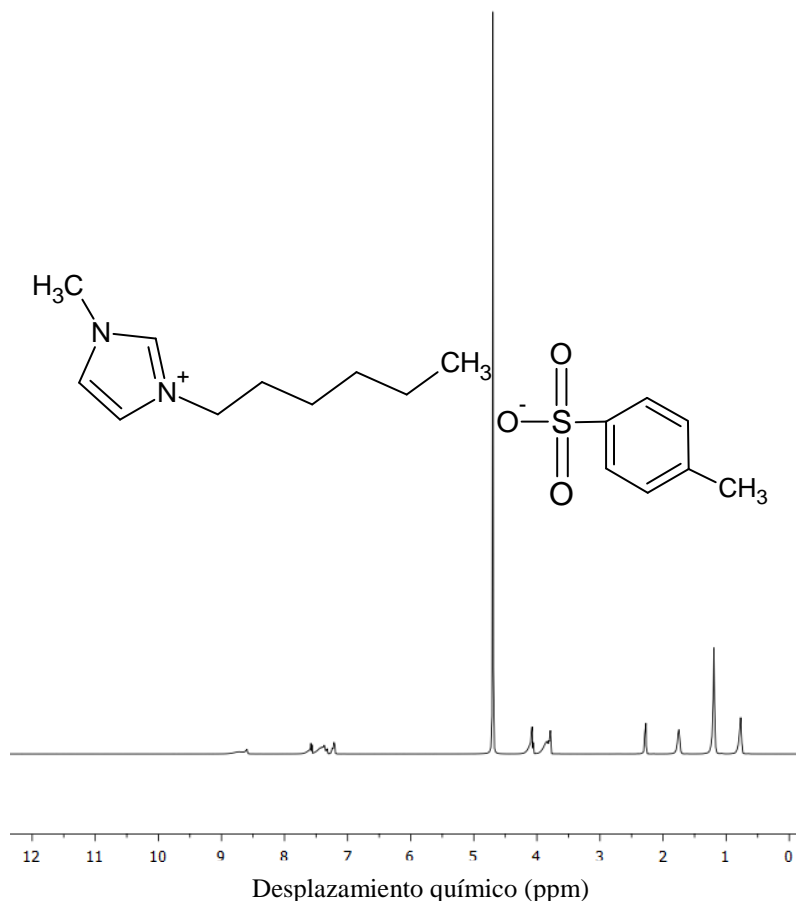


Figura 3.9. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de P-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico sintetizado P-toluenesulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) se presenta en la figura 3.10, en el que se tienen las señales correspondientes a los carbonos:  $-\text{CH}=\text{CH}-$  aromático (142.43, 141.12, 129.34 y 125.65 ppm),  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$  aromático (135.84 ppm),  $=\text{CH}-\text{NR}_2$  aromático (123.79 y 122.41 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (49.90 ppm),  $\text{CH}_3-\text{NR}_2$  (36.08 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  (30.72, 29.50 y 25.37 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  (22.10 ppm),  $\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)-$  (20.87 ppm) y  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{R}$  (13.67 ppm), estas señales son características del compuesto deseado, donde la más representativa esta a un desplazamiento de 49.90 ppm, asignada al  $\text{CH}_2$  de la cadena alquílica que está unido al N del 1-metilimidazol.<sup>[24, 25, 26]</sup>

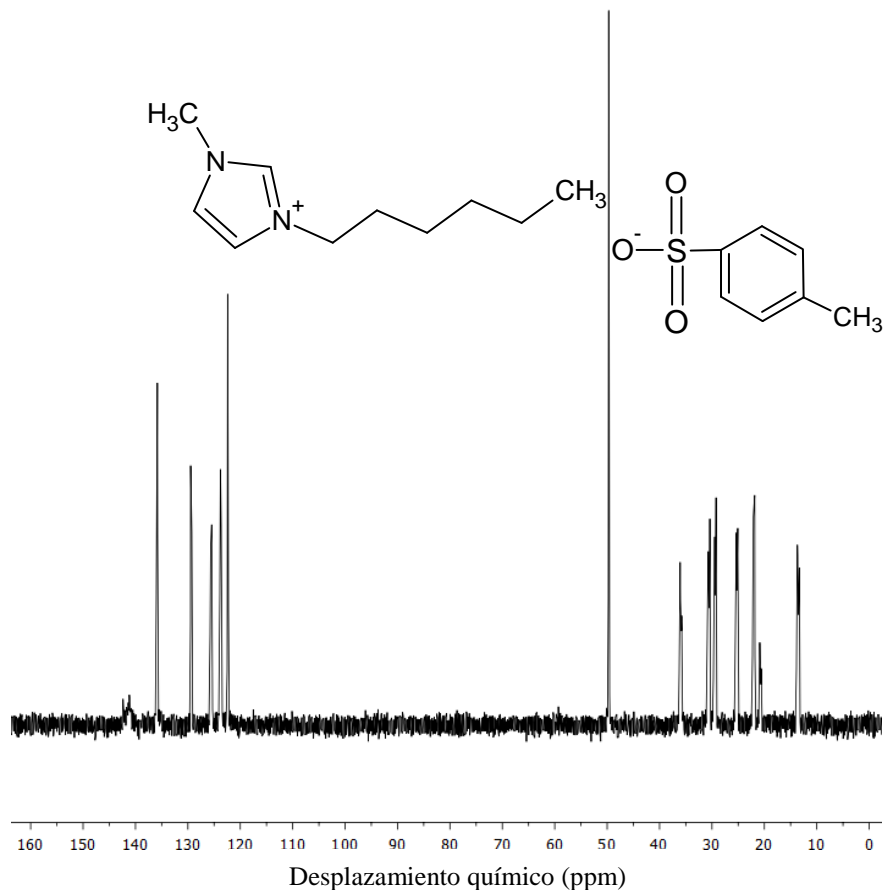


Figura 3.10. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII).

### 3.3.4. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del líquido iónico sintetizado Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) se ilustra en la figura 3.11, en el que se observan las señales correspondientes a los protones de H:  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$  aromático (8.66 ppm, singulete, 1H),  $-\text{CH}=\text{CH}-$  aromático (7.57 ppm, doblete, 2H),  $=\text{CH}-\text{NR}_2$  aromático (7.39 ppm, doblete, 2H),  $-\text{CH}=\text{CH}-$  aromático (7.30 ppm, doblete, 2H),  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (4.40 ppm, triplete, 2H),  $\text{CH}_2-\text{OTs}$  (3.83 ppm, triplete, 2H),  $\text{CH}_3-\text{NR}_2$  (3.75 ppm, singulete, 3H),  $\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)-$  (2.26 ppm, singulete, 3H). El pico presente a 4.70 ppm corresponde al disolvente manejado para la caracterización, el cual fue agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), estas señales son características del compuesto deseado, siendo la más significativa el triplete encontrado a un

desplazamiento de 4.40 ppm, correspondiente al  $\text{CH}_2$  que se enlaza al N del 1-metilimidazol durante la síntesis de este líquido iónico. En la figura 3.12 se muestra la estructura del OTs.<sup>[24, 25, 26]</sup>

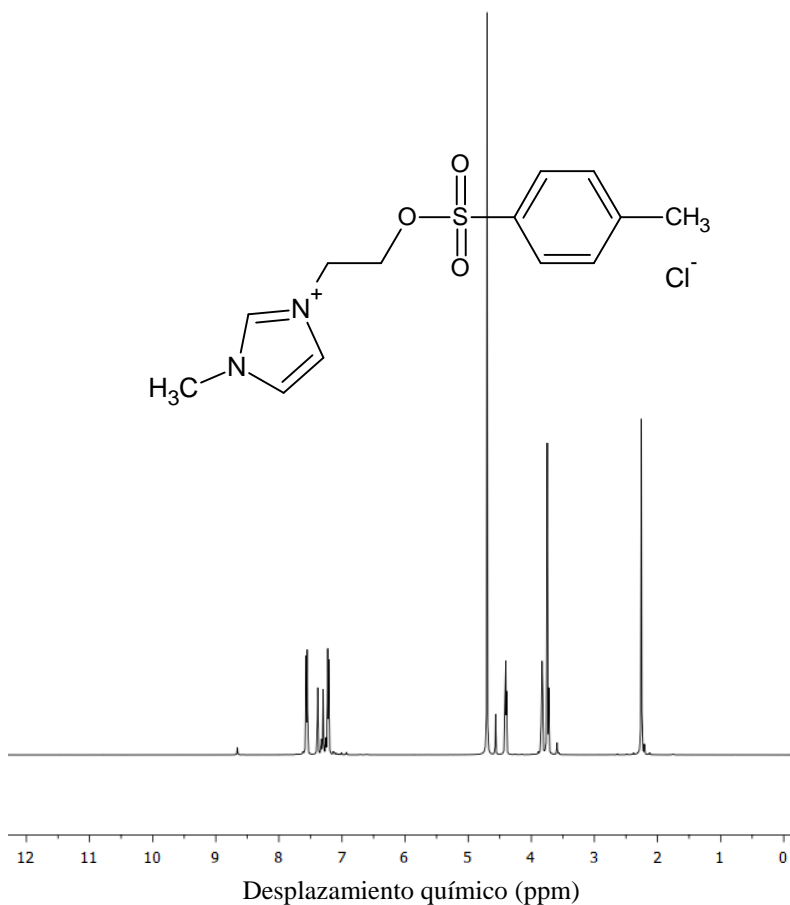


Figura 3.11. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonimidazolío (LIV).

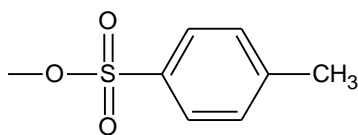


Figura 3.12. Estructura del OTs.<sup>[26]</sup>

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del líquido iónico sintetizado Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonimidazolío (LIV) se observa en la figura 3.13, en el que se contemplan las

señales correspondientes a los carbonos:  $-\text{CH}=\text{CH}-$  aromático (142.36, 139.79, 129.45 y 125.40 ppm),  $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$  aromático (136.33 ppm),  $=\text{CH}-\text{NR}_2$  aromático (123.74 y 122.38 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{OTs}$  (50.81 ppm),  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  (42.71 ppm),  $\text{CH}_3-\text{NR}_2$  (35.81 ppm),  $\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)-$  (20.53 ppm), estas señales son características del compuesto deseado, donde la más emblemática es encontrada a un desplazamiento de 42.71 ppm, atribuida al  $\text{CH}_2$  que se enlaza al N del 1-metilimidazol durante la síntesis de este líquido iónico.<sup>[24, 25, 26]</sup>

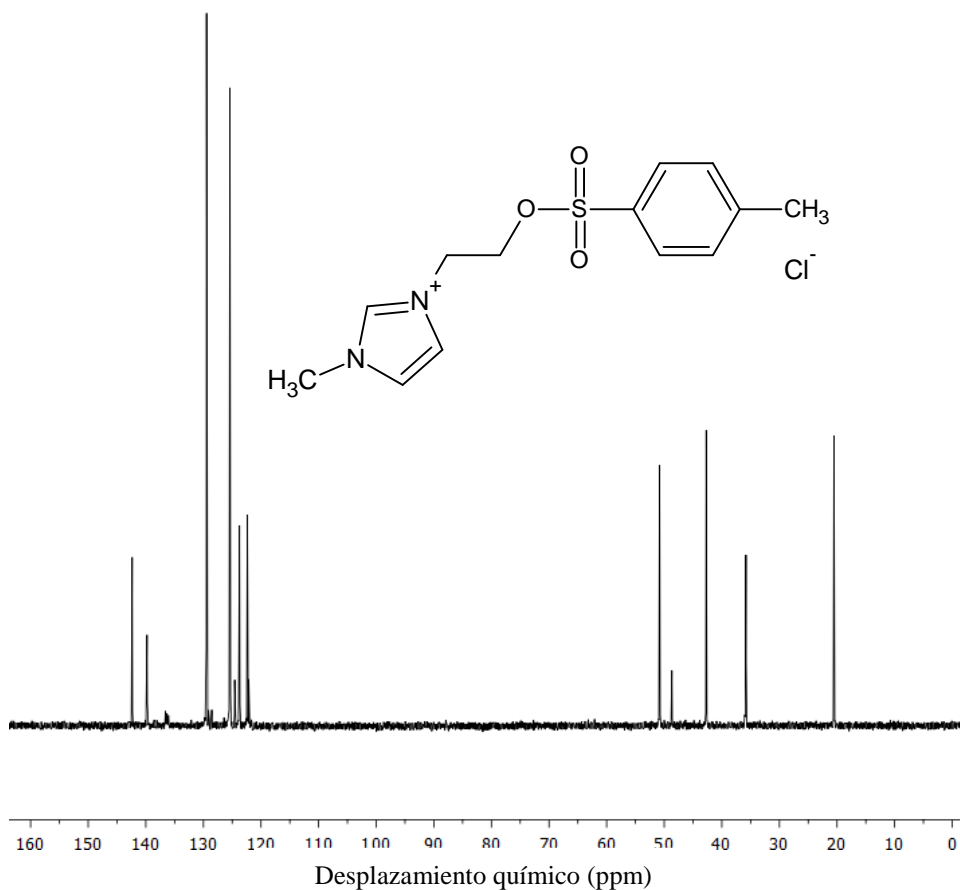


Figura 3.13. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV).

### 3.4. Solubilidad del crudo y de los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos sintetizados fueron sometidos a pruebas de solubilidad con diferentes electrolitos en medio acuoso con el fin de determinar el electrolito a utilizar en la caracterización electroquímica (ver tabla 3.2), eligiendo KCl para realizar esta caracterización, debido a que todos los electrolitos utilizados tuvieron la misma respuesta.

Tabla 3.2. Solubilidad de líquidos iónicos en distintos electrólitos.

<b>Electrólito</b>	<b>LI</b>	<b>LII</b>	<b>LIII</b>	<b>LIV</b>
Cloruro de Potasio	Sol.	Parc. Sol.	Sol.	Sol.
Cloruro de Sodio	Sol.	Parc. Sol.	Sol.	Sol.
Cloruro de Calcio	Sol.	Parc. Sol.	Sol.	Sol.
Ferricianuro de Potasio	Sol.	Parc. Sol.	Sol.	Sol.
Dicromato de Potasio	Sol.	Parc. Sol.	Sol.	Sol.

\*Sol.: Soluble, Parc. Sol.: Parcialmente soluble, Ins.: Insoluble.

Además los líquidos iónicos sintetizados, así como el crudo utilizado fueron sometidos a pruebas de solubilidad en diferentes disolventes, polares y no polares, con el objetivo de determinar el disolvente a emplear como medio de adición de los líquidos iónicos a las emulsiones (ver tabla 3.3), donde se determinó utilizar 1,2-Diclorobenceno, al ser el único disolvente disponible en el laboratorio que disuelve los líquidos iónicos y el petróleo.

Tabla 3.3. Solubilidad del crudo y de los líquidos iónicos en distintos disolventes.

<b>Disolvente</b>	<b>LI</b>	<b>LII</b>	<b>LIII</b>	<b>LIV</b>	<b>Crudo</b>
Etanol	Sol.	Sol.	Sol.	Ins.	Ins.
Agua	Sol.	Parc. Sol.	Sol.	Sol.	Ins.
Acetona	Sol.	Sol.	Parc. Sol.	Parc. Sol.	Ins.
Hexano	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.	Sol.
1,2-Diclorobenceno	Sol.	Sol.	Sol.	Parc. Sol.	Sol.
Tolueno	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.	Sol.
Tetrametiletilendiamina	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.	Parc. Sol.
1-Bromooctano	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.	Parc. Sol.
1-Bromodecano	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.	Parc. Sol.
Trietilamina	Ins.	Ins.	Ins.	Ins.	Parc. Sol.
Acetonitrilo	Sol.	Ins.	Sol.	Sol.	Ins.
N, N-Dimetilformamida	Sol.	Sol.	Sol.	Parc. Sol.	Ins.

\*Sol.: Soluble, Parc. Sol.: Parcialmente soluble, Ins.: Insoluble.



### 3.5. Microscopia mediante microscopio digital 400X.

Se tomaron micrografías de las emulsiones W/O y de los sistemas emulsión (W/O) - líquido iónico con el objetivo de apreciar la distribución y tamaño de las gotas de agua en las emulsiones y observar cambios físicos en los sistemas al agregar el líquido iónico.

En la figura 3.14 a) y b), se observa una mejor distribución de gotas en la emulsión 10% W - 90 % O, sin embargo se presentan gotas de mayor tamaño en la emulsión 30% W - 70% O al tener un mayor volumen de agua.

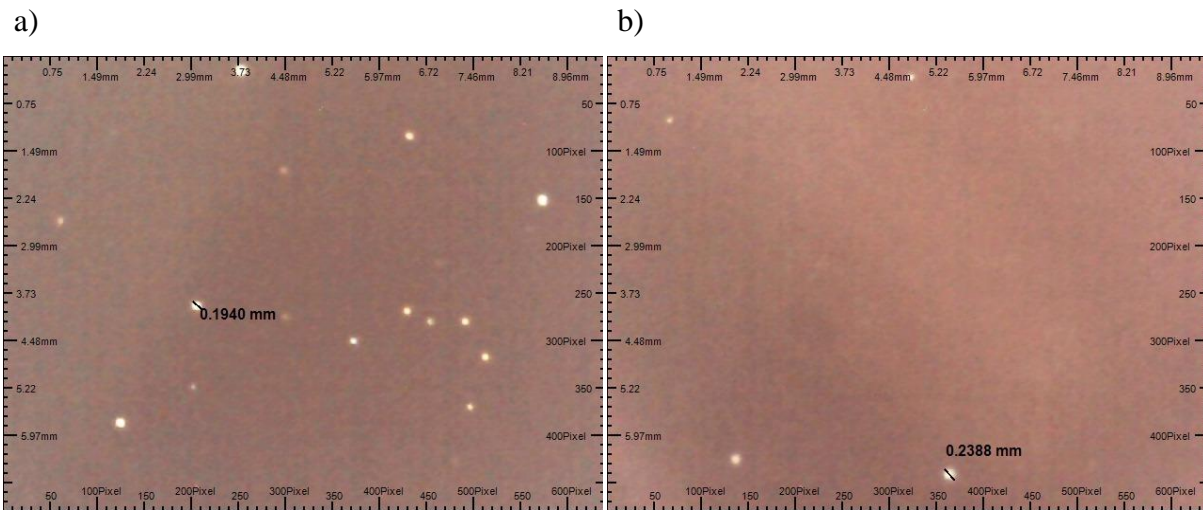


Figura 3.14. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O y b) 30% W - 70% O.

En la figura 3.15 a) y b), se muestra una mejor distribución de gotas en la emulsión 10% W - 90 % O con LI, aunque se observan gotas de mayor tamaño en la emulsión 30% W - 70% O con LI al tener un mayor volumen de agua.

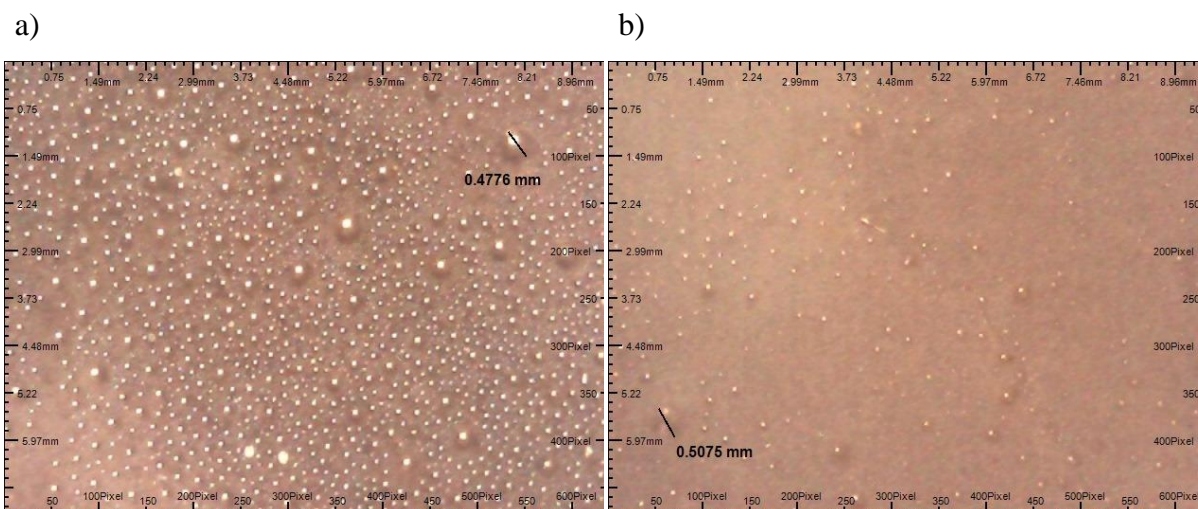


Figura 3.15. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LI y b) 30% W - 70% O con LI.

En la figura 3.16 a) y b), se presenta una mejor distribución de gotas en la emulsión 10% W - 90 % O con LII, además las gotas de la figura 3.16 a) son de mayor tamaño que las de la figura 3.16 b), debido al carácter más hidrófobo que tiene LII, lo que propicia una mejor interacción en aquellas emulsiones que tienen menor cantidad de agua.

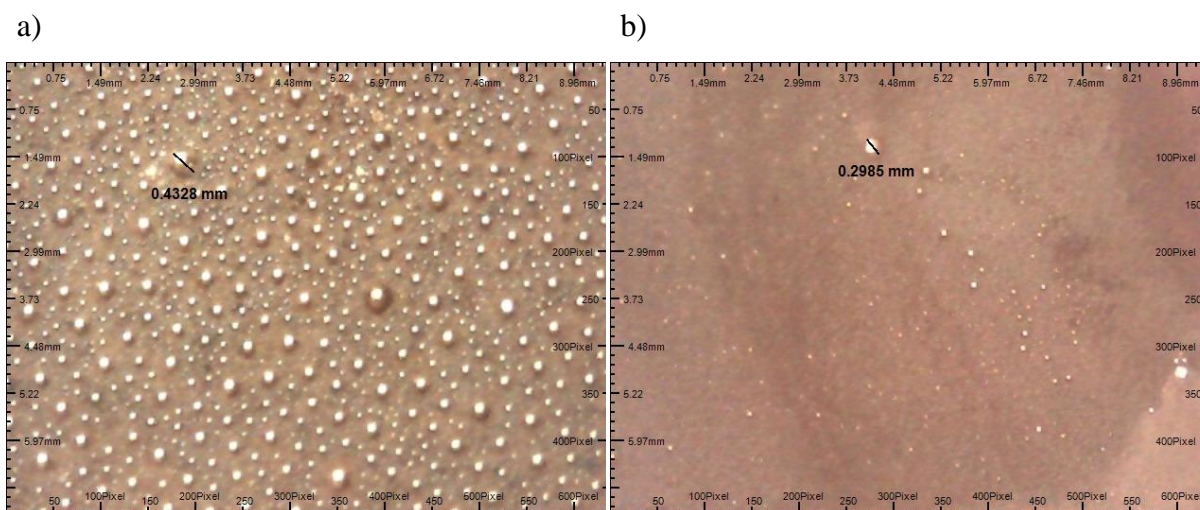


Figura 3.16. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LII y b) 30% W - 70% O con LII.



En la figura 3.17 a) y b), se ilustra una mejor distribución de gotas en la emulsión 10% W - 90 % O con LIII, pero se tienen gotas de mayor tamaño en la emulsión 30% W - 70% O con LIII al tener un mayor volumen de agua.

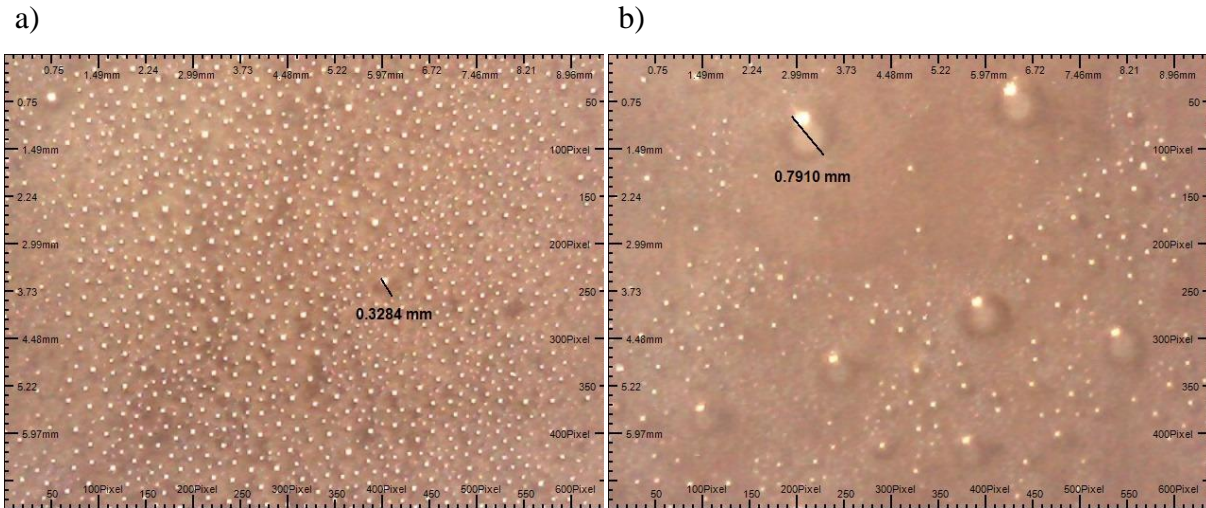


Figura 3.17. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LIII y b) 30% W - 70% O con LIII.

En la figura 3.18 a) y b), se contempla una mejor distribución de gotas en la emulsión 10% W - 90 % O con LIV, no obstante se perciben gotas de mayor tamaño en la emulsión 30% W - 70% O con LIV al tener un mayor volumen de agua.

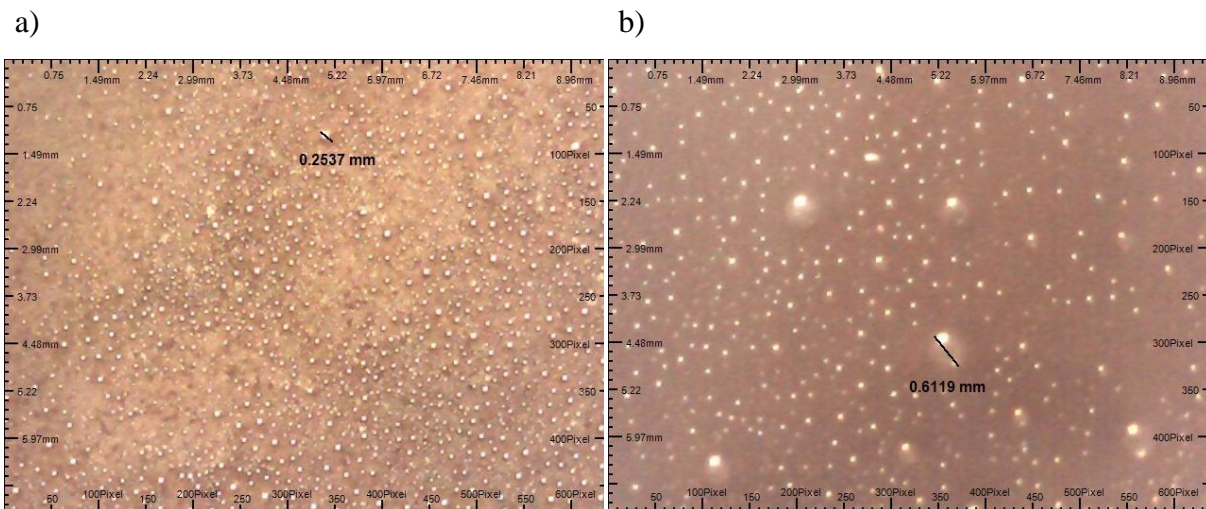


Figura 3.18. Micrografías de: a) Emulsión 10% W - 90% O con LIV y b) 30% W - 70% O con LIV.

La adición de los líquidos iónicos a las emulsiones W/O provocó una mejor distribución de las gotas de agua y un aumento del tamaño de estas. En el sistema emulsión (10% W - 90% O) - líquido iónico, LI fue el aditivo que incrementó más el tamaño de las gotas, seguido de LII, LIII y LIV, aunque para el sistema emulsión (30% W - 70% O) - líquido iónico, LIII fue el que más acrecentó el tamaño, seguido de LIV, LI y LII. LII fue el único aditivo que presentó un menor tamaño de gota en la emulsión (30% W - 70% O) comparada con la emulsión (10% W - 90% O), debido al carácter más hidrófobo que tiene LII, lo que propicia una mejor coalescencia en aquellas emulsiones que tienen menor cantidad de agua.

### **3.6. Análisis de viscosidad para emulsiones W/O.**

En la figura 3.19 se muestra el efecto de la velocidad de corte sobre la viscosidad del crudo y de las correspondientes emulsiones 10% W - 90% O y 30% W - 70% O, donde se observa un incremento de la viscosidad con el incremento de agua presente en la emulsión, sin embargo la emulsión 30% W - 70% O que presenta mayor cantidad de agua es más inestable al disminuir bruscamente su viscosidad con el aumento de la velocidad de corte, debido a que al aumentar el volumen de la fase dispersa (agua) se incrementa el número de gotas, el tamaño de las gotas y el área interfacial, todo esto reduciendo la estabilidad de la emulsión.<sup>[7]</sup>

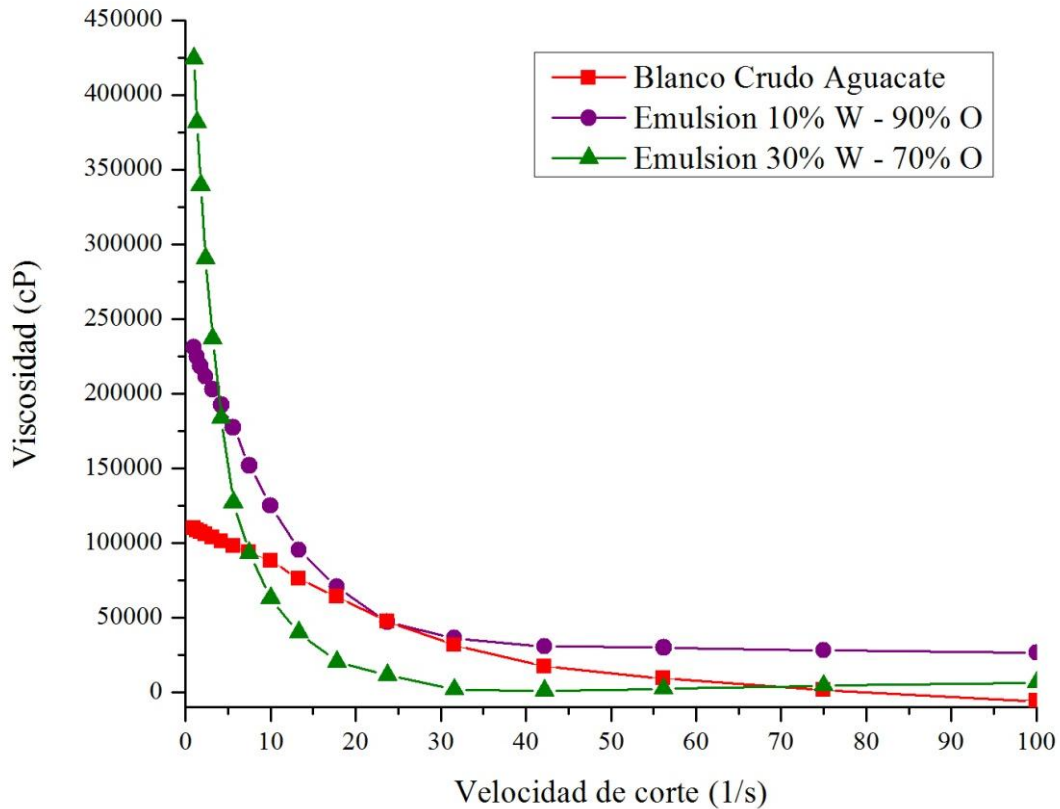


Figura 3.19. Variación de la viscosidad de crudo Aguacate, emulsión 10% W - 90% O y emulsión 30% W - 70% O.

### 3.6.1. Análisis de viscosidad para sistemas emulsión (10% W - 90% O) - líquido iónico.

En la figura 3.20 se ilustra el efecto de la velocidad de corte sobre la viscosidad de los diferentes sistemas emulsión (10% W - 90% O) - líquido iónico, donde se contempla el impacto que tiene el 1,2-Diclorobenceno reduciendo la viscosidad de la emulsión, la cual es reducida aun más con la adición de los líquidos iónicos, siendo LIII el que disminuyó más la viscosidad a las diferentes velocidades de corte, consecuente de la mejor interacción que tiene LIII con el crudo y el agua, atribuido al carácter anfipático de su anión. LI fue el que menos bajo la viscosidad al poseer un carácter más hidrofílico.

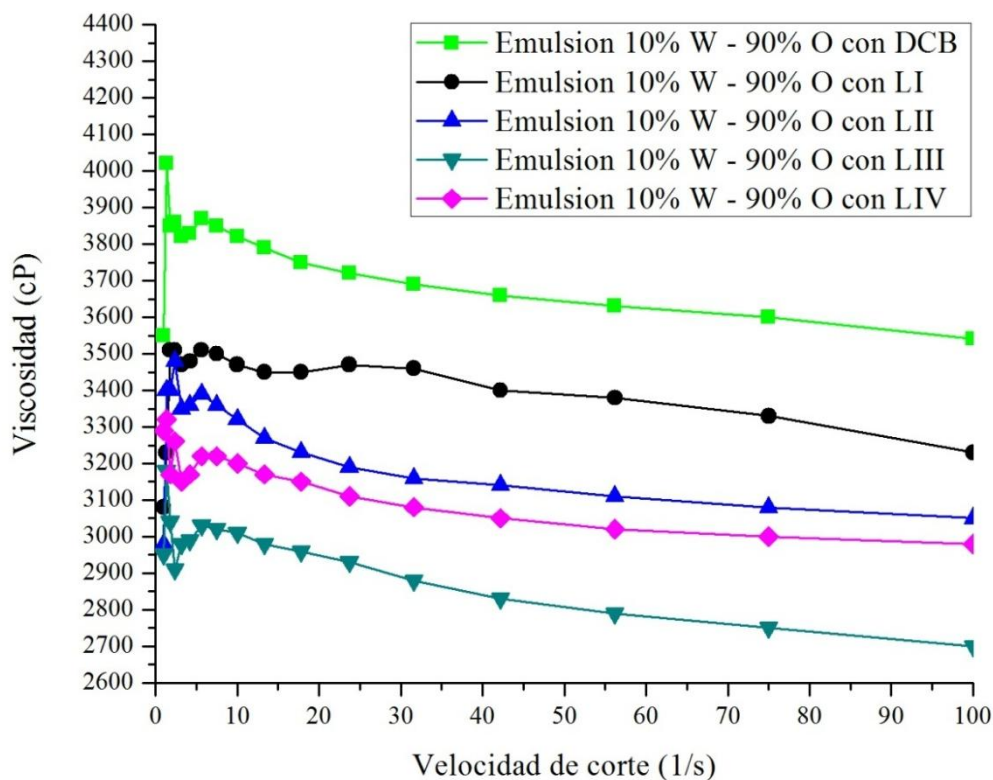


Figura 3.20. Variación de la viscosidad por efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% W - 90% O.

En la tabla 3.4 se presenta el comparativo de viscosidades y reducción de viscosidad para las diferentes emulsiones 10% W - 90% O, donde se muestra que LIII resultó ser el líquido iónico que reduce más la viscosidad del sistema, seguido de LIV, LII y LI.

Tabla 3.4. Viscosidades y reducción de viscosidad en las emulsiones 10% W - 90% O.

Sistema	Viscosidad (cP)	Disminución de viscosidad (%)
Emulsión 10% W - 90% O	29,800	-
Emulsión 10% W - 90% O con DCB	3,540	88.12
Emulsión 10% W - 90% O con LI	3,230	89.16
Emulsión 10% W - 90% O con LII	3,050	89.77
Emulsión 10% W - 90% O con LIII	2,700	90.94
Emulsión 10% W - 90% O con LIV	2,980	90.00

### 3.6.2. Análisis de viscosidad para sistemas emulsión (30% W - 70% O) - líquido iónico.

En la figura 3.21 se observa el efecto de la velocidad de corte sobre la viscosidad de los diferentes sistemas emulsión (30% W - 70% O) - líquido iónico, donde se ilustra el impacto que tiene el 1,2-Diclorobenceno reduciendo la viscosidad de la emulsión, la cual es reducida aun más con la adición de los líquidos iónicos, resultando ser LI el que disminuyó más la viscosidad a velocidades de corte bajas, debido a que este líquido iónico tiene un carácter más hidrofílico y por lo tanto al incrementar la cantidad de agua en la emulsión mejora su interacción en esta, sin embargo a mayores velocidades de corte LIII redujo más la viscosidad que LI.

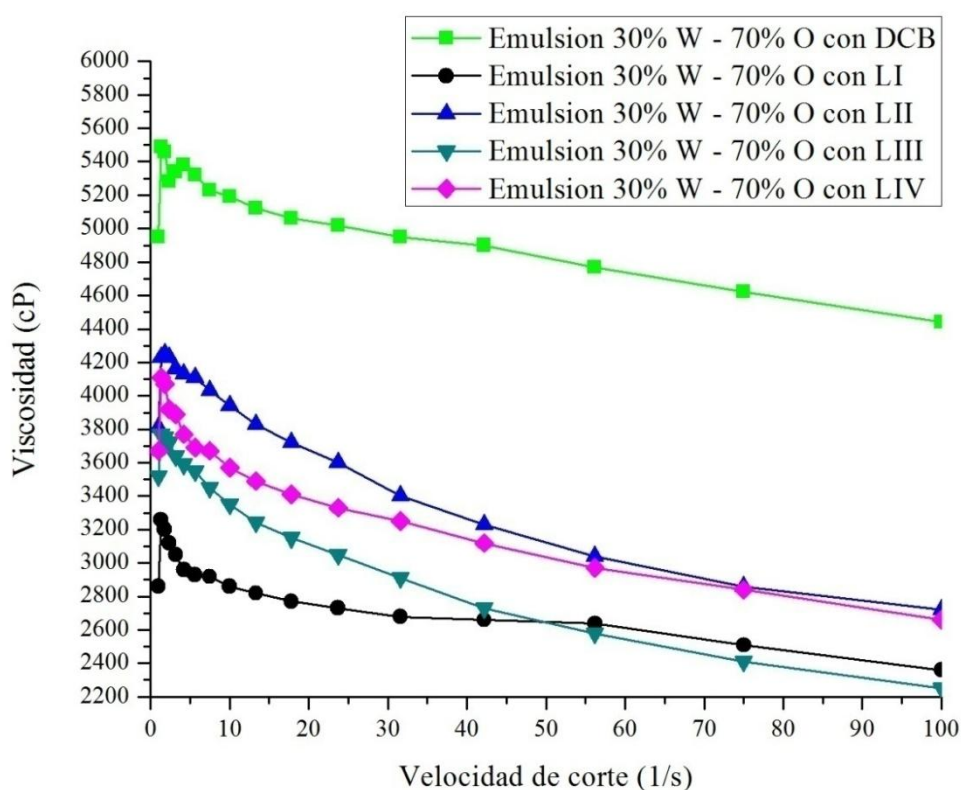


Figura 3.21. Variación de la viscosidad por efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% W - 70% O.

En la tabla 3.5 se contempla el comparativo de viscosidades y reducción de viscosidad para las diferentes emulsiones 30% W - 70% O, donde se observa que nuevamente LIII es el líquido iónico que reduce más la viscosidad del sistema, seguido de LI, LIV y LII.

Tabla 3.5. Viscosidades y reducción de viscosidades en las emulsiones 30% W - 70% O.

<b>Sistema</b>	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>Disminución de viscosidad (%)</b>
Emulsión 30% W - 70% O	9,590	-
Emulsión 30% W - 70% O con DCB	4,440	53.70
Emulsión 30% W - 70% O con LI	2,360	75.39
Emulsión 30% W - 70% O con LII	2,720	71.64
Emulsión 30% W - 70% O con LIII	2,250	76.54
Emulsión 30% W - 70% O con LIV	2,660	72.26

### 3.7. Voltamperometría Cíclica (CV).

La caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica de los líquidos iónicos sintetizados se llevó a cabo usando los electrodos convencionales del equipo, además de dos medios diferentes como electrólito, una solución acuosa de KCl 0.1 M y 1,2-Diclorobenceno, con este solvente el líquido iónico también cumplió con la función de electrólito. Estos medios fueron seleccionados a través de las pruebas de solubilidad que se realizaron para el crudo y para los líquidos iónicos, donde se determinó que el KCl en medio acuoso es el electrólito que mejor disuelve a todos los líquidos iónicos sintetizados, y el 1,2-Diclorobenceno es el mejor disolvente para trabajar con el crudo y con los líquidos iónicos sintetizados. Se buscó una ventana adecuada de potencial en voltamperometría cíclica para cada uno de los líquidos iónicos sintetizados.

La caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica de las emulsiones y los sistemas emulsión-líquido iónico se realizó utilizando electrodos de acero inoxidable 316 y 1,2-Diclorobenceno como medio de adición de los líquidos iónicos.

#### 3.7.1. Voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en KCl 0.1 M.

En la figura 3.22 se muestra el voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en KCl 0.1 M, en donde se observa una señal de oxidación cuasi-



reversible a 1215 mV vs Ag/AgCl, atribuida a la existencia de una especie redox, la cual propicia el intercambio de electrones debido a la presencia de LI.

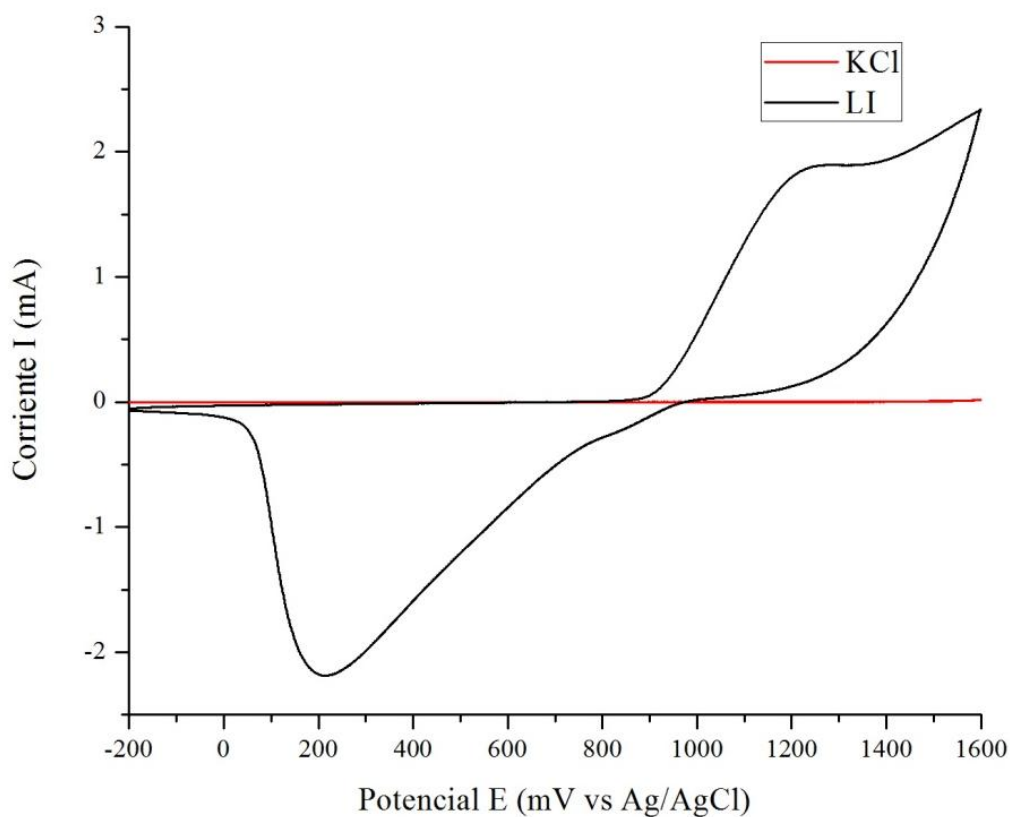


Figura 3.22. Voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en KCl 0.1 M a 100 mV/s.

### 3.7.2. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en KCl 0.1 M.

En la figura 3.23 se contempla el voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en KCl 0.1 M, en donde se tiene una baja respuesta electroquímica, la cual se debe a la parcial solubilidad que presenta este líquido iónico en agua, lo que provoca un deficiente transporte de la especie electroactiva de LII.

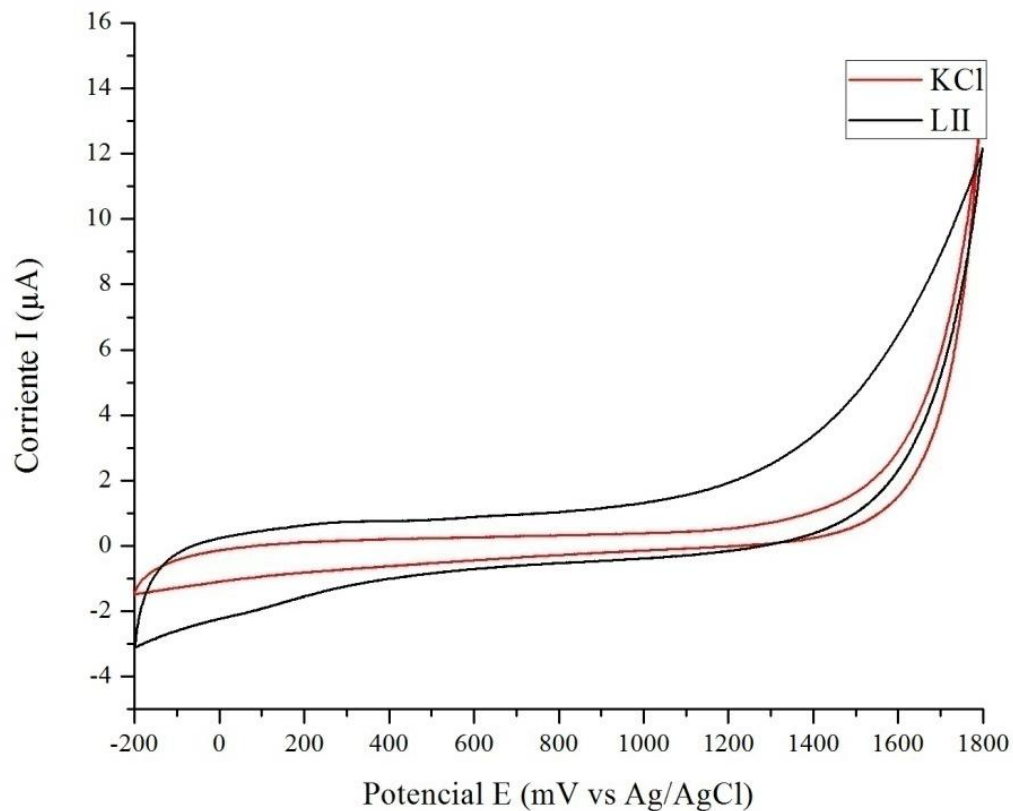


Figura 3.23. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en KCl 0.1 M a 100 mV/s.

### 3.7.3. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en KCl 0.1 M.

En la figura 3.24 se observa el voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en KCl 0.1 M, en donde se aprecia una señal de oxidación cuasi-reversible a 1260 mV vs Ag/AgCl, asignada a la existencia de una especie redox, la cual provoca el intercambio de electrones debido a la presencia de LIII.

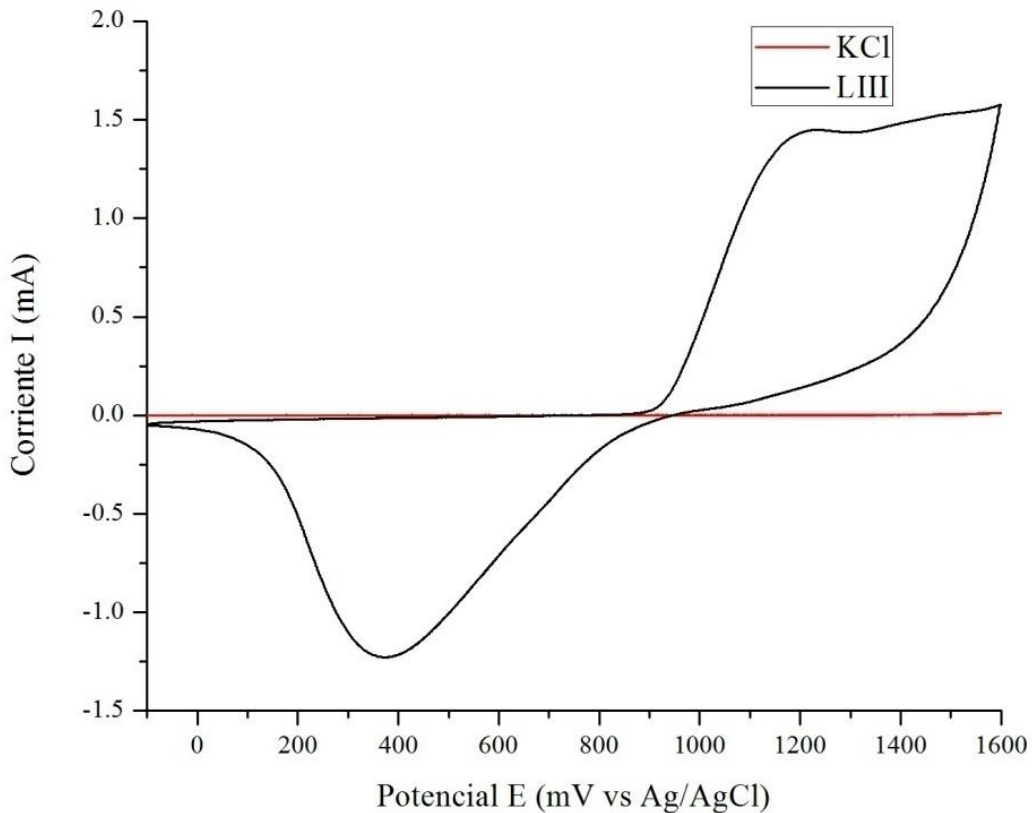


Figura 3.24. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en KCl 0.1 M a 100 mV/s.

### 3.7.4. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en KCl 0.1 M.

En la figura 3.25 se ilustra el voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en KCl 0.1 M, en donde se observa una ligera mejor respuesta electroquímica que LII, aún cuando este líquido iónico fue soluble en el electrolito.

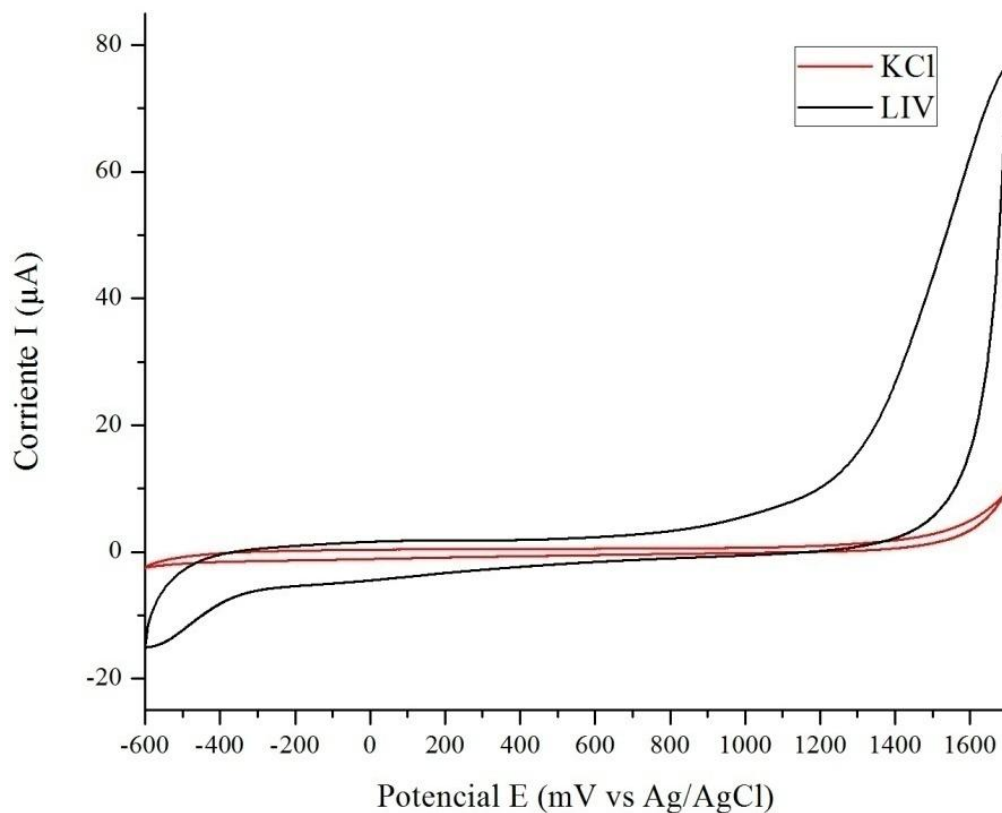


Figura 3.25. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en KCl 0.1 M a 100 mV/s.

### 3.7.5. Voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en 1,2-Diclorobenceno.

En la figura 3.26 se muestra el voltamperograma cíclico de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en 1,2-Diclorobenceno, en donde se observa una mejor respuesta electroquímica debida a la incorporación de LI al 1,2-Diclorobenceno, bajando la resistividad del medio.

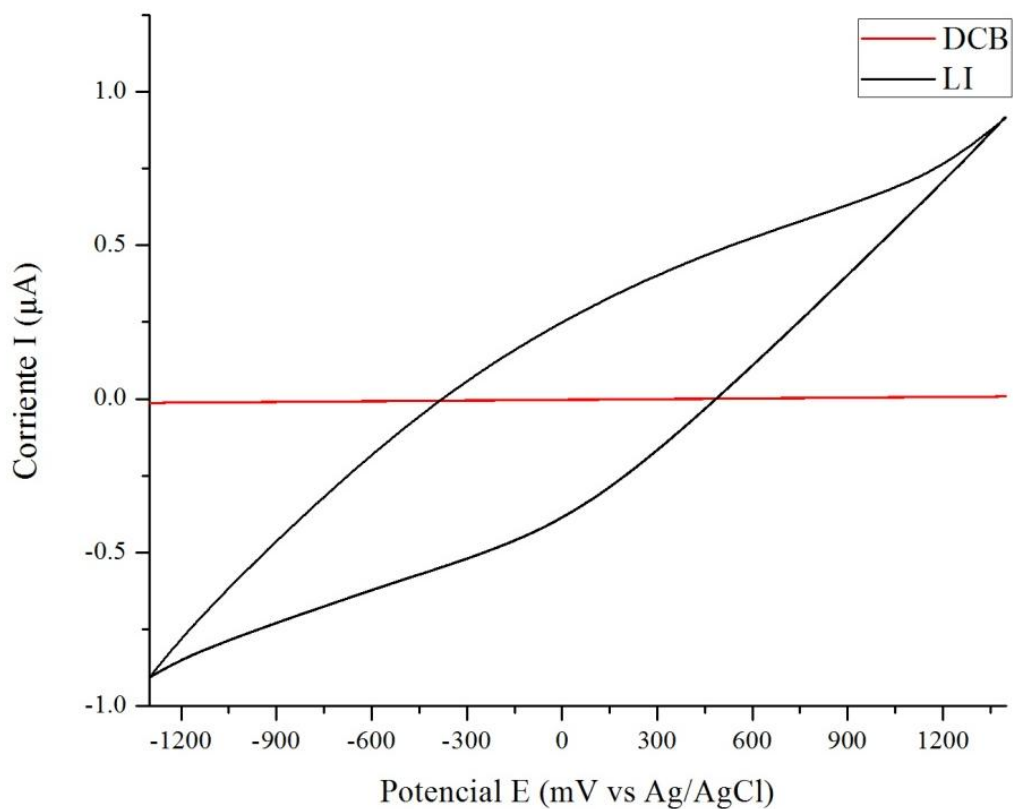


Figura 3.26. Voltamperograma cíclico Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.

### 3.7.6. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en 1,2-Diclorobenceno.

En la figura 3.27 se presenta el voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en 1,2-Diclorobenceno, en donde se contempla una mejor respuesta electroquímica debida a la incorporación de LII al 1,2-Diclorobenceno, disminuyendo la resistividad del medio.

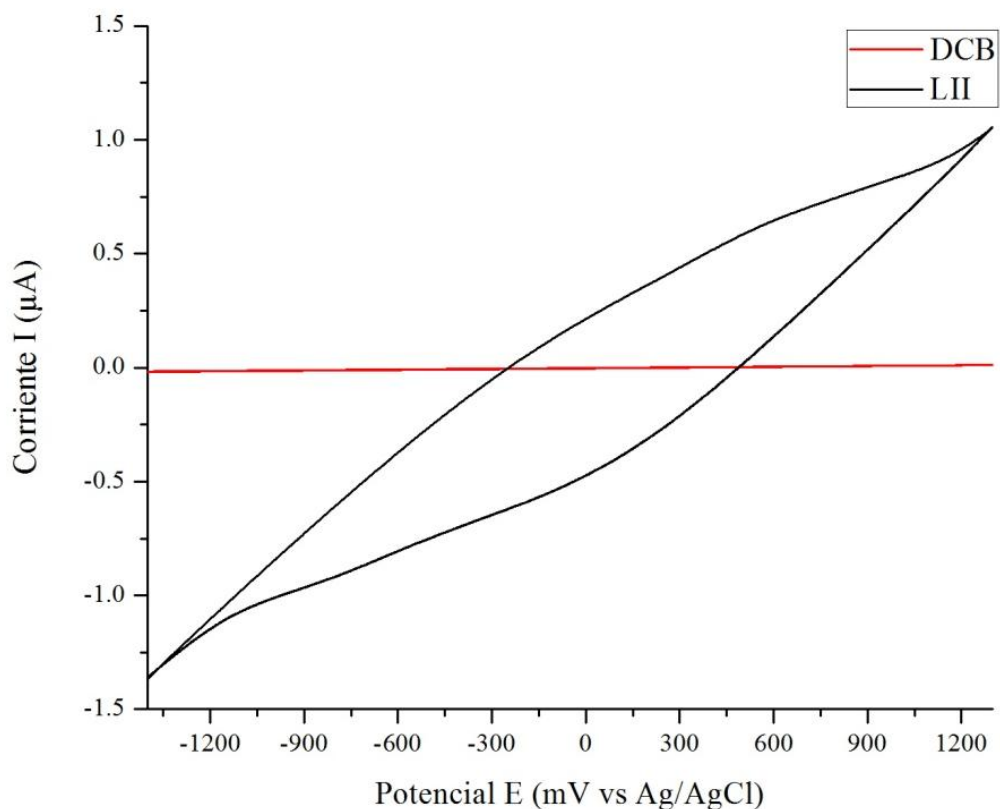


Figura 3.27. Voltamperograma cíclico de Dodecil sulfato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LII) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.

### 3.7.7. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en 1,2-Diclorobenceno.

En la figura 3.28 se observa el voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en 1,2-Diclorobenceno, en donde se aprecia una mejor respuesta electroquímica debida a la incorporación de LIII al 1,2-Diclorobenceno, debilitando la resistividad del medio.

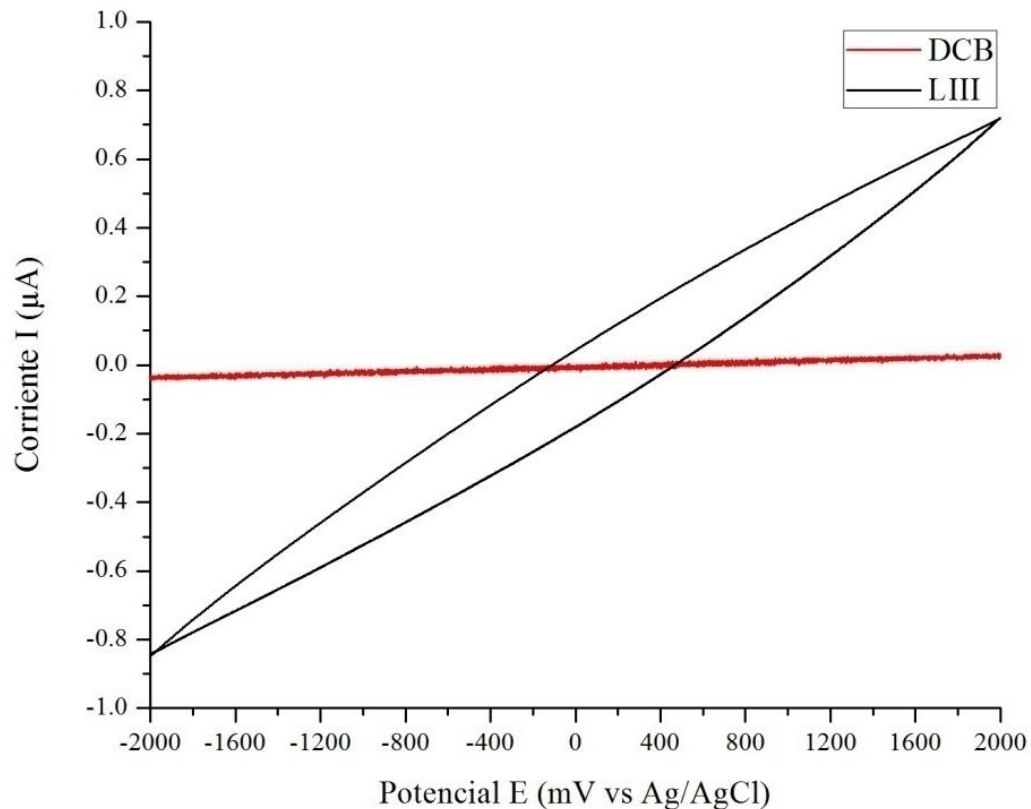


Figura 3.28. Voltamperograma cíclico de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (LIII) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.

### 3.7.8. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en 1,2-Diclorobenceno.

En la figura 3.29 se ilustra el voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolio (LIV) en 1,2-Diclorobenceno, en donde se muestra una mejor respuesta electroquímica debida a la incorporación de LIV al 1,2-Diclorobenceno, reduciendo la resistividad del medio.

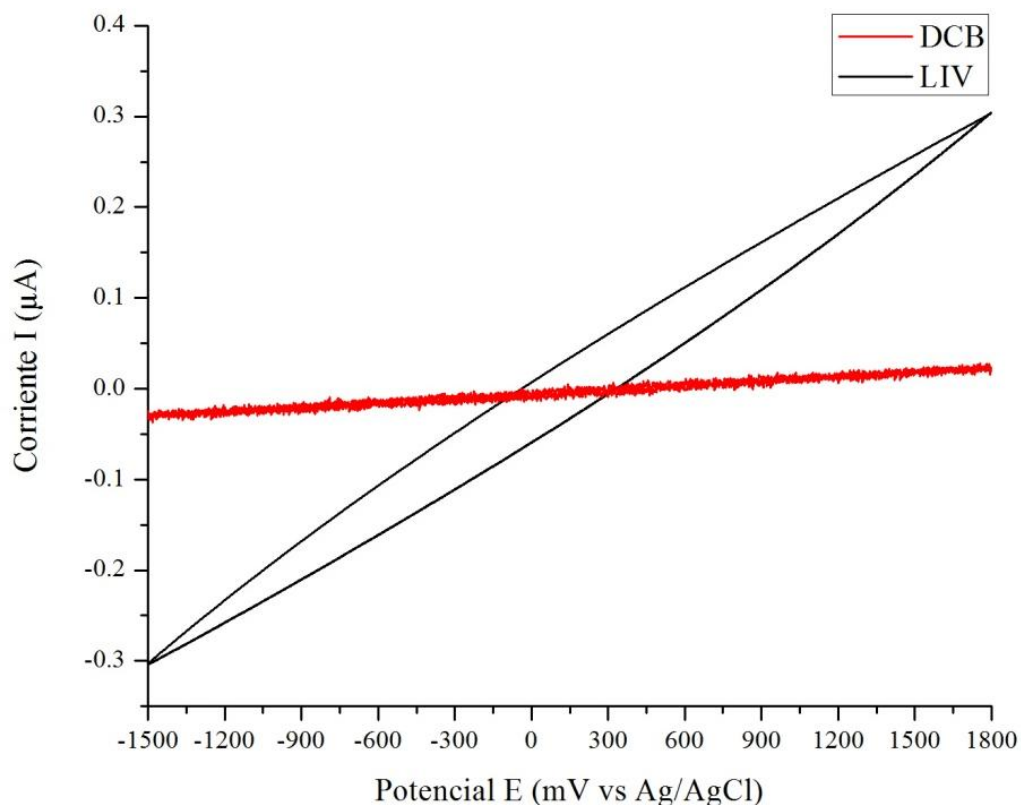


Figura 3.29. Voltamperograma cíclico de Cloruro de 1-metil-3-etil-p-toluensulfonilimidazolío (LIV) en 1,2-Diclorobenceno a 100 mV/s.

### 3.7.9. Efecto de la concentración de líquido iónico en sistemas emulsión - líquido iónico.

En la figura 3.30 se muestra el efecto que tiene en la respuesta la concentración de LI en la emulsión 30% W - 70% O, con esto se determinó trabajar con una concentración de 800 ppm de líquido iónico, debido a que con esta concentración se tiene una buena respuesta electroquímica y es una concentración baja de aditivo. La señal de la emulsión 30% W - 70% O no se aprecia en la figura 3.30, debido a que es cubierta por la de la emulsión 30% W - 70% O con 40 ppm LI, a esta concentración existe una ligera mejoría de la conductividad iónica, la cual no es significativa.



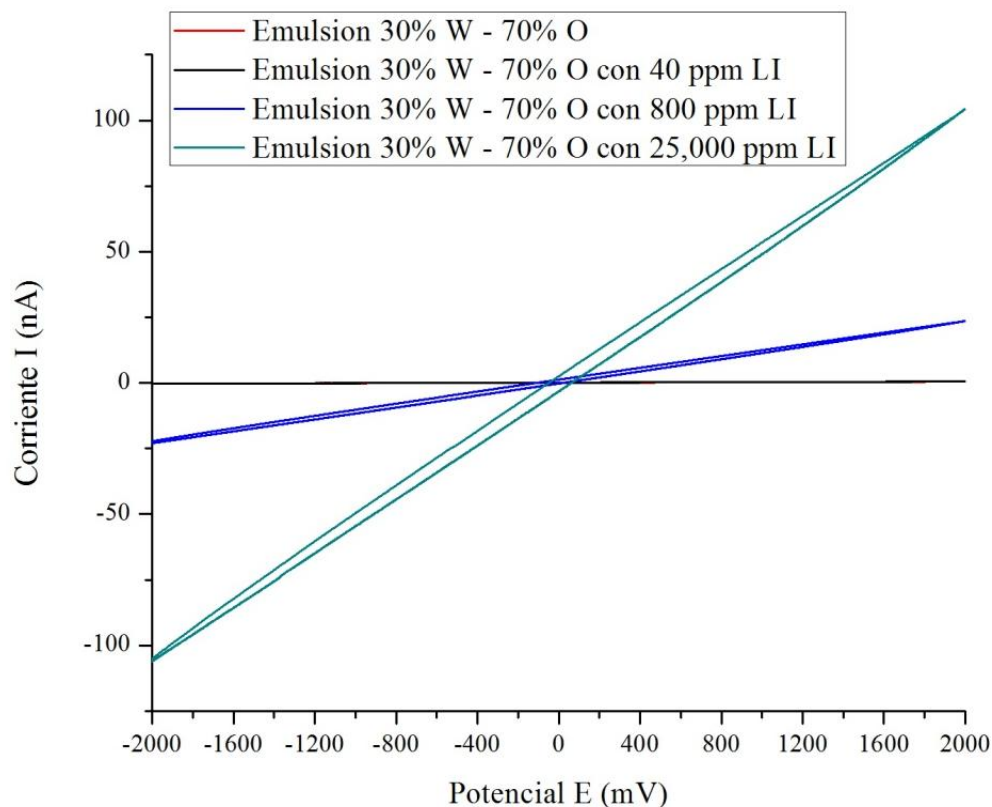


Figura 3.30. Efecto de la concentración de Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazolio (LI) en sistema emulsión (30% W - 70% O) - LI.

### 3.7.10. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% W - 90% O.

En la figura 3.31 se observa el efecto que tienen los diferentes líquidos iónicos sobre la emulsión 10% W - 90% O, donde LIII resultó ser el líquido iónico que más incrementó la conductividad iónica de esta emulsión, debido a la mejor interacción que tiene LIII con el crudo y el agua, consecuente del carácter anfipático de su anión.

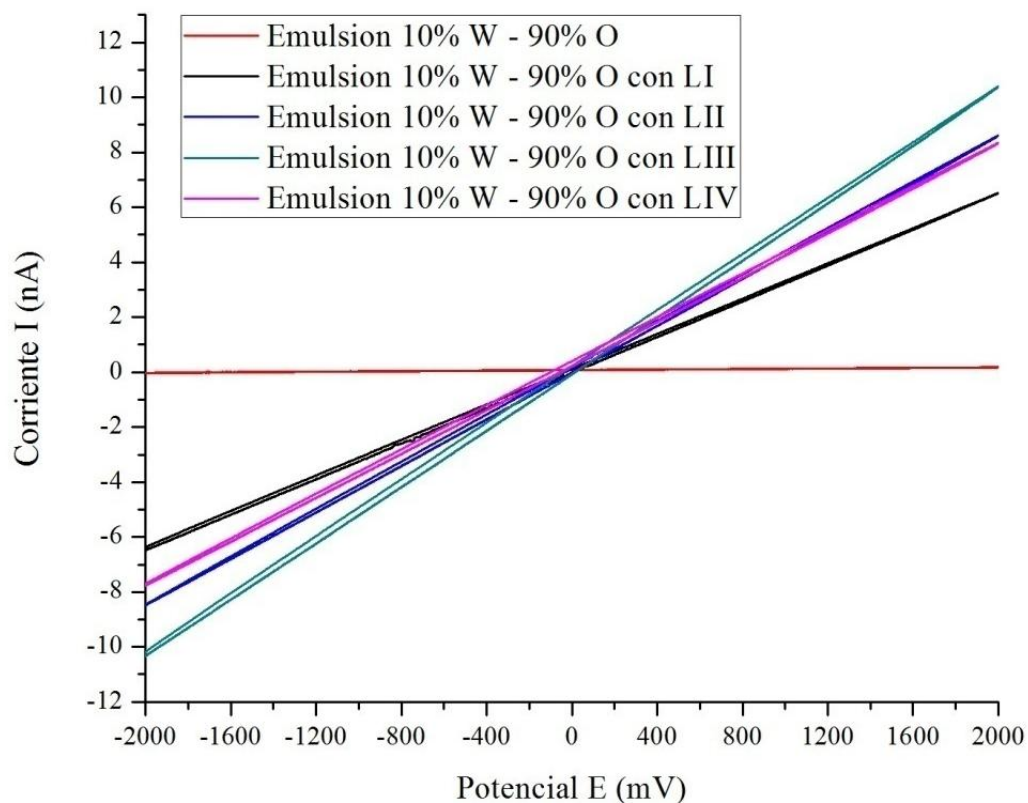


Figura 3.31. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% W - 90% O.

### 3.7.11. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% W - 70% O.

En la figura 3.32 se presenta el efecto que tienen los diferentes líquidos iónicos sobre la emulsión 30% W - 70% O, esta al tener un mayor contenido de agua que la emulsión 10% W - 90% O presenta una menor resistencia, lo que implica un aumento en el impacto de los líquido iónicos, nuevamente LIII fue el líquido iónico que más incrementó la conductividad iónica de esta emulsión, debido a la mejor interacción que tiene LIII con el crudo y el agua, consecuente del carácter anfipático de su anión.

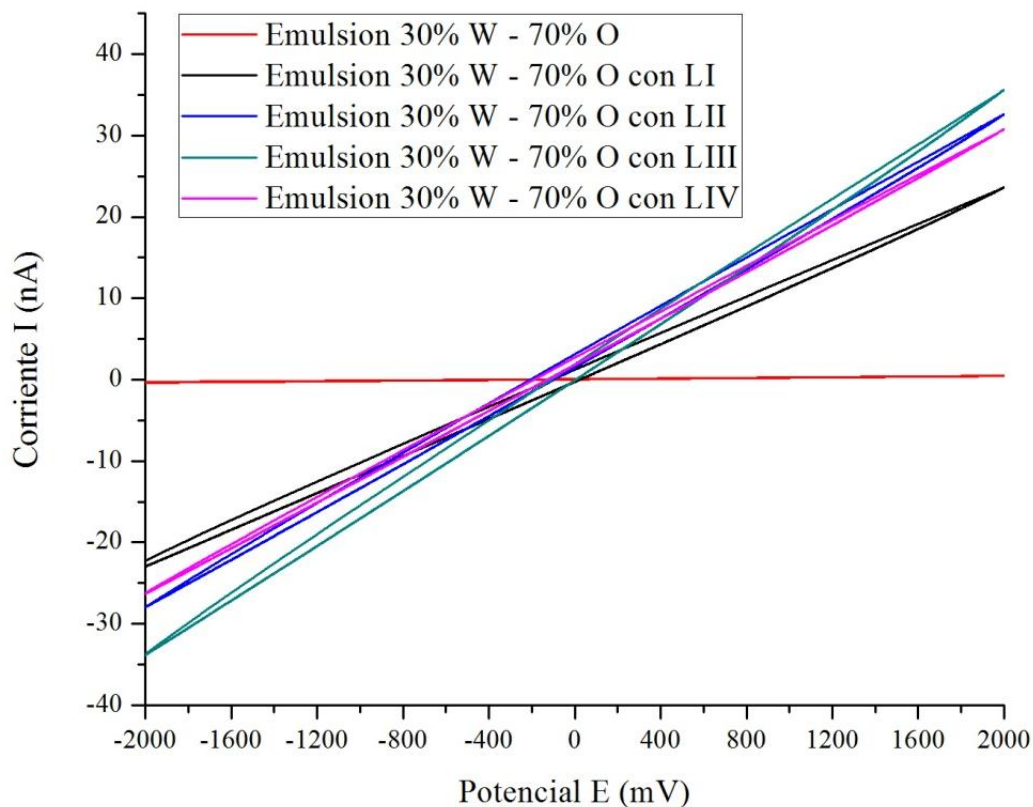


Figura 3.32. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% W - 70% O.

### 3.7.12. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 50% O - 50% W.

En la figura 3.33 se ilustra el efecto que tienen los diferentes líquidos iónicos sobre la emulsión 50% O - 50% W, esta al contener un mayor contenido de agua que la emulsión 30% W - 70% O presenta una menor resistencia, lo que implica un aumento en el impacto de los líquido iónicos. Al tener una gran cantidad de agua hace que ahora dispongamos de una emulsión de aceite en agua, en la cual nuevamente LIII fue el líquido iónico que más incrementó la conductividad iónica de esta emulsión, debido a la mejor interacción que tiene LIII con el crudo y el agua, consecuente del carácter anfipático de su anión.

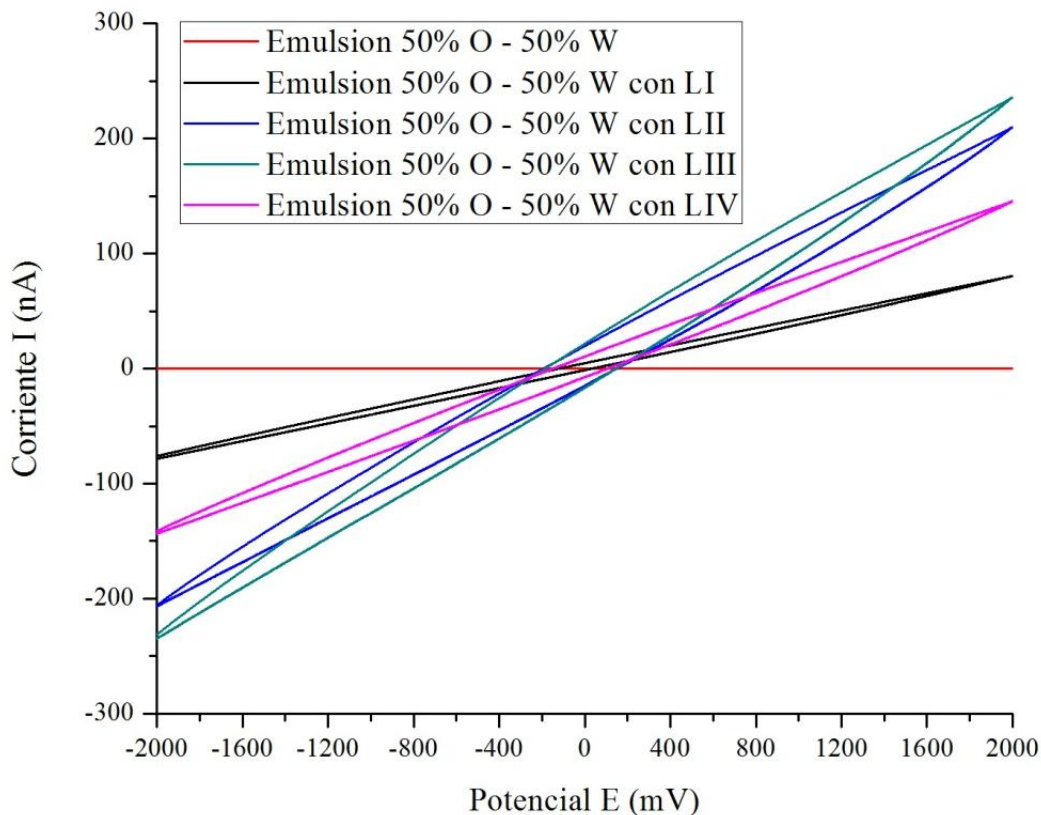


Figura 3.33. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 50% O - 50% W.

### 3.7.13. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% O - 70% W.

En la figura 3.34 se aprecia el efecto que tienen los diferentes líquidos iónicos sobre la emulsión 30% O - 70% W, esta al tener un mayor contenido de agua que la emulsión 50% O - 50% W presenta una menor resistencia, lo que implica un aumento en el impacto de los líquido iónicos. Esta emulsión contiene mucho más agua que crudo, lo que provoca que la conductividad iónica dependa más de la interacción del líquido iónico con el agua, ocasionando una mayor dispersión en las señales y apreciándose procesos redox, resultando LI el líquido iónico que más incrementó la conductividad iónica, debido a que LI posee una mejor interacción con el agua gracias a su carácter hidrofílico, LIII fue el segundo líquido iónico que más acrecentó la conductividad.

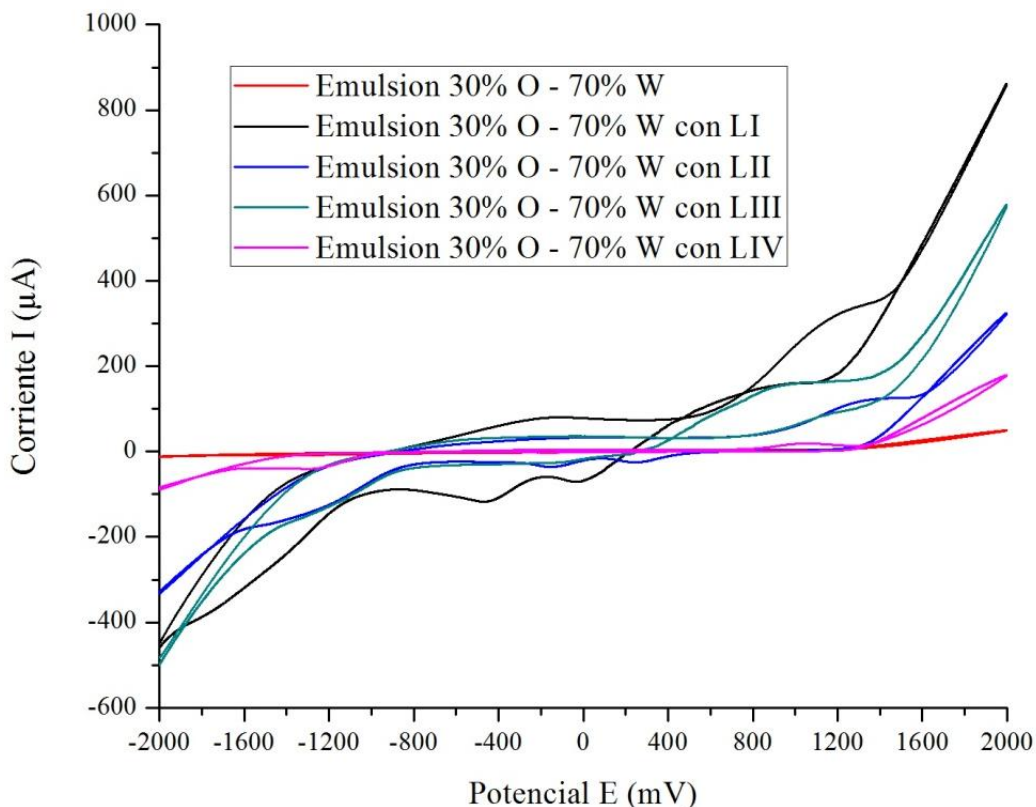


Figura 3.34. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 30% O - 70% W.

### 3.7.14. Efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% O - 90% W.

En la figura 3.35 se contempla el efecto que tienen los diferentes líquidos iónicos sobre la emulsión 10% O - 90% W, esta al tener un mayor contenido de agua que la emulsión 30% O - 70% W presenta una menor resistencia, lo que implica un aumento en el impacto de los líquido iónicos. Esta al igual que la emulsión 30% O - 70% W contiene mucho más agua que crudo, lo que provoca que la conductividad iónica dependa más de la interacción del líquido iónico con el agua, nuevamente se presenta mayor dispersión de las señales y procesos redox, además se aprecia disminución de la ventana de potencial y descomposición del medio, resultando LI el líquido iónico que más incrementó la conductividad iónica, debido a que LI posee una mejor interacción con el agua gracias a su carácter hidrofílico, LIII fue el segundo líquido iónico que más acrecentó la conductividad.

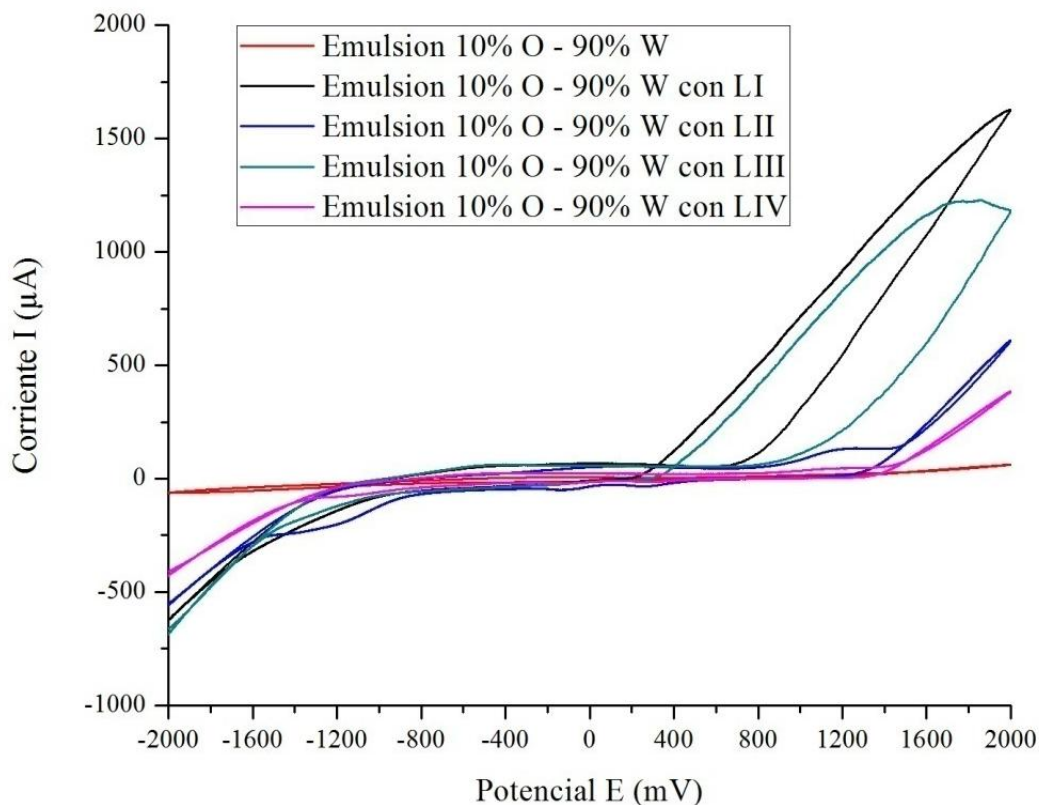


Figura 3.35. Voltamperogramas cíclicos del efecto de los líquidos iónicos sobre emulsión 10% O - 90% W.

### 3.8. Deshidratación de emulsiones W/O.

Al realizar la prueba de deshidratación mediante la aplicación de un voltaje a las emulsiones 10% W - 90% O con líquido iónico, no se logró cuantificar agua separada, debido a que son sistemas muy resistivos con muy poca agua emulsionada.

En la tabla 3.6 se muestran los resultados de la prueba de deshidratación mediante la aplicación de un voltaje a las emulsiones 30% W - 70% O, donde se observa que no existió eliminación de agua en la emulsión que no contenía líquido iónico, debido a la alta resistividad que tiene esta, se detectó un incremento en la temperatura de los sistemas que tienen agregado líquido iónico, el cual está relacionado con la efectividad del líquido iónico en el proceso de deshidratación. LIII fue el líquido iónico que eliminó una mayor cantidad de agua cumpliendo con las expectativas generadas durante las pruebas anteriores donde este fue el aditivo que mostró un mejor comportamiento en el sistema.

Tabla 3.6. Resultados de la prueba de deshidratación para emulsiones 30% W - 70% O.

Líquido iónico	Volumen de agua eliminada, Vd (cm <sup>3</sup> )	Porcentaje de deshidratación, Pd (%)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)
-	0	0	25	25
LI	0.60	25.13	25	28
LII	1.15	48.16	25	39
LIII	1.30	54.44	25	45
LIV	1.00	41.88	25	36

\*Prueba realizada a 100 V/cm durante 1 hr.

## Conclusiones

Se logró desarrollar una metodología para la deshidratación de crudos a partir de combinar un método químico, que consistió en la adición de un líquido iónico base imidazol a emulsiones W/O y un método eléctrico, en el que se aplicó una energía a sistemas emulsión (W/O) - líquido iónico.

La caracterización mediante FTIR validó la presencia de los grupos funcionales característicos de los líquidos iónicos sintetizados, además utilizando la técnica de RMN se corroboró la existencia de las adecuadas uniones entre los átomos de tales moléculas, por lo tanto a través de estas dos técnicas espectroscópicas se confirmó la correcta síntesis de los líquidos iónicos utilizados.

Las pruebas de solubilidad realizadas para los líquidos iónicos sintetizados y para el crudo utilizado permitieron determinar el mejor disolvente disponible en el laboratorio para emplear como medio de adición de los líquidos iónicos a las emulsiones, el cual fue 1,2-Diclorobenceno, siendo este el único disolvente competente para disolver los líquidos iónicos y el petróleo.

Las micrografías tomadas de las emulsiones W/O y de los sistemas emulsión (W/O) - líquido iónico mostraron el efecto que tienen los líquidos iónicos al ser agregados a las emulsiones W/O, provocando una mejor distribución de las gotas de agua y un aumento del tamaño de estas.

Mediante el análisis del efecto de la velocidad de corte sobre la viscosidad de las emulsiones W/O y de los sistemas emulsión (W/O) - líquido iónico, se contempló el impacto que tienen los líquidos iónicos disminuyendo la viscosidad de las emulsiones W/O, siendo LIII el aditivo que redujo más la viscosidad para las distintas emulsiones W/O.

La caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica (CV) de los líquidos iónicos en KCl 0.1 M y 1,2-Diclorobenceno permitió apreciar la naturaleza redox que poseen los líquidos iónicos y el efecto que tienen estos reduciendo la resistividad del medio de adición. Además, a través de esta caracterización se observó el efecto que tienen los líquido iónicos sobre las emulsiones W/O y O/W, disminuyendo la resistividad de estas



y por lo tanto incrementando su conductividad iónica. Resultado LIII el aditivo que aumento más la conductividad iónica de las emulsiones W/O.

En la pruebas de deshidratación de las emulsiones 10% W - 90% O con líquido iónico no se logró cuantificar el agua separada, debido a que son sistemas muy resistivos con poca agua emulsionada. Sin embargo, en las emulsiones 30% W - 70% O con líquido iónico se logró eliminar agua, la efectividad del aditivo en el proceso de deshidratación estuvo relacionada con un incremento en la temperatura de los sistemas, siendo LIII (54.44% de agua eliminada, incremento de temperatura de 20°C) el líquido iónico que separó una mayor cantidad de agua gracias a su catión base imidazol que le proporciona buenas propiedades electroquímicas y a su anión que posee un carácter anfipático que le otorga una buena interacción con el crudo y el agua.

## Bibliografía

1. Cottrell F. G., Speed J. B., Patente de EUA 987 115, 1911.
2. Chen T. Y., Mohamed R. A., Bailey A. I., Luckham P. F., Taylor S. E., "Dewatering of crude oil emulsions", Emulsion resolution by the application of an electric field, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 83, N°4, 1994, pp. 273-284.
3. Pérez H. B., Garfias V. F. J., "Deshidratación de crudo Maya mediante un campo eléctrico de corriente continua", *Journal of the Mexican Society*, vol. 46, N°3, 2002, pp. 227-234.
4. Alwadani M. S., "Characterization and Rheology of Water-in-Oil Emulsion from Deepwater Fields", ProQuest, 2011.
5. Filho D. C., Ramalho J. B. V., Spinelli L. S., Lucas E. F., "Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 396, N° 20, 2012, pp. 208-221.
6. Chow-Pangtay S., "Petroquímica y sociedad", Fondo de cultura económica, México, 1998.
7. Marfisi S., Salager J. L., "Deshidratación de crudo. Principios y Tecnología", 2004.
8. Salager J. L., Briceño M. I., Bracho C. L., "Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making use of the State of the Art in Formulation Engineering. In *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*", Marcel Dekker, 2001, pp. 455-495.
9. Salager J. L., "Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición", 1999.
10. Romero A., "Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas", *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, Vol. 102, N° 1, 2008, pp. 79-90.
11. Chirinos J., Ibarra D., Morillo A., Zárraga J., "Líquidos iónicos en catálisis: avances en dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas", *Revista de la Universidad del Zulia*, Vol. 3, N° 6, 2012, pp. 78-101.
12. Castner E. W., Wishart J. F., "Spotlight on ionic liquids", *The journal of chemical physics*, 2010.
13. García B. E., de los Ríos A. P., Hernández F. F. J., Larrosa-Guerrero A., Ginestá A., Sánchez S. S., Lozano L. J., Godínez C., "Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química", *Investigación ETSII*, 2011, pp. 66-68.
14. Ege S., "Química Orgánica. Estructura y Reactividad. Tomo II", Reverte, 2000, pp. 1064-1066.

15. Abete F., "Antifúngicos: azoles, imidazoles, triazoles", Medicine, 1998, pp. 4231.
16. Green M. D., Long T. E., "Designing Imidazole-Based Ionic Liquids and Ionic Liquid Monomers for Emerging Technologies", Journal of Macromolecular Science, vol. 49, 2009, pp. 291–314.
17. [http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf) (18/05/2015).
18. <http://www.uned.es/dpto-quim-org-bio/pdf/RMN%20Parte1.pdf> (18/05/2015).
19. Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2000, p.p. 314-340.
20. Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1980, p.p. 533-558.
21. Walters K., "Rheometry", Chapman & Hall, 1975.
22. <http://roble.pntic.mec.es/jlop0164/archivos/transformador.pdf> (07/09/2015).
23. Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon, Tablas generales resumidas, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", 1996.
24. Cortés E., Dondero A., Aros H., Carlesi C., "Síntesis del líquido iónico bmin \*HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> mediante una sola etapa, para aplicaciones en hidrometalurgia", información tecnológica, vol. 21, N° 3, 2010, pp. 67-76.
25. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., "Principios de análisis instrumental", 6ta. Edición, 2008.
26. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Proton magnetic resonance spectrometry, Carbon-13 NMR spectrometry, "Spectrometric identification of organic compounds", 7ma. Edición, 2005.
27. <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf> (18/05/2015).
28. <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf> (18/05/2015).
29. Brett C.M., Brett A.M., "Electrochemistry, principles, methods, and applications", Oxford University Press, 1994, p.p. 20-34.
30. Kissinger, Peter T., Heineman, William R., "Cyclic Voltammetry", Journal of Chemical Education, Vol. 60, 1983, p.p. 702-706.

## Anexos

### A1. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia FTIR detecta la absorción de la radiación electromagnética infrarroja por una sustancia, también se le llama espectroscopía molecular ya que mide las frecuencias de radiación absorbidas por un compuesto y se relacionan estas frecuencias con su estructura molecular.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800-10\text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano:  $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ , IR medio:  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  e IR lejano:  $400-10\text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas.<sup>[17]</sup>

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

- Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
- Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
- Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.

- Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
- El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. La más importante diferencia entre los de transformada de Fourier y los dispersivos es el uso de un Interferómetro de Michelson, en lugar de un monocromador de difracción. A continuación se hará la descripción de un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, ya que éste es el tipo de equipo del que se dispone en las instalaciones.

Un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. El interferómetro de Michelson es el componente esencial del espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, este consiste de unos espejos perpendiculares con un divisor de haz entre ellos. Cuando uno de los espejos es trasladado, todas las frecuencias ópticas son convertidas en ondas coseno de intensidad, el resultado es la variación compleja de tiempo de la intensidad llamada interferograma.

En la figura A1.1 se muestra un diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

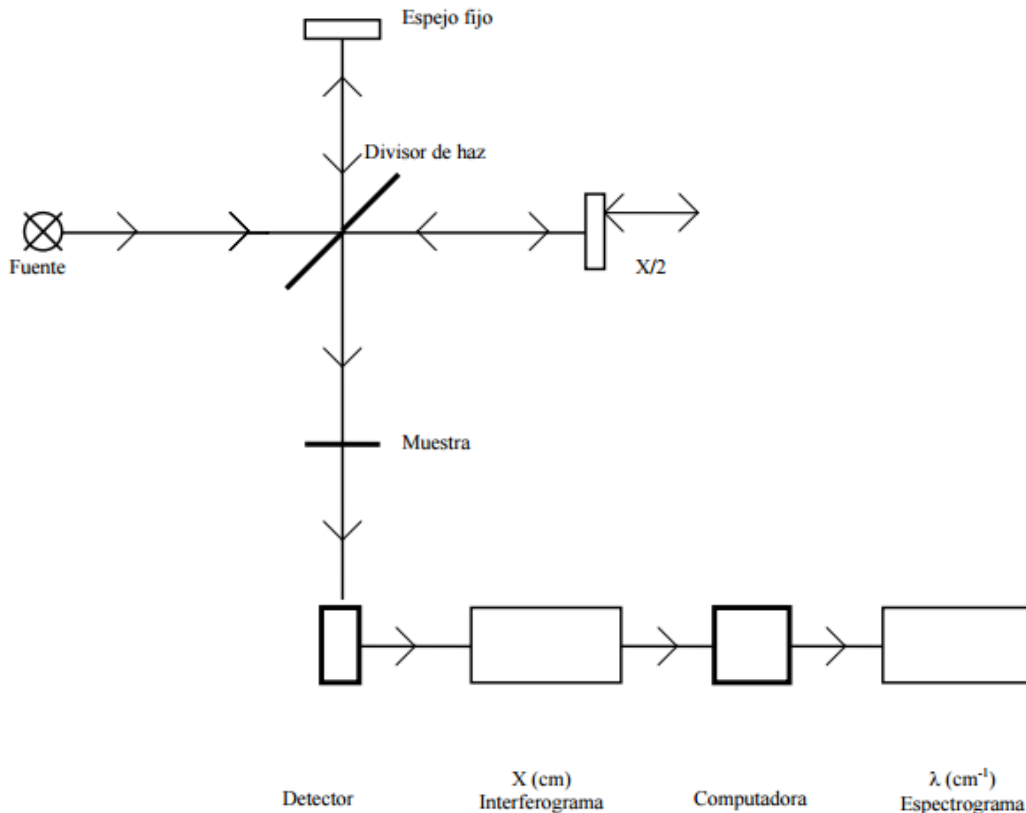


Figura A1.1. Diagrama simplificado de un espectrómetro de FTIR.<sup>[27]</sup>

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector. La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma y el espectro es desplegado en la pantalla de una computadora.

Los espectrómetros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos<sup>[27]</sup>:

- a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal “multiplex” porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.
- b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.
- c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.

Reflectancia total atenuada (ATR) es un accesorio útil para obtener espectros IR de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales para el método de transmisión. Así, son apropiadas para estudiar sólidos gruesos insolubles o muy absorbentes, muestras líquidas, incluyendo láminas, recubrimientos, polvos, hilos, adhesivos, polímeros y muestras acuosas. El ATR requiere poca o ninguna preparación para la mayoría de las muestras y es una de las técnicas de muestreo más versátiles.

La ATR ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio más denso (con un mayor índice de refracción) en un medio menos denso (con un menor índice de refracción). La fracción del haz incidente reflejado se incrementa cuando aumenta el ángulo de incidencia. Toda la radiación incidente se refleja en la interfaz cuando el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico (que es función del índice de refracción). El haz penetra una distancia muy pequeña más allá de la interfaz hacia el medio menos denso antes de que suceda la reflexión completa. Esta penetración se llama «onda evanescente» y se produce a una profundidad de unas pocas micras. Su intensidad se ve atenuada por la muestra en las regiones del espectro IR donde la muestra absorbe.

En la práctica, la muestra se coloca en contacto íntimo con un cristal denso y altamente refractivo. El haz IR se dirige hacia un extremo biselado del cristal y se refleja internamente a lo largo del cristal con una o más reflexiones. Tanto el número de

reflexiones como la profundidad de la penetración decrecen con el incremento del ángulo de incidencia.<sup>[17]</sup>

## A2. Espectroscopia de 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.<sup>[18]</sup>

Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200,300, 400, 500 y 600 MHz. En la figura A2.1 se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo de resonancia magnética nuclear (RMN).

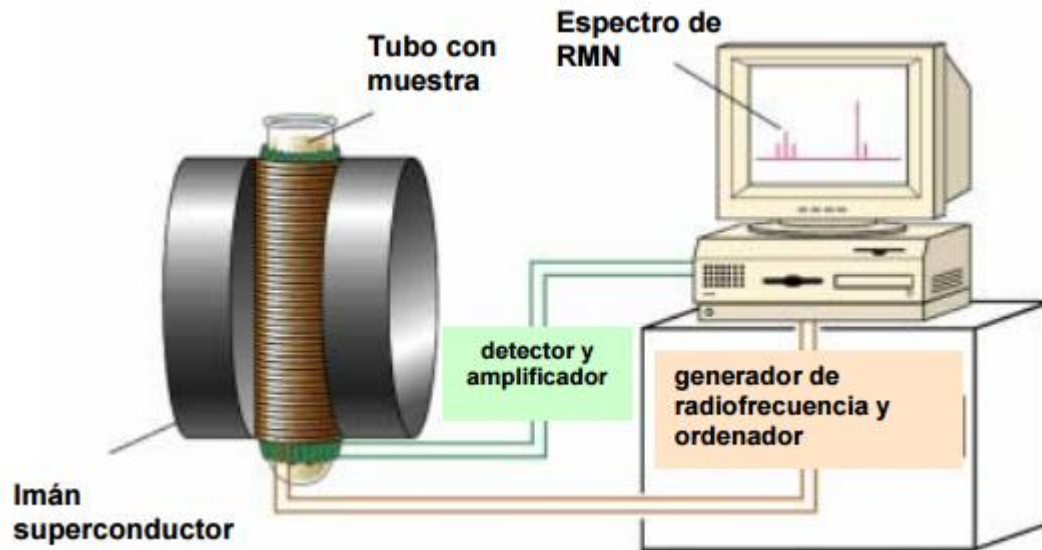


Figura A2.1. Principales componentes de un equipo para RMN.<sup>[28]</sup>

Como se observa en la figura A2.1, el espectrómetro de RMN consta de cuatro partes:



- Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
- Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
- Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
- Un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en medio mililitro de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical. Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN).

Para la elucidación estructural de moléculas orgánicas y organometálicas, los experimentos más utilizados son los de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Si todos los protones ( $^1\text{H}$ ) de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético.

Por lo general, los efectos de protección, o apantallamiento, de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra. Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades  $\delta$  ó ppm).

Las escala más común de desplazamiento químico es la escala  $\delta$  (delta) en la que la absorción del tetrametilsilano (TMS) se define como 0.00  $\delta$ . La mayor parte de los protones absorben a campos menores que el TMS, de modo que la escala  $\delta$  aumenta hacia los campos menores. La mayoría de las señales de protones ( $^1\text{H}$ ) varían entre 0 y 12  $\delta$ , mientras que las señales del  $^{13}\text{C}$  varían del 0 a 250  $\delta$ .

Curva de integración. La intensidad relativa de una señal en la espectroscopia de RMN protón es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal, la cual es llamada curva de integración. La altura del escalón permite calcular el número de átomos de hidrógeno que dan origen a cada señal.

Desacoplamiento espín-espín. Como ya se indicado anteriormente un protón en un espectro de resonancia magnética nuclear está sujeto tanto al campo magnético externo como al campo inducido por los electrones que lo rodean. Pero, además, si en su entorno hay otros protones, sus campos magnéticos, aunque sean pequeños afectan a la frecuencia de absorción del protón que se está observando.

Este desdoblamiento de señales en multipletes, denominado desdoblamiento de espín, se origina cuando los espines magnéticos de dos tipos diferentes de protones interaccionan. Cuando esta interacción ocurre se dice que los protones están acoplados magnéticamente. El desdoblamiento de espín-espín se explica teniendo en cuenta todos los posibles espines individuales de los protones.

Cuando el protón  $\text{H}_a$  está alineado con el campo externo, los portones  $\text{H}_b$  se ven afectados por un campo magnético externo ligeramente más intenso, es decir, se ven desapantallados y absorben a un campo menor. Por otro lado, cuando el campo de  $\text{H}_a$  está alineado en contra al campo magnético externo, los protones  $\text{H}_b$  se encuentran apantallados o protegidos, ya que sienten la presencia de un campo magnético menor al externo y, por tanto, absorben a campo más alto. El desdoblamiento de espín es una propiedad recíproca, es decir, si un protón desdobla a otro, el segundo protón debe desdoblar al primero.

En general, la multiplicidad o número de picos de una señal, viene dada por la regla  $N+1$ , donde  $N$  es el número de protones equivalentes que desdoblan una señal. Las áreas

relativas del multiplete N+1 vienen dadas por el llamado triángulo de Pascal, el cual se muestra en la tabla A2.1.

Tabla A2.1. Áreas relativas de los multipletes.<sup>[28]</sup>

Número de protones equivalentes	Número de picos (multiplicidad)	Relaciones de área (triángulo de Pascal)
0	1 (singulete)	1
1	2 (doblete)	1 1
2	3 (triplete)	1 2 1
3	4 (cuadruplete)	1 3 3 1
4	5 (quintuplete)	1 4 6 4 1
5	6 (sextuplete)	1 5 10 10 5 1

La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  es complementaria a la de  $^1\text{H}$ . Esta última técnica se utiliza para deducir la estructura del esqueleto carbonado observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que la espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  determina el entorno magnético de los átomos de carbono.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  es menos sensible que la de  $^1\text{H}$  debido a que sólo el 1% de los átomos de carbono posee espín y a que, además, la frecuencia de resonancia del  $^{13}\text{C}$ , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la RMN de  $^1\text{H}$ .

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien apantallantes o desapantallantes.

Además, las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamientos de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1% de los átomos de carbono entran en resonancia, y por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de  $^{13}\text{C}$  esté adyacente a otro núcleo de  $^{13}\text{C}$ .<sup>[28]</sup>

### A3. Potenciostato/Galvanostato.

Un potenciostato es un dispositivo electrónico que funciona como fuente de potencia de corriente continua de potencial conocido, y que suministra corrientes eléctricas que pueden variar desde nano a miliamperios, sin que el potencial altere su valor. Los potenciostatos emplean diferentes técnicas electroanalíticas, tales como coulombimetría y voltamperometría. El potenciostato se emplea para controlar una celda y sus respectivos electrodos, donde se realizan las pruebas electroquímicas.

El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar, como lo muestra la Figura A3.1.

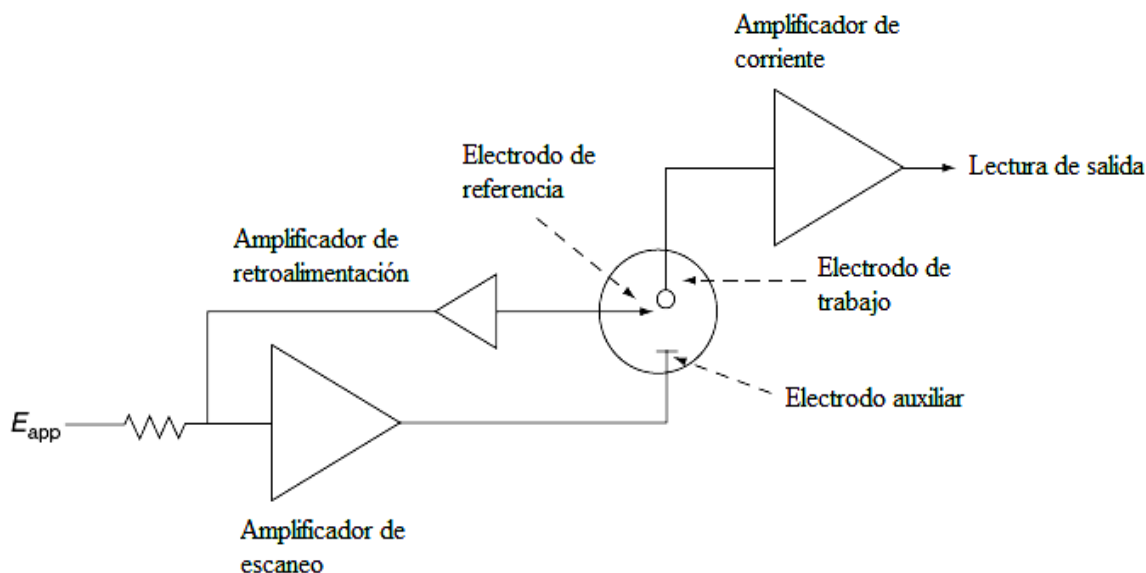


Figura A3.1. Diagrama esquemático de un potenciostato de tres electrodos.<sup>[19]</sup>

El fenómeno de la electrólisis consiste en una reacción química, la cual es desencadenada por la aplicación de un potencial eléctrico. En ella ocurren los procesos de reducción y oxidación. Cuando se aplica esa diferencia de potencial a una carga resistiva, se obtiene un flujo de electrones o corriente, pudiendo así modelar el sistema químico como una serie de impedancias y conectarlas a un circuito eléctrico (potenciostato), el cual suministra una diferencia de potencial controlada y a su vez mide la corriente que circula

por la celda electroquímica, ayudándose de un computador para registrar y visualizar los valores en forma automática a lo largo del proceso electroquímico.<sup>[19]</sup>

Celda electroquímica. Está constituida de un líquido conductor, llamado electrolito, y de tres electrodos, de trabajo, auxiliar y referencia, como se muestra en la Figura A3.2. Este tipo de celda, necesita una fuente externa de energía eléctrica, a diferencia de una celda galvánica. Cuando la corriente fluye, se producen reacciones electroquímicas a través de los procesos de electrolisis. La electrolisis se usa en los procesos electroquímicos en donde la reacción redox es forzada para que ocurra el transporte de una corriente directa mediante el electrolito.



Figura A3.2. Celda electroquímica.

Electrodo de Referencia. Este electrodo se caracteriza por poseer un valor de potencial constante y conocido, permite conocer a qué potencial ocurre el proceso de reducción u oxidación estudiado. Para este proyecto se usaron dos diferentes electrodos de referencia, uno de Ag/AgCl y otro de acero inoxidable.

Electrodo de Trabajo. El electrodo de trabajo es un electrodo plano que posee un disco de naturaleza inerte y de diámetro perfectamente conocido. Para este estudio se utilizaron dos diferentes electrodos de trabajo, uno de carbón vítreo y otro de acero inoxidable.

Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo. Generalmente se utiliza un electrodo de platino de 1 mm de diámetro o uno de carbón de 3 mm de diámetro, por este electrodo pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo. Para lograr esta corriente, el auxiliar a menudo oscila a los potenciales extremos en los bordes de la ventana de disolvente, donde se oxida o reduce el electrolito. Para este trabajo se emplearon dos diferentes electrodos auxiliares, uno de platino y otro de acero inoxidable.

Electrolito soporte. Este puede ser una sal fundida o una solución electrolito. Una solución electrolito se obtiene agregando una sal iónica en el disolvente apropiado. La sal debe ser completamente disociada en el disolvente para generar la solución electrolito, además esta solución debe ser capaz de disolver el analito, ser electroquímicamente inerte en un amplio rango de potencial y ser químicamente inerte de modo que no reaccione con cualquier especie reactiva generada en el experimento. Los electrolitos soportes se requieren en experimentos de potencial controlado para disminuir la resistencia de la solución, eliminar los efectos de electromigración y mantener una fuerza iónica constante.<sup>[29]</sup>

### **A3.1. Voltamperometría Cíclica (CV).**

La voltametría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende a la reacción de la especie electroactiva en el electrodo y el mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración).

En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, es decir, a un número  $n$  de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar), tal como se muestra en la figura A3.3, y aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos.<sup>[20]</sup>

El potencial se varía linealmente desde  $E_0$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_0$ , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies.

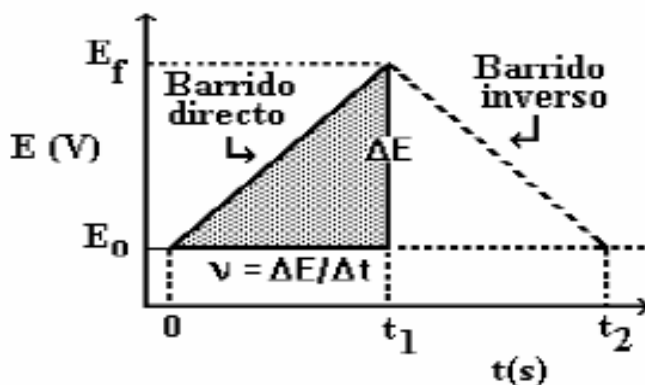


Figura A3.3. Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltametría cíclica.<sup>[A.7]</sup>

Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva. La figura A3.4, muestra la respuesta típica para una voltametría cíclica del sistema reversible  $O + ne^- \leftrightarrow R$ , en la cual se indican los distintos parámetros que nos pueden dar información importante acerca del proceso: potencial del pico catódico ( $E_p^c$ ), potencial del pico anódico ( $E_p^a$ ), intensidad del pico catódico ( $I_p^c$ ) e intensidad del pico anódico ( $I_p^a$ ).

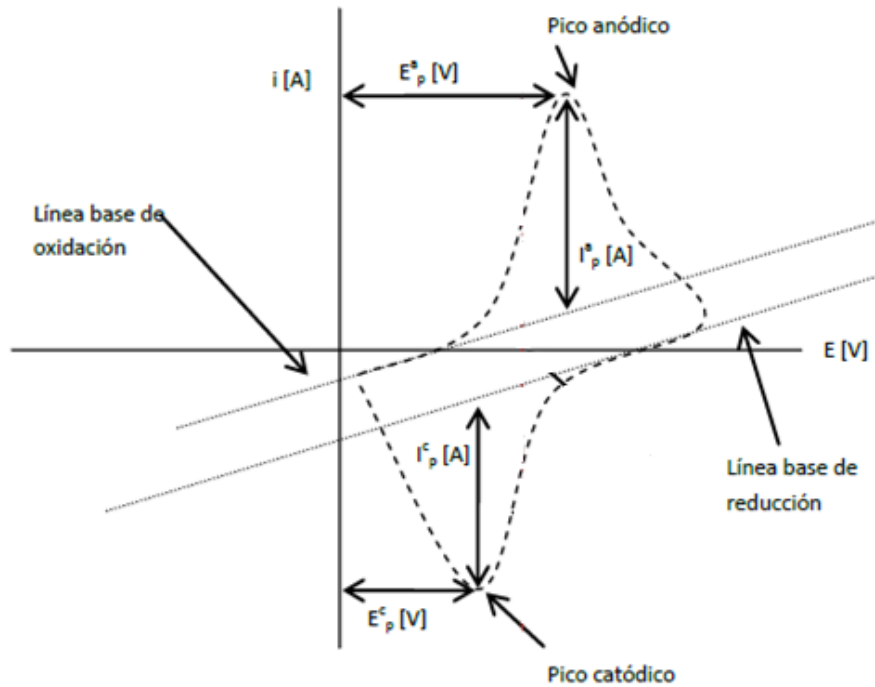


Figura A3.4. Voltamperograma cíclico para una reacción reversible.<sup>[30]</sup>

Considerando la concentración de la especie oxidada O como una función del potencial. Al principio no se observa intensidad de corriente ya que no hay especies reducibles u oxidables. Al acercarse a la zona de reducción de la especie oxidada O se desarrolla una intensidad catódica, donde luego se puede observar un rápido aumento de la intensidad en la medida que la concentración de la especie oxidada O cerca de la superficie del electrodo disminuye.

La intensidad del pico es debida a dos componentes, una es la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y la segunda es la intensidad controlada por difusión. La primera intensidad disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. La intensidad anódica resulta de la reoxidación de la especie reducida R que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo durante el barrido inverso. Esta intensidad anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume la especie reducida R en la reacción anódica.<sup>[30]</sup>