

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



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS
**ESTUDIO ELECTROKINÉTICO DEL PROCESO DE REMEDIACIÓN DE SUELOS
CONTAMINADOS CON HTP APLICANDO AGENTES TENSOACTIVOS
FUNCIONALIZADOS**

Que para obtener el Grado de:
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:
M.C. Angel Rafael Lara Hernández
D10070905
No. CVU de CONACyT 698780

Directora de Tesis:
Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas
No. CVU de CONACyT 46724

Co-directora de Tesis:
Dra. Silvia Beatriz Brchetti Sibaja

Ciudad Madero, Tamaulipas, **02/mayo/2022**

OFICIO No. : U.060/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. ANGEL RAFAEL LARA HERNÁNDEZ
No. DE CONTROL D10070905
P R E S E N T E

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

“ESTUDIO ELECTRODINÁMICO DEL PROCESO DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON HTP APLICANDO AGENTES TENSOACTIVOS FUNCIONALIZADOS”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIA:	DRA. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
PRIMER VOCAL:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SEGUNDO VOCAL:	DR. JUA JAVIER GONZALEZ BARBOSA
TERCER VOCAL:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DRA. ERNESTINA ELIZABETH BANDA CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTORA:	DRA. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA

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

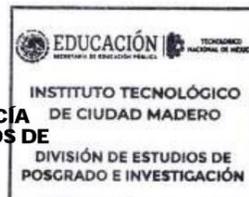
ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

"Por mi patria y por mi bien"®



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



c.c.p.- Archivo
MACG



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd.
Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



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

En Ciudad Madero, Tamaulipas. el día 27 del mes abril del año 2022, la que suscribe C. M.C. Angel Rafael Lara Hernández alumno del Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con número de registro D10070905, adscrito a Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas y cede los derechos del trabajo titulado Estudio electrocinético del proceso de remediación de suelos contaminados con HTP aplicando agentes tensoactivos funcionalizados, al Tecnológico Nacional de México para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección angelarahdz7@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Angel Rafael Lara Hernández

Nombre y firma

DEDICATORIA

A Dios, su mano amorosa en todo momento.

A mi amada esposa Grecia Itzel y a mi bebé que viene en camino, su existencia como motor de mi vida y esfuerzos.

A mis padres y hermanos, su presencia como el apoyo de mis sueños

A mis asesores, como bases fundamentales de mi camino en la Ciencia.

A mis amigos y compañeros del Centro de Investigación en Petroquímica, como alegrías, tristezas, triunfos y derrotas en mi estancia.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por mi Patria y por mi bien.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis agradecimientos a todas las personas que de alguna forma u otra me proporcionaron apoyo, dirección, orientación y escucha activa necesaria para completar este proceso.

A mi comité tutorial, por su participación en la dirección del proyecto, sus comentarios acertados y sus recomendaciones durante este trabajo de investigación.

A mi madre científica, Dra. Nohra, por su dirección, ánimo, apoyo y colaboración en todo momento. Gracias por invitarme a realizar el servicio social con usted; este hecho encadenó mi gusto por la Ciencia. Valoro sus consejos y charlas, gracias por ser una gran jefa y amiga.

A la Dra. Brachetti, por sus comentarios e interés constante en mi avance de proyecto. Gracias por las correcciones, las cuales fueron significativas para mi formación

Al Dr. Ulises, por sus observaciones y consejos, por su apoyo constante; siempre ha representado un gran ejemplo para mi persona.

A los Dres. Reinaldo y Juan Javier, por su orientación y dirección en el proyecto de Tesis. Gracias por sus conocimientos y correcciones, los valoro mucho.

A todos mis amigos: Sergio, Deneb, Armando, Cuervo, Diana, Sheila, Roxana, Mayra, Jessica, por las experiencias agradables durante mi trabajo de investigación.

A la Dra. Nancy Patricia, Dra. Ana María, Dr. García Alamilla, y M.C. Velasco, por su apoyo con la caracterización de muestras.

Personalmente agradezco a mi esposa Grecia, por acompañarme en todo momento durante las etapas de mi vida, por ser un dulce abrazo en los días complicados; a mi bebé, por ser mi fuente de ánimo para seguir adelante. A mis padres, por su amor desmedido y sus sacrificios. A mis hermanos, por las alegrías en los momentos tristes.

A las familias Cervantes Vite, Cavazos Quintanilla y Kato Gómez, por su amistad y apoyo durante mis estudios de Doctorado.

Agradezco a Dios, por su amor y bondad en todo instante y a quienes interceden por mí.

Por último, agradezco al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los fondos recibidos a través de la beca académica 724540, Proyecto de Problemas Nacionales (CONACYT-APN-No.3676) y Proyecto de desarrollo e innovación tecnológica para estudiantes (TecNM 10328.21-P).

Estudio electrocinético del proceso de remediación de suelos contaminados con HTP aplicando agentes tensoactivos funcionalizados

M.C. Angel Rafael Lara Hernández

Resumen

Actualmente, la presencia de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en suelos, representa un grave problema que afrontan en la zona norte de Veracruz y sur de Tamaulipas. El uso de técnicas clásicas para su remediación, implican elevados costos y grandes cantidades de materia y energía, por lo que la búsqueda de una tecnología limpia y económica, es una tarea perseguida en los últimos años. La remediación electrocinética es una técnica basada en el flujo de corriente eléctrica para promover la migración de los contaminantes hacia algún punto de los electrodos. Esta puede ser mejorada con la aplicación de agentes tensoactivos, moléculas de doble polaridad que tienden a formar complejos moleculares denominados “micelas”. Las micelas tienen la capacidad de facilitar el movimiento de los HTP hacia los electrodos, gracias a su estabilidad química y sus propiedades termodinámicas, siendo la más sobresaliente, la concentración micelar crítica (CMC); un punto de saturación del agente tensoactivo en un sistema acuoso asociado a la generación de aglomerados moleculares termodinámicamente estables. Existe una serie de técnicas que calculan este parámetro, como son la turbidimetría, conductimetría, tensiometría, voltamperometría cíclica y espectroscopía UV-vis; cada una de ellas fundamentada en una propiedad fisicoquímica. En el presente avance de tesis, se sintetizaron y caracterizaron 6 agentes tensoactivos de naturaleza nitrogenada, posteriormente se obtuvieron sus valores de CMC para evaluar sus procesos de micelización y encontrar las condiciones de trabajo idóneas para una remediación electrocinética. Del mismo modo, se presentan algunas características fisicoquímicas del suelo y el diseño de la celda de remediación.

Electrokinetic study of the remediation process of soils contaminated with HTP applying functionalized surfactants

M.C. Angel Rafael Lara Hernández

Abstract

Currently, the presence of total petroleum hydrocarbons (TPH's) in soils represents a serious problem that they face in northern Veracruz and southern Tamaulipas. The use of classical techniques for its remediation implies high costs and large amounts of matter and energy, making the search for a clean and economical technology a task pursued in recent years. Electrokinetic remediation is a technique based on the flow of electric current to promote the migration of contaminants to some point on the electrodes. This can be improved with the application of surfactants, double polarity molecules that tend to form molecular complexes called "micelles". The micelles have the ability to facilitate the movement of the TPH's towards the electrodes, thanks to their chemical stability and thermodynamic properties, the most outstanding being the critical micellar concentration (CMC); a saturation point of the surfactant in an aqueous system associated with the generation of thermodynamically stable molecular agglomerates. There are an infinite number of techniques that calculate this parameter, such as turbidimetry, tension, conductivity, tensiometry, cyclic voltammetry and UV-vis spectroscopy; each one based on a physicochemical property. In the present thesis progress, 6 nitrogenous surfactants were synthesized and characterized, their CMC values were subsequently obtained by some of the aforementioned techniques.

Índice General	Pág.
Resumen.....	vi
Abstract.....	vii
Índice de tablas.....	xii
Índice de figuras.....	xiii
Nomenclatura.....	xiv
CAPÍTULO 1 Introducción.....	16
1 Introducción.....	16
1.1. Planteamiento del problema.....	19
1.2. Objetivos.....	19
1.3. Justificación del estudio.....	19
1.4. Organización de la Tesis.....	20
CAPÍTULO 2 Estado del Arte.....	21
CAPÍTULO 3 Marco Teórico	29
3.1. Petróleo.....	29
3.1.1. Composición del petróleo.....	30
3.1.2. Clasificación de petróleo.....	31
3.1.3. Hidrocarburos totales de petróleo.....	32
3.2. Suelo.....	33
3.2.1. Propiedades del suelo.....	36
3.2.1.1. Propiedades físicas.....	36
3.2.1.2. Propiedades químicas.....	37
3.2.2. Tipos de suelo.....	38
3.3. Técnicas de remediación.....	39
3.3.1. Desorción térmica.....	40
3.3.2. Extracción con disolventes.....	40
3.3.3. Lavado de suelo.....	41
3.3.4. Catálisis química.....	42
3.3.5. Inyección con aire.....	42

3.3.6. Biorremediación.....	43
3.3.7. Fitorremediación.....	44
3.3.8. Método electrocinético.....	44
3.4. Electrocinética de remediación de suelos.....	44
3.4.1. Electromigración.....	45
3.4.2. Electroósmosis.....	47
3.4.3. Electroforesis.....	47
3.4.4. Electrólisis.....	48
3.4.5. Calentamiento electroquímico.....	49
3.4.6. Electroodos.....	50
3.5. Agente tensoactivos.....	51
3.5.1. Clasificación de agentes tensoactivos.....	52
3.5.2. Propiedades fisicoquímicas de los agentes tensoactivos.....	52
3.5.3. Síntesis de agentes tensoactivos.....	54
3.5.4. Cationes y aniones empleados en la síntesis de agentes tensoactivos.....	55
3.5.4. Imidazol.....	56
3.5.5. Piridina.....	57
3.5.6. Pirazol.....	58
3.5.7. Pirrol.....	58
3.6. Técnicas de caracterización fisicoquímicas.....	59
3.6.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.....	59
3.6.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	60
3.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	61
3.6.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	62
3.6.5. Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis).....	62
3.6.6. Conductimetría.....	63
3.6.7. Tensiometría por método de gota colgante.....	63
3.6.8. Voltamperometría cíclica.....	64
3.6.9. Voltamperometría electrodo disco rotatorio (EDR).....	66
3.6.10. Cloruros.....	67

3.6.11. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de rayos X.....	68
CAPÍTULO 4 Metodología.....	69
4.1. Reactivos.....	70
4.2. Síntesis de agentes tensoactivos	70
4.2.1. Reacción general de síntesis de agentes tensoactivos.....	75
4.3. Técnicas de caracterización química.....	77
4.3.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.....	77
4.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	77
4.4. Técnicas de caracterización térmica.....	77
4.4.1. Análisis termogravimétrico.....	78
4.4.2. Calorimetría diferencial de barrido.....	78
4.5. Determinación de concentración micelar crítica.....	78
4.5.1. Espectroscopía ultravioleta visible.....	78
4.5.2. Conductimetría.....	78
4.5.3. Tensiometría por método de gota colgante.....	78
4.5.4. Voltamperometría cíclica.....	79
4.6. Voltamperometría electrodo disco rotatorio.....	79
4.7. Caracterización química del suelo.....	79
4.7.1. Determinación de cloruros.....	79
4.7.2. Microscopía electrónica de barrido con Espectroscopía de dispersión de rayos X.....	80
4.8. Caracterización química del petróleo.....	80
4.9. Remediación electrocinética de suelos contaminados con hidrocarburos.....	81
4.10. Diseño de prototipo de celda para pruebas de remediación electrocinética.....	81
CAPÍTULO 5 Análisis y resultados.....	82
5.1. Moléculas sintetizadas.....	82
5.2. Solubilidad de los agentes tensoactivos.....	83
5.3. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.....	84
5.3.1. Espectro FTIR de agentes tensoactivos base imidazol	85
5.3.2. Espectro FTIR de agentes tensoactivos base piridina	85
5.3.3. Espectros RMN de agentes tensoactivos.....	86

5.4. Caracterización térmica.....	87
5.4.1. TGA/DSC de p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio.....	87
5.4.1. TGA/DSC de p-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio.....	88
5.5. Determinación de concentración micelar crítica.....	90
5.5.1. Espectroscopía ultravioleta visible.....	90
5.5.1.1. Espectro UV-vis de agentes tensoactivos base imidazol	90
5.5.1.2. Espectro UV-vis de agentes tensoactivos base piridina	92
5.5.2. Conductimetría y Tensiometría.....	94
5.5.2.1. Pruebas de agentes con base imidazol.....	94
5.5.2.2. Pruebas de agentes con base piridina.....	95
5.5.3. Voltamperometría cíclica.....	96
5.5.3.1. Pruebas electroquímicas de agentes tensoactivos base imidazol.....	96
5.5.3.2. Pruebas electroquímicas de agentes tensoactivos base piridina.....	98
5.6. Electrodo disco rotatorio.....	100
5.6.1. Cálculo de coeficientes de difusión de agentes tensoactivos.....	102
5.7. Caracterización química del suelo.....	103
5.7.1. Determinación de cloruros.....	103
5.7.2. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión por rayos X.....	105
5.8. Caracterización del hidrocarburo.....	107
5.8.1. Densidad.....	107
5.8.2. Análisis S.A.R.A.....	107
5.8.3. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).....	108
5.9. Remediación electrocinética de suelos contaminados con hidrocarburos.....	109
5.9.1. Variación de pH.....	109
5.9.2 Potencial eléctrico.....	114
5.10 Pruebas de remediación electrocinética en celda de escalamiento.....	116
5.10.1. Variación de pH.....	116
5.10.2. Concentración de fracciones de crudo.....	117
5.10.3. Intensidad de corriente.....	120
5.10.4. Potencial eléctrico.....	121

CAPÍTULO 6 Conclusiones	122
7. Bibliografía.....	126

Índice de figuras

	Pág.
3.1 Horizontes y niveles hidrológicos del suelo.....	35
3.2 Representación de tamaño de grano.....	36
3.3 Tipos de estructura de suelo.....	38
3.4 Método de extracción con disolventes.....	40
3.5 Método de lavado <i>ex situ</i>	41
3.6 Técnica de lavado <i>in situ</i>	42
3.7 Técnica de inyección con aire.....	43
3.8 Representación del fenómeno de electromigración.....	46
3.9 Representación del fenómeno de electroósmosis..	47
3.10 Proceso electrolítico del agua.....	48
3.11 Esquema de una molécula tensoactiva.....	51
3.12. Cationes comunes para la síntesis de agentes tensoactivos.....	56
3.13. Aniones comunes para la síntesis de agentes tensoactivos	56
3.14 Estructura química del imidazol.....	57
3.15 Estructura química de la piridina.....	57
3.16 Estructura química de pirazol.....	58
3.17 Estructura química de pirrol.....	58
3.18 Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltamperometría cíclica.....	65
3.19 Voltamperograma cíclico para un reacción reversible.....	65

4.1 Diagrama de flujo de la metodología seguida durante el semestre.....	69
4.2 Esquema general de reacción general de síntesis de los precursores.....	75
4.3 a) Sistema de reacción de P1 y b) Purificación de P1 mediante rotoevaporador.....	75
4.4 Esquema general de reacción de síntesis de agentes tensoactivos.....	76
5.1 Espectros FTIR de agentes tensoactivos a) C6IM, b) C12IM y c) C18IM.....	84
5.2 Espectros FTIR de agentes tensoactivos a) C6PI, b) C12PI y c) C18PI.....	85
5.3 Espectro RMN de C6IMI: a) ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN.....	86
5.4 Termograma de p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio.....	88
5.5 Termograma de p-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio.....	89
5.6 Espectro UV-vis de agentes tensoactivos: a) C6IM, b) C12IM y c) C18IM.....	90
5.7 Curva del cambio de absorbancia en las disoluciones de agentes tensoactivos.....	91
5.8 Espectro UV-vis de agentes tensoactivos: a) C6PI, b) C12PI y c) C18PI.....	92
5.9 Curva del cambio de absorbancia en las disoluciones de agentes tensoactivos.....	93
5.10 Estudio de conductividad y tensiometría de agentes tensoactivos base imidazol.....	94
5.11 Estudio de conductividad y tensiometría de agentes tensoactivos base piridina.....	96
5.12 Voltamperogramas de agentes tensoactivos: a) C6IM, b) C12IM y c) C18IM.....	97
5.13 Rectas de tendencia de: a) C6IM, b) C12IM y c) C18IM.....	98
5.14 Voltamperogramas de agentes tensoactivos: a) C6PI, b) C12PI y c) C18PI.....	99
5.15 Rectas de tendencia de: a) C6PI, b) C12PI y c) C18PI.....	100
5.16 Polarización catódica de agentes tensoactivos.....	101
5.17 Concentración de cloruros en suelos muestreados.....	104
5.18 Espectro UV-vis de hidrocarburo en solución con ciclohexano.....	106
5.19 Curva de calibración de los componentes del hidrocarburo.....	107
5.20 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos en remediación electrocinética 2V.....	110

5.21 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos en remediación electrocinética 4V.....	112
5.22 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos en remediación electrocinética 8V.....	113
5.23 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos en remediación electrocinética 8V.....	116
5.24 Espectroscopía UV-vis de los suelos de diferentes secciones de la celda.....	118
5.25 Intensidad de corriente vs tiempo de remediación electrocinética.....	120
5.26 Potencial de corriente vs tiempo de remediación electrocinética.....	121

Índice de tablas

	Pág.
3.1 Composición elemental del petróleo.....	30
3.2 Clasificación del petróleo crudo.....	31
3.3 Clasificación de tecnologías de remediación.....	39
4.1 Reactivos empleados para síntesis.....	70
4.2 Nomenclatura de los tensoactivos.....	71
5.1 Nomenclatura de agentes tensoactivos sintetizados	82
5.2. Solubilidad del crudo y de los agentes tensoactivos en distintos disolventes.....	83
5.3 Coeficientes de difusión de agentes tensoactivos.....	102
5.4 Mililitros gastados en la determinación de cloruros en suelo.....	104
5.5 Análisis elemental y micrografías de sustratos superficiales.....	106
5.6 Ecuación de la recta para cada componente del hidrocarburo.....	109
5.7 Potencial eléctrico medido durante el proceso de remediación electrocinética.....	115
5.8 Resultados de la concentración de especies tras remediación electrocinética.....	119

Nomenclatura

Símbolo	Definición	Unidades
A	Absorbancia	-
d	Coefficiente de difusión	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
J	Densidad de corriente	mA cm^{-2}
E	Fuerza del campo eléctrico	V m^{-1}
λ	Longitud de onda	nm
V	Movilidad iónica	$\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$
n	Número de moles	mol
P'	Presión en la fase externa	kPa
P''	Presión en la fase interna	kPa
r	Radio de curvatura	cm
σ	Tensión Superficial	Erg
ω	Velocidad angular	s^{-1}
U_m	Velocidad de un ion	ms^{-2}
ν	Viscosidad cinética	cP

1 Introducción

Actualmente, la industria petrolera enfrenta una serie de problemáticas que van desde derrames de crudo en suelo y agua hasta su proceso de recuperación y rehabilitación del ecosistema. Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) son los principales contaminantes y su presencia en suelos implica riesgos de carácter ambiental provocados por su alto potencial de toxicidad, mutagenicidad, carcinogenicidad y su lenta degradación, por lo que el uso de técnicas de remediación de suelos, aplicando sustancias químicas que promuevan el transporte y extracción de crudo de un sustrato, representa un trabajo innovador y de gran importancia para la conservación del medio ambiente.

Los agentes tensoactivos, son sustancias químicas empleadas como aditivos que facilitan el transporte y extracción de crudo debido a sus efectos en la viscosidad y en la tensión interfacial del hidrocarburo. Estos compuestos son de suma importancia en la industria petrolera, por lo que un análisis estructurado de estas moléculas, podría describir los fenómenos de migración que ocurren en un sistema aceite-suelo.

Salager [1], Crabtree [2] y Akbarzadeh [3] indican que los agentes tensoactivos tienen la capacidad de desestabilizar las cargas superficiales de los componentes del petróleo debido a su naturaleza anfifílica. Lo anterior provoca la interacción entre las cadenas hidrocarbonadas y el disolvente, promoviendo la formación de complejos moleculares denominados micelas y facilitando la movilidad de los HTP hacia algún punto específico del sustrato.

La remediación electrocinética de suelos es una tecnología “verde” que se ha desarrollado en los últimos años y representa una alternativa importante para la recuperación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de un sustrato con la aplicación de corriente eléctrica.

Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones

Sus principales ventajas son la capacidad de remediar suelos con baja permeabilidad, la promoción de la movilidad de los contaminantes hacia algún electrodo, la reducción del tiempo de remediación y el bajo costo de tratamiento, comparado con técnicas que implican el uso de grandes cantidades de materia y energía [1].

En este proyecto se pretende realizar la síntesis y caracterización de agentes tensoactivos con base imidazol y piridina, el estudio de su efecto en los procesos electrocinéticos de remediación de suelos y la evaluación de escalamiento en un sitio de campo.

1.1 Planteamiento del problema

Uno de los grandes problemas en la industria petrolera es la contaminación generada por los derrames de crudo en diversos procesos, tales como de extracción, refinación y transporte del mismo afectando de forma negativa al medio ambiente. Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) son los principales contaminantes orgánicos comúnmente encontrados en estos sitios y se sabe que generan efectos tóxicos en el ecosistema y los organismos vivos en general.

En la zona limítrofe ubicada entre los estados de Veracruz y Tamaulipas existen suelos contaminados debido a derrames accidentales o intencionados de petróleo crudo, gasolinas, lubricantes, fugas de líneas de transporte y de almacenamiento o simplemente por una mala disposición y acumulación de residuos generados por esta industria, por lo que mejorar la calidad de los suelos afectados representa un desafío importante para la recuperación parcial o total de las funciones del mismo.

Desde hace algunos años, el interés por las técnicas de tratamiento de suelos, así como su optimización, ha generado nuevas expectativas en el proceso de rehabilitación de sitios contaminados, siendo los métodos electroquímicos, procesos prácticos, económicos y capaces de promover la desorción de contaminantes con la aplicación de un campo eléctrico. La remoción de contaminantes, en este caso HTP mediante métodos electrocinéticos, suele ser lenta porque éstos se combinan fuertemente con el suelo debido a su afinidad de cargas electrónicas, siendo el uso de tensoactivos una forma viable y eficaz de mejorar el transporte de los HTP hacia alguno de los electrodos del sistema.

El estudio de la cinética de desorción del sistema suelo-aceite, permitirá contar con una descripción más detallada del seguimiento de este proceso electroquímico, así como el efecto de los agentes tensoactivos considerando el monitoreo de variables como pH, tiempo, voltaje y corriente en diferentes puntos de muestreo de la celda de análisis. Lo anterior mostrará la viabilidad del tratamiento electroquímico de suelos para una futura aplicación *in-situ*.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Estudiar el proceso electrocinético de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos totales de petróleo aplicando agentes tensoactivos funcionalizados.

Objetivos específicos

- a) Diseñar y sintetizar moléculas de naturaleza tensoactiva con base imidazol y piridina.
- b) Caracterizar las moléculas sintetizadas por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía de ultravioleta visible (UV-vis), análisis termogravimétrico y voltamperometría cíclica (VC).
- c) Diseñar el sistema electroquímico (celda, electrodos y configuración de arreglo).
- d) Seleccionar y caracterizar morfológica y químicamente el suelo de estudio de acuerdo a la normatividad mexicana vigente (límites permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestro en la caracterización y especificaciones para la remediación).
- e) Realizar pruebas de electrocinética de remediación de sustrato de estudio considerando variación de corriente, tiempo y arreglo de electrodos.
- f) Evaluar la viabilidad de escalamiento del proceso de electrorremediación sobre un sitio de campo (Chinampa de Gorostiza, municipio de Naranjos, Veracruz).

1.3 Justificación del estudio

Actualmente, la industria del petróleo representa una actividad de gran importancia económica que provee de innumerables materiales y derivados a otras industrias y a la sociedad; sin embargo, los procesos de extracción, refinación y transporte de hidrocarburos generan residuos que impactan negativamente al medio ambiente.

Actualmente, los estados de Tamaulipas y Veracruz presentan zonas altamente contaminadas por hidrocarburos, en su gran mayoría, en regiones cercanas a los centros de explotación y

transformación petrolera, representando un problema importante de carácter, ambiental y un riesgo a la integridad de la salud humana de quienes habitan entorno a la industria petroquímica.

El tratamiento electrocinético en suelos contaminados, es una tecnología innovadora, práctica y económica (en comparación con procesos, en los que se aplica una gran cantidad de materia o energía) que permite la remoción de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos de acuerdo a sus cargas electrónicas y afinidad en suelos sedimentados y con baja permeabilidad. Además, tiene la ventaja de no alterar las propiedades innatas del suelo tales como textura, porosidad y permeabilidad. De esta manera, con la aplicación de moléculas de naturaleza tensoactiva se pretende mejorar el proceso de remediación electrocinética de suelos contaminados de HTP.

1.4 Organización de la tesis

A lo largo de la tesis se describe el desarrollo del proyecto de investigación, en el capítulo 2 se habla de los hidrocarburos, sus propiedades químicas y físicas; además de los tipos de suelos, sus caracterizaciones y composiciones. Del mismo modo se habla de los diferentes procesos de remediación del suelo, observando las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, tomando como referencia el proceso de remediación electrocinética, en que se profundiza con mayor detalle. Finalmente se mencionan los agentes tensoactivos, sus características fisicoquímicas, propiedades y sus procesos de síntesis y purificación.

En el capítulo 3 se describe la metodología empleada abarcando desde la síntesis de los 6 diferentes agentes tensoactivos de base imidazol y piridina; sus respectivas caracterizaciones químicas y térmicas, así como la obtención de CMC, un parámetro fundamental para la experimentación. El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos en cada uno de los pasos de la metodología, y de los experimentos realizados; las conclusiones obtenidas a lo largo del proyecto de investigación se enumeran en el capítulo 5.

2 Estado del arte

Actualmente, a nivel mundial, el petróleo constituye un compuesto fundamental para el desarrollo de actividades primarias, secundarias y terciarias de la sociedad. Lo anterior, ha fomentado la explotación desmedida de hidrocarburos en diferentes regiones del planeta y a su vez, el incremento de derrames de crudo en zonas cercanas a los centros de extracción, refinación y transporte del mismo. La búsqueda de técnicas de rehabilitación de suelos, representa una tarea importante para la industria petrolera, que integra toda clase de métodos desde convencionales (lavado, oxidación-reducción, incineración, desorción térmica, extracción con disolventes) hasta electroquímicos, encontrando en éstos últimos, la oportunidad de optimizar el proceso de remediación de suelos *in-situ*.

En 2009, Shrenstha R.A. y Col., evaluaron una serie de métodos electrocinéticos para la remediación de suelo contaminado con criseno, variando condiciones de estudio en pruebas electrocinéticas, con ultrasonido y con campo eléctrico; encontrando un aumento en la remoción del hidrocarburo entre el 3 y 4% en comparación con las técnicas convencionales. Asimismo, desarrollaron un estudio de pH del sistema y observaron que un intervalo ácido (2.1-4.1) facilita su proceso de desorción [4].

En 2012, Huang D. y Col., combinaron el método de remediación electrocinética con otras tecnologías, como: técnica de Fenton, de biorremediación, de Lasagna, de ultrasonido y aplicación de surfactantes y solventes. Posteriormente, evaluaron los diferentes resultados obtenidos, encontrando una eficiencia de remoción superior al 90% con la aplicación de agentes tensoactivos de naturaleza aniónica [5].

En 2013, Alba G. I. y Col., compararon el efecto de diferentes técnicas en la rehabilitación de suelo gleysol contaminado, como: el lavado con Tritón X-114, la aplicación de NaOH 0.1 M y la biorremediación con microorganismos empleando aguas residuales de la industria agrícola. Se mostró una mejor relación rendimiento/costo/toxicidad con respecto a las demás técnicas con la aplicación del hidróxido, debido a la sencilla disociación del electrolito en el sustrato, facilitando la migración de las especies contaminantes hacia los electrodos [6].

En este mismo año, Pérez M. y Col., reportaron el uso de distintas configuraciones de electrodos: a) alternados, b) cara a cara, c) circulares, encontrando en ésta última, el mayor rendimiento de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos (>7%) en comparación con los otros arreglos; lo cual se corroboró con la cuantificación de aceite en los sustratos examinados [7].

En 2014, Das S. y Col., obtuvieron un modelo del transporte electroosmótico-electroforético de asfaltenos incluyendo el efecto de agregación de los mismos. Tras los resultados obtenidos, desarrollaron relaciones entre su difusividad transversal y axial en la celda electrocinética, así como el estudio de variación de pH en función de su concentración, encontrando que en un pH ácido se desplazan con mayor facilidad. Lo anterior fue asociado a la interacción entre las cargas superficiales de los agregados [8].

En 2016, Sabino da Silva E.B. y Col., estudiaron la remediación electrocinética de suelo contaminado con compuestos petroquímicos, asimismo la descontaminación de un sustrato a través de un efluente por electrolisis con boro dopado con carbón diamante, favoreciendo la completa eliminación de sustancias orgánicas en el sistema por la formación de oxidantes electroquímicamente fuertes en la superficie del electrodo. Lograron la remoción de las especies contaminantes con la aplicación de una intensidad de corriente menor a 1 A. Lo anterior fue atribuido al efecto del pH (1-9), sobre los iones carboxilo del hidrocarburo, facilitando la desorción del contaminante [9].

En ese mismo año, Sandu y Col., evaluaron la factibilidad del método electrocinético-Fenton acoplado con tensoactivos en el tratamiento electroquímico de suelos reales contaminados por hidrocarburos. Encontraron una mejora en la solubilización y eliminación de HTP con porcentajes que aumentan del 25.7 al 81.8% por la presencia de los aditivos Tween-80 y del

15.1 al 71.6% por la presencia de Triton X100. Demostraron que la adición de los tensoactivos seleccionados promovió la solubilización de los hidrocarburos e influyó en el flujo electroosmótico con una ligera disminución. Del mismo modo, observaron que la amortiguación del pH sumado a la adición de un agente complejante facilitó las condiciones para las reacciones de degradación que tienen lugar en la matriz del suelo [10].

En 2017, Sabino da Silva E.B. y Col., investigaron la influencia de la remediación electrocinética en suelos carbonáceos utilizando dos electrodos de grafito. Una serie de muestras de suelo contaminado con hidrocarburo fueron tratadas aplicando un intervalo de corriente (0.2-0.5 A), utilizando como electrolito Na_2SO_4 0.1 M. observaron que la mejor relación eficiencia/costo con respecto a otros experimentos se logró con la aplicación de 0.1 A [11].

En 2019, Estabragh y Col., presentaron un estudio de la eliminación de un hidrocarburo aromático policíclico (antraceno) de un suelo arcilloso utilizando un surfactante. Investigaron los efectos del campo eléctrico en la eficacia de la eliminación del antraceno aplicando un tensoactivo no iónico (Tween 80) en el depósito del ánodo, con un gradiente de voltaje de 1.5 V cm^{-1} y diferentes tiempos (3, 7 y 10 días). Durante cada prueba, midieron el pH, la CE (conductividad eléctrica) y el volumen de descarga de descarga. Al final de cada prueba, extrajeron varias muestras de suelo de diferentes distancias del ánodo y determinaron la cantidad de antraceno empleando un equipo de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Observaron que la utilización de Tween 80 aumenta la eliminación de antraceno en un 70% debido a la facilidad de las micelas de tensoactivo para interactuar con el contaminante y promover su transporte hacia el ánodo [12].

En 2020, López Vizcaíno y Col., desarrollaron la técnica de Fenton en un suelo contaminado con petróleo, empleando electrodos de fierro y como electrólitos de soporte, agua y peróxido de hidrógeno; y ácido cítrico para la variación de pH. Los resultados comprobaron el enfoque oxidante de los electrolitos facilitando el transporte de los hidrocarburos, siendo mejorada con la aplicación de iones ácidos, los cuales promueven la separación de grupos funcionales con cadenas -OH. Se logró aumentar la eficiencia de eliminación del 89% del crudo presente

en las muestras en comparación con los procesos convencionales (27%), comprobando el transporte de iones H^+ y OH^- por los fenómenos de electromigración y electroósmosis [11]. En 2020, Li y Col., desarrollaron un agente tensoactivo con base ferroceno electroquímicamente reversible para la remediación de sustratos contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Se comprobaron las características de formación y estabilidad de espuma del tensoactivo, las cuales provocaron la reducción de fenantreno y pireno en el suelo de 65.28 y 46.45%, respectivamente. Lo anterior fue atribuido a la alta densidad electrónica del heterociclo provocada por el fierro y el ciclo aromático, promoviendo los procesos de oxidación-reducción de la molécula. Del mismo modo, evaluaron un método viable para la recuperación de tensoactivos tras los procesos de remediación mediante el control electroquímico [13].

En 2020, Barati y Col., estudiaron el acoplamiento de la remediación electrocinética con tensoactivos aniónicos (SDS) y no iónicos (Tween 80) para el tratamiento de suelos impregnados con queroseno. Los resultados demostraron la mejora del porcentaje de recuperación de queroseno (40%) frente a lo obtenido con SDS y Tween 80, un 63 y 67% respectivamente. Del mismo modo, el consumo de energía para la remediación electrocinética fue de 178 kW h m^{-3} debido al mayor gradiente de tensión y las dificultades para la migración del queroseno; mientras que con la aplicación de tensoactivos, la cantidad se redujo a 84 KWh m^{-3} . Lo anterior fue atribuido a la presencia de flujo electro-osmótico (EOF), facilitando la minimización de la concentración de queroseno y su migración hacia la parte anódica [14].

En 2020, Wei y Col., evaluaron los procesos de desorción de sedimentos contaminados con hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) empleando diferentes surfactantes: bromuro de dodecildimetilamonio (DBTB), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), monolaurato de sorbitán y Span 20. Observaron que el DBTB tuvo una mayor capacidad de desorción de hidrocarburos alcanzando una tasa de desorción del 68.83%, esto fue atribuido a la facilidad para formar micelas termodinámicamente estables en comparación con los otros compuestos. Demostraron la factibilidad de DBTB en sistemas mixtos para la remediación de suelos contaminados en zonas industriales abandonadas [15].

Gidudu y Col. remediaron suelos contaminados por petróleo utilizando un reactor electrocinético con flujo continuo de biosurfactantes modificados (*Pseudomonas aeruginosa*-Tween-Triton) con concentraciones de 28, 56 y 84 g L⁻¹, durante 96 h. Encontraron que la mayor degradación se obtuvo con 84 g L⁻¹ de la mezcla surfactante. Observaron que las bacterias sobrevivieron al ambiente electro-halo-térmico y degradaron los hidrocarburos restantes hasta 0.0405 ± 0.057 mg de carbono. No obstante, la acción microbiana se vio alterada por el cambio incesante del pH en el reactor [16].

En 2021, Adhami y Col., estudiaron la remediación electrocinética de sustratos impregnados con residuos de perforación mediante la técnica Fenton. Utilizaron electrodos de cobre y hierro como ánodo y cátodo respectivamente. Lograron reducir la concentración inicial de HTP de 316 a 72.68 mg por kilogramo de residuo de perforación debido al acoplamiento de cobre y hierro los cuales afectaron la eficiencia de eliminación y descomposición de los polutantes, provocando 69.6% de eliminación de TPH. Concluyeron que la técnica electrocinética mejorada podría considerarse como un enfoque eficaz para la remediación de los residuos de perforación en el ambiente [17].

En ese mismo año, Li y Col. compararon la remoción de crudo por remediación electrocinética, aplicando surfactantes comerciales. Emplearon suelos de baja permeabilidad contaminados con hidrocarburos, utilizando una celda electrocinética a 1V por 15 días. Compararon el efecto de surfactantes aniónico, no iónico y un biosurfactante. Estudiaron la variación de parámetros como corriente, flujo electroosmótico, volumen gaseoso y concentración residual de crudo. Observaron una reducción del 18.9% de la presencia de hidrocarburos en comparación con técnicas alternas como lavado con espumas [18].

Saini y Col. estudiaron el tratamiento electrocinético de suelos contaminados con HTP de diferente tamaño de cadena hidrocarbonada (C10 a C40). Los análisis se desarrollaron en una celda de vidrio de 50 x 50 x 50 cm, electrodos cilíndricos de grafito (60 cm de alto y 1 cm de diámetro) colocados en las secciones aniónica y catiónica, diferencia de potencial de 30 V, variaciones de intensidad de corriente de 0.01 mA y tiempo de tratamiento de 7 días. Midieron parámetros de pH, conductividad y concentración de componentes del crudo en función de la distancia entre electrodos y la profundidad. Consiguieron la reducción del 37%

de los hidrocarburos debido a la presencia del campo eléctrico, el cual promovía las reacciones redox del sistema facilitando la movilidad de los componentes en función de la cantidad de grupos alquílicos [19].

Por otra parte, los agentes tensoactivos son capaces de interactuar con los grupos ácidos del petróleo, favoreciendo la agrupación y desplazamiento en medios acuosos y porosos con la aplicación de un campo eléctrico. A continuación se mencionan, las aportaciones científicas relevantes con respecto a sus mecanismos de reacción, caracterización química y estudio de propiedades termodinámicas.

En 2004, Racaud y Col., determinaron la concentración micelar crítica (CMC) de 3 surfactantes de diferente naturaleza (catiónico, aniónico y neutro) empleando la técnica de voltamperometría cíclica; utilizando diamante dopado con boro como electrodo de trabajo. Observaron el comportamiento de cada surfactante en función de la concentración y lo asociaron a la oxidación de grupos hidroxilo en 1.7 voltios. Desarrollaron una línea de tendencia, considerando el inicio de la oxidación de cada sistema y su respectivo cambio de pendiente. Del mismo modo, comprobaron el valor del parámetro con otras técnicas convencionales como: tensiometría de gota colgante y pH [20].

En 2007, Inoue y Col., calcularon por conductimetría la CMC de surfactantes con base imidazol. Relacionaron los puntos de ruptura del gráfico de conductividad específica (κ) frente a concentración (C) con la generación de agregados (micelas), encontrando su punto de saturación. Observaron el comportamiento de la cadena hidrocarbonada en la variación del parámetro micelar, desarrollando un modelo logarítmico que justificaba la disminución de este parámetro con el incremento de unidades de carbono presentes en la molécula [21].

En 2014, Ahmad Rather y Col., determinaron la CMC de agentes tensoactivos con base imidazol en diferentes superficies activas (Sc, Cl, DS, Bz, Ac) utilizando espectroscopía ultravioleta visible y tensiometría por técnica de gota colgante. Los resultados demostraron el efecto anfifílico de las superficies activas asociado a la promoción electrónica del catión imidazol, encontrando en el dodecil sulfato, las mejores condiciones para la generación de micelas con alta estabilidad e hidrofobicidad [22].

Capítulo 2. Antecedentes

En 2017, Younas y Col., estudiaron la solubilización de surfactantes de naturaleza aniónica en coordinación con un complejo níquelado. Se calcularon parámetros importantes como concentración micelar crítica, conductividad eléctrica, coeficiente de partición y energía de micelización. Observaron que la presencia del complejo promueve las interacciones hidrofóbicas del surfactante, debido a que su carga eléctrica fomenta la fuerza de repulsión entre los grupos polares y apolares de la molécula [23].

En 2017, Prathibha y Col., sintetizaron y caracterizaron agentes tensoactivos con base imidazol, modificando el tamaño de la cadena hidrocarbonada de 8 a 12 carbonos. Las moléculas sintetizadas fueron caracterizadas por espectroscopía FTIR y RMN, encontrando señales características que corroboraron la presencia de los grupos funcionales y la estructura química de la molécula propuesta. Asimismo, realizaron pruebas de termogravimetría, densidad, viscosidad, dispersión de luz dinámica y conductividad, siendo esta última importante para la determinación de la CMC. Se concluyó que el incremento de la cadena hidrocarbonada provoca una disminución en este parámetro, debido al efecto hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada, generando agrupamientos micelares más estables con mayor facilidad [24].

En 2017, Scholz N. y Col., determinaron la CMC de 3 líquidos iónicos de naturaleza nitrogenada y las compararon con uno comercial (Tritón X100), utilizando tensiometría, conductimetría y espectroscopía de fluorescencia. Graficaron los puntos de inflexión de cada propiedad en función de la concentración y detectaron su cambio de pendiente, asociándolo con el desarrollo de complejos moleculares termodinámicamente estables [25]

En 2018, Zhang y Col., sintetizaron y caracterizaron compuestos con base imidazolio, estudiando el impacto de diferentes aniones (Br, PF₆, BF₄, NTf₂) en las propiedades térmicas de los tensoactivos. Las estructuras de los compuestos fueron comprobadas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear; del mismo modo, se determinó la estabilidad térmica por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Se observaron señales características en los termogramas asociadas con la descomposición de la cadena hidrocarbonada, seguida del rompimiento de los enlaces carbono del imidazol [26].

Capítulo 2. Antecedentes

En 2020, Giaccherini y Col., determinaron la dinámica de las capas límite de convección de líquidos iónicos con base imidazol aplicando la técnica de disco rotatorio. Realizaron experimentos variando la rapidez de rotación desde 100 a 2000 rpm, los cuáles demostraron el control parcial de la difusión producido por la extensión relativa de las capas límite de difusión y convección. Calcularon los coeficientes de difusión empleando de la ecuación de Levich, estipulada para la zona de transferencia de masa (presencia de una meseta). Concluyeron que la técnica es una herramienta que describe la estructura de las capas límite de difusión y convección tanto en condiciones dinámicas como estacionarias [27].

Kachatrian y Col. desarrollaron líquidos iónicos con base pirrol e imidazol, con catión trifluorometilsulfonilo y diferencia de tamaño de cadena hidrocarbonada. Evaluaron la habilidad de los protones para desdoblar el enlace π de los heterociclos en función de las técnicas de síntesis de los productos. Concluyeron que el imidazol presenta mayor estabilidad electrónica durante la formación catiónica en comparación con el pirrol debido a la cantidad de electrones deslocalizados en las estructuras químicas [28].

En este proyecto se desarrollaron agentes tensoactivos con base nitrogenada con variación de tamaño de cadena alquílica y se analizaron sus efectos en el proceso de remediación electrocinética de suelos contaminados con hidrocarburos. Se estudiaron los procesos de migración de contaminantes mediante técnicas espectroscópicas en función de variables como tiempo, concentración y pH.

3 Marco Teórico

3.1. Petróleo

El petróleo es una combinación uniforme de sustancias orgánicas de estructura química variada, esencialmente hidrocarburos no solubles en agua. Es una mezcla de alta viscosidad cuya coloración varía entre amarillo y café oscuro hasta negro, con reflejos verdes, con olor desagradable característico y densidades menores a las del agua. Generalmente, los constituyentes del petróleo se clasifican en cuatro fracciones orgánicas con cualidades definidas: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, mejor conocidas como SARA. El crudo se origina en las capas intrínsecas del planeta por transformación de reservas de material orgánico en sedimentos geológicos y puede encontrarse en sitios geológicos, de donde se extrae mediante procesos de perforación de pozos [29].

Las moléculas hidrocarbonadas que integran el petróleo están conformadas mayormente por diferentes combinaciones de átomos de carbono, hidrógeno y otros elementos con menor proporción como oxígeno, nitrógeno y azufre. La distribución estructural y el número generan una amplia gama de compuestos petroquímicos que van desde los ligeros como el gas natural hasta los pesados como las naftas, ceras y asfaltos.

Por lo general, el petróleo es una mezcla de hidrocarburos en estado líquido, a condiciones normales de temperatura y presión. Naturalmente se puede extraer de afloraciones geológicas, aunque para alcanzar las demandas de la producción comercial se obtiene de depósitos petrolíferos localizados en regiones específicas del subsuelo a profundidades variables, que van desde la superficie hasta los 5 kilómetros [30].

Por otra parte, la cantidad de compuestos pesados presentes es proporcional a la relación de carbono-hidrógeno del hidrocarburo [28]. Esto depende de la edad del yacimiento y de algunas características geológicas (fracturamiento, tipo de mineral, fluidos almacenados, porosidad, permeabilidad).

El crudo puede encontrarse asociado a depósitos de gas metano, en yacimientos que han permanecido herméticos durante un largo periodo de tiempo, cubiertos por las capas de la superficie terrestre. Por otro lado, la formación de petróleo en fase líquida está relacionada con factores como presión, temperatura, procesos químicos y físicos, carencia de oxígeno, entre otros; así como la proporción entre asfaltenos y resinas.

3.1.1 Composición del petróleo.

El petróleo crudo es la materia prima base de la industria petroquímica, está conformado por la combinación de diversos hidrocarburos, cuyas estructuras moleculares se integran de carbono e hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos generando hidrocarburos de estructuras de mayor complejidad como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos organometálicos, además contiene partículas inorgánicas y agua [31]. En la Tabla 3.1 se muestra la composición del petróleo en función de los elementos químicos presentes en las moléculas que lo componen.

Tabla 3.1. Composición elemental del petróleo.

Elemento	Composición (%peso)
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-5
Nitrógeno	0-0.2
Oxígeno	0-0.5

3.1.2 Clasificación de petróleo.

El petróleo crudo está constituido por cientos de componentes químicos que constituyen que se diferencian por sus puntos de ebullición, solubilidad frente a solventes y densidad [32]. El hidrocarburo al ser calentado promueve la evaporación de las fracciones ligeras (de estructura química básica y peso molecular bajo), y posteriormente se incorporan las fracciones más pesadas de manera que se incrementa la temperatura.

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) clasifica a los diferentes crudos y establece la producción de derivados que se pueden obtener por separación físicoquímica [30]. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%. [33]. La gran mayoría de los organismos de la industria de hidrocarburos clasifican al petróleo de acuerdo con su densidad o gravedad API (criterio internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo). La Tabla 3.2 muestra los criterios y parámetros de la clasificación del hidrocarburo.

Tabla 3.2. Clasificación del petróleo crudo [33].

Aceite crudo	Densidad (g cm ⁻³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Para la venta al extranjero, en México se obtienen tres variedades de petróleo crudo:

- Istmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

- Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso

Por otra parte, el crudo puede clasificarse en función del tipo de hidrocarburos que conforman la mezcla: parafínica, nafténica, asfáltica y mixta [31].

- Base parafínica: Las parafinas livianas generan buenos aceites para actividades domésticas, debido a que no producen humo al inflamarse y presentan resistencia al calor. Las parafinas más espesas contienen cristales blancos y blandos que cuando son aislados y refinados forman lo que se conoce como cera parafinada. Se encuentran normalmente en el noreste y centro de Estados Unidos.
- Base nafténica: Generalmente contienen gran proporción de fracciones volátiles, es decir, componentes que se evaporan fácilmente. Se encuentran generalmente en Rusia, Perú, California y Golfo de México. En Cuba se encuentra en la zona de Motembo.
- Base asfáltica: Además de carbono e hidrógeno presentan una gran cantidad de azufre. Estos generan una cantidad elevada de alta de alquitrán y asfalto tras los procesos de destilación y separación. Se pueden encontrar en Venezuela, México, California y el Caribe.

3.1.3 Hidrocarburos totales de petróleo.

Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) son una combinación de muchos compuestos diferentes, derivados del crudo, que pueden dañar el medio ambiente y la salud de los organismos que lo habitan.

Químicamente, son compuestos de alto peso molecular, en donde pueden encontrarse hidrocarburos de aproximadamente C_6 a C_{30} de número par de carbonos lineales y ramificados, el complejo BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), así como aromáticos polinucleares [34].

Las tres fuentes de las que provienen los hidrocarburos mayormente aceptadas por la comunidad científica y avaladas por diversos estudios son [35]:

- Origen pirogénico: Como resultado de la combustión incompleta de la materia orgánica, reciente o fósil, provocada por causas naturales (erupciones volcánicas, incendios, etc.) o bien por acciones antropológicas (uso de combustibles, incineración de residuos, procesos industriales de licuefacción y gasificación de petróleo, etc.).
- Origen petrogénico: Producido por los derrames y fugas accidentales o intencionadas del petróleo y sus derivados en algún punto del proceso de extracción, refinación y transporte del mismo.
- Origen biogénico: Causado por la degradación biológica de plantas vasculares, algas, animales o bacterias.

3.2 Suelo.

El suelo es definido como la cubierta exterior de la corteza terrestre situada entre la zona rocosa y la superficie, integrado por partículas minerales tales como sales, carbonatos y óxidos, residuos orgánicos, agua, aire y organismos vivos. Este conforma la interfaz entre la tierra, aire y agua; con la capacidad de desarrollar tanto funciones naturales como de uso y procesos biogeoquímicos, sin considerar aquellas superficies cubiertas en su totalidad por depósitos de agua superficial.

El suelo es la consecuencia de la acción coordinada del clima, materia orgánica, paisaje, factores bióticos (vegetación, fauna y actividades antropológicas) y el tiempo [36].

En un perfil transversal del terreno, se puede diferenciar las secciones que lo componen, las cuales se denominan horizontes. Cada sustrato posee cualidades y propiedades fisicoquímicas diferentes tales como: textura, coloración, estructura y componentes químicos, biológicos o mineralógicos. En el estudio de estratos se identifican los siguientes:

- Horizonte O: Zona orgánica de un suelo mineral que hace referencia al suelo de ecosistemas, compuesto mayormente por desechos vegetales y animales, hongos y otros materiales orgánicos en descomposición.
- Horizonte A: Zona mineral, denominada “humus”, por la existencia de materia orgánica y desechos del entorno.

Capítulo 3. Marco Teórico

- Horizonte B: Sección mineral ubicada en la parte intrínseca del sustrato, por debajo del horizonte A, que exhibe la mayor acumulación de materiales como los óxidos de hierro, aluminio y de arcillas.
- Horizonte C: Región sólida afectada menormente por procesos edafogénicos, con excepción de la degradación de material geológico o hidroformismo. Está compuesta por sedimentos y fragmentos, presenta acumulación de sílice, carbonatos y yeso.
- Horizonte D: Roca cementada subyacente, que presenta elevada resistencia a la fractura e impidiendo el crecimiento de las raíces.

Con respecto a las bases hidrológicas, el suelo se subdivide en las siguientes secciones [7]:

- Zona edáfica: Es la capa superficial que comprende el sistema biológico como la flora y sus componentes (raíces, tallos, materia orgánica)
- Zona no saturada: Es la sección comprendida entre la zona freática y la sección superficial y presenta porosidad parcial.
- Nivel freático: Es la región que contiene agua subterránea y divide la zona saturada de la insaturada. Este sustrato puede cambiar debido a varias circunstancias asociadas a las épocas del año, temperaturas y volumen de lluvia.
- Zona saturada: Es la sección ubicada debajo del nivel freático donde los poros son rellenados en su totalidad por el agua.
- Acuífero: Terreno de rocas permeables abajo de la superficie, por donde circula el agua subterránea y se acumula.

En las figuras 3.1 se muestran los diferentes horizontes y niveles hidrológicos que conforman el suelo.

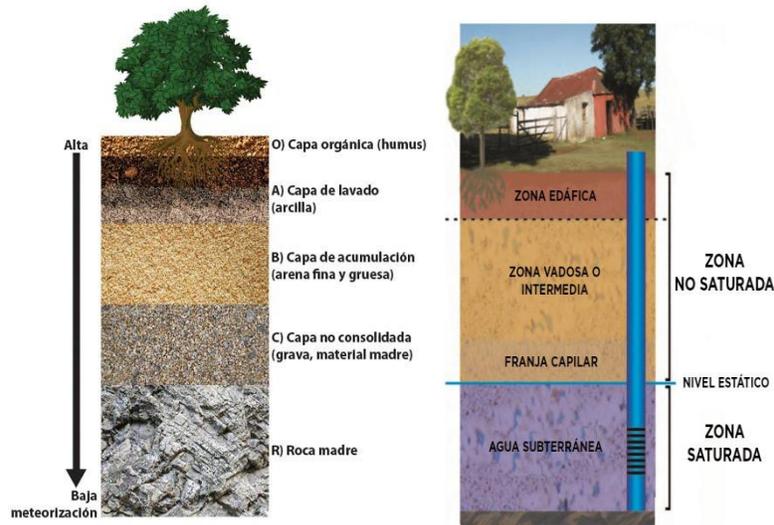


Figura 3.1 Horizontes y niveles hidrológicos del suelo [36].

En cuanto a sus fases, en el suelo se distinguen tres fases:

- Fase sólida: Se fragmenta en orgánica e inorgánica.
 - a) La orgánica está compuesta por materia derivada de la degradación de restos de organismos como heces, maderas, huesos, en diferentes etapas de desintegración.
 - b) La inorgánica son las fracciones de piedras y minerales, consecuencia del proceso de degradación geológica. Se cataloga en función del tamaño de partícula de cada estrato.
- Fase líquida: Es el agua rica en sales, minerales, coloides de barro y restos orgánicos. El agua se ubica en los huecos del sustrato de tamaño pequeño o mediano (agua absorbible), de tal forma que, si el diámetro de poro es demasiado pequeño, no puede ser absorbida (agua retenida), mientras que si el tamaño es demasiado grande se desliza a secciones inferiores por acción gravitatoria (agua de gravitación) para acumularse en los mantos acuíferos subterráneos.
- Fase gaseosa: Es la atmósfera que penetra los huecos libres de agua, su composición es parecida al aire, pero con menor concentración de O_2 (20%) y mayor de CO_2 (0.5-1%), debido las reacciones biogeoquímicas que se desarrollan en el suelo. El aumento de la concentración de CO_2 está asociado a la existencia de material orgánico [5].

3.2.1 Propiedades del suelo.

Las propiedades fisicoquímicas y biológicas del son aquellas que lo caracterizan como componentes químicas y estructura física, las cuales están definidas por el tipo de estrato geológico de origen, por el tiempo de acción de agentes atmosféricos, por aspectos topográficos e hidrográficos y por la alteración debido a las actividades humanas a través del tiempo [6].

3.2.1.1 Propiedades físicas.

a) Textura: Es la relación de las distintos gránulos minerales del sustrato, segmentados según su diámetro de grano en tres fracciones: arenas, limos y arcillas, por lo tanto, la textura de un suelo es descrita mediante por la composición porcentual de tamaño de grano; arenas (0.02-2mm), limos (0.002-0.2mm) y arcillas (<0.002mm), su proporción de tamaño está representado en la figura 3.2. Es un parámetro fundamental en las propiedades de superficie como permeabilidad, porcentaje de aireación y la capacidad de retención del agua y de nutrientes. Del mismo modo, la capacidad de adsorción de moléculas iónicas y polares difiere dependiendo de la forma, tamaño y diámetro de las partículas presentes. Otros efectos dependientes son la plasticidad y la cohesión [6].

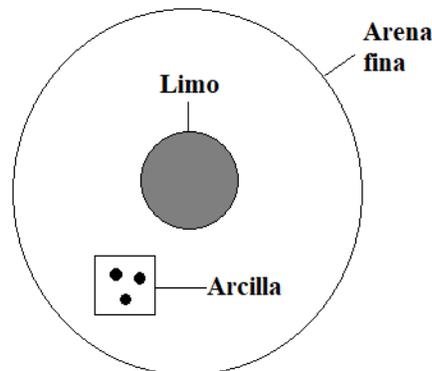


Figura 3.2 Representación comparativa de tamaño de grano de suelo.

b) Estructura: Es el curso de acción y el estado de acomodo de las partículas del suelo. Los granos finos están generalmente unidos por totales o protuberancias, asociadas a la interacción con la materia natural. Los espacios entre los totales se denominan poros, por los

que circulan fluidos como aire y agua, y además deciden la mitad del volumen de la tierra. La forma en que se unen las diferentes partículas es vital en cualidades como la porosidad, la dureza y la circulación del aire.

c) Porosidad: Es el volumen de espacios en el sustrato, y caracteriza su capacidad para almacenar y mover líquidos. Se comunica por el nivel de volumen de los poros en cuanto al volumen total de la sustrato.

d) Densidad aparente: Es la determinación en peso de la tierra por unidad de volumen (g cm^{-3}), se determina con tierras secadas al aire o a la parrilla a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. La densidad está relacionada con la gravedad particular de los gránulos minerales y naturales, así como con la porosidad de las sustratos. Los suelos minerales tienen un intervalo de densidad de 0.4 a 2.0 g cm^{-3} . El espesor de la masa es un factor relevante para el análisis cuantitativo del sustrato. Las consecuencias de este parámetro son fundamentales para calcular la humedad, los porcentajes de disposición del lodo y la presencia de carbonatos en los perfiles de terreno. Los sustratos naturales tienen densidades aparentes extremadamente bajas en contraste con los suelos minerales.

e) Densidad real: Un método para cuantificar este parámetro está basado a partir del espesor de los gránulos que lo componen. Se caracteriza ordinariamente como la masa de un volumen de partículas del sustrato; y se pueden observar diversas variedades en los sedimentos minerales; la mayoría de los suelos típicos exhiben un intervalo de densidad más ajustado entre 2.6 y 2.7 g cm^{-3} .

3.2.1.2 Propiedades químicas.

a) pH: Es un parámetro relacionado directamente con la actividad biológica de los microorganismos y factores externos, como humedad y desplazamiento de sales presentes en el sustrato. Existen tres condiciones posibles: acidez, neutralidad y alcalinidad. Generalmente, la acidez de un sustrato es frecuente en las regiones lluviosas debido al proceso de lixiviación de oxidrilos intercambiables, provocando una mayor concentración de iones hidrógenos (H^+) que oxidrilos (OH^-). Por otra parte, las regiones áridas y semiáridas

exponen suelos alcalinos debido al elevado porcentaje de saturación de sales especialmente de potasio, calcio, magnesio y sodio.

b) Capacidad de intercambio iónico: Es la cantidad de iones de carga positivos adsorbidos que pueden ser permutados por unidad de masa de sustrato, en condiciones normales de temperatura, presión, estado de fase y relación masa-volumen. De acuerdo al factor de conversión, un mol de carga equivale a 6.022×10^{23} cargas de cationes presentes en el sustrato [37].

c) Materia orgánica: Representa la fracción de sedimentos vegetales y animales en diferentes estados de degradación, tejidos y células que existen en el suelo, así como sus sustancias producidas. La materia orgánica regula los procesos químicos que influyen sobre las características físicas y biológicas del sustrato [38].

3.2.2 Tipos de suelo

De acuerdo a su estructura [39], los suelos se clasifican en (Figura 3.3):

- Granulares, presentan gránulos totales o parcialmente esféricos.
- Poliédricos o prismáticos, conformados por estructuras de formas regulares.
- Laminares, formados por agregados aplanados.
- Columnares, presentan formas de cúspides ordenadas.
- Sin estructura.

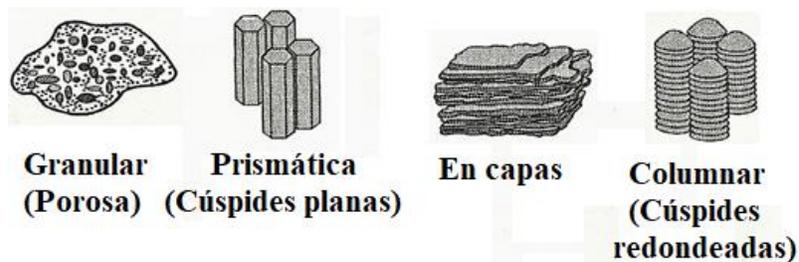


Figura 3.3 Tipos de estructura de suelos.

Por factores ambientales, los suelos pueden clasificarse en [38]:

- Suelos zonales. Son suelos maduros y evolucionados, que se forman por la alta influencia del clima sobre los demás factores.
- Suelos intrazonales. Son sustratos condicionados por factores ajenos al clima como la composición de la roca madre y dificultades de drenaje (encharcamiento).
- Suelos azonales. Son sustratos no evolucionados formados en pendientes inclinadas o sobre materiales recientes, alterados principalmente por erosión intensa.

3.3 Técnicas de remediación de suelos.

Actualmente, existen diversas tecnologías aplicadas en la descontaminación de suelos y se pueden clasificar como *ex situ* (se extrae el suelo contaminado) e *in situ* (no se extrae el suelo contaminado). Las técnicas también pueden clasificarse entre *off-site*, si se trata el residuo en una instalación fuera de la zona contaminada y *on-site* si el residuo se trata en el mismo sitio [40]. En la tabla 3.3 se hace una clasificación de las diferentes tecnologías de remediación existentes.

Tabla 3.3 Clasificación de tecnologías de remediación [37].

Tratamientos <i>Ex situ</i>	Tratamientos <i>In situ</i>
Térmicos	
Desorción Térmica	
Incineración	
Fisicoquímicos	
Extracción con disolventes	Extracción con vapor
Lavado	Lavado
Oxidación/Reducción	Solidificación/ Estabilización
Deshalogenación química	Electrorrecuperación
Solidificación/ Estabilización	
Biológicos	
Biopilas	Biorremediación
Biodegradación en reactor	Fitorremediación

3.3.1 Desorción térmica

Esta técnica consiste en calentar la tierra a 90-540 ° C con el fin de que los contaminantes con un punto de ebullición bajo se evaporen y por consiguiente, se separen del suelo. Los vapores contaminantes se recolectan y se transforman mediante un tratamiento de emisiones a la atmosfera. Los contaminantes restantes se tratan con otros métodos de remediación [40].

3.3.2 Extracción con disolventes.

Este proceso se basa en la aplicación de un disolvente para separar o retirar compuestos orgánicos. La extracción con disolventes no elimina las sustancias contaminantes, sino que las concentra para facilitar su remoción mediante otro método. El procedimiento *ex-situ* abarca 5 fases: preparación (cribado del material contaminado en función de su tamaño de partícula), extracción, separación de compuestos orgánicos del disolvente, eliminación del disolvente residual y recuperación de los contaminantes, reciclaje o tratamiento posterior [36].

En la figura 3.4 se refleja de forma esquemática en que consiste esta tecnología de remediación.

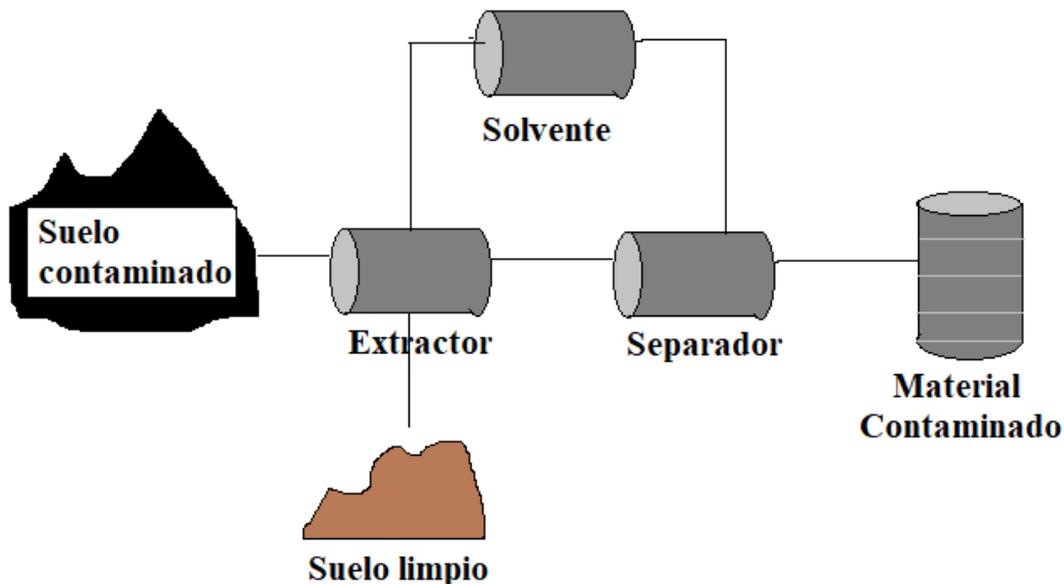


Figura 3.4 Método de extracción con disolventes.

3.3.3 Lavado de suelo.

El lavado *ex situ* del suelo es un método basado en la aplicación de líquidos, normalmente agua combinada con aditivos químicos o tensoactivos y posteriormente se utiliza un procedimiento mecánico para depurar el suelo. Con este proceso se remueven los compuestos orgánicos y se los concentra, reduciendo su volumen. Finalmente se separa la tierra fina de la gruesa [39]. El método de lavado *ex situ* se muestra en la figura 3.5.

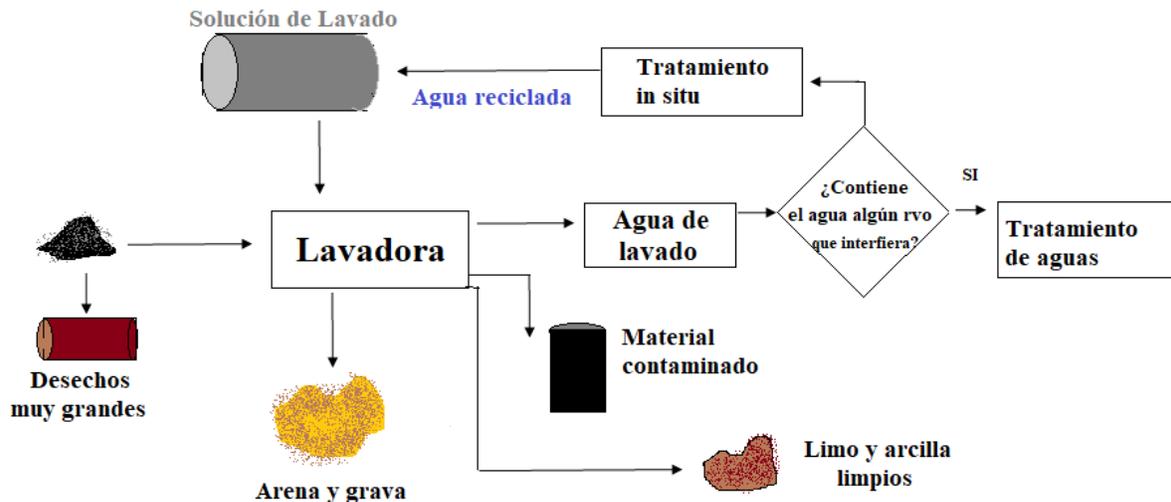


Figura 3.5 Método de lavado *ex situ*.

Por otra parte, el lavado *in situ* se basa en la saturación de los sustratos contaminados con una disolución que transporta los contaminantes hasta un punto donde pueden separarse por bombeo. La disolución empleada puede ser agua con un ácido o base, agua con un aditivo tensoactivo o agua pura. Esta técnica es eficiente para la recuperación de suelos con bajo porcentaje de limo o arcillas [7]. En la figura 3.6 se muestra el esquema sobre el funcionamiento de esta tecnología de remediación.

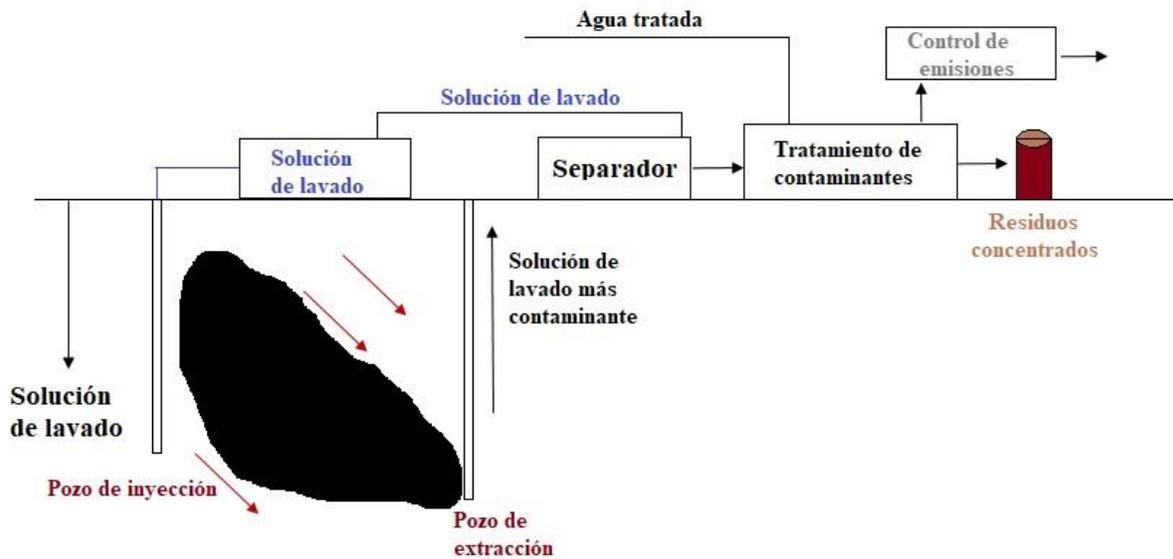


Figura 3.6 Técnica de lavado *in situ*.

3.3.4 Catálisis química.

La catálisis química tiene como objetivo la transformación de los contaminantes en productos inofensivos para el sustrato mediante la aplicación de aditivos, normalmente de naturaleza oxidante. La manera más afectiva es a través del radical oxidrilo. Los oxidantes de uso más común son el peróxido de hidrógeno, el ozono y el permanganato de potasio. Estas sustancias oxidantes deben de entrar en contacto con los compuestos orgánicos, el cual puede complicarse en suelos con baja permeabilidad. Este proceso puede ser combinado con la biorremediación *in situ* para la rehabilitación parcial o total de suelos altamente contaminados [11].

3.3.5 Inyección con aire.

Esta técnica permite reducir la concentración de contaminantes volátiles en la zona saturada (Air sparging) o la no saturada (extracción suelo-vapor). El método se usa para remediar el agua subterránea mientras que la técnica extracción suelo-vapor sirve para remediar el suelo. Consiste en la inyección de aire a través de bombas y conductos con la finalidad de que se produzca un contacto con el agua y que las burbujas de aire capten los contaminantes [7]. El aire contaminado surge a través de las zonas de extracción y este puede ser reutilizado tras

un tratamiento químico. En la figura 3.7 se esquematiza el proceso de esta tecnología de remediación.

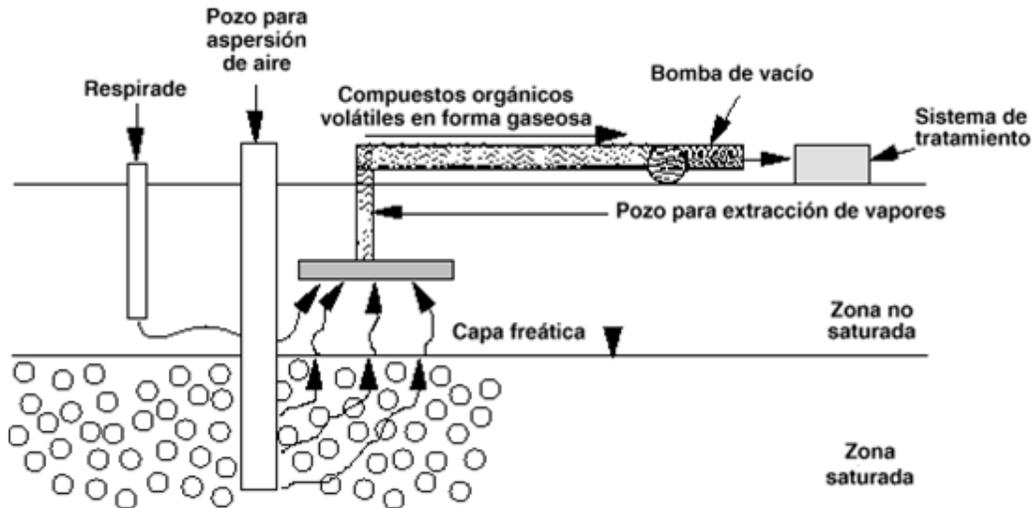


Figura 3.7 Técnica de inyección con aire [7].

3.3.6 Biorremediación.

Las medidas biocorrectivas se basan en la aplicación de microorganismos naturales para degradar sustancias peligrosas a sustancias menos tóxicas [40]. Existen condiciones inhibitorias de la biodegradación, estas pueden ser:

- Productos tóxicos para los microorganismos.
- Tipos y concentración de microorganismos.
- Valores de pH fuera de rango.
- Falta de nutrientes (N, P, K, S y otros elementos en trazas).
- Condiciones de humedad inadecuadas.
- Falta de oxígeno u otro receptor de electrones.

Del mismo modo, las causas que perjudican directamente a la biodegradación son:

- Microorganismos
- Contaminantes: Pueden ser determinados a partir del índice de refractancia (IR), que depende la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO), tal como se muestra en la ecuación 1.

$$IR = \frac{DBO_5}{DQOT} \quad (\text{Ecuación 1})$$

- Medio: contenido en agua, concentración de oxígeno, niveles de nutrientes, pH del suelo, temperatura, solubilidad de los contaminantes, fenómenos de adsorción.
- Temperatura

Si se aportan los nutrientes necesarios para que los microorganismos presentes en los suelos contaminados realicen la biorremediación recibe el nombre de bioestimulación; y si se inoculan microorganismos bioaumentación.

3.3.7 Fitorremediación.

Este procedimiento consiste en el uso de plantas y árboles para limpiar aguas y suelos contaminados. Es una técnica pasiva y verde que utiliza la energía solar capturada por las plantas y acoplarse a otras técnicas de limpieza mecánicas.

Las plantas filtran y descomponen o degradan a los compuestos orgánicos y posteriormente estabilizan los contaminantes metálicos. Este proceso es muy eficiente en lugares donde la contaminación es poco profunda y no es muy grande [38].

3.3.8 Método electrocinético.

Consiste en el desplazamiento de los contaminantes mediante la creación de campos eléctricos. Este se basa en el hecho de que los contaminantes están en fase líquida dentro de los poros del suelo facilitando su adsorción, transporte, captura y remoción del sustrato. La eficacia de este método depende de la composición mineral y química del suelo, hidratación del suelo, edad, distribución y concentración del contaminante [7].

3.4 Electrocinética de remediación de suelos.

La remediación electrocinética es una tecnología verde para rehabilitar suelos contaminados con hidrocarburos que se basa en la aplicación de un campo eléctrico a partir de imponer corriente directa. Esto requiere la instalación de electrodos (ánodo y cátodo), a través de los cuales se aplica una diferencia de potencial. Los electrodos generalmente son ubicados en

secciones excavadas del suelo de tratamiento y usualmente se humectan con un electrolito para mejorar la conducción de las especies de hidrocarburos.

El electrolito favorece el transporte del contaminante hacia puntos específicos de donde será extraído. En comparación con los métodos basados en arrastre de fluidos, esta técnica promueve la movilidad de las especies de manera coordinada, lo cual evita la disgregación del contaminante fuera de las secciones de tratamiento [41].

Esta técnica engloba diferentes procesos que pueden ser de naturaleza física, electroquímica o electrocinética como:

- El calentamiento eléctrico, que tiene como consecuencia la elevación de la temperatura en el suelo, principalmente en las proximidades de los electrodos, y que se produce por las elevadas resistencias iónicas presentes en el suelo.
- Procesos de electrólisis, que incluye a los procesos reactivos sobre la superficie de los ánodos y cátodos que se han posicionado en el suelo por la presencia del electrolito. Los más importantes son la oxidación del agua sobre la superficie anódica y la reducción del agua o la electrodeposición de los metales sobre la catódica [42].
- La electromigración, que consiste en el transporte de los iones presentes en el suelo, los cuales son atraídos por los electrodos de signo contrario como consecuencia del campo eléctrico aplicado entre ánodo y cátodo.
- La electroforesis, que se basa en el movimiento de las partículas con carga contenidas en el suelo (que pueden ser agregadas mediante una disolución acuosa) por acción de la diferencia de potencial aplicado.
- La electroósmosis, que comprende la movilización del agua presente en el sustrato. Esta puede ser agua subterránea, o una disolución acuosa agregada al suelo para facilitar el movimiento de contaminantes en el interior. El desplazamiento del líquido depende de la naturaleza fisicoquímica del sustrato contaminado [43].

3.4.1 Electromigración.

Es un fenómeno en el cual los iones y coloides que tienen carga eléctrica en un sistema acuoso se desplazan mediante una diferencia de potencial con una rapidez que es proporcional al

producto de la fuerza del campo eléctrico y el parámetro de movilidad del ion o partícula [44], dicho esquema se presenta en la figura 3.8. La ecuación 2 describe la electromigración de iones a través de un capilar es:

$$U_m = vE \quad \text{(Ecuación 2)}$$

En donde

U_m = velocidad de un ion (ms^{-2})

v = movilidad iónica ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$)

E = Fuerza del campo eléctrico (V m^{-1})

Típicamente, los valores de movilidad en suelos se encuentran alrededor de $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ (excepto para H^+ y OH^- , que tienen movilidad con un orden de magnitud de 10^{-7}).

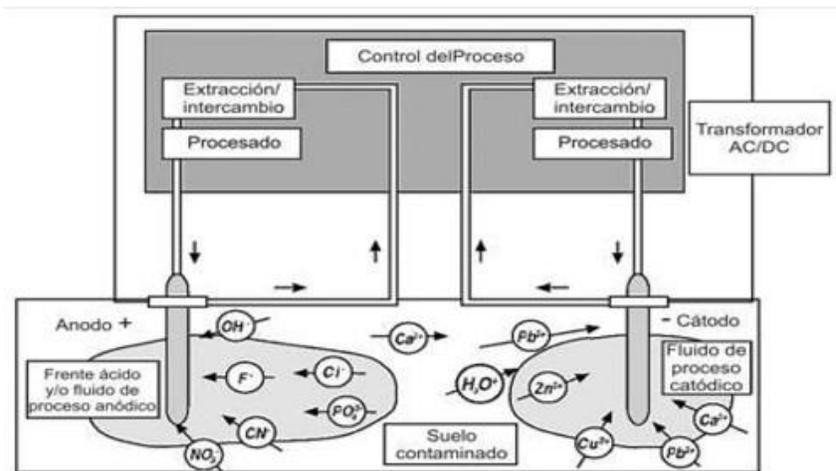


Figura 3.8 Representación del fenómeno de electromigración de especies [43].

La reacción general del proceso de electromigración se basa en el transporte de los iones presentes en el suelo, principalmente: cloruros de sodio, magnesio y calcio; nitrato de sodio y magnesio, entre otras sales. En la ecuación 3, los cationes se representan con la letra A^+ y los aniones antes mencionados.



3.4.2 Electroósmosis.

Es un mecanismo de movilidad de las sustancias presentes en un líquido saturante (coloides con y sin carga), las cuales fluyen hacia un punto específico de los electrodos, cómo se muestra en la figura 3.9. La electroósmosis es provocada debido a dos fenómenos de transporte: la suma de las cargas eléctricas netas sobre la superficie de las partículas que están en contacto con una disolución de electrolito y la presencia de contraiones en una capa de pequeño espesor de este líquido que está alrededor de la superficie del sólido [41].

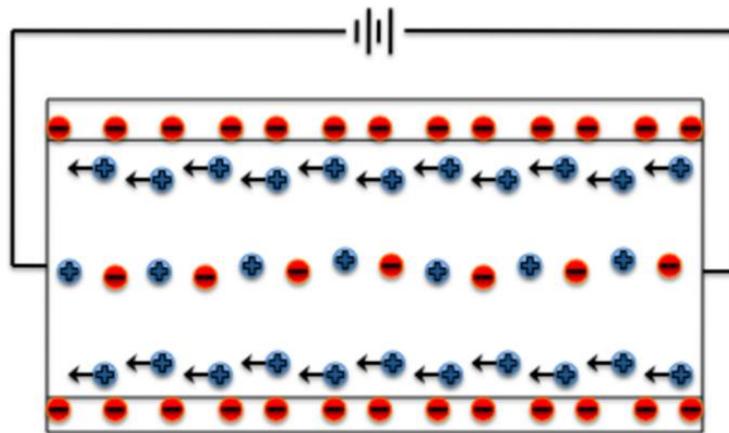


Figura 3.9 Representación del fenómeno de electroósmosis [41].

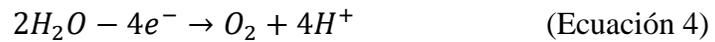
3.4.3 Electroforesis.

Este mecanismo se observa cuando hay coloides y partículas con carga eléctrica, de manera que las especies contaminantes ligadas pueden ser movilizadas por la presencia del campo eléctrico. El sentido del movimiento depende de la carga de superficie de cada especie y obviamente se transporta hacia la sección transversal del electrodo de carga opuesta.

En relación al flujo electroforético en un suelo, las partículas se comportan de forma distinta en función de su tamaño; las partículas de tamaño similar o mayor al tamaño de poro que se encuentran inmóviles en el interior del suelo sin posibilidad de transportarse a través de él y aquellas que tienen un tamaño inferior, que pueden desplazar consigo a los contaminantes adsorbidos [42].

3.4.4 Electrolisis.

Es un proceso de transformación de energía eléctrica en energía química, en el que se utiliza una diferencia de potencial para provocar una determinada reacción. La extensión de este proceso es directamente proporcional a la intensidad de corriente que circula entre ánodo y cátodo de una celda electroquímica [43]. La reacción fundamental que se presenta sobre la superficie anódica es la oxidación del agua para forma oxígeno:



Desde el punto de vista del tratamiento de suelo, esta reacción tiene como consecuencia la generación de un frente ácido que, debido a procesos de arrastre, difusión y electromigración se moviliza hacia el cátodo. Del mismo modo, el sustrato tiene mayor interacción a estos protones en relación a los contaminantes, liberando con facilidad a estas especies y permitiendo su tratamiento, tal como se muestra en la figura 3.10. A su vez, la concentración de protones será mayor en las proximidades de las superficies anódicas, disminuyendo considerablemente conforme se alejan de las mismas [7].

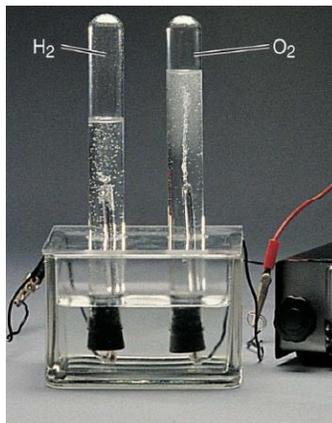
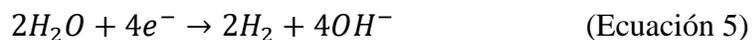


Figura 3.10 Proceso electrolítico del agua [43].

Por otra parte, la reacción que se lleva a cabo en el cátodo es la reducción del agua para promover la generación de iones de hidrógeno y oxidrilo.



Una de las consecuencias de la reducción del agua es la formación del frente alcalino, en el que los iones hidroxilo se mueven por procesos de difusión, convección electroosmótica y migración hacia la región anódica. El frente alcalino tiene un efecto contrario al ácido y provoca la adsorción de especies contaminantes por intercambio iónico o precipitación [42].

3.4.5 Calentamiento electroquímico.

Al aplicar una diferencia de potencial a través de un suelo, se genera un paso de corriente eléctrica entre los electrodos, el cual es proporcional a las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda. Sin embargo, no toda la potencia eléctrica suministrada al sistema da origen al desarrollo de estas reacciones, disipándose una fracción en forma de calor [43]. Del mismo modo, la potencia aplicada es la suma de diferentes contribuciones como:

- Potencial y sobrepotencial de pozo anódico. Energía necesaria para generar la reacción electroquímica y mantener su velocidad.
- Potencial y sobrepotencial de pozo catódico. Energía necesaria para el desarrollo del proceso catódico y mantener su velocidad.
- Potencial necesario para vencer resistencias eléctricas e iónicas. Energía generada por la presencia del potencial eléctrico sobre un material conductor. Es proporcional a la intensidad de corriente que circula externamente en el suelo y a la resistencia del suelo, y puede ser modelado a través de la ley de Ohm.

3.4.6 Electrodo.

En el proceso de remediación electrocinética de suelos contaminados, las características relacionadas con los electrodos son de gran relevancia, aspectos que van desde el tipo de material y área de contacto hasta la geometría y configuración en el sustrato.

De acuerdo a las investigaciones más recientes, los electrodos con mejores cualidades para la remediación son de metales nobles (platino, plata y oro) y de grafito. Estos materiales son inertes y garantizan que, por su disolución, no se formen iones metálicos en el medio que puedan afectar en los resultados obtenidos. En términos de aplicación real, el uso de electrodos basados en metales nobles es inviable y se utilizan otros tipos de materiales de

bajo costo como acero inoxidable y/o al carbón, materiales de naturaleza polimérica y grafito [7].

Con respecto al punto anterior, existe una serie de limitaciones para la selección de los electrodos, por ejemplo: el titanio solo se debe emplear como cátodo, ya que su utilización como ánodo provoca su pasivación. Este hecho restringe de forma importante su uso ya que impide revertir el sentido del campo eléctrico aplicado, y aprovechar las ventajas derivadas de la técnica. Por otro parte, el acero puede disolverse en el sustrato de estudio, dando lugar a la liberación de iones de hierro, causando un descenso significativo del frente ácido, ya que la reacción secundaria de electrodisolución de hierro compite directamente con la reacción de oxidación del agua [41].

De acuerdo a la geometría de los electrodos, suelen emplearse en forma de planchas o de cilindros. Tanto en un caso como en otro, los electrodos pueden ser compactos (totalmente solidos) o con vacío en su interior. Los electrodos con vacío permiten introducir o extraer un fluido producido por la circulación del sistema de tratamiento de lavado. Independientemente de su geometría, los electrodos pueden ubicarse directamente en el suelo a tratar o posicionarse en el interior de pozos de electrolito excavados en dicho suelo. En una primera opción, el flujo electroosmótico se ve favorecido, sin embargo, la resistencia proveniente del contacto entre electrodo y el sistema puede ser alta, por lo que se usa menor cantidad de agua para la alcanzar la conductividad iónica óptima de los procesos electrocinéticos. En la segunda opción, los electrodos están en contacto con una disolución electrolítica contenida en el sustrato que asegura la conductividad iónica del proceso electroquímico [8].

Otro aspecto importante referente a los electrodos es la configuración del suelo a tratar. Existen diferentes disposiciones, pero todas se basan en don:

- Electrodos/hileras de electrodos enfrentados.
- Sistema de ánodos rodeando a cátodo (o viceversa)

La configuración en hileras enfrentadas, se emplea cuando se acoplan varias tecnologías de tratamiento *in-situ* y se trata de hacer circular el agua en los dos sentidos durante repetidas ocasiones. La configuración circular aporta algunas mejoras cuando se intenta aprovechar el flujo electroosmótico para el lavado del suelo con vistas a un tratamiento posterior de los

efluentes generados. El espaciado utilizado entre los electrodos es muy variable y depende de la escala en la que se aplica el tratamiento [7].

3.5 Agentes tensoactivos.

Los agentes tensoactivos son compuestos que poseen una doble afinidad química debido a su estructura de tipo polar-apolar [44], su representación clásica se indica en la Figura 3.11.

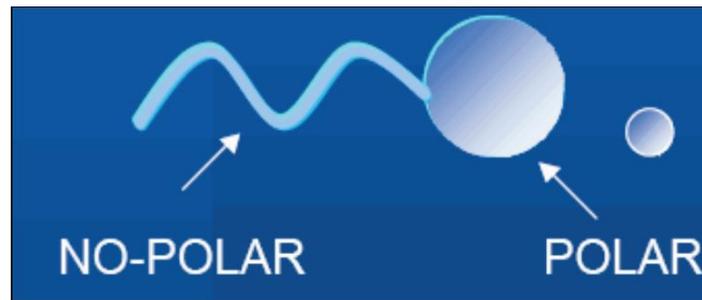


Figura 3.11 Esquema de una molécula tensoactiva [38].

La parte polar o hidrofílica es un grupo químico iónico o no iónico constituido por heteroátomos como azufre, oxígeno, nitrógeno, fósforo entre otros, que provocan un alto grado de solubilidad en sustancias polares, particularmente en agua. La parte no polar o hidrofóbica normalmente es una cadena alquílica que, en ciertos casos presentan átomos de un halógeno u oxígeno, la cual es soluble en compuestos orgánicos no polares, particularmente hidrocarburos, ceras, aceites y grasas. Debido a esta doble polaridad, una molécula tensoactiva tiene la capacidad de migrar a una interfase o una superficie con la finalidad de satisfacer sus dos tipos de afinidad [1].

Los compuestos de naturaleza tensoactiva están formados exclusivamente por iones y son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100°C). Una de sus características más relevantes es su baja presión de vapor a condiciones moderadas de presión y temperatura. Asimismo, se pueden emplear diferentes precursores del catión y del anión para la obtención de compuestos cuya caracterización favorece a una gran ventana de propiedades fisicoquímicas diferentes [44].

3.5.1 Clasificación de agentes tensoactivos.

Los agentes tensoactivos son clasificados comercialmente de acuerdo a su aplicación, sin embargo, sus propiedades y su uso dependen también del ambiente fisicoquímico, y pueden tener múltiples aplicaciones a veces muy diferentes [1]. Estos compuestos pueden ser clasificados de acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico o según sus procesos de disociación en el agua.

- Aniónicos. Estos compuestos son los más utilizados y producidos a nivel industrial, ocupando alrededor del 55% del mercado mundial. Los surfactantes más empleados son los carboxilatos (jabones), los sulfonatos (detergentes) o los sulfatos de metales alcalinos y otros cationes monovalentes, que pueden usarse en la recuperación terciaria de hidrocarburos.
- Catiónicos. Son los tensoactivos menos empleados debido a su elevado costo y su proceso de síntesis. Por lo regular son compuestos de tipo sal de amina terciaria o de amonio cuaternario. Los compuestos poseen características bactericidas importantes y una facilidad de adsorción sobre los sistemas biológicos y/o inertes con carga negativa.
- No iónicos. Estos ocupan el segundo lugar en la producción mundial de tensoactivos con el 40%. Su componente hidrofílico es del tipo alcohol, fenol, éter o amida y no se ionizan en el agua. Por otra parte, la cadena poliéter de tipo poli óxido de etileno le proporciona cierta hidrofobicidad a la molécula. El grupo hidrófobo es generalmente un grupo alquilo o alquilbenceno.
- Anfotéricos. Los compuestos presentan dualidad de cargas, una carga positiva y una carga negativa, como los aminoácidos, betaínas o fosfolípidos. Son empleados para aplicaciones particulares debido a su alto costo y proceso de síntesis.

3.5.2 Propiedades fisicoquímicas.

Los agentes tensoactivos presentan una ventana amplia de propiedades fisicoquímicas y como consecuencia, aplicaciones potenciales en diferentes rubros. Lo anterior los convierte en sustancias realmente valiosas debido a la posibilidad de seleccionar las propiedades físicas

y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en función de sus estructuras específicas. Algunas de estas propiedades a continuación [45]:

- Baja presión de vapor. Tienen una presión de vapor muy baja. Esta es la característica más relevante ya que los hace fácilmente manipulables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles. Del mismo modo, se pueden emplear procesos de separación como extracción líquido-líquido para recuperar los productos o subproductos y retirarlos del sistema [1].
- Amplia ventana de estabilidad térmica. Generalmente, los tensoactivos poseen una temperatura superior entre 350 y 400 °C dependiendo de la naturaleza del catión y anión, así como el tamaño de la cadena hidrocarbonada [46].
- Estabilidad química. Estos aditivos son químicamente inertes y no inflamables [1].
- Bajo punto de fusión. Este parámetro depende del tamaño de la cadena hidrocarbonada del compuesto, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Asimismo, un incremento en la simetría ocasiona un aumento del punto de fusión debido al empaquetamiento de los mismos. Normalmente, los tensoactivos tienen puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100 °C. [47].
- Densidad superior a la del agua. Esta propiedad puede variar entre 1.12 g cm⁻³ y 2.24 g cm⁻³ en función del peso y distribución molecular del tensoactivo [29].
- Viscosidad elevada. Normalmente es superior a los disolventes comunes, con un intervalo entre 10 y 500 centipoise [1].
- Buenas propiedades electroquímicas. Presentan gran estabilidad a los procesos de oxidación-reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales eléctricos, aunado a su alta conductividad iónica [39].

- pH variable. En función de la naturaleza del catión o anión se pueden tener compuestos ácidos, neutros o alcalinos [1].
- Alto grado de disolución. Solubilizan una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los parámetros solvatocrómicos indican que presentan una polaridad parecida a los alcoholes de cadena alquílica corta (C₂-C₅). Dicha cualidad permite que se utilicen en diversas aplicaciones pues disuelven una amplia gama de especies, tanto orgánicas e inorgánicas [1].
- La solubilidad 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 en el agente tensoactivo [29].
- Asociación micelar. En soluciones diluidas, el agente tensoactivo se encuentra en el seno del líquido bajo la forma de solución molecular. En el punto de concentración micelar crítica (CMC), el sistema acuoso se satura y las moléculas de tensoactivo promueven la formación de agregados de tipo coloidal denominadas “micelas”. Estos aglomerados agrupan entre decenas y centenas de moléculas, su estructura y dimensión varían en función de la interacción entre el catión y anión del surfactante [1].

3.5.3 Síntesis.

En general, la mayoría de los agentes tensoactivos se forman a partir de cationes que no contienen protones ácidos [48], siendo los heterociclos nitrogenados los más empleados por su distribución electrónica. La síntesis generalmente se puede dividir en dos etapas: la formación del catión deseado, y el intercambio aniónico donde sea necesario para formar el deseado.

La generación de los cationes generalmente parte de la protonación del sistema con un ácido moderado, o por reacciones de cuaternización de una amina o una fosfina, siendo más común con el uso un haloalcano. Para la protonación ácida se emplea nitrato de etilamonio disuelto

en solución acuosa ácido nítrico 3 mol L^{-1} con adición de etilamina a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Este proceso suele utilizarse para la preparación de cationes mayor peso molecular, en donde existe un claro riesgo de contaminación por amina residual [47].

En cambio, el proceso de alquilación posee ventajas importantes como una amplia gama de productos baratos los haloalcanos están disponibles y que las reacciones de sustitución generalmente ocurren sin problemas a temperaturas razonables. Además, las sales de haluro formadas pueden ser fácilmente convertidas en sales con otros aniones. En general, la reacción puede llevarse a cabo con cloroalcanos, bromoalcanos y yodoalcanos, bajo el mecanismo de sustitución nucleofílica [46]. La temperatura, la reactividad y el tiempo de reacción dependen mucho del haloalcano empleado, presentado cierta similitud al efecto de electronegatividad. De acuerdo con la literatura, es necesario calentar 1-metilimidazol con cloroalcanos a aproximadamente $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2-3 días para asegurar una reacción completa; caso contrario con los bromoalcanos, cuya reacción suele completarse dentro de las 24 horas y se puede lograr a temperaturas más bajas (aprox. $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$). La reacción con yodoalcanos a menudo se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, pero las sales de yoduro formadas son sensibles a la luz y requieren recipientes especiales [45].

El reacción general de síntesis de tensoactivos se divide en dos fases, la primera fase se basa en el tratamiento directo de las sales de haluros X^- ($-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3$) con un ácido de Lewis (AlCl_3), provocando un efecto extremadamente exotérmico, causando físicos en el producto como coloración, densidad y viscosidad; mientras que la segunda fase se fundamenta en reacciones de metátesis aniónica ó el intercambio aniónico a partir de una sal metálica del anión deseado, Me^+An^- , con precipitación del correspondiente haluro metálico, Me^+X^- , ó mediante el uso de una resina de intercambio iónico o por desplazamiento del ión haluro por un ácido fuerte H^+An^- , con liberación de H^+X^- [47].

3.5.4 Cationes y aniones empleados en la síntesis de agentes tensoactivos

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

el diseño de moléculas, 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 [44].

Los aniones y cationes más comúnmente empleados en la síntesis de estos compuestos se muestran en la figura 3.12 y 3.13 respectivamente [43].

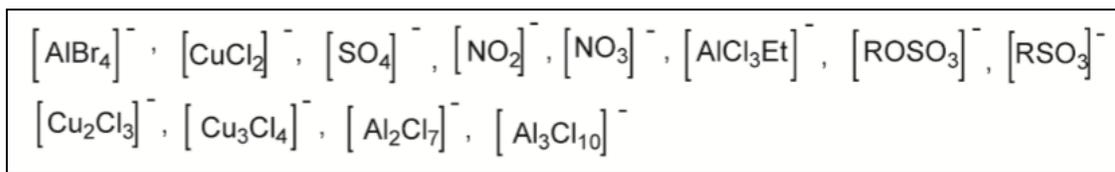


Figura 3.12 Aniones comunes para la síntesis de agentes tensoactivos [45].

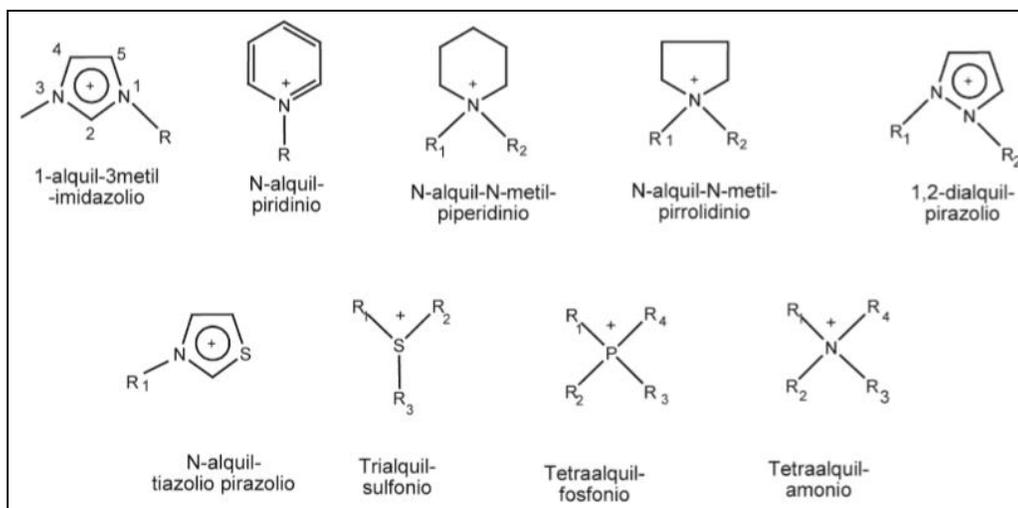


Figura 3.13 Cationes comunes para la síntesis de agentes tensoactivos [45].

3.5.4.1 Imidazol

El imidazol es un producto intermedio de la reacción de biosíntesis de la histidina que se obtiene del imidazol glicerol fosfato a partir de su deshidratación. De estructura cristalina, su fórmula molecular es $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ y su masa molecular es $68.077 \text{ g mol}^{-1}$. El imidazol se clasifica como compuesto orgánico aromático, con la característica de poseer un anillo pentagonal nitrogenado. Tiene propiedades anfotéricas, cualidad que mantienen algunos de

sus derivados. Del mismo modo, el imidazol se emplea para el desarrollo de medicinas y agentes farmacológicos. En la figura 3.14, se muestra la estructura química del imidazol [23].

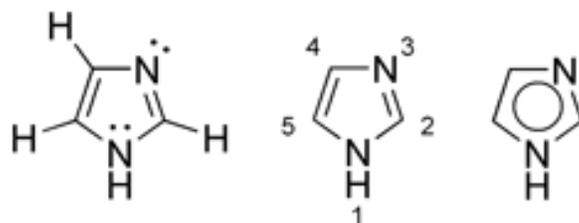


Figura 3.14 Estructura química del imidazol.

Por otra parte, el imidazol es empleado en la industria de electrónicos y materiales fotográficos y en la elaboración de compuestos anticorrosivos e inhibidores del fuego [24]. Entre los líquidos iónicos, los base imidazol han obtenido gran atención debido a su estabilidad térmica, alta conductividad iónica y amplia ventana electroquímica [48].

3.5.4.2 Piridina

La piridina es el compuesto más simple de la familia de heterociclos del tipo azina. Es una molécula derivada del benceno por reemplazo de un grupo CH por un átomo de N (figura 3.15). Es una sustancia incolora, que presenta puntos de fusión y ebullición de 42 y 115 °C, respectivamente. La piridina es soluble en agua y despiden un olor intenso y desagradable; tiene una toxicidad relativamente alta y sus vapores provocan daños al sistema nervioso así como problemas de fertilidad. Todos los átomos del heterociclo tienen una hibridación sp^2 , por lo cual, existe una nube de electrones π girando alrededor del anillo, esto le confiere un alto carácter aromático [49].

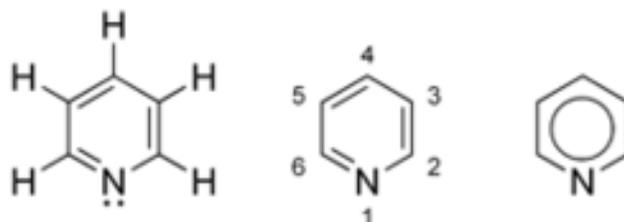


Figura 3.15 Estructura química de la piridina.

3.5.4.3 Pirazol

El pirazol es un heterociclo de cinco átomos con dos nitrógenos contiguos (figura 3.16), todos los átomos que lo componen, presentan una hibridación sp^2 , por lo cual están conjugados en el anillo cinco electrones π (cumpliendo con la regla de aromaticidad de Hückel), similar al imidazol. Es un sólido cristalino de punto de fusión de $66\text{ }^\circ\text{C}$ y punto de ebullición de $188\text{ }^\circ\text{C}$. Los derivados de pirazol presentan estabilidad química y aromaticidad. Muchos de ellos han sido utilizados comercialmente como productos farmacéuticos, plaguicidas y colorantes [49].

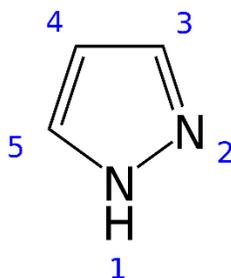


Figura 3.16 Estructura química de pirazol.

3.5.4.4 Pirrol

El pirrol está formado por cinco miembros con un nitrógeno dentro del anillo, es líquido a temperatura ambiente y posee un punto de ebullición de $129\text{ }^\circ\text{C}$; cuando se expone al aire o la luz tiende a oscurecerse. El pirrol es un compuesto aromático por lo cual, todos los elementos del heterociclo presentan una hibridación sp^2 , presentando una densidad electrónica orientada hacia el nitrógeno [49].

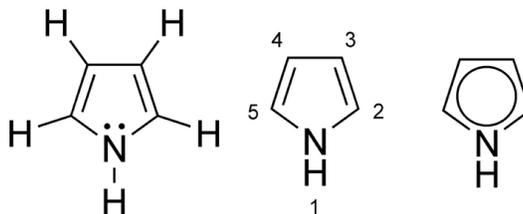


Figura 3.17 Estructura química de pirrol.

3.6 Técnicas de caracterización fisicoquímicas

3.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Las técnicas espectroscópicas se fundamentan en la interacción de la materia de los compuestos con la radiación. Lo anterior ocasiona fenómenos como la absorción o la dispersión (scattering). Cuando una molécula absorbe o emite energía o partículas subatómicas, su condición energética varía. Generalmente esta variación se expresa como un cambio en la energía de movimiento de la molécula, y como un cambio en su estado electrónico rotacional o vibracional. Cada uno de estos procesos requiere una cantidad de energía relacionada con la diferencia de estado que se realiza, de tal forma que se pueden considerar independientes. Con excepción de los cambios traslacionales, los momentos energéticos de las moléculas están cuantizados, como consecuencia, los procesos de absorción y emisión sólo se desarrollan a frecuencias específicas de los fotones. Para cada estructura molecular, su espectro de adsorción/emisión presenta una "huella" de la misma. Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas comparadas con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible) [50].

Aunque no todas las rotaciones y/o vibraciones generan una absorción de radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento dipolar diferente de cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento diferente de cero en la molécula, son activos al infrarrojo. Un espectro rotacional activo en la región infrarroja necesita que la molécula sea polar, mientras que un espectro vibracional activo requiere que el movimiento vibracional de los átomos de la estructura promueva un momento dipolar no nulo, de acuerdo con la teoría del interferómetro de Michelson [51].

La fuente genera ondas de radiación que pasan a través de un "*beamsplitter*", este dirige el 50% de la radiación a un espejo fijo, mientras que la otra mitad a un espejo móvil. Ambos rayos se acoplan en el *beamsplitter* de una forma constructiva o destructiva dependiendo de la inclinación del espejo. El producto es un interferograma (gráfico que relaciona la intensidad en función del tiempo) y que un algoritmo matemático (transformada de Fourier) en un diagrama de intensidad en función de la frecuencia (espectro) [52].

3.6.2 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 ^{13}C e ^1H de un compuesto orgánico [50].

Cada núcleo de cada átomo posee carga eléctrica específica y generan un comportamiento similar al de los imanes, debido a que presentan un momento magnético intrínseco. A este momento magnético, se lo conoce como giro nuclear, o bien *spin*. Esta palabra significa girar y hace referencia a una propiedad macroscópica de las cargas eléctricas, cualquier cuerpo macroscópico cargado en rotación genera un campo magnético perpendicular al plano de giro [53].

No obstante, cuando un campo magnético se aplica, los núcleos con *spin* positivo se dirigen hacia la misma dirección del campo, en una condición de energía mínima denominada estado de *spin* α . Por otra parte, los núcleos con *spin* negativo se situán en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de energía conocido como estado de *spin* β [54].

Cuando los núcleos regresan a su condición inicial desprenden señales cuya frecuencia está asociada a la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de *spin* α y β . El espectrofotómetro de RMN encuentra estas señales y las relaciona como una gráfica de frecuencias en función de la intensidad, el cual es denominado espectro de RMN [50].

Para el análisis, se disuelve el analito en un compuesto deuterado y se coloca en un tubo de vidrio largo, posteriormente se coloca dentro del compartimiento de campo magnético del espectrofotómetro. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical, mientras un breve pulso de radiación excita a todos los núcleos simultáneamente. Debido a que el pulso de radiofrecuencia abarca un amplio intervalo de frecuencias, los protones absorben de forma individual la radiación necesaria para entrar en resonancia (cambio de estado de *spin*). En cuanto los núcleos regresan a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre las condiciones de giro. La intensidad de esta frecuencia decrementa con el tiempo conforme todos los núcleos regresan a su estado original.

Posteriormente, el detector recoge la intensidad respecto al tiempo y la computadora convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia [53].

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. Esta técnica es la más empleada en la identificación y elucidación de nuevos compuestos orgánicos [52].

3.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es parte de un conjunto de métodos térmicos desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura [55]. Precisamente, los estudios termogravimétricos han sido empleados para el análisis de las reacciones básicas en la descomposición y degradación de compuestos sólidos y líquidos. Asimismo, la termogravimetría describe los procesos de adsorción, desorción y cambios fisicoquímicos de los materiales en presencia de oxígeno o en un ambiente de gas inerte [56].

Esta técnica no permite comprobar la composición química de los compuestos ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea.

Esta técnica consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal), siendo un análisis dinámico, aunque también puede ser isoterma. Como resultado se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo expresados en un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa.

3.6.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que estudia los procesos de diferencia de entalpías de materiales como puede ser el cálculo de calores específicos a condiciones de presión y temperatura, puntos de fusión, ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de transiciones de primer y segundo orden. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C [56]. La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene un lugar entre la muestra y el material inerte estándar en un intervalo de tiempo o temperatura, cuando ambas sustancias están en condiciones específicas y controladas mediante un programa de análisis diferencial.

3.6.5 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-vis)

La técnica de espectroscopía ultravioleta-visible está relacionada con los cambios o transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía de ciertos grupos o átomos de las moléculas. Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía denominado como enlazante y otro de energía mayor, conocido como antienlazante. Los enlaces covalentes que se forman entre los orbitales de dos átomos y que se ligan químicamente pueden clasificarse entre enlaces de naturaleza σ o π [57].

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazantes: σ^* en el caso de un orbital molecular enlazante σ y π^* en el caso de un orbital molecular enlazante π . La absorción de energía radiante por los electrones σ ó π resulta en la excitación de éstos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales antienlazantes. La absorción de radiación es capaz de efectuar dichas transiciones. Un espectro ultravioleta-visible es básicamente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible, para un material en específico se puede desarrollar un gráfico estándar del absorptividad (ϵ) en función de la longitud de onda (λ). Los valores de longitud de onda de las señales de absorción pueden relacionarse con la naturaleza de enlace en una

determinada molécula, y son importantes para elucidar los grupos funcionales característicos de la molécula [56].

La prueba UV-Vis no es una técnica específica para una serie de sustancias determinadas. Algunos factores que pueden influir en la absorción de los compuestos son: la naturaleza del disolvente, el pH de la disolución, la temperatura del sistema, la concentración electrolítica, la presencia de materiales interferentes, así como las variaciones de ancho de banda [57]

3.6.6 Conductimetría

La conductimetría es la medición fisicoquímica del flujo de corriente que resulta de la aplicación de una fuerza eléctrica dada y depende del número de especies contenidas en un sistema acuoso [58]. Esta técnica se relaciona con los procesos de difusión, transporte, movilidad y migración de iones disueltos. Este parámetro se mide con un conductímetro, el cual posee un sensor que le permite cuantificar los cambios de esta magnitud. El método conductimétrico consiste en medir la conductividad de disoluciones de diferente concentración de soluto para la identificación de fenómenos de transferencia de carga presentes en el sistema de estudio [59].

3.6.7 Tensiometría por método de gota colgante

La tensión superficial se define como la cantidad de fuerza necesaria para extender su superficie por unidad de área. Este concepto supone que el fluido posee una resistencia para incrementar su superficie. La tensión superficial describe la interacción de las fuerzas intermoleculares presentes en los líquidos, así como su relación con las superficies sólidas que entran en contacto con ellos, dando lugar al parámetro fisicoquímico de capilaridad. El método de gota colgante consiste en analizar la forma de una gota suspendida de un tubo capilar considerando que la gota es simétrica respecto a un eje de referencia (de tal forma que la gota puede ser observada de diversos ángulos), siendo estudiada en un momento específico, generalmente cuando se encuentra inmóvil [59, 60]. El análisis se efectúa con una cámara que digitaliza la imagen de la gota, de manera que la forma de la gota será

proporcional a la tensión superficial del líquido que se calcula mediante la fórmula de Young-Laplace expresada en la ecuación 4:

$$P'' - P' = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Dónde:

P' : Presión en la fase externa (kPa) σ : Tensión Superficial (dina cm)

P'' : Presión en la fase interna (kPa) r: Radio de curvatura (cm)

3.6.8 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría engloba una serie de técnicas electroquímicas fundamentadas en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en una disolución de estudio. En estos métodos, se analizan las diferencias de intensidad de corriente, como una relación matemática del voltaje aplicado a través de la celda electroquímica. Este procedimiento promueve la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual se divide en 2 etapas: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y el mecanismo de transferencia de masa. Ambas etapas se basan en los fenómenos de migración (desplazamiento de especies por presencia de carga), convección (movilización de la materia por diferencial físico) y difusión (transporte de las especies por diferencia de concentración). Generalmente, la reacción de electrólisis se lleva a cabo en condiciones que favorezcan al fenómeno de difusión debido a que es fundamental para el transporte de especies electroactivas; por otra parte, la migración y la convección se reducen añadiendo un exceso de la disolución electrolítica, previniendo el movimiento causado por agitación y/o cambios de temperatura [61]. En la voltamperometría cíclica, el cambio o diferencial de potencial de un electrodo fijo colocado en una disolución sin agitación es causado por una respuesta 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 4.5, y aporta información rápida acerca del comportamiento oxido-reductor de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos [62].

El potencial se modifica de forma lineal desde E_0 hasta E_f , y el sentido del barrido se invierte una vez alcanzado el valor final y el potencial vuelve a su valor original E_0 ; este cambio de estado de excitación se puede reproducir las veces requeridas en el estudio. La diferencia de potencial a los que tiene lugar la inversión se les denomina potenciales de cambio. El intervalo de diferencia de potencial elegido para un experimento dado, es aquel en el que se consigue la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies [63].

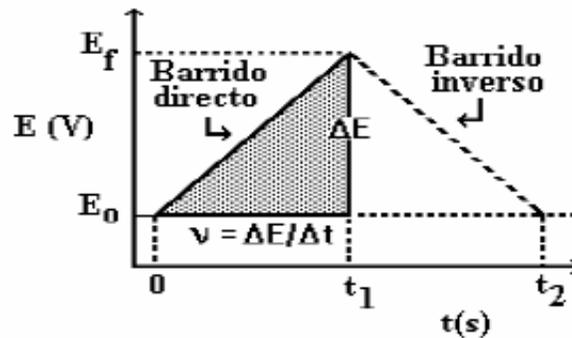


Figura 3.18 Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltamperometría cíclica.

Dependiendo del tipo de análisis, el sentido del barrido de inicio puede ser positivo o negativo. La figura 4.6 muestra la respuesta común para la voltamperometría cíclica de un sistema reversible, en la cual se indican los distintos valores que describen los fenómenos que se llevan a cabo durante el proceso. Se observan los siguientes: 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).

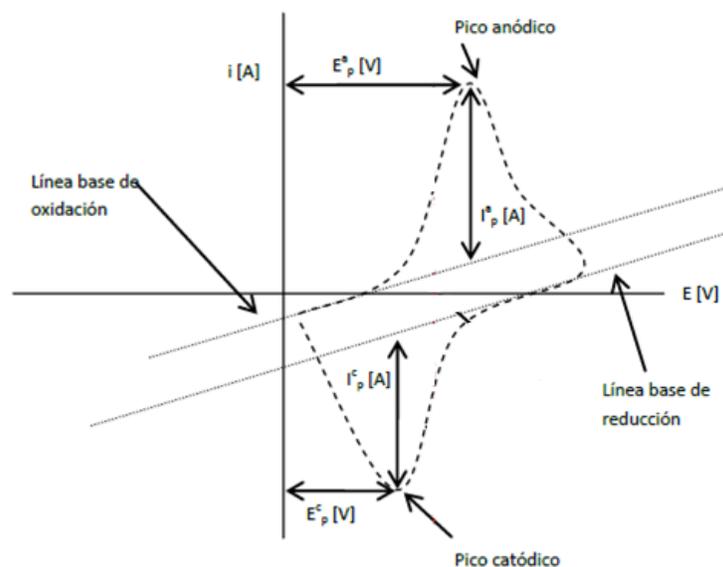


Figura 3.19 Voltamperograma cíclico para una reacción reversible.

En un inicio, la intensidad de corriente es nula debido a la ausencia de especies reducibles u oxidables. Al acercarse a la zona de reducción se efectúa una intensidad catódica; posteriormente, se puede observar un rápido incremento de la intensidad de corriente conforme disminuye la concentración cerca de la superficie del electrodo. La intensidad del pico se debe a dos componentes básicos de electroquímica: la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y la intensidad de corriente causada por fenómenos de difusión. La primera señal disminuye rápidamente conforme la capa de difusión se expande hacia el exterior de la superficie electródica. La intensidad de la sección anódica se genera por la reoxidación del material reducido que se ha aglomerado cerca de la superficie del electrodo de trabajo durante el barrido inverso. La intensidad de la sección anódica produce un pico y después disminuye conforme se consume el material reducido en el ánodo [64].

3.6.9 Voltamperometría electrodo disco rotatorio (EDR)

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es utilizado para uno de los pocos sistemas en los cuales se toman en cuenta efectos convectivos, difusivos e hidrodinámicos. Es un dispositivo simple

que se construye a partir de un disco conductor incrustado o acoplado a un material aislante, en dónde, uno de los factores más importantes, es que no se produzca el ingreso de la disolución entre el disco conductor y el material aislante. El electrodo está en contacto con una varilla conductora conectada a un motor que gira a una cierta frecuencia (revoluciones por minuto). El parámetro para este experimento es la velocidad angular ω (s^{-1}) que relaciona la circunferencia del electrodo y la frecuencia [65].

La técnica se fundamenta en la voltamperometría de barrido lineal (LSV), en la que se aplica un barrido lineal de potencial que parte de un valor inicial y llega hasta uno final. Se aplica una determinada velocidad angular, la cual es fijada. Bajo estas condiciones, se alcanza un perfil en donde la corriente llega a un estado estacionario generada por un aporte constante de masa al electrodo, de un valor constante, a lo que se le denomina corriente límite (i_L), ya sea anódica o catódica.

La característica más importante cuando se alcanza esta región de corriente, es que la concentración de la especie electroactiva oxidada o reducida en la superficie del electrodo no depende de la difusión de dicha especie hacia el electrodo. Esto se debe a que en este caso la capa de difusión mantiene un espesor constante gracias a la agitación de la disolución que proviene de la rotación del electrodo [66].

Bajo estas condiciones, se encuentra definida la ecuación de Levich, la cual describe el comportamiento tanto en la rama catódica como en la anódica con respecto a la velocidad angular como se indica en la ecuación 5. Para estas ecuaciones C_0 y D_0 son respectivamente la concentración en el seno de la disolución y el coeficiente de difusión de la especie oxidante y C_R y D_R serán igualmente la concentración en el seno de la disolución y el coeficiente de difusión de la especie reductora. El parámetro de intensidad de corriente límite se obtiene en amperios (mA) cuando F está expresado en $C\ mol^{-1}$, D en $cm^2\ s^{-1}$, A en cm^2 , C en $mol\ cm^{-3}$, ω en $rad\ s^{-1}$, v en $mV\ s^{-1}$.

$$i_L = 0.62nFA D_0^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} v^{-\frac{1}{6}} C_0 \quad (\text{Ecuación 5})$$

3.6.10 Cloruros

Las sales pueden encontrarse en el suelo de varias formas: precipitadas bajo la forma de cristales, disueltos en una disolución o bien retenidos y/o absorbidos en el sustrato. El contenido de sales se modifica con el cambio de la humedad edáfica, pasando las sales de un estrato a otro. Estas sales provienen de la meteorización de las rocas ígneas y se acumulan en rocas sedimentarias, suelos y aguas [67].

Las sales más frecuentes en los suelos son los cloruros de sodio, magnesio, calcio y potasio, responsables de la salinidad del suelo y promotores de la formación de iones cloruros en el sustrato. Para la cuantificación de sales se utiliza el Método de Mohr [68] basado en la titulación volumétrica con nitrato de plata 0.01 N empleando como solución indicadora cromato de potasio 5% peso. Este método se fundamenta en la reacción de sustitución de la plata con los cloruros para generar un precipitado de cloruro de plata de apariencia blanquecina. Al aproximarse al punto de equivalencia se agota el ion cloruro y comienza la precipitación del cromato. La formación de cromato de plata se distingue por el cambio de coloración de la disolución, pasando a un color anaranjado-rojizo, dando por finalizado el experimento. Para la cuantificación de cloruros se utiliza la ecuación 6:

$$Cl^{-}(ppm) = \frac{[(mL AgNO_3 \ 0.01N)(Equiv. AgNO_3)(100000)]}{mL \ de \ alicuota} \quad (Ecuación \ 6)$$

3.6.11 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión por rayos X (SEM/EDX).

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), es una técnica que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un dispositivo que permite la observación, identificación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos. Presenta una amplia profundidad de análisis, la cual favorece la visibilidad y enfoque de las secciones de la muestra. Ésta técnica brinda información topográfica sobre la superficie de material analizado y el análisis EDX proporciona información sobre su composición química [43].

Esta técnica normalmente se fundamenta en la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra sólida. Este haz provoca la manifestación de diferentes señales que, captadas con

Capítulo 3. Marco Teórico

detectores adecuados, facilitan parámetros e información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios genera una imagen de la morfología superficial,, mientras que la señal de los electrones retrodispersados proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio. Por otra parte, la señal de rayos X presenta los espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra [69].

4 Metodología

La metodología usada en este proyecto se ilustra en la figura 4.1, la cual abarca desde la síntesis de cada uno de los agentes tensoactivos utilizados, sus respectivas pruebas de concentración micelar crítica hasta el análisis fisicoquímico de los sustratos de estudio.

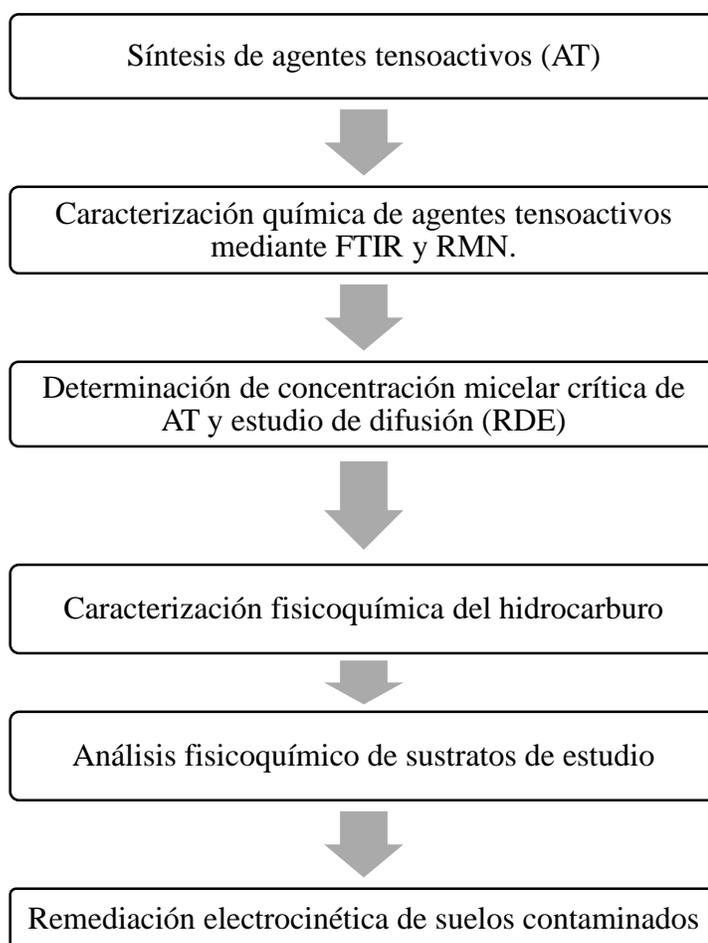


Figura 3.1. Diagrama de la metodología del proyecto

4.1. Reactivos.

En la tabla 4.1 se enlistan los reactivos utilizados en el desarrollo de los agentes tensoactivos durante este semestre.

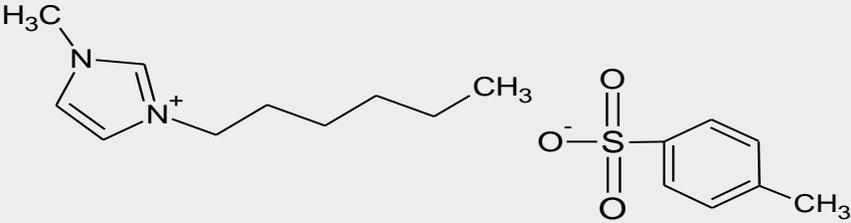
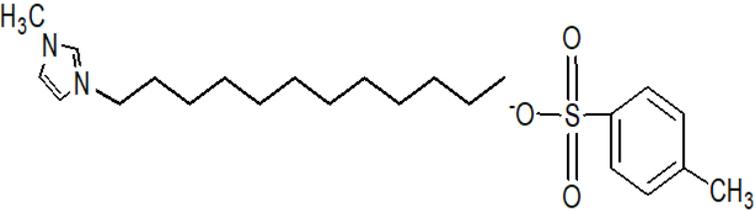
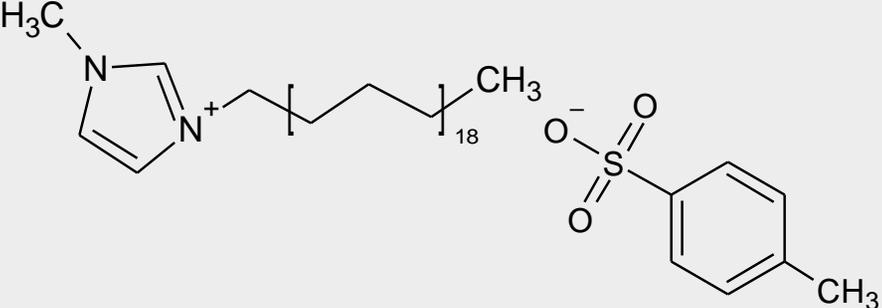
Tabla 4.1. Reactivos empleados para síntesis.

Reactivo	Pureza	Marca	CAS
1-Metilimidazol	99%	Sigma-Aldrich	616-47-7
2-Metilpiridina	98%	Sigma-Aldrich	109-06-8
Bromohexano	98%	Sigma-Aldrich	111-25-1
Bromododecano	98.5%	Sigma-Aldrich	151-21-3
Bromooctadecano	97%	Sigma-Aldrich	112-89-0
P-Toluensulfonato de sodio	95%	Sigma-Aldrich	657-84-1
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
Acetonitrilo	99.8%	Sigma-Aldrich	75-05-8
N, N-Dimetilformamida	99.8%	Sigma-Aldrich	68-12-2
Tolueno	99.9%	Sigma-Aldrich	108-99-3

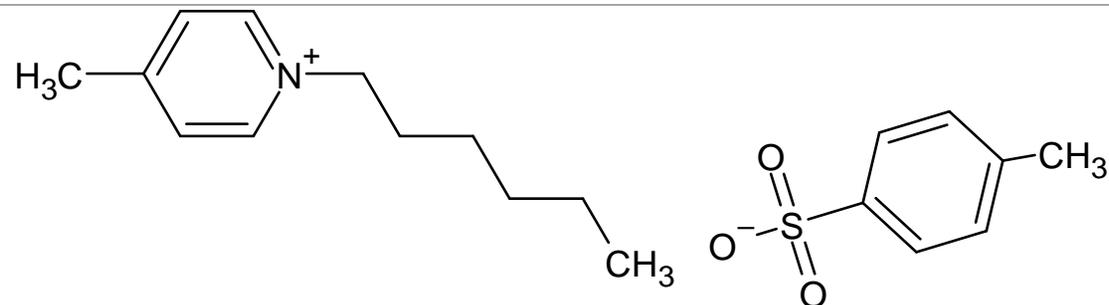
4.2. Síntesis de agentes tensoactivos.

En los agentes tensoactivos sintetizados se utilizaron como cationes 1-metilimidazol y 2-metilpiridina, los cuáles fueron preparados a partir de las etapas de formación de catión (alquilación) e intercambio aniónico. En la tabla 4.2 se muestra la nomenclatura de los compuestos sintetizados

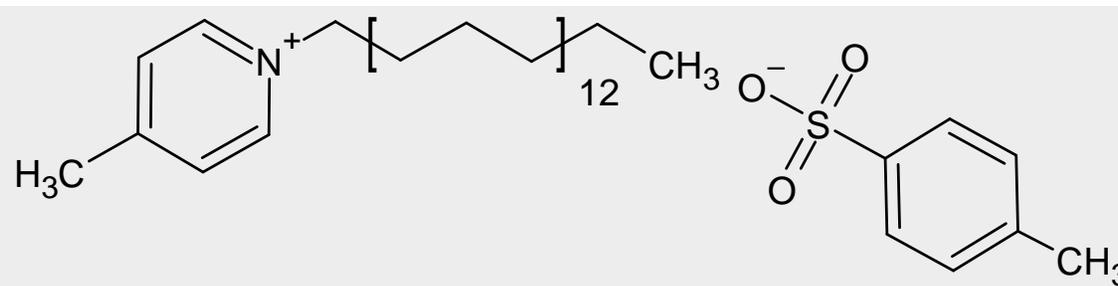
Tabla 4.2. Nomenclatura de los tensoactivos.

Clave	Nombre del líquido iónico	Estructura
C6IMI	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio	
C12IMI	P-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio	
C18IMI	P-toluensulfonato de 1-metil-3-octadecilimidazolio	

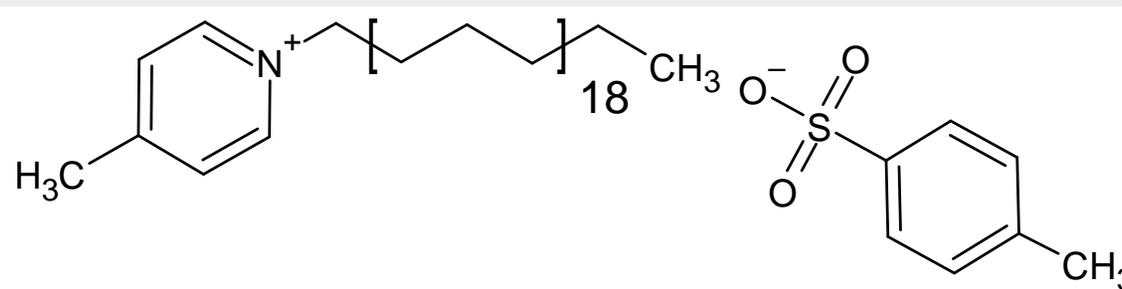
C6PIR P-toluensulfonato de 2-metil-5-hexilpiridinio



C12PIR P-toluensulfonato de 2-metil-5-dodecilpiridinio



C18PIR P-toluensulfonato de 2-metil-5-octadecilpiridinio



4.2.1. Reacción general de síntesis de agentes tensoactivos

Para la síntesis de los agentes tensoactivos se seleccionaron dos compuestos de naturaleza nitrogenada: 1-metilimidazol y 2-metilpiridina. Para la formación catiónica, se llevaron a cabo reacciones con bromuros alquílicos de cadenas hidrocarbonadas de diferente tamaño (6, 12 y 18 carbonos) se llevó a cabo durante 24 h., utilizando etanol como medio de reacción, reflujo, una temperatura de 80°C y agitación constante, como se muestra en la figura 4.2.

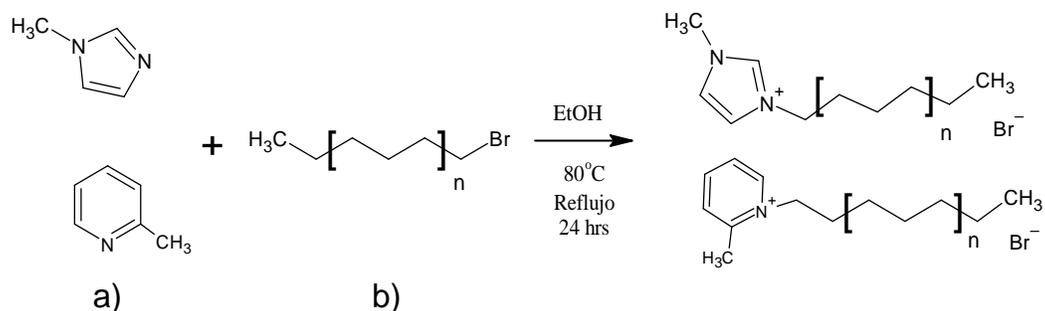


Figura 4.2. Esquema general de reacción general de síntesis de los precursores: a) 1-metilimidazol, 2-metilpiridina; b) bromohexano, bromododecano, bromooctadecano.

Para la purificación se utilizó un rotoevaporador para eliminar el etanol presente en los compuestos sintetizados.

En la figura 4.3 a) y b) se muestran, el sistema de reacción y su proceso de purificación respectivamente.

a)



b)

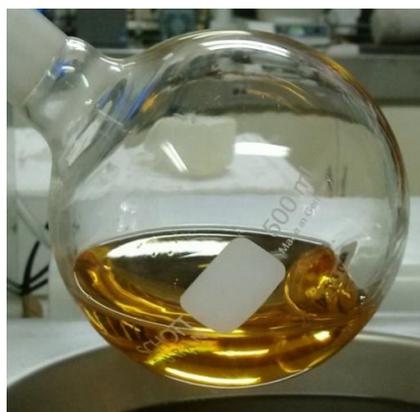


Figura 4.3. a) Sistema de reacción y b) Purificación mediante rotoevaporador.

Posteriormente se realizaron reacciones de intercambio aniónico, utilizando los diferentes precursores sintetizados y el p-toluensulfonato de sodio. Las reacciones se llevaron a cabo durante 24 h, utilizando etanol como medio de reacción, a una temperatura de 80°C y agitación constante, como se muestra en la figura 4.4.

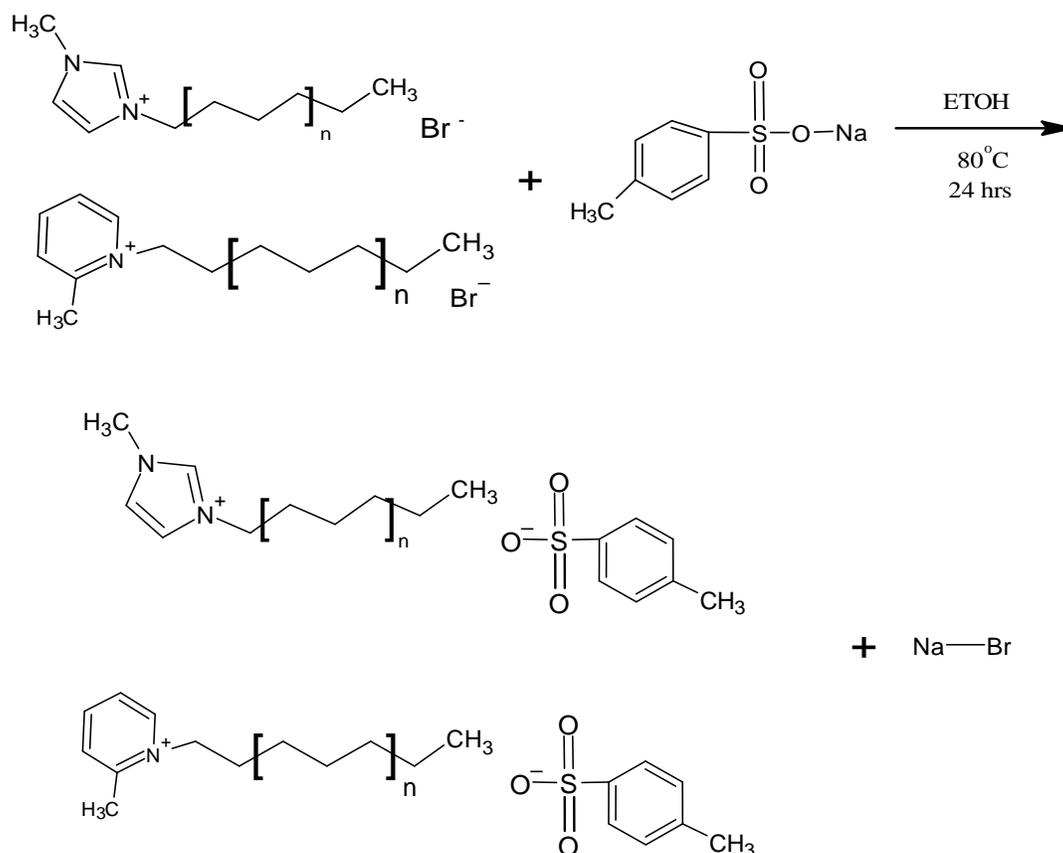


Figura 4.4 Esquema general de reacción de síntesis de agentes tensoactivos.

Para la purificación se utilizaron ciclos de evaporado, lavados con éter etílico para separar la sal de los tensoactivos y filtración, para eliminar el bromuro de sodio, presentes en las moléculas sintetizadas.

4.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas de agentes tensoactivos

Dentro de las caracterizaciones químicas 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.

4.3.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La caracterización química para determinar los grupos funcionales que conforman las moléculas sintetizadas se desarrolló mediante un espectrofotómetro de FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, colocando una gota de muestra sobre la placa circular del ATR (Reflectancia Total Atenuada) con 12 barridos, en un intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} . Cabe mencionar que con este análisis, se corroboró la correspondencia de señales de los compuestos, los cuales presentaban la misma naturaleza de cationes y aniones, y cuya diferencia radicaba en el tamaño de la cadena hidrocarbonada, visualizada en la sección propia de las flexiones y vibraciones de enlaces alquílicos.

4.3.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Esta técnica se desarrolló para determinar la estructura química y las interacciones de compuestos sintetizados [53]. Para el análisis, se disolvieron 15 mg de agente tensoactivo, en 0.5 mL de agua deuterada. La muestra se colocó en un tubo de vidrio largo que posteriormente, se introdujo dentro del compartimiento de campo magnético del espectrofotómetro. Se realizaron los espectros ^1H y ^{13}C de cada molécula sintetizada.

4.4 Técnicas de caracterización térmica.

La caracterización térmica realizadas en este proyecto fueron el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido, los cuales permiten conocer el efecto del calor en los compuestos sintetizados, datos relevantes como transiciones térmicas y/o cambios físicos tras la variación de temperatura en un periodo de análisis [27, 55]. Ambas técnicas se realizaron en un equipo termogravimétrico SERATAM TGA, utilizando un intervalo de temperatura de 40 a 500 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.5 Determinación de concentración micelar crítica (CMC)

La concentración micelar crítica es una propiedad importante de los tensoactivos y se determinó a partir de métodos convencionales como: conductimetría, espectroscopía ultravioleta visible, tensiometría y voltamperometría cíclica, en donde se relacionó el efecto de la concentración con el cambio de la conductividad, absorbancia y tensión interfacial del sistema surfactante-agua [20-23]. Se prepararon disoluciones de los compuestos sintetizados de 10 hasta 1000 mg L⁻¹, empleando agua desionizada como disolvente.

4.5.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis)

Se utilizó un espectrofotómetro UV-vis de marca Cintral 303 GBC, en donde se analizaron las disoluciones de los compuestos sintetizados. Se trabajó con una celda de 10 mm. de espesor en un intervalo espectral de 800 a 200 nm. Se observó el efecto del cambio de concentración en la absorbancia máxima de cada disolución.

4.5.2 Conductimetría

El método conductimétrico consiste en medir la conductividad de disoluciones que contienen de distinta concentración de tensoactivo. Previo a llegar a la CMC los datos presentan una pendiente, la cual cambia debido a la formación de micelas y aglomerados [70].

Las disoluciones de tensoactivos fueron analizadas con un conductímetro HM digital, en el intervalo de concentración propuesto previamente. Tras la experimentación, se generaron las curvas de conductividad en función de la concentración para la determinación del punto de saturación micelar.

4.5.3 Tensiometría por método de gota colgante

Para la obtención de resultados se utilizó un tensiómetro de la marca Attension, modelo Theta Lite 101, en donde se analizaron las diferentes disoluciones de agentes tensoactivos sintetizados. Tras la experimentación, se elaboraron las curvas de variación tensión superficial en función de la concentración para la verificación del punto de inflexión en la tendencia del parámetro fisicoquímico.

4.5.4 Voltamperometría cíclica

Para el análisis electroquímico, se colocaron 10 mL de cada disolución de tensoactivo en una celda electroquímica utilizando un potenciostato galvanostato AutoLab AUT86218, con un intervalo de potencial de 0 a 1 V y una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} . El electrodo de trabajo fue platino de 1 mm de diámetro, un electrodo de referencia de platino y un contraelectrodo de titanio. Tras la obtención de resultados, se registraron los puntos de inflexión de los voltamperogramas, los cuales están asociados al inicio del proceso de oxidación de cada molécula.

4.6 Voltamperometría Electrodo Disco Rotatorio (EDR)

Para el análisis del efecto convectivo sobre la movilidad de las especies, se colocaron 10 mL de la disolución de tensoactivo en una celda electroquímica empleando un potenciostato BASi 100 B /W y su aditamento de disco rotatorio BASi-RDE-2. El electrodo de trabajo fue de pasta de carbón de 3 mm de diámetro, como el electrodo de referencia Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino, mediante la técnica de voltamperometría cíclica, variando las velocidades de rotación de 500 a 7500 rpm con incrementos de 500 rpm y una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

4.7 Caracterización química del suelo

4.7.1 Cloruros

Las sales pueden encontrarse en el suelo de varias formas: precipitadas bajo la forma de cristales, disuelta en una disolución o bien retenida y/o absorbida en el sustrato. Para su determinación se realizó el Método de Mohr que se basa en una valoración con nitrato de plata 0.01 N utilizando como indicador una solución de cromato de potasio 5%. Tras la aparición de un color rojo ladrillo se dejó de añadir nitrato de plata a la alícuota, registrando el volumen necesario para lograr el equilibrio químico [68]. Finalmente, se realizaron los cálculos empleando la ecuación 6, mencionada previamente en el capítulo 3.

4.7.2 Microscopia electrónica de barrido con Espectroscopía de dispersión por rayos X (SEM/EDX).

La morfología de las muestras de suelo se analizó mediante la microscopía de barrido empleando un microscopio SEM marca Jeol JSM-6390LV, con emisión de campo para imágenes de alta resolución. La composición elemental de las muestras se determinó por espectroscopía de dispersión de rayos X con un espectrofotómetro de EDX marca Oxford Instruments, INCAx-sight acoplado al microscopio SEM.

4.8 Caracterización química del petróleo

Se determinó la densidad API del crudo “Aragón”, utilizando un densímetro Anton Paar DMA 4500 M. Se colocaron 5 mililitros de hidrocarburo dentro la sección de medición, posteriormente, se seleccionó el modelo de densidad API establecido por la norma ASTM D5002 [71]. Los resultados fueron analizados para la clasificación del crudo dentro de los estándares del Instituto Americano del petróleo.

Asimismo, se realizó el análisis S.A.R.A para la cuantificación de las fracciones del crudo mediante cromatografía por columna abierta. Se empleó la metodología propuesta por la normativa ASTM D4124-97 [72]. En una primera etapa, 1 g de crudo se disuelve en 100 mL de tolueno, se calienta a 80°C por 50 minutos con agitación mecánica para la obtención de los compuestos inorgánicos. Posteriormente, estos fueron separados mediante una bomba de vacío y un filtro de poro abierto. En la segunda etapa, los asfaltenos fueron separados de los maltenos (Saturados, Aromáticos y Resinas) utilizando 100 mL heptano y calentando a 80°C durante 30 minutos. Tras un proceso de filtrado, se obtuvieron las fracciones S.A.R. La cromatografía a columna abierta se realiza para separar las fracciones malténicas. Previo al proceso, se llena la columna con sílica y alúmina, en proporciones definidas por la norma. Después se hace pasar 1 gramo de maltenos por la columna y se diluye con hexeno para la obtención de saturados, mezcla benceno/heptano (2:1) para la recuperación de aromáticos y diclorometano para la obtención de las resinas. Cada una de las fracciones se pesa y se calcula el porcentaje, considerando la masa inicial de hidrocarburo utilizado.

Por otra parte, se desarrolló la curva de calibración del crudo, utilizando disoluciones porcentuales de 10-100 mg L⁻¹. Para su construcción, se determinaron los valores de absorbancia máxima en función de las bandas características de los componentes del petróleo

(Compuestos bencénicos con $\lambda_{\max} = 232$ nm, compuestos nafténicos con $\lambda_{\max} = 264$ (nm) y derivados nafténicos monosustituídos con $\lambda_{\max} = 304$ nm.

4.9 Remediación electrocinética de suelos contaminados con hidrocarburos

Las disoluciones de agentes tensoactivos utilizadas en la remediación se prepararon a la concentración micelar crítica de cada molécula reportada previamente. Los suelos fueron contaminados con 10% peso de petróleo a partir de un mezclado manual. Se añadió 70% peso de cada disolución de agente tensoactivo [9]. Posteriormente se colocó el suelo contaminado en una celda electrocinética de 9 cm³ (3 x 2 x 1.5 cm). Se utilizó una fuente de energía marca Long Wei LW305KDS, 2 electrodos de acero inoxidable que funcionaron como ánodo y cátodo. Se aplicó un potencial de corriente de 4 V, a intensidad de corriente constante (0.5 A) durante 1, 4 y 8 h. Se registraron los valores de pH de las diferentes zonas de la celda (AI-anódica inferior, AS-anódica superior, CI-central inferior, CS-central superior, CAI-catódica inferior, CAS-catódica superior) con un potenciómetro de suelos marca Survey Instrument. Se midieron los valores de potencial eléctrico en las diferentes secciones empleando un multímetro Steren MUL-285.

4.10 Diseño de prototipo de celda para pruebas de remediación electrocinética.

Se desarrolló una búsqueda bibliográfica sobre las celdas electrocinéticas diseñadas en los últimos años. Se compararon los materiales, las dimensiones y el tipo de remediación para la elaboración del prototipo.

De acuerdo con la información de la literatura, se desarrolló el prototipo utilizando una placa de acrílico térmicamente estable y pegamento epóxico para la construcción de la celda. Las dimensiones de la celda fueron 10 x 10 x 8 cm (L, A, h) debido al estudio de procesos de migración de contaminantes. La celda se construyó de con una forma de auto ensamblaje para la obtención de muestras de suelo tras la remediación electrocinética.

Se llevaron a cabo pruebas de remediación electrocinética considerando las mejores condiciones de trabajo de acuerdo a los análisis preliminares. El tratamiento se realizó para 400 g. de suelo contaminado aplicando una diferencia de potencial de 8V, de 0 a 8 h de tratamiento, con un arreglo de electrodos cara a cara. Se midieron parámetros como pH, intensidad de corriente y concentración de hidrocarburos de las secciones de la celda.

5 Análisis y Resultados

5.1 Moléculas sintetizadas

En la tabla 5.1 se muestra la nomenclatura de los tensoactivos sintetizados en este semestre. Se sintetizaron 6 diferentes compuestos, utilizando como catión 1-metilimidazol y 2-metilpiridina, como anión el grupo toluensulfonato y variando la cadena hidrocarbonada de 6, 12 y 18 carbonos, respectivamente. Esta variación provocó cambios fisicoquímicos como densidad, viscosidad, estado físico, así como en sus procesos de micelización, siendo de gran relevancia para la agrupación de monómeros, formación de micelas y transporte de componentes orgánicos presentes en sistemas de estudio propuestos en el proyecto.

Tabla 5.1. Nomenclatura de agentes tensoactivos sintetizados.

Clave	Nombre del agente tensoactivo	Imagen
C6IM	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio	
C12IM	P-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio	
C18IM	P-toluensulfonato de 1-metil-3-octadecilimidazolio	
C6PI	P-toluensulfonato de 2-metil-5-hexilpiridinio	
C12PI	P-toluensulfonato de 2-metil-5-dodecilpiridinio	
C18PI	P-toluensulfonato de 2-metil-5-octadecilpiridinio	

5.2 Solubilidad de los agentes tensoactivos.

Los compuestos sintetizados fueron sometidos a pruebas de solubilidad en diferentes disolventes, polares y no polares, (tabla 5.2) con el objetivo de determinar el disolvente a emplear en análisis químicos y en futuras pruebas electroquímicas. Para ello, se pesaron 0.5 g de cada tensoactivo y se disolvieron en 10 mL de agua desionizada. Se comprobó la solubilidad de las moléculas en la mayoría de los compuestos polares, asociada a la organización micelar de los tensoactivos y a la interacción de la cabeza catiónica con el disolvente. Del mismo modo, el tamaño de la cadena hidrocarbonada dificulta la solubilidad en algunas sustancias debido al incremento de la hidrofobicidad en los agentes.

Tabla 5.2. Solubilidad del crudo y de los agentes tensoactivos en distintos disolventes

(S: Soluble, PS: Parcialmente soluble, I: Insoluble, *solución acuosa)

Disolvente	C6IM	C12IM	C18IM	C6PI	C12PI	C18PI
Agua	S	S	S	S	S	S
Etanol	S	S	S	S	S	S
Acetona	PS	PS	PS	PS	PS	PS
1,2-Diclorobenceno	S	S	PS	S	S	PS
Hexano	I	I	I	I	I	I
Tolueno	I	I	I	I	I	I
Acetonitrilo	S	PS	PS	S	PS	PS
Dimetilformamida	S	PS	I	S	PS	I
Hexeno	PS	PS	PS	PS	PS	I
Propanol	S	S	S	S	S	S
Benceno	I	I	I	I	I	I
Éter etílico	S	S	S	S	S	S
Cloruro de sodio*	S	S	S	S	S	PS
Ácido clorhídrico*	S	S	S	S	S	S
Sulfato de magnesio*	S	S	PS	S	S	PS
Cloruro de potasio*	S	S	S	S	S	S

5.3 Caracterización química

5.3.1 Espectro FTIR de agentes tensoactivos base imidazol.

Los espectros FTIR de los tensoactivos sintetizados con base imidazol se ilustran en la figura 5.1, en el que se muestra una banda a 3407 cm^{-1} asignada a estiramientos N-H del imidazol, estiramientos simétricas y asimétricos de CH_2 y CH_3 a 2927 y 2860 cm^{-1} , bandas entre 1659 y 1487 cm^{-1} relacionadas con estiramientos $\text{C}=\text{C}$ aromáticos, indicando la presencia de un anillo bencénico, estiramientos $\text{C}=\text{N}$ a 1560 cm^{-1} , estiramientos $\text{S}=\text{O}$ a 1167 y 1027 cm^{-1} asignados al grupo SO_3^- , estiramientos $\text{C}-\text{N}$ a 1123 cm^{-1} y flexiones $\text{C}-\text{H}$ a 830 cm^{-1} las cuales indican una orientación p- (para) del anillo bencénico, estas bandas son características del compuesto caracterizado [73, 74]. Se observa la similitud entre los 3 espectros FTIR, los cuales presentan el mismo catión y anión y cuya única diferencia es la cadena hidrocarbonada, identificada en cada espectro con el aumento de intensidad de la señal de grupos alquílicos.

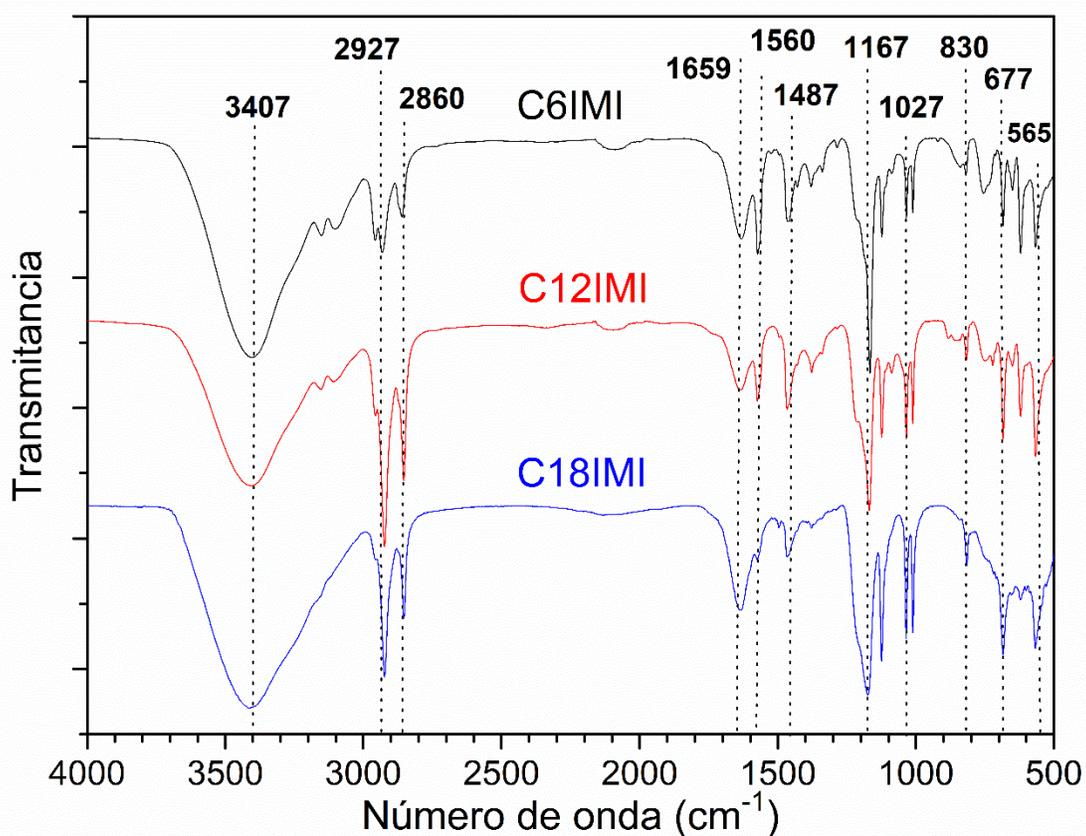


Figura 5.1 Espectros FTIR de agentes tensoactivos base imidazol.

5.3.2 Espectro FTIR de agentes tensoactivos base piridina.

Los espectros FTIR de los tensoactivos sintetizados con base piridina se ilustran en la figura 5.2, en el que se muestra una banda a 3410 cm^{-1} asignada a estiramientos N-H de la piridina, estiramientos simétricos y asimétricos de CH_2 y CH_3 a 2930 y 2875 cm^{-1} , bandas entre 1640 y 1492 cm^{-1} relacionadas con estiramientos $\text{C}=\text{C}$ aromáticos, la primera banda indica la presencia de un anillo bencénico, flexiones C-H a 1457 cm^{-1} , estiramientos asimétricos de $\text{S}=\text{O}$ a 1042 cm^{-1} asignados al grupo SO_3^- , estiramientos C-N de la piridina a 1183 cm^{-1} y flexiones C-H a 796 y 704 cm^{-1} las cuales indican una orientación p- (para) del anillo bencénico, estas bandas son características del compuesto caracterizado [75, 76]. Tal como en la figura anterior, los tres espectros FTIR presentan señales semejantes asociadas debido a que tanto el anión como el catión permanecen fijos variando el tamaño de la cadena hidrocarbonada, el cual se ve reflejado en la intensidad de las bandas alquílicas.

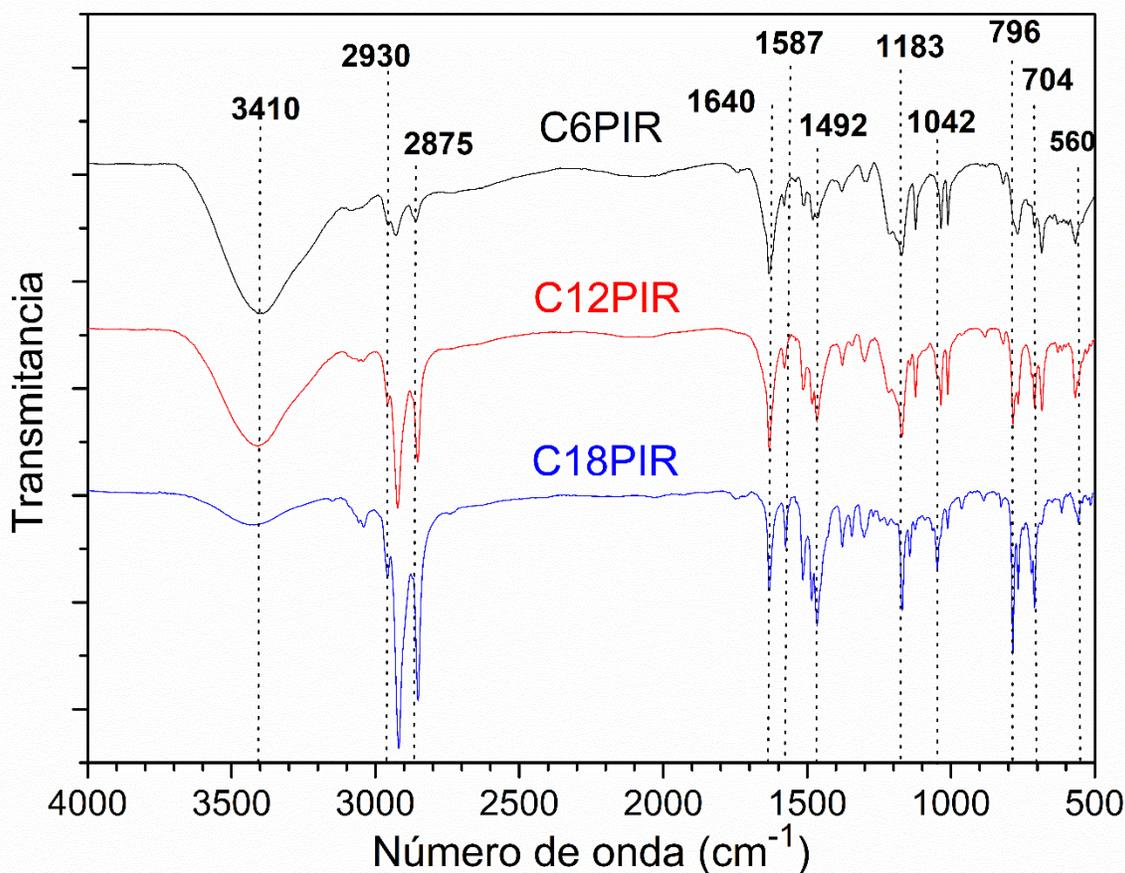


Figura 5.2 Espectros FTIR de agentes tensoactivos base piridina.

5.3.3 Espectros RMN de agentes tensoactivos

La figura 5.3a muestra el espectro de C6IMI [76-78]: ^1H -RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 0.86 (t, 3H), 1.28-1.40 (d, 2H), 1.91-1.97 (m, 4H), 2.36 (t, 3H), 3.10 (s, 1H), 3.40 (t, 3H), 4.62 (t, 2H), 4.86 (d, 1H), 4.96 (d, 1H), 7.47 (d, 2H), 7.95 (d, 2H). La figura 5.3b muestra el espectro ^{13}C -RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm): 14.02, 21.13, 22.94, 27.79, 28.29, 31.65, 46.62, 121.06, 124.29, 126.74, 128.77, 137.50, 138.50, 149.67.

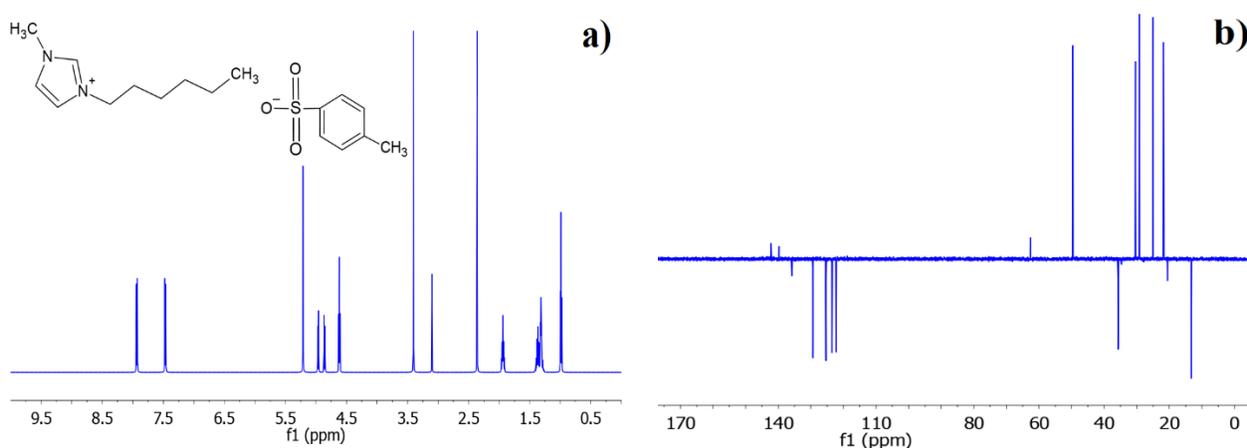


Figura 5.3 Espectro de resonancia magnética nuclear de C6IMI: a) ^1H -RMN y b) ^{13}C -RMN.

Los picos característicos de los demás agentes tensoactivo se presentan a continuación:

- C12IMI, ^1H -RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 0.98 (t, 3H), 1.28-1.31 (m, 16H), 1.37 (d, 2H), 1.90 (t, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.76 (s, 1H), 3.37 (s, 3H), 4.62 (t, 2H), 4.74 (d, 1H), 4.78 (d, 1H), 7.47 (d, 2H), 7.94 (d, 2H). ^{13}C -RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm): 14.02, 21.13, 22.94, 27.37, 28.29, 28.92, 29.06, 31.65, 34.39, 46.42, 121.06, 124.29, 126.74, 128.77, 137.50, 138.31, 146.67.
- C18IMI, ^1H -RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 0.99 (t, 3H), 1.14 (t, 2H), 1.29-1.37 (m, 28H), 1.90 (t, 2H), 2.38 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.74 (s, 1H), 4.62 (t, 2H), 4.76 (d, 1H), 4.80 (d, 1H), 7.47 (d, 2H), 7.93 (d, 2H). ^{13}C -RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm): 14.14, 21.23, 22.71, 26.23, 29.12, 29.39, 29.52, 29.69, 30.11, 31.95, 46.40, 121.74, 123.17, 125.86, 128.88, 136.86, 139.88, 142.40.
- C6PIR, ^1H -RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 0.99 (t, 3H), 1.31 (d, 2H), 1.34 (d, 2H), 1.38 (d, 2H), 1.97 (t, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.70 (t, 1H), 5.01 (d, 1H), 7.46 (d, 2H),

- 7.81 (m, 2H), 7.91 (d, 2H), 8.15 (t, 1H). ¹³C-RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm): 13.26, 19.52, 20.52, 21.78, 25.15, 29.35, 30.47, 58.08, 124.22, 125.33, 125.54, 127.84, 129.39, 130.16, 139.63, 140.53, 146.17, 155.15.
- C12PIR, ¹H-RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 0.99 (t, 3H), 1.26 (d, 2H), 1.28-1.32 (m, 14H), 1.38 (t, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.35 (t, 1H), 5.01 (t, 1H), 7.48 (d, 2H), 7.80 (m, 2H), 7.95 (d, 2H), 8.14 (t, 1H). ¹³C-RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm): 13.88, 19.22, 19.90, 20.94, 22.65, 26.19, 29.28, 29.52, 29.64, 29.86, 29.90, 30.12, 32.00, 57.82, 124.16, 125.98, 127.76, 128.78, 130.45, 139.61, 142.38, 145.02, 145.46, 154.73.
 - C18PIR, ¹H-RMN (400 MHz, D₂O) δ (ppm): 1.00 (t, 3H), 1.20 (t, 2H), 1.23-1.39 (m, 28H), 2.35 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.93 (d, 2H), 5.02 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 8.14 (t, 1H), 9.50 (m, 1H). ¹³C-RMN (100 MHz, D₂O) δ (ppm): 14.14, 22.73, 24.47, 26.25, 28.22, 28.82, 28.95, 29.24, 29.48, 29.59, 29.66, 29.70, 29.74, 29.79, 29.87, 31.97, 32.89, 33.99, 66.06, 70.84, 76.73, 77.05, 77.36, 120.68, 123.25, 124.96, 136.23, 141.21, 146.67, 145.59, 149.13.

5.4 Caracterización térmica

5.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio.

El termograma de la molécula sintetizada de p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio se ilustra en la figura 5.4, en el que se muestra un comportamiento decreciente asociado a la pérdida de peso del compuesto con el aumento de temperatura. Se observa una disminución significativa de peso alrededor de los 100 °C, asociada a la pérdida de humedad, la cual sale del material por su proceso de evaporación. Posteriormente, se presenta un estado de estabilidad térmica hasta la descomposición del material tensoactivo a 320°C. El estudio de calorimetría diferencial de barrido corrobora las dos señales encontradas en el análisis termogravimétrico.

De acuerdo con la literatura, la descomposición de los imidazoles está atribuida directamente al anión del agente tensoactivo. En este caso el p-toluensulfonato presenta cierta similitud con aniones haluros, que a pesar de la alta estabilidad se descomponen a menores temperaturas en comparación con otros aniones debido a que la nucleofilicidad del halogenuro que disminuye la estabilidad cuando la temperatura aumenta [55,79].

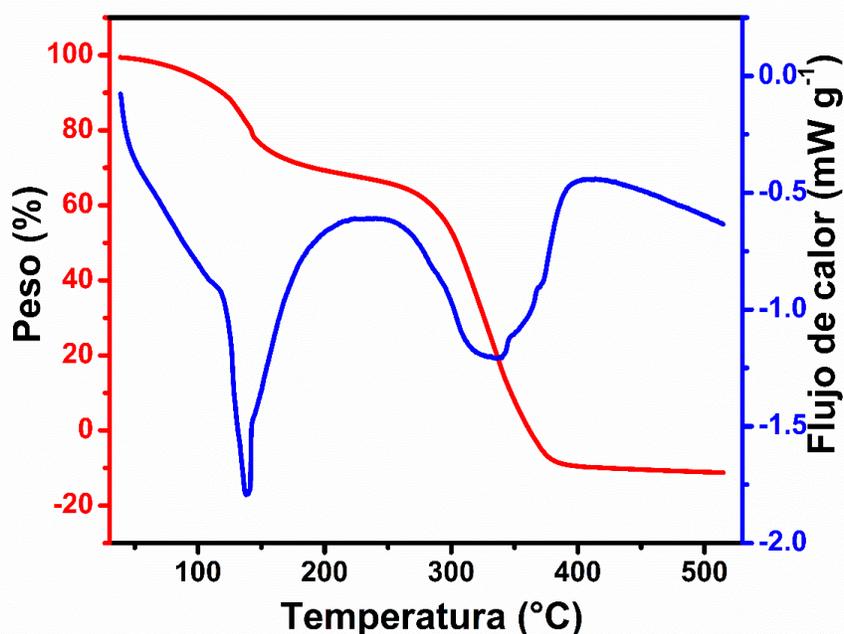


Figura 5.4 Termograma de p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio.

5.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de P-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio.

El termograma de la molécula sintetizada de p-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio se ilustra en la figura 5.5, en el que se muestra un perfil de degradación atribuido a la pérdida de masa del compuesto con el aumento de temperatura. Del mismo modo, se observan dos señales características; la primer señal alrededor de los 100°C, donde se detecta un 10% de pérdida de masa asociada a la humedad del compuesto. Lo anterior se relaciona directamente con la higroscopicidad de los tensoactivos, una propiedad innata de los materiales sintetizados [80]. Posteriormente, el gráfico exhibe un decremento de 0.15% de masa por °C que representa una degradación lenta en comparación con C6IMI. Esto se atribuye al tamaño de la cadena hidrocarbonada, un mayor número de metilenos ocasiona mayor estabilidad térmica en el material [81]. La segunda señal se presenta en 325 °C, ligada a la descomposición de la molécula tensoactiva, con una tasa de 0.8% de masa por °C, hasta llegar a los 400°C, donde se registró la pérdida total de la muestra. En términos generales, los compuestos con base imidazol exponen una ventana térmica entre 200 y 400 °C, la cual

se puede ampliar dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes y del tamaño de la cadena alquílica [82, 83].

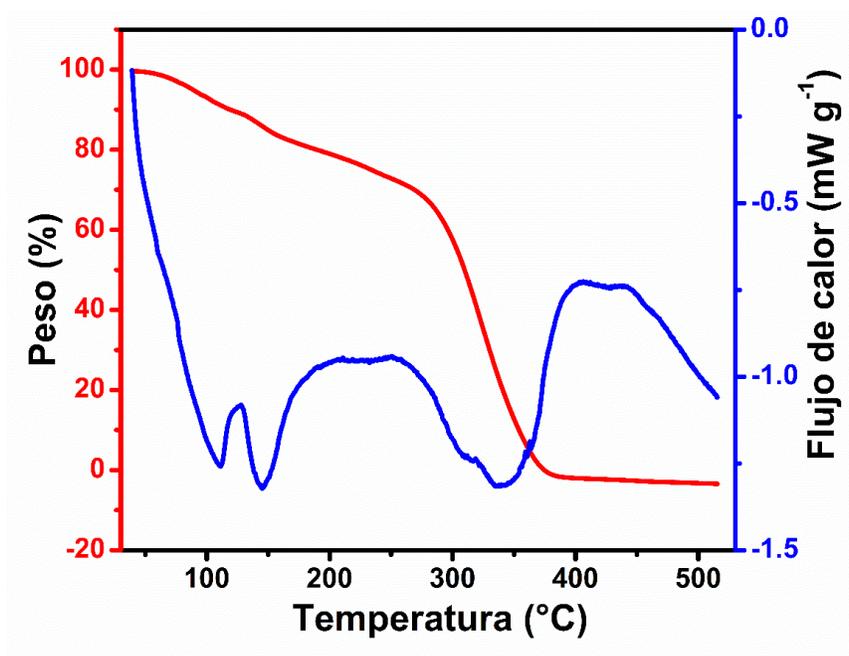


Figura 5.5 Termograma de p-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilimidazolio.

Por otra parte, el estudio de calorimetría diferencial de barrido presenta 4 regiones de suma importancia: la primera en 105 °C, relacionada con presencia de trazas de 1-metilimidazol; la segunda en 150 °C, atribuida al anión p-toluensulfonato de sodio, componente de la molécula; la tercera región en 335 °C, que representa la fusión del compuesto sintetizado que posteriormente se degrada en 360 °C.

Bokzurt [70] afirma que los nitrógenos laterales del imidazol actúan como fuertes aceptores de protones facilitando las reacciones de transferencia protónica. Lo anterior brinda estabilidad térmica a los agentes tensoactivos con base imidazol, la cual se va modificando dependiendo del tamaño de la cadena hidrocarbonada y de la interacción entre el catión y el anión.

Por otra parte, Hu [83] menciona la alta capacidad de los compuestos con base imidazol para las aplicaciones reológicas en el estudio y análisis de sistemas de hidrocarburos. Lo anterior es atribuido a su termoestabilidad y microestructura, características propiciadas por la interacción electrónica entre el heterociclo y el resto de la molécula.

5.5 Determinación de concentración micelar crítica (CMC)

5.5.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis)

La elucidación de los espectros de UV-vis 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. Así mismo la literatura indica la presencia del imidazol, piridina y p-toluensulfonato, grupos característicos de los tensoactivos sintetizados [70].

5.5.1.1 Espectroscopía UV-vis de agentes tensoactivos base imidazol.

Los espectros UV-vis de los tensoactivos sintetizados con base imidazol se ilustran en la figura 5.6. Se observan dos señales características del compuesto sintetizado; en 215 nm y 262 nm, asociadas a los cromóforos imidazol y tolueno, respectivamente.

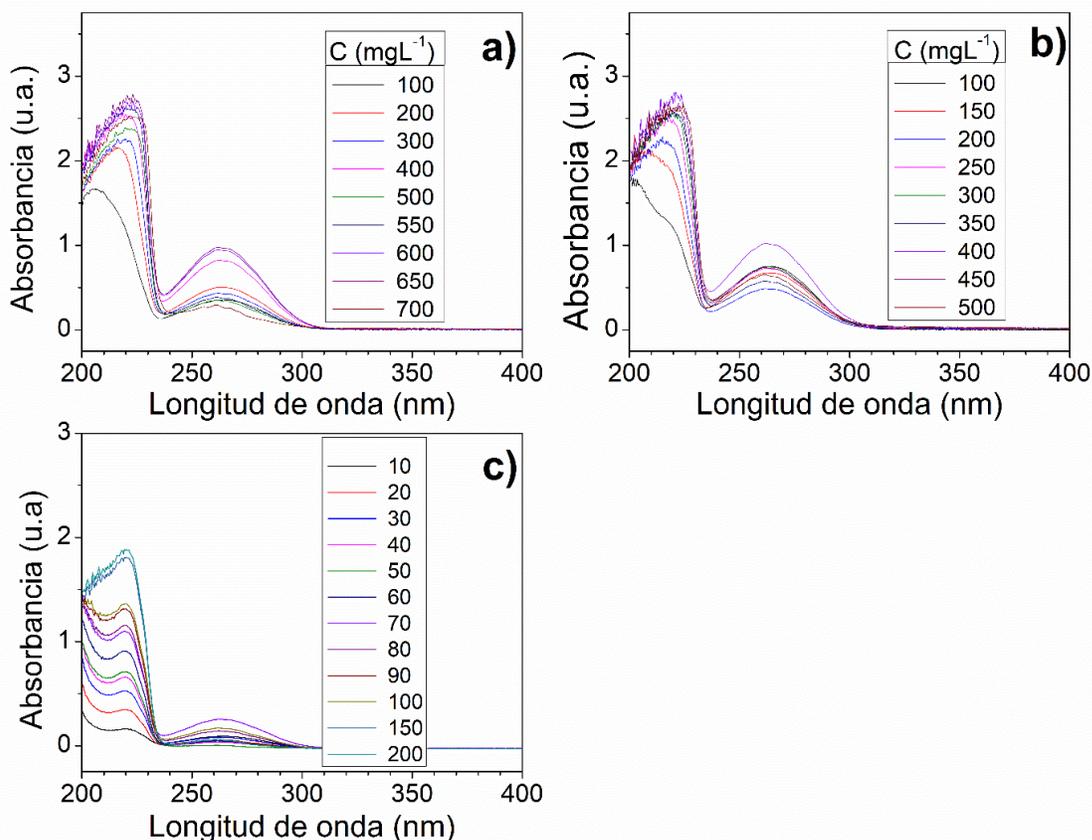


Figura 5.6 Espectro UV-vis de agentes tensoactivos: a) C6IM, b) C12IM y c) C18IM.

De acuerdo con la literatura, las señales de absorbancia máxima del 1-metil-imidazol y del tolueno con el sustituyente sulfonato en la posición *-para-*, representan los cambios de

transición de los electrones del heterociclo y del anillo aromático, respectivamente. Para la obtención del punto de concentración micelar crítica, se registraron los valores de absorbancia máxima de cada agente tensoactivo en función de la variación de concentración [84]. En la figura 5.7 se muestran las rectas de tendencia de las moléculas tensoactivas analizadas.

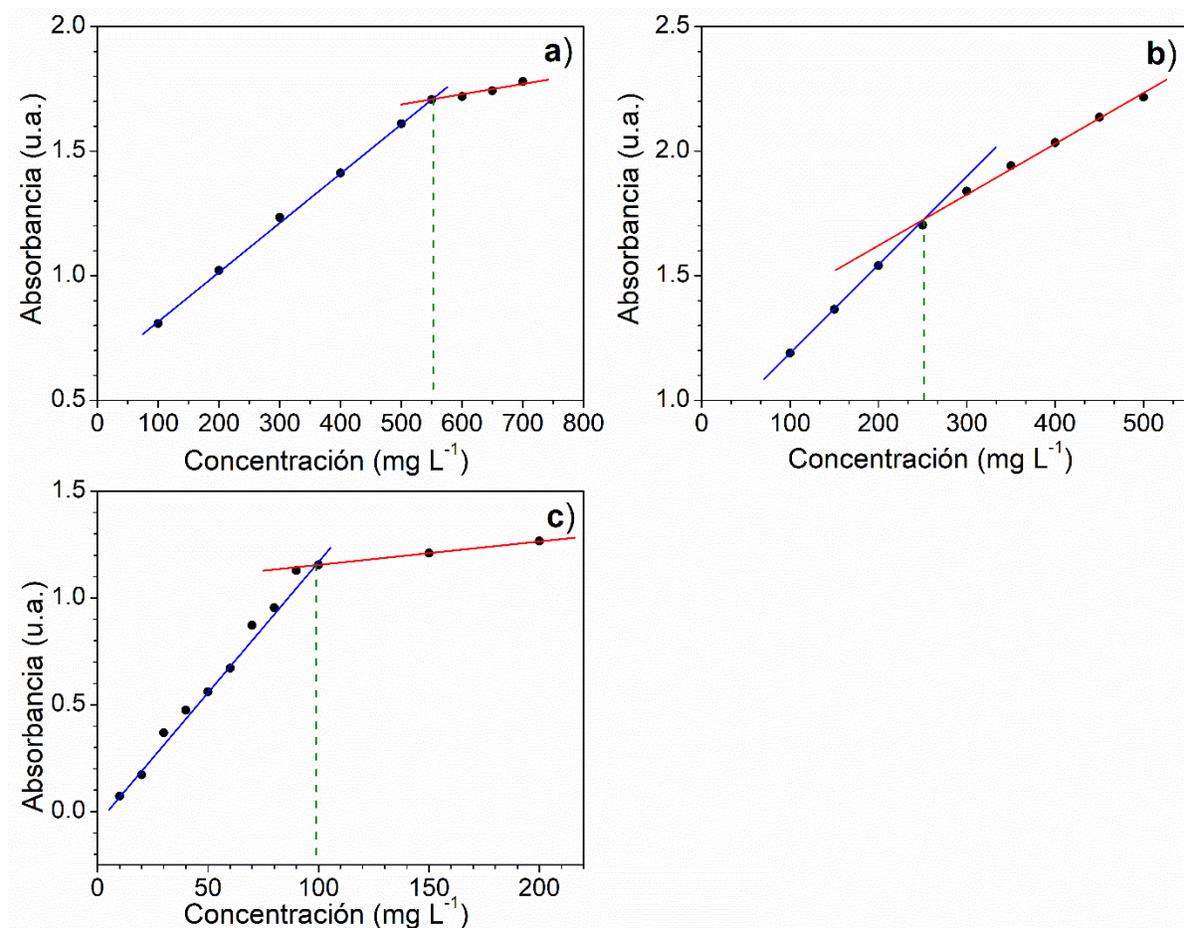


Figura 5.7 Curva del cambio de absorbancia en las disoluciones de agentes tensoactivos:

a) C6IMI, b) C12IMI y c) C18IMI.

En la figura 5.7 se percibe el cambio en la pendiente de las disoluciones de tensoactivos C6IMI, C12IMI y C18IMI en 551, 258 y 100 mg L⁻¹, respectivamente. Este efecto de cambio en la absorbancia está asociado al proceso de micelización; una fase premicelar en la que se aglomeran ordenadamente los monómeros de tensoactivo, un punto de saturación micelar en el que se forman esferas termodinámicamente estables y con movilidad y una fase

postmicelar, en la que se promueve el desorden de aglomerados en acomodo, peso molecular y tamaño, provocando un cambio de tendencia en la absorbancia del sistema acuoso [23, 85].

5.5.1.2 Espectroscopía UV-vis de agentes tensoactivos base piridina.

Los espectros UV-vis de los tensoactivos sintetizados con base piridina se ilustran en la figura 5.8. Se observan dos señales características del compuesto sintetizado; en 222 nm y 262 nm, asociadas a los cromóforos piridina y tolueno, respectivamente.

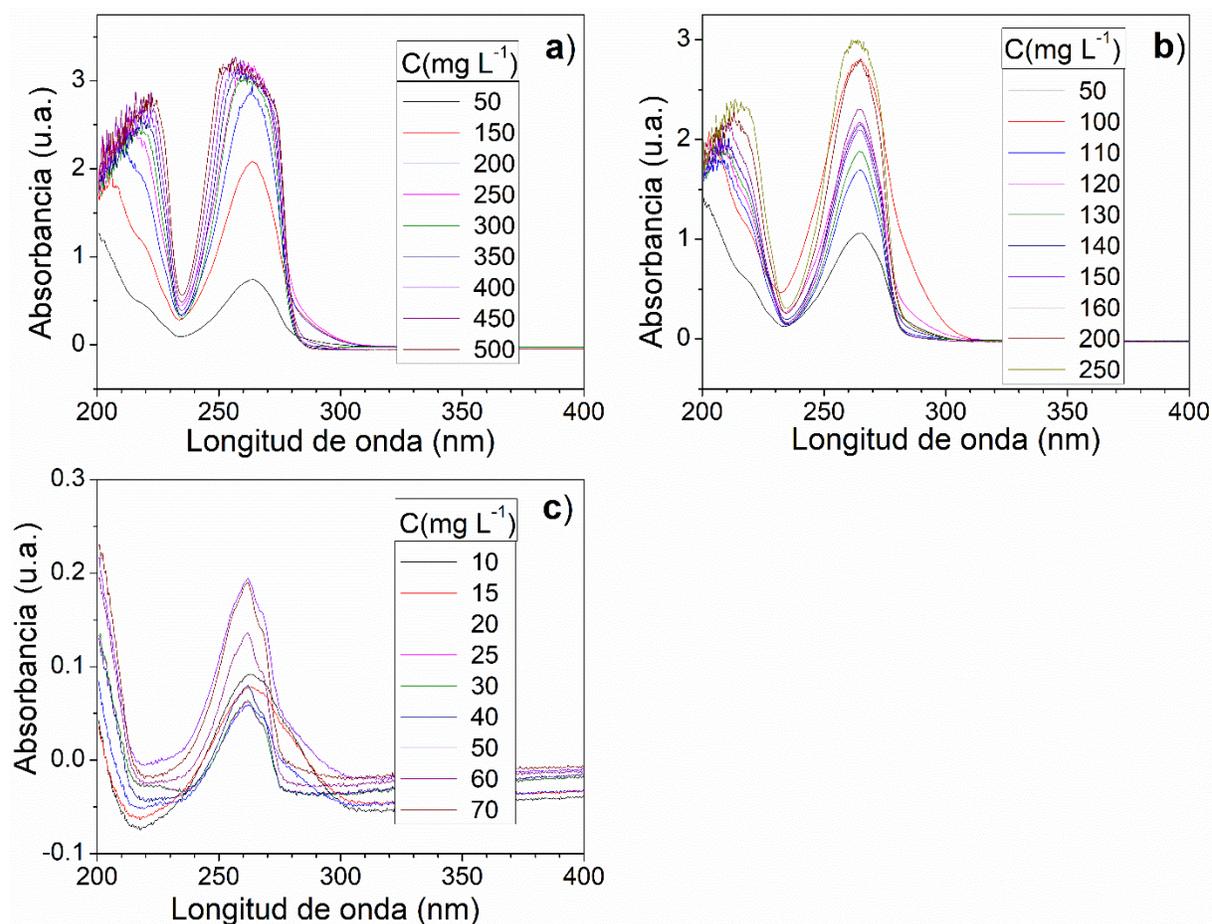


Figura 5.8 Espectro UV-vis de agentes tensoactivos: a) C6PIR, b) C12PIR y c) C18PIR.

Del mismo modo, se observan dos bandas características del compuesto sintetizado: la primera entre 210 y 220 nm asociada al grupo piridinio, el cual puede sufrir desplazamientos debido a las transiciones de los electrones deslocalizados y que dependen del tipo de sustituyente [85]. La segunda banda en 265 nm se atribuye al grupo p-toluensulfonato [86]. Dicha señal es propia de los compuestos con base bencénica y está relacionada con las

transiciones electrónicas en el anillo aromático [87]. Para la obtención del punto de concentración micelar crítica, se registraron los valores de absorbancia máxima de cada agente tensoactivo en función de la variación de concentración. En la figura 5.9 se muestran las rectas de tendencia de las moléculas tensoactivas analizadas.

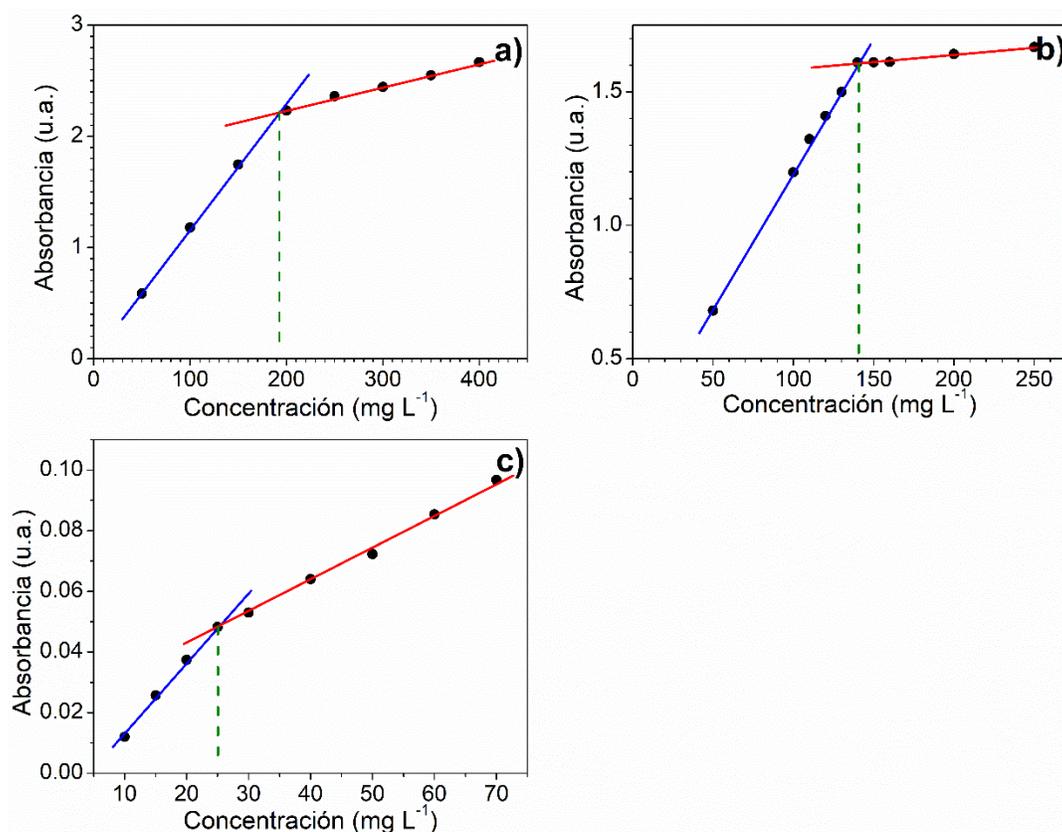


Figura 5.9 Curva del cambio de absorbancia en las disoluciones de agentes tensoactivos:
a) C6PIR, b) C12PIR y c) C18PIR.

Las rectas de tendencia exhiben el cambio de pendiente en las disoluciones de tensoactivos C6PIR, C12PIR y C18PIR en 25, 143 y 191 mg L⁻¹, respectivamente. Este efecto en la absorbancia está asociado a procesos de agrupación de monómeros. En una primera etapa, los monómeros se acomodan de forma ordenada formando dímeros, trímeros y agregados de mayor tamaño. En el punto de saturación micelar, los agregados se organizan en cuerpos esféricos de alta estabilidad termodinámica, posteriormente, el sistema acuoso se sobresatura y se forman aglomerados inestables de mayor peso molecular y tamaño, que afectan el equilibrio coloidal y provocan el cambio de absorbancia [21-23, 88]. Del mismo modo, se

observa que el incremento de la cadena hidrocarbonada favorece la formación de micelas con menor cantidad de tensoactivo debido al aumento de la hidrofobicidad de la molécula reduciendo la repulsión entre las cabezas catiónicas estabilizando la termodinámica del sistema tensoactivo-agua [23].

5.5.2 Conductimetría y Tensiometría

5.5.2.1 Pruebas de agentes tensoactivos base imidazol

Los análisis de tensión superficial y conductividad demostraron el cambio de tendencia de cada propiedad fisicoquímica en función de la concentración, asociado con el punto de concentración micelar crítica. La figura 5.10 demuestra el cambio en la pendiente de las disoluciones de tensoactivos C6IMI, C12IMI y C18IMI en 553, 253 y 96 mg L⁻¹, respectivamente.

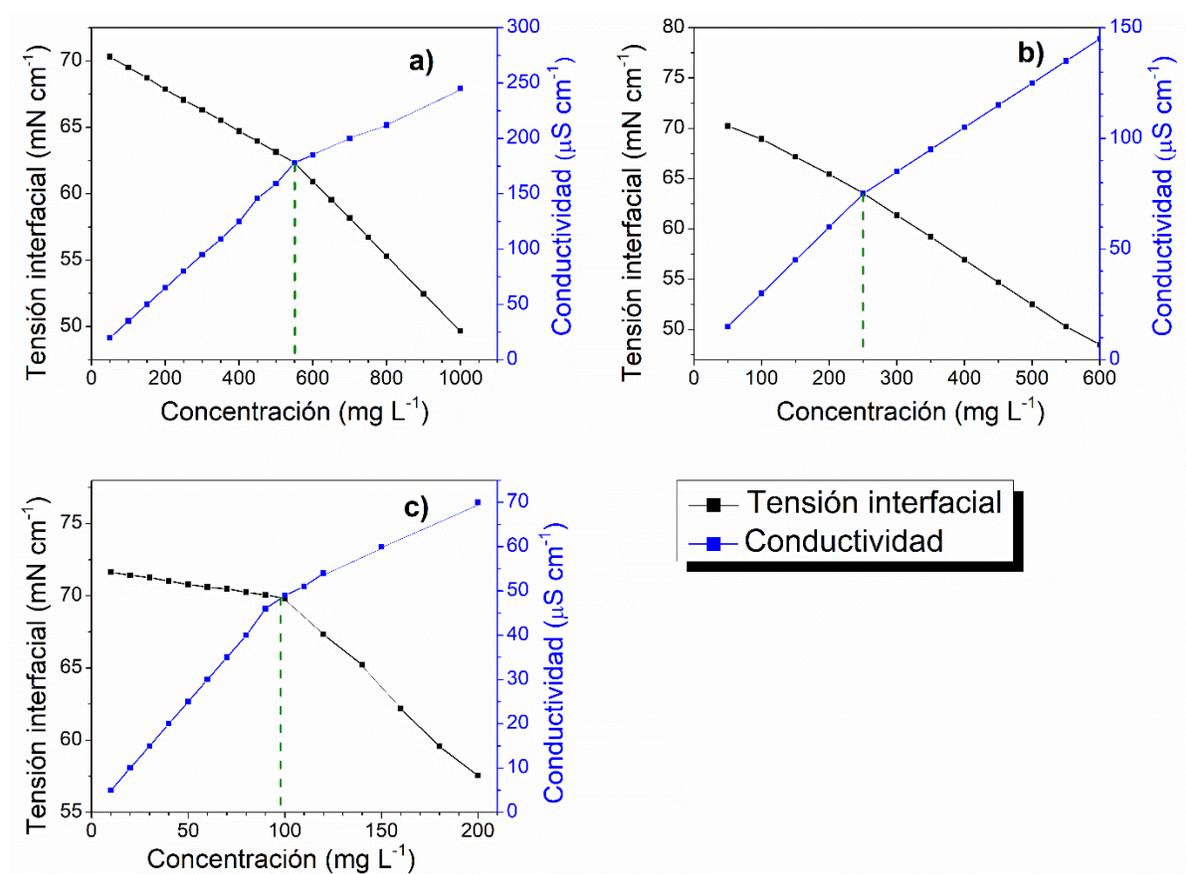


Figura 5.10 Estudio de conductividad y tensiometría de: a) C6IMI, b) C12IMI y c) C18IMI.

La tensión interfacial disminuye conforme se incrementa la cantidad de tensoactivo en el sistema acuoso, debido a la acción del compuesto sobre las moléculas presentes, reduciendo su resistencia frente a una interfase. El cambio de tendencia en las rectas de tensión interfacial es atribuido al proceso de micelización; previo al punto de CMC, algunas estructuras tensoactivas comienzan a ordenarse y conforman micelas; posterior a esa concentración los grupos se aglomeran provocando un punto de inflexión y como consecuencia, una reducción considerable en la fuerza del interfase líquido-gaseoso [25, 59,60].

Por otra parte, existe una relación directamente proporcional entre la conductividad y la concentración de tensoactivo en el sistema. Esto se debe a la capacidad de las moléculas para dejar pasar un impulso eléctrico en el medio acuoso; de tal forma que en el punto de CMC las micelas favorecen el paso de la electricidad debido a su alta estabilidad coloidal. Después del punto de saturación, la conductividad eléctrica exhibe un cambio de tendencia asociado con la formación de aglomerados inestables de mayor dimensión y peso molecular.

5.5.2.2 Pruebas de agentes tensoactivos base piridina

Los análisis de tensión superficial y conductividad demostraron el cambio en la tendencia de ambas propiedades en función de la concentración, asociado con el punto de concentración micelar crítica. La figura 5.11 muestra el cambio en la pendiente de las disoluciones de tensoactivos C6PIR, C12PIR y C18PIR en 193, 143 y 24 mg L⁻¹, respectivamente.

El cambio de tendencia en las rectas de tensión interfacial y la conductividad está asociado a los procesos de micelización de los agentes tensoactivos; previo al punto de CMC, el sistema presenta monómeros moleculares que comienzan a ordenarse y conforman micelas termodinámicamente estables; posterior a esa concentración los grupos se aglomeran provocando la variación de ambas propiedades en función de la concentración [24,84]. Se observa que el incremento de la cadena hidrocarbonada favorece la formación de micelas con menor cantidad de tensoactivo debido al aumento de la hidrofobicidad de la molécula reduciendo las fuerzas intermoleculares entre las cabezas catiónicas del sistema tensoactivo-agua [86-88].

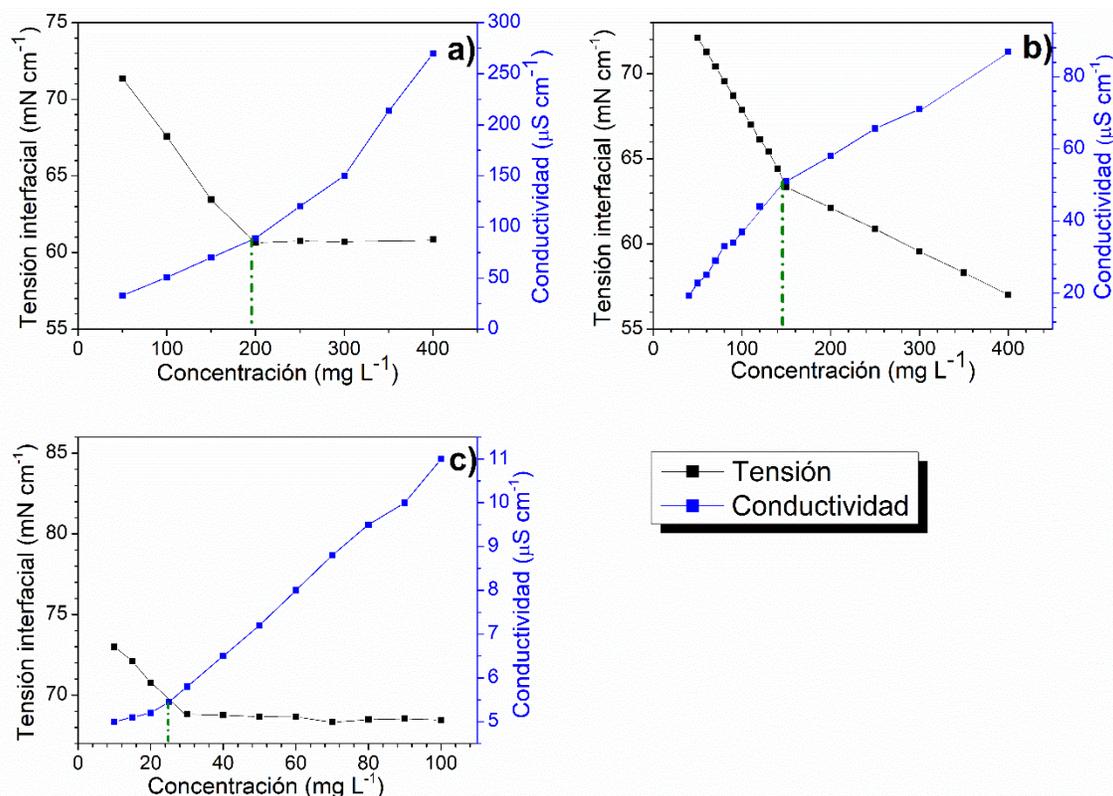


Figura 5.11 Estudio de conductividad y tensiometría de: a) C6PIR, b) C12PIR y c) C18PIR.

5.5.3 Voltamperometría cíclica

5.5.3.1 Pruebas electroquímicas de agentes tensoactivas base imidazol

La figura 5.12 muestra los voltamperogramas de los compuestos tensoactivos en un intervalo de concentración de 30 a 1000 mg L⁻¹ dependiendo de sus valores de CMC obtenidos en técnicas anteriores. Se observa que los procesos de oxidación para C6IMI, C12IMI y C18IMI inician en 0.55 V, 0.65V y 0.45 V, presentando señales máxima en 0.75V, 0.85 V y 0.9 V, respectivamente. Lo anterior demuestra la oxidación directa del anión p-toluensulfonato, en el que uno de sus electrones (O*) es transferido hacia el catión imidazolío, este proceso es afectado por el tamaño de la cadena hidrocarbonada debido a la densidad electrónica [20].

Del mismo modo, se demuestra que la densidad de corriente incrementa en función de la concentración y del potencial aplicado. Los voltamperogramas exhiben un fenómeno de

agotamiento de la especie después de 0.9 V debido al depósito de monómeros micelares sobre la superficie del electrodo hasta la formación de una monocapa [72].

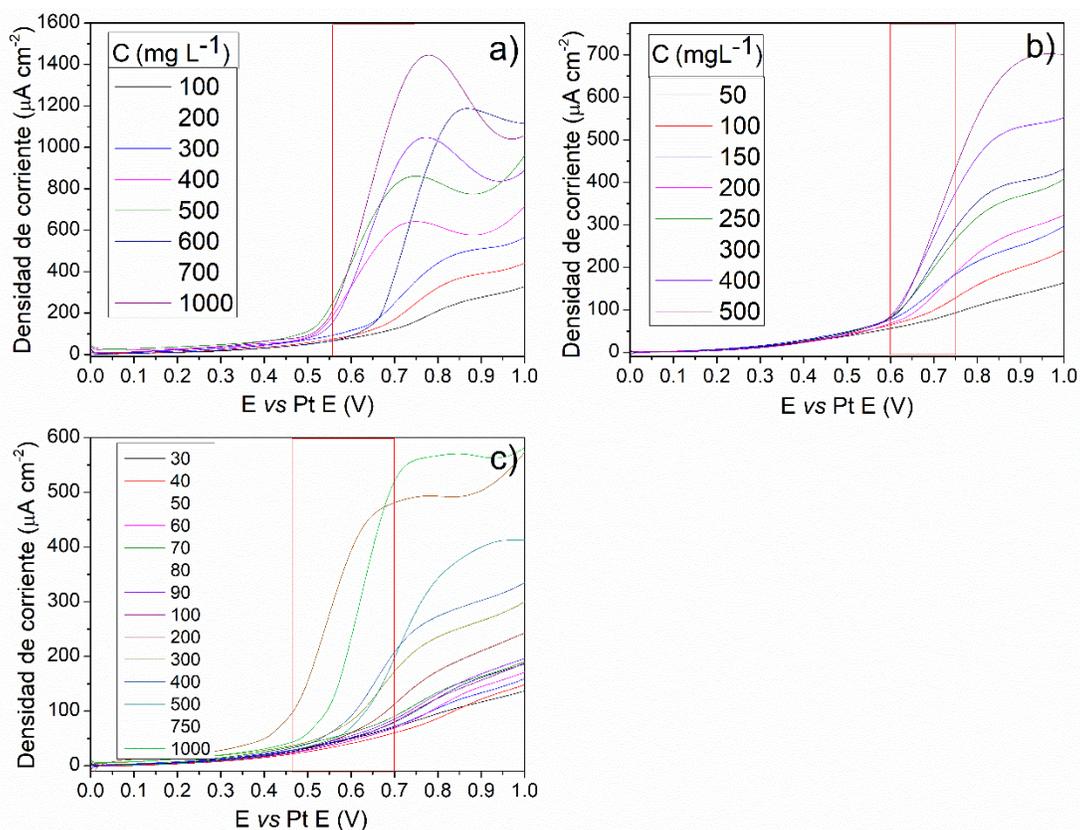


Figura 5.12 Voltamogramas de agentes tensoactivos: a) C6IMI, b) C12IMI y c) C18IMI.

De acuerdo con Racaud, el punto de inflexión en la fase anódica representa el inicio del intercambio electrónico que sufre la molécula tensoactiva en el proceso electroquímico. Considerando lo anterior, se registraron todos los puntos para generar una línea de tendencia que describe el efecto de la concentración y el potencial sobre la formación de grupos moleculares termodinámicamente estables [20, 21].

En la figura 5.13 se observan los cambios de tendencia en las rectas de cada tensoactivo, asociado a sus procesos de micelización. Las líneas exhiben la dependencia entre la densidad de corriente y la concentración de cada compuesto; de tal forma que el incremento de grupos micelares ocasiona una respuesta electroquímica mayor debido a su deposición sobre el electrodo de trabajo. Tras el estudio de tendencia, los puntos de CMC de C6IMI, C12IMI y C18IMI se encontraron en 553, 253, 93 mg L^{-1} , respectivamente.

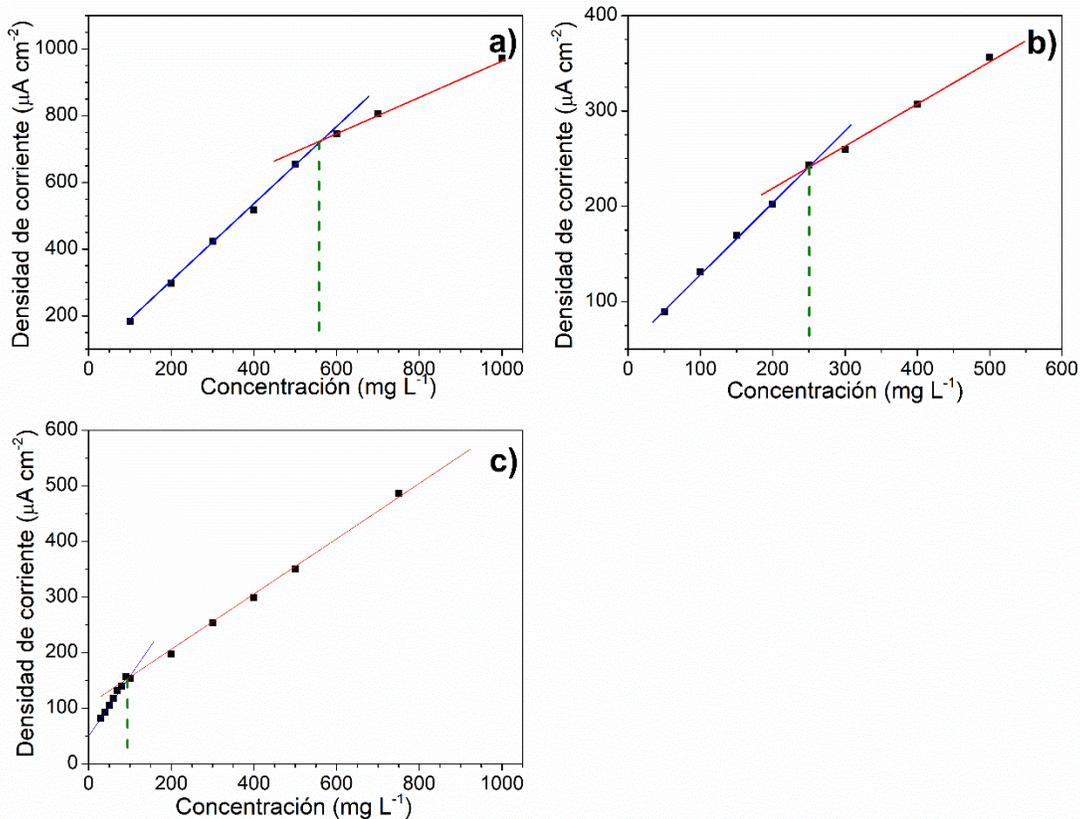


Figura 5.13 Rectas de tendencia de: a) C6IMI, b) C12IMI y c) C18IMI.

Asimismo, se comprueba la influencia de la cadena hidrocarbonada en el valor de CMC, el cual tiene un comportamiento inverso, conforme aumenta de tamaño el grupo alquílico disminuye su valor. Lo anterior es atribuido a la facilidad de los monómeros para acoplarse y formar micelas termodinámicamente estables [83,84]. Del mismo modo, la densidad de corriente aumenta en función de la cadena hidrocarbonada por el incremento de los electrones presentes en las moléculas tensoactivas.

5.5.3.2 Pruebas electroquímicas de agentes tensoactivos con base piridina

La figura 5.14 exhibe los voltamperogramas de los compuestos tensoactivos en un intervalo de concentración de 10 a 1000 mg L^{-1} dependiendo de sus valores de CMC obtenidos en técnicas anteriores. Se observa que los procesos de oxidación para C6PIR, C12PIR y C18PIR inician en 0.5 V, 0.55 V y 0.53 V, presentando señales máxima en 0.72 V, 0.8 V y 0.85 V, respectivamente. Lo anterior demuestra la oxidación directa del anión p-toluensulfonato, en el que uno de sus electrones (O^*) es transferido hacia el catión piridinio, este proceso es

afectado por el tamaño de la cadena hidrocarbonada debido a la densidad electrónica de la molécula tensoactiva [20].

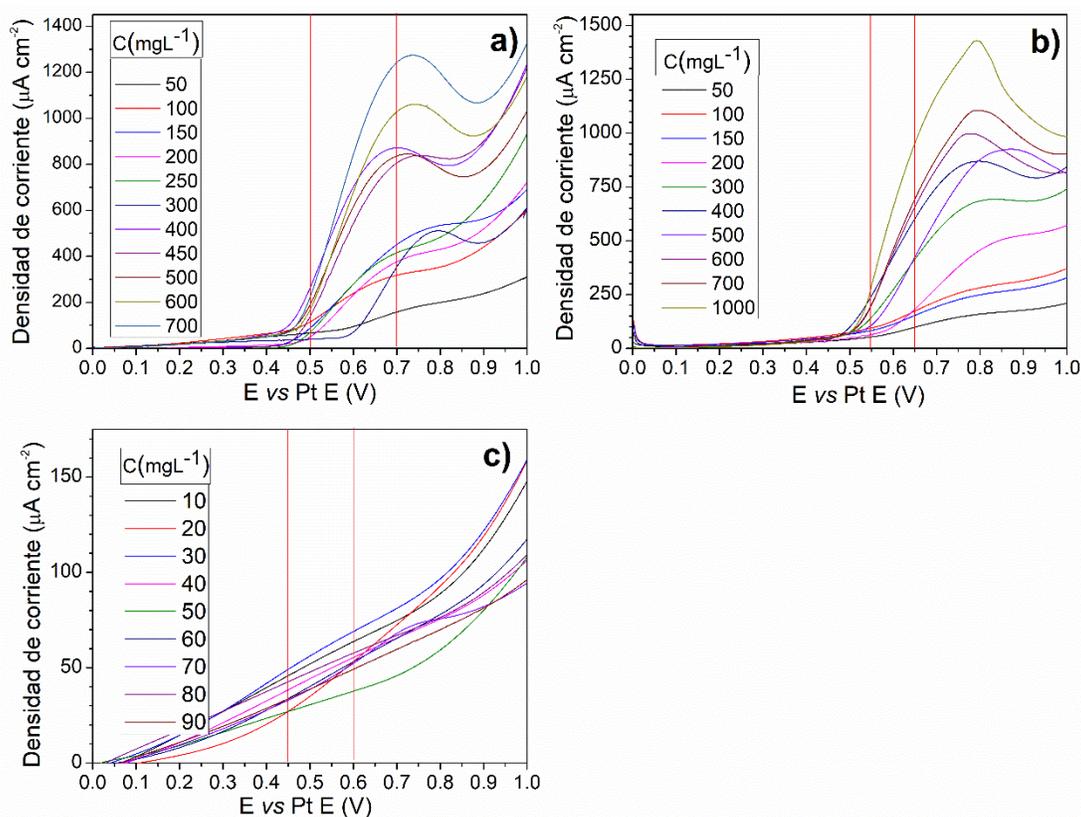


Figura 5.14 Voltamperogramas de agentes tensoactivos: a) C6PIR, b) C12PIR y c) C18PIR.

Asimismo, se demuestra que la densidad de corriente incrementa en función de la concentración y del potencial aplicado. Los voltamperogramas exhiben un fenómeno de agotamiento de la especie después de 0.75 V debido al depósito de monómeros micelares sobre la superficie del electrodo hasta la formación de una monocapa.

De acuerdo con la literatura, la inflexión en la fase anódica representa el inicio del intercambio electrónico que sufre la molécula tensoactiva en el proceso electroquímico. Considerando lo anterior, se registraron todos los puntos para generar una línea de tendencia que describe el efecto de la concentración y el potencial sobre la formación de grupos moleculares termodinámicamente estables [20,83].

En la figura 5.15 se observan los cambios de tendencia en las rectas de cada tensoactivo, asociado a sus procesos de micelización. Los puntos de CMC de C6PIR, C12PIR y C18PIR se encontraron en 191, 143, 24 mg L^{-1} , respectivamente.

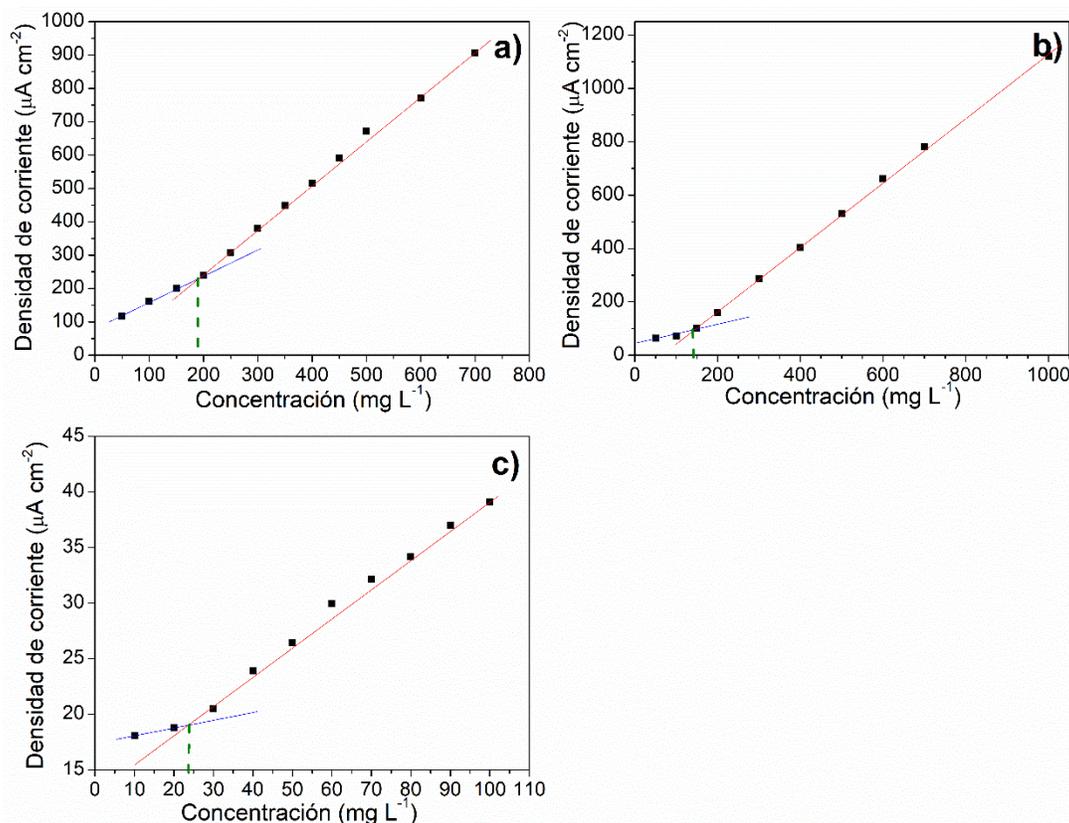


Figura 5.15 Rectas de tendencia de: a) C6PIR, b) C12PIR y c) C18PIR.

Asimismo, se comprueba la influencia de la cadena hidrocarbonada en el valor de CMC, el cual tiene un comportamiento inverso, conforme aumenta de tamaño el grupo alquílico disminuye su valor debido a la facilidad de los monómeros para formar micelas.

5.6 Electrodo disco rotario (EDR)

La figura 5.16 muestra los voltamperogramas de los agentes tensoactivos en función de la frecuencia medida en revoluciones por minuto. Se observa que conforme aumenta la velocidad angular, se incrementa la densidad de corriente debido a una mayor movilidad de especies tensoactivas que se depositan sobre el electrodo de trabajo y favorecen la generación de una doble capa de agregación micelar [84, 89].

La zona de control difusional o de transporte de masa se localizó entre 0.1 y 0.8 V, donde la corriente depende de la velocidad de barrido y no se alcanzan mesetas horizontales, lo que indica que existe una contribución de la transferencia de carga, asociada a sus procesos de movilidad y oxidación-reducción en el sistema acuoso. La zona de transferencia de carga,

donde la corriente es independiente a la velocidad de barrido se presentó en un pequeño intervalo entre 0.85 y 0.92V; mientras que la zona de transferencia mixta se situó entre 0.8 y 0.84 V para todos los compuestos.

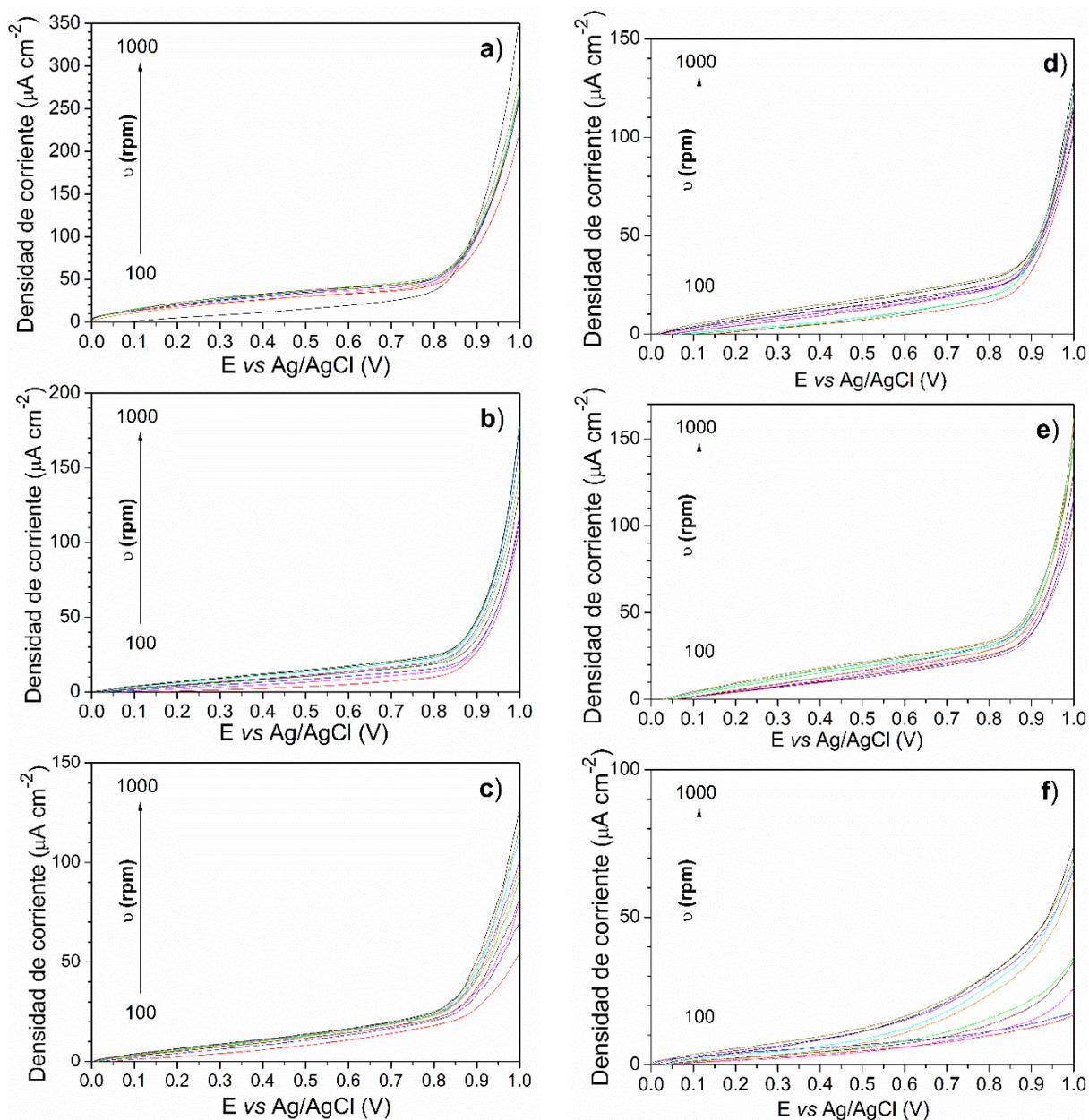


Figura 5.16 Curvas de polarización catódica: a) C6IMI, b) C12IMI, c) C18IMI, d) C6PIR, e) C12PIR, f) C18PIR, velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} .

Lo anterior se debe a la similitud estructural y electrónica del imidazol y piridina, que exhiben un comportamiento electroquímico característico de los heterociclos nitrogenados provocado

por la deslocalización de los electrones en su respectivo anillo aromático y su efecto de absorción electrónica [89].

Por otra parte, el incremento del tamaño de la cadena hidrocarbonada provocó la reducción de las fuerzas de repulsión entre las moléculas causando cambios de tamaño de los agregados micelares y como consecuencia la disminución de la densidad de corriente límite [43, 46]. Lo anterior fue atribuido al efecto de hidrofobicidad de los agentes tensoactivos que afecta su solubilidad en medio acuoso y complica los procesos de movilidad de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo de trabajo, de modo que disminuye el fenómeno de difusión-convección controlada sobre el sistema [90, 91].

5.6.1 Cálculo de coeficientes de difusión de agentes tensoactivos

Para la determinación de los coeficientes de difusión de agentes tensoactivos, se registraron los valores de densidad de corriente límite en la fase anódica y se graficaron en función de la velocidad angular [92]. Posteriormente, se calculó el valor de pendiente “m” de la recta, el cual está asociado al número de electrones de transferencia, la constante de Faraday, la concentración del tensoactivo y el coeficiente de difusión, este último fue obtenido por despeje a partir de la ecuación de Koutecky-Levich.

En la Tabla 5.3 se muestran los valores de pendiente, coeficiente de correlación lineal, porcentaje de error y coeficiente de difusión de cada agente tensoactivo. Se comparan los coeficientes de difusión de las moléculas con base imidazol y piridina.

Tabla 5.3 Coeficientes de difusión de agentes tensoactivos.

Agente tensoactivo	m	R ²	D ₀ (cm ² s ⁻¹)	%E
C6IMI	0.0046	0.9861	2.28x10 ⁻⁶	0.004%
C12IMI	0.0124	0.9606	7.45x10 ⁻⁷	0.01%
C18IMI	0.0433	0.9920	1.49x10 ⁻⁷	0.03%
C6PIR	0.0071	0.9934	1.28x10 ⁻⁶	0.05%
C12PIR	0.0159	0.9515	5.33x10 ⁻⁷	0.02%
C18PIR	0.0446	0.9868	1.47x10 ⁻⁷	0.04%

Los compuestos con base imidazol presentan valores de coeficientes de difusión mayores en comparación con los de piridina por efecto del peso molecular, deslocalización de electrones en el anillo aromático y propiedades fisicoquímicas como viscosidad, densidad y solubilidad, relacionadas al equilibrio hidrofílico-hidrofóbico [58].

Se observa el efecto de la cadena hidrocarbonada sobre el proceso de difusión-convección de las especies electroactivas en el sistema acuoso. Conforme se incrementa el número de carbonos, los coeficientes de difusión de los agentes tensoactivos disminuyen. De acuerdo con la literatura [59], lo anterior es atribuido al peso molecular y al comportamiento estérico que aumentan la hidrofobicidad de las moléculas dificultando el transporte de las especies hacia la deposición en el electrodo de trabajo en función de la velocidad angular. Así mismo, se confirma lo sugerido por diversos autores, que indican que el aumento de los grupos CH_2 afecta directamente a la solubilidad del agente tensoactivo y por consecuencia al desplazamiento de agregados moleculares durante el proceso electroquímico [13]. Por otra parte, el tamaño de la cadena alquílica influye directamente en la agregación de monómeros micelares afectando las fuerzas de repulsión hidrófobas de las moléculas y facilitando la formación de micelas que al ser de mayor tamaño presentan complicaciones de movilidad y/o transporte en el medio acuoso, siendo comprobadas con los coeficientes de difusión y los valores de densidad de corriente máxima.

5.7 Caracterización química del suelo

5.7.1 Determinación de cloruros

En la tabla 5.4 se observa la cantidad de AgNO_3 gastado en cada una de las muestras valoradas, en donde los números 1, 2, 3, 4 y 5 representan los puntos de muestreo. Se consideró el volumen de agente titulante necesario para generar el cambio de vire, punto en el que se alcanza el equilibrio químico de los cloruros en función del indicador. Este proceso es el resultado de una reacción de doble sustitución en la que se forma el cromato de plata, provocando un cambio de coloración en la alícuota de amarillo a rojo ladrillo. La presencia de cloruros en suelos es de suma importancia por su participación en los procesos de migración y transporte de especies en suelos contaminados.

Tabla 5.4 Mililitros gastados en la determinación de cloruros en suelo

Muestra	Profundidad (cm)	Gasto (mL)	Cl (mg L ⁻¹)
E1	0	67.30	47.78
E11	30	45.90	32.58
E111	60	31.86	22.62
E2	0	119.06	84.53
E22	30	37.20	26.41
E222	60	32.76	23.21
E3	0	40.40	28.68
E33	30	23.00	16.33
E333	60	27.50	19.52
E4	0	69.60	49.34
E44	30	34.80	24.74
E444	60	41.90	29.75
E5	0	121.03	85.93
E55	30	23.06	16.37
E555	60	28.30	20.09

En la figura 5.17 se observa un incremento en la concentración de cloruros en la parte superficial del suelo (0 cm) en comparación con los sustratos de 30 y 60 cm.

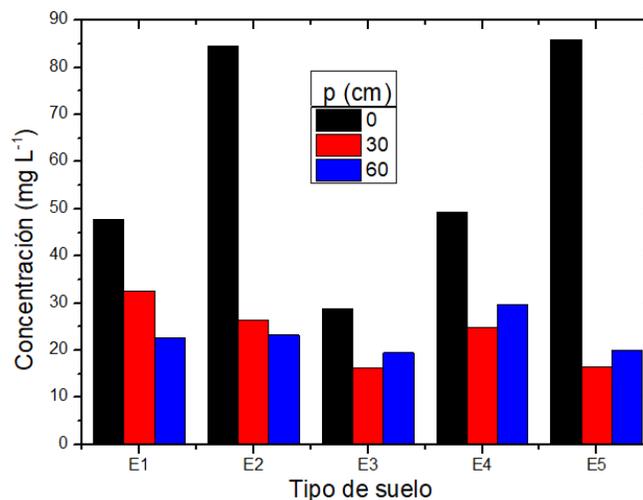


Figura 5.17 Concentración de cloruros en suelos muestreados.

Lo anterior es atribuido a los procesos de absorción y adsorción de los suelos, los cuales se encuentran cercanos a mantos acuíferos y conforme aumenta la profundidad disminuye la concentración de cloruros.

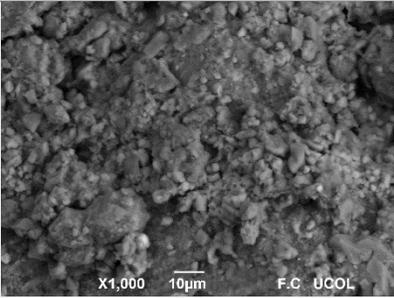
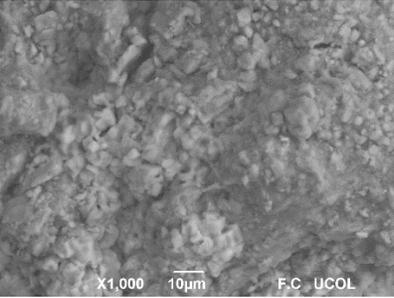
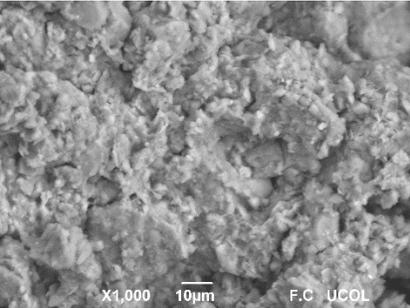
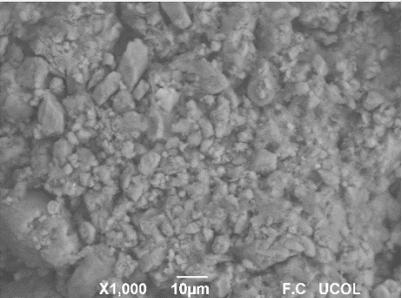
De acuerdo con Treimer, la salinidad del suelo representa el efecto de los procesos geoquímicos (ciclo del agua, del nitrógeno y del carbono) aunados con los microbiológicos presentes en la región del muestreo. Lo suelos E2 y E5 contienen mayor cantidad de cloruros en su estrato superficial debido a su cercanía a un efluente hidrológico, promoviendo el transporte de sales de magnesio, potasio y sodio sobre la zona de muestreo. En todos los suelos se observa como concentración de las sales disminuye en función de la profundidad de la muestra por la acción de la infiltración del agua de las lluvias, disolviéndolas y arrastrándolas por el sustrato [93]. Este efecto puede ser comprobado midiendo la conductividad del suelo, dado que esta propiedad es proporcional a la cantidad de sales disueltas en la muestra.

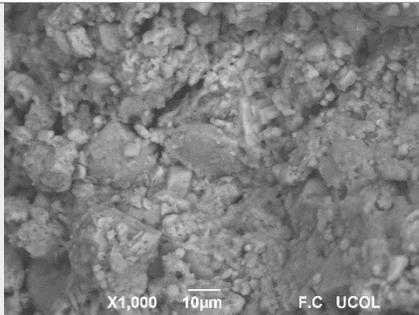
5.7.2 Microscopia electrónica de barrido con Espectroscopía de dispersión por rayos X (SEM/EDS).

Se observa un comportamiento de agregación entre las partículas, por lo que se puede deducir un tamaño entre 5 y 10 μm . Con el análisis elemental del EDX se comprobó la naturaleza de cada muestra, la cual está formada por una serie de sales como cloruro de sodio, oxido de magnesio, cloruro de potasio y silicatos de calcio y potasio. Virkutyte [41] señala que existe una relación entre las señales características de cada elemento y su forma-estructura de partículas micrométricas. En la Tabla 5.5 se muestran las micrografías de los sustratos y su composición elemental.

Yu [94] y Subashini [95] mencionan que los porcentajes de sodio y magnesio dependen de varios factores como: zona geográfica y profundidad de muestreo, proximidad de cuerpos acuíferos, volumen de precipitaciones, entre otros. Considerando lo anterior, la presencia de sodio, magnesio y cloro (3-6%), calcio (16-19%) y la proporción C-O está asociada a las sales arrastradas (cloruros y carbonatos) por sistemas lacustres cercanos a la región y a componentes orgánicos de naturaleza animal o vegetal.

Tabla 5.5 Análisis elemental y micrografías de sustratos superficiales.

CLAVE	Micrografía	Análisis elemental	
E1		O: 57.13% Na: 3.11% Mg: 1.20% Al: 3.51% Si: 11.34%	S: 0.29% Cl: 3.81% K: 0.97% Ca: 17.05%
E2		O: 51.11% Na: 7.60% Mg: 1.09% Al: 3.30% Si: 11.19%	Cl: 9.44% K: 1.11% Ca: 13.43%
E3		O: 51.55% Na: 1.80% Mg: 0.69% Al: 3.50% Si: 11.72%	C: 17.11% Cl: 1.72% K: 0.98% Ca: 8.65%
E4		O: 51.62% Na: 1.21% Mg: 1.03% Al: 2.02% Si: 6.15%	C: 17.34% Cl: 1.47% K: 0.61% Ca: 17.23%

E5		O: 44.13%	C: 21.40%
		Na: 3.08%	Cl: 3.38%
		Mg: 0%	K: 0.83%
		Al: 1.76%	Ca: 17.22%
		Si: 6%	

Los resultados demuestran que los sustratos E2 y E5 son altamente salinos debido a sus porcentajes de sodio y magnesio en comparación con los otros suelos. Esto se atribuye a la intrusión salina en los puntos de muestreo provocada por la proximidad a una laguna de la zona

5.8 Caracterización del hidrocarburo

La caracterización del hidrocarburo proporcionó la información necesaria para identificar los compuestos que migraron después del tratamiento del sustrato.

5.8.1 Densidad

Tras las pruebas de densidad, se obtuvo un valor de densidad de $0.83273 \text{ g cm}^{-1}$, el cual está asociado a un parámetro de gravedad API de 31.921. De acuerdo con la literatura, el crudo se clasifica como ligero, siendo corroborado con el análisis SARA [96].

5.8.2 Análisis S.A.R.A.

Esta técnica se realizó por triplicado, obteniendo los siguientes resultados: 21.33% saturados, 38.03% aromáticos, 40.47% resinas y 0.17% asfaltenos. Se observa una proporción relativamente superior de resinas y aromáticos, los cuales le otorgan estabilidad e interacción química con las moléculas tensoactivas. Por otra parte, la baja cantidad de asfaltenos, facilita la movilidad de las fracciones restantes, causando valores de gravedad API que clasifican al hidrocarburo como ligero [72, 96]. Lo anterior fue corroborado con las pruebas de densidad.

5.8.3 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis)

De acuerdo con las longitudes de onda λ_{max} registradas en los espectros de la Figura 5.18 se identifican 3 señales [7] que corresponden a:

- Compuestos bencénicos, $\lambda_{max} = 232$ (nm).
- Compuestos nafténicos, $\lambda_{max} = 264$ (nm).
- Derivados nafténicos monosustituídos, $\lambda_{max} = 304$ (nm).

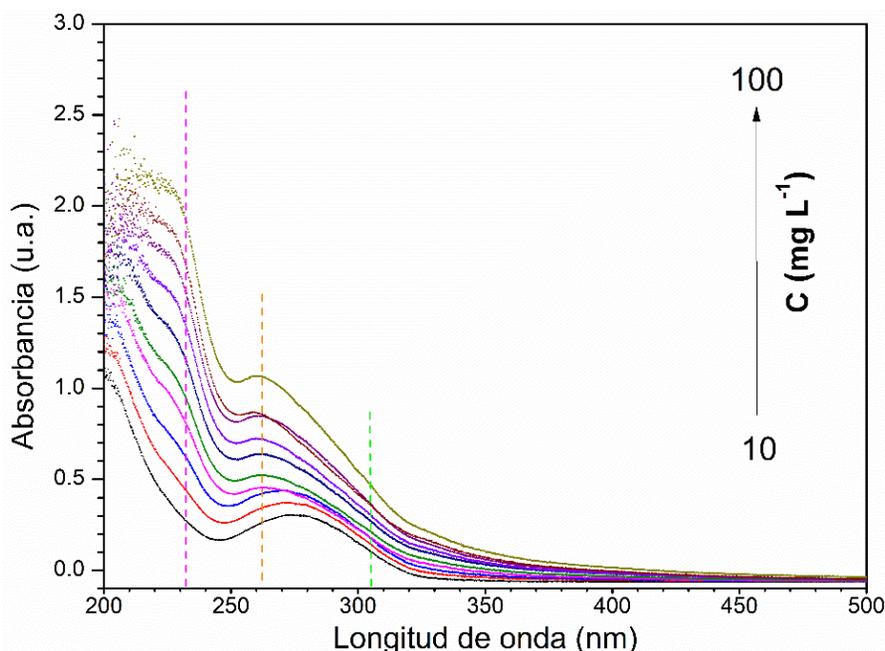


Figura 5.18 Espectro UV-vis de hidrocarburo en solución con ciclohexano a diferentes concentraciones (10-100 mg L⁻¹)

Se observa la tendencia de crecimiento de las señales características en función del incremento de la concentración, lo que permite la detección de puntos máximos para la generación de la curva de calibración de cada componente presente. Sin embargo, con el uso de concentraciones por encima de 100 mg L⁻¹ se detecta la presencia de ruido en forma de bandas más gruesas que tienden a superponerse sobre los picos característicos de los compuestos.

En la Figura 5.19 se muestran las curvas de calibración calculadas para cada componente. Se observa que los niveles de absorbancia de las 3 rectas tienden a incrementar conforme aumenta la concentración de las soluciones. De acuerdo con la literatura, la presencia de una cuarta señal asociada con las porfirinas depende del tipo de crudo y la cantidad de asfaltenos

presentes, siendo imperceptible en este análisis [25-27, 97].

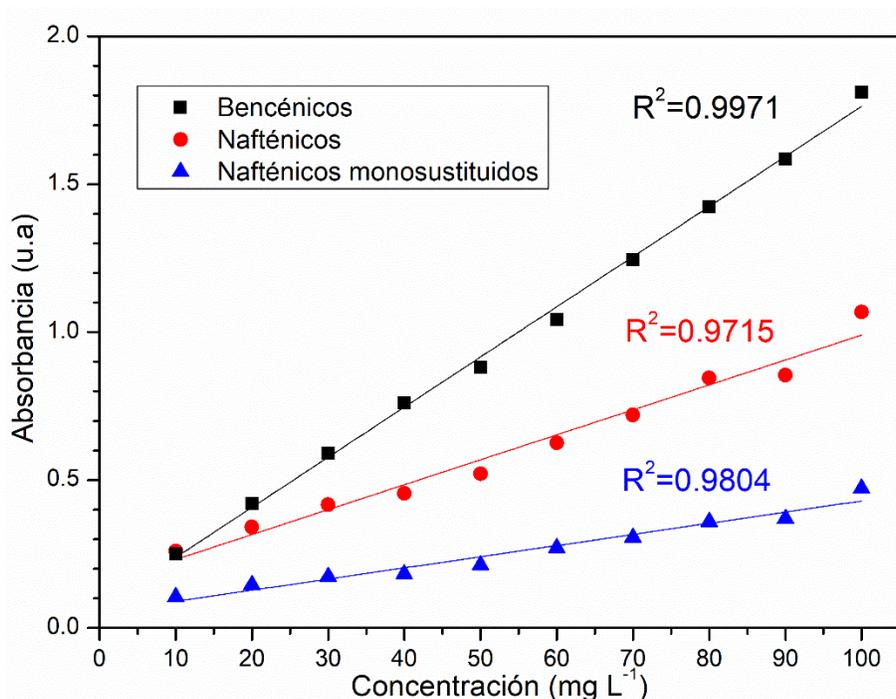


Figura 5.19 Curva de calibración de los compuestos bencénicos, nafténicos y nafténicos monosustituidos del hidrocarburo.

Se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson (R^2), los cuales presentan tendencia y baja dispersión. Se generaron las ecuaciones de las rectas a partir de los parámetros de pendiente y ordenada en el origen para la cuantificación de cada uno de los componentes del hidrocarburo. La tabla 5.6 muestra las ecuaciones para cada uno de los compuestos.

Tabla 5.6. Ecuación de la recta para cada componente del hidrocarburo.

Componente	Ecuación
Bencénicos	$A = 0.01695C + 0.06879$
Nafténicos	$A = 0.00843C + 0.14699$
Nafténicos monosustituidos	$A = 0.00377C + 0.05215$

Donde A es absorbancia y C es concentración.

5.9 Remedación electrocinética de suelos contaminados con hidrocarburos

5.9.1 Variación de pH

La figura 5.20 muestran los valores de pH registrados tras el proceso de remediación aplicando los agentes tensoactivos y un potencial de 2V. Se realizaron mediciones en un tiempo inicial en donde el sistema presentaba las condiciones de contaminación.

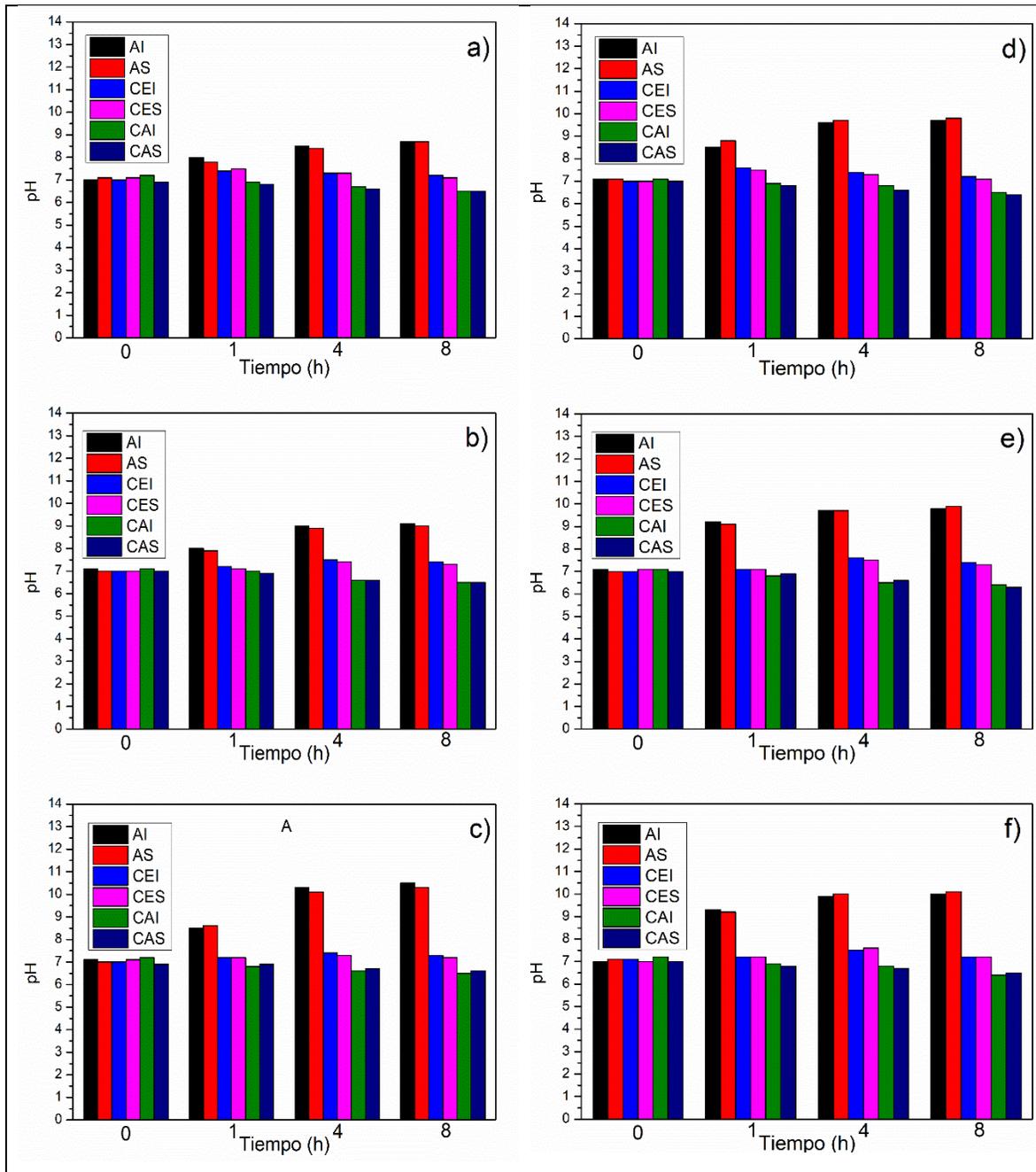


Figura 5.20 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos: a) C6IMI, b) C12IMI, c) C18IMI, d) C6PIR, e) C12PIR, f) C18PIR, Potencial: 2V.

Posteriormente se registraron los valores de pH tras 1, 4 y 8 horas de tratamiento electrocinético. Los gráficos muestran un incremento en el pH de las zonas anódicas asociado al movimiento de iones de la hidrólisis del agua y sales presentes del suelo. Lo anterior promueve la formación de micelas que, al interactuar con las especies contaminantes, las desplazan hacia la región anódica debido a la polaridad de la cabeza catiónica [98].

Del mismo modo, los gráficos demuestran el efecto del tamaño de la cadena alquílica, conforme se aumenta el número de metilenos, se favorece la migración de los contaminantes hacia la sección anódica. Esto puede ser atribuido a la facilidad que presentan los monómeros de tensoactivo para conformar las micelas y relacionarse con las especies de hidrocarburo, favoreciendo su movimiento hacia el electrodo específico [19].

Por otra parte, la remediación con tensoactivos con base piridinio exhibió valores de pH más alcalinos en las zonas anódicas debido a la capacidad del catión para promover la interacción entre monómeros. Este efecto se atribuye a que posee una mayor cantidad de electrones deslocalizados, los cuales causan un fenómeno de atracción electrostática entre las moléculas del compuesto y las especies contaminantes, agrupándose con mayor facilidad en comparación con los compuestos con base imidazol [20, 34].

La figura 5.21 muestran los valores de pH registrados tras el proceso de remediación aplicando los agentes tensoactivos y un potencial de 4V, partiendo desde un suelo contaminado en un tiempo inicial ($t=0$). La aplicación de una diferencia de potencial mayor implicó una aceleración en los cambios de pH de las diferentes secciones de la celda electrocinética.

Después de 1 hora de tratamiento, la sección anódica presentó valores de pH alcalinos (9-10), asociado al proceso de ionización del agua, sales y compuestos tensoactivos. Con el incremento del tiempo, los gráficos muestran la alcalinización de zona anódica debido al movimiento de las especies contaminantes hacia ánodo. Este desplazamiento es atribuido a la interacción de las moléculas tensoactivas con los componentes del hidrocarburo, las cuales encapsulan los compuestos orgánicos en micelas que se movilizan hacia un electrodo de acuerdo a su polaridad [16].

Asimismo, se observa una mayor capacidad de los compuestos con base piridina para promover la migración de los contaminantes debido a que presenta mayor estabilidad electrónica en comparación con el imidazol [83].

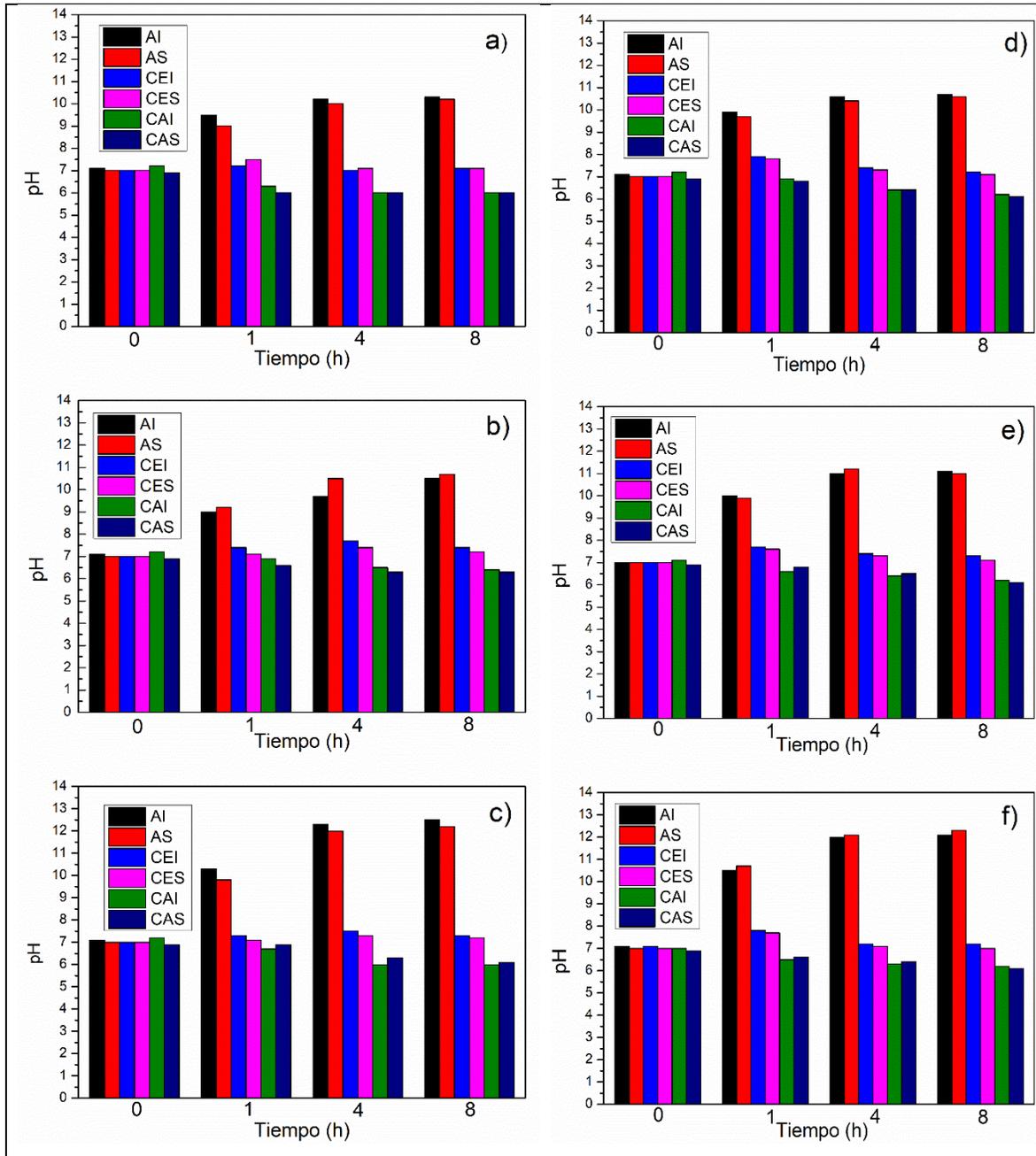


Figura 5.21 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos: a) C6IMI, b) C12IMI, c) C18IMI, d) C6PIR, e) C12PIR, f) C18PIR, Potencial: 4V.

La figura 5.22 muestran los valores de pH registrados tras el proceso de remediación aplicando los agentes tensoactivos y un potencial de 8V. El tiempo de remediación se limitó a 2 h debido al fraccionamiento del suelo por la ausencia de humedad, lo cual fue atribuido al incremento de temperatura promovido por el potencial aplicado.

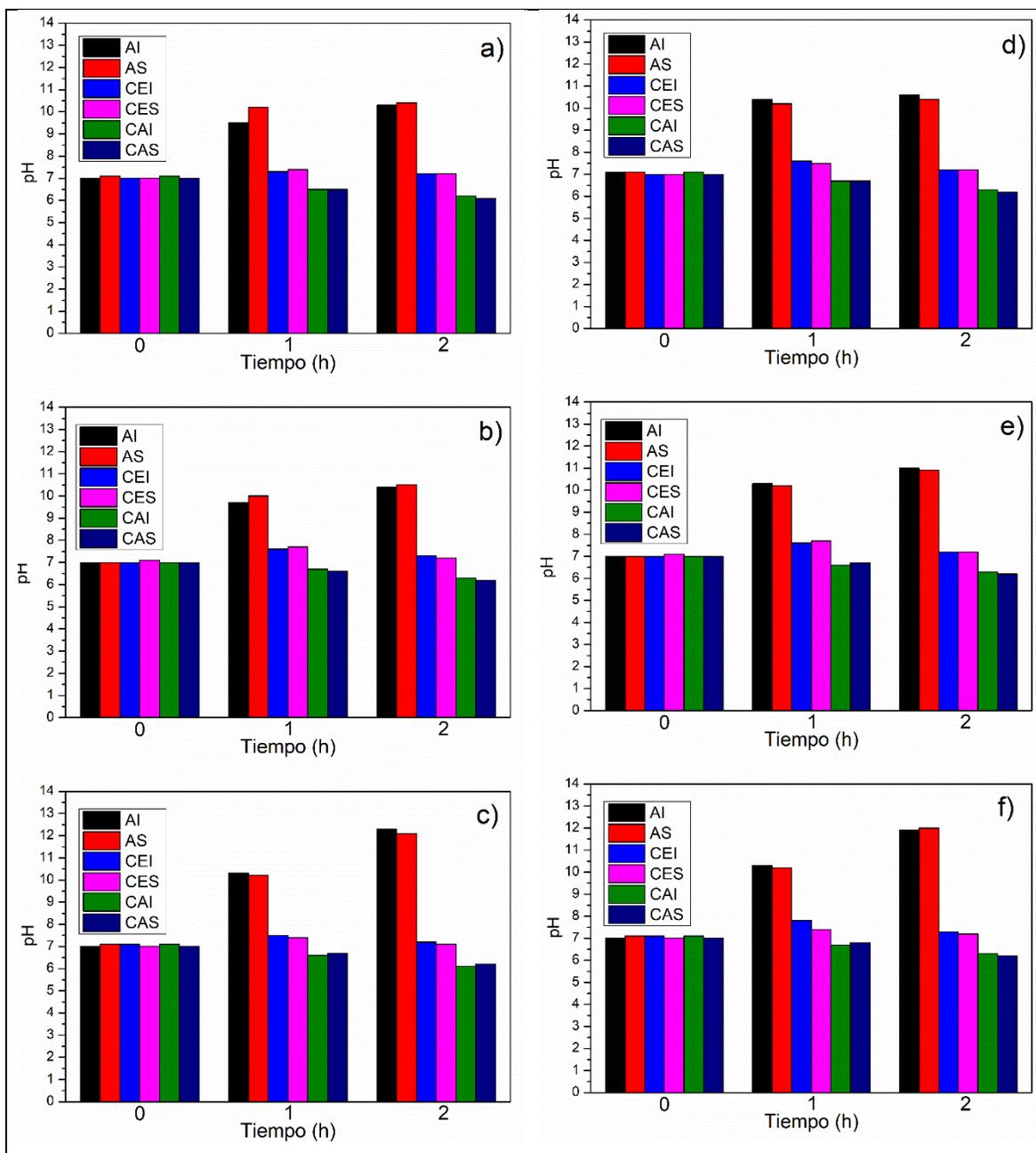


Figura 5.22 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos: a) C6IMI, b) C12IMI, c) C18IMI, d) C6PIR, e) C12PIR, f) C18PIR, Potencial: 8V.

Se observa el efecto del tiempo de tratamiento sobre el pH, asociado al movimiento de los componentes del hidrocarburo. De acuerdo con la literatura, los agentes tensoactivos facilitan el transporte de las fracciones del petróleo debido a su comportamiento anfipático [6]. El anión p-toluensulfonato interactúa fuertemente con los grupos ácidos del crudo promoviendo

la formación de micelas, mientras que el catión imidazolio y/o piridinio se relacionan con las moléculas de agua y con las sales disueltas promoviendo el transporte hacia un electrodo específico [40].

Del mismo modo, las figuras muestran el incremento del pH en la zona anódica en función del potencial aplicado y el tiempo de tratamiento. Con potenciales de 2 y 4 V se alcanza un pH límite (entre 10 y 12), característicos del desplazamiento de componentes orgánicos hacia el electrodo especificado. Lo anterior puede ser comprobado con la aplicación de un potencial de 8 V, tras 2 horas de tratamiento se alcanzan pH máximos similares a los obtenidos previamente.

A tiempo cero, el pH en todas las zonas permanece en un valor neutro, debido a que el crudo se encuentra disperso de forma homogénea en el sistema. Tras 1 hora de tratamiento, las zonas anódicas exhiben valores de pH básicos (9-10) asociados a la presencia de iones -OH formados por la ionización del agua y que se relaciona con las arborescencias de los componentes del petróleo [14]. En las zonas del centro de la celda se observa el transporte del hidrocarburo debido al incremento del pH, mientras que la sección catódica permanece en su estado original. Finalmente, los resultados después de tratamiento muestran pH más alcalinos (>10) en las zonas anódicas, relacionado directamente con el movimiento de las fracciones del crudo.

Por otra parte, las figuras exhiben comportamientos semejantes puesto que las moléculas presentan el mismo anión y cationes de naturaleza nitrogenada, variando únicamente el tamaño de la cadena alquílica. Del mismo modo se observa que C18IM y C18PIR presentan zonas anódicas más básicas (12-12.6) en comparación con los otros tensoactivos (10-10.9). Lo anterior está relacionado con la concentración micelar crítica; requiriendo menor concentración para formar micelas estables, lo que facilita el transporte de las fracciones del petróleo.

5.9.2 Potencial eléctrico

La tabla 5.7 muestra los valores de potencial medidos durante el tratamiento electrocinético. Se determinó en el experimento de 4V después de 4 horas de remediación.

Tabla 5.7 Potencial eléctrico medido durante el proceso de remediación electrocinética

Agente tensoactivo	Potencial detectado (V)					
	ANS	ANI	CES	CEI	CAS	CAI
C6IMI	1.403	1.412	2.915	2.986	3.218	3.305
C12IMI	1.472	1.506	2.826	2.931	3.407	3.421
C18IMI	1.261	1.193	2.617	2.709	3.283	3.274
C6PIR	1.282	1.291	2.772	2.768	3.325	3.297
C12PIR	1.245	1.253	2.657	2.662	3.414	3.395
C18PIR	1.352	1.340	2.723	2.739	3.308	3.316

En las zonas anódicas se observan potenciales eléctricos menores en comparación con las zonas centrales y catódicas. Lo anterior puede ser atribuido a la presencia de compuestos orgánicos del petróleo, los cuáles dificultan el paso de la corriente eléctrica, registrándose valores de potencial menores a lo aplicado por la fuente de poder.

Del mismo modo, C18IMI y C18PIR presentan valores de potencial menores en las zonas anódicas en comparación con los demás agentes tensoactivos. Esto puede ser asociado a las características de interacción interfacial de los compuestos, dado que ambas moléculas favorecen a la formación de micelas, que transportan a los compuestos orgánicos hacia el ánodo [9-11].

Los resultados de potencial eléctrico corroboran lo obtenido previamente en el análisis de pH, los componentes del hidrocarburo se transportan por medio de las micelas con la aplicación de un potencial, provocando un cambio en dichos parámetros.

5.10 Pruebas de remediación electrocinética en celda de escalamiento

5.10.1 pH

La figura 5.23 muestra el comportamiento del pH en función del tiempo de tratamiento del suelo contaminado en un proceso de remediación electrocinética. Se observa la acidificación de la zona catiónica y la alcalinización de la zona aniónica como resultado de la electrólisis del agua.

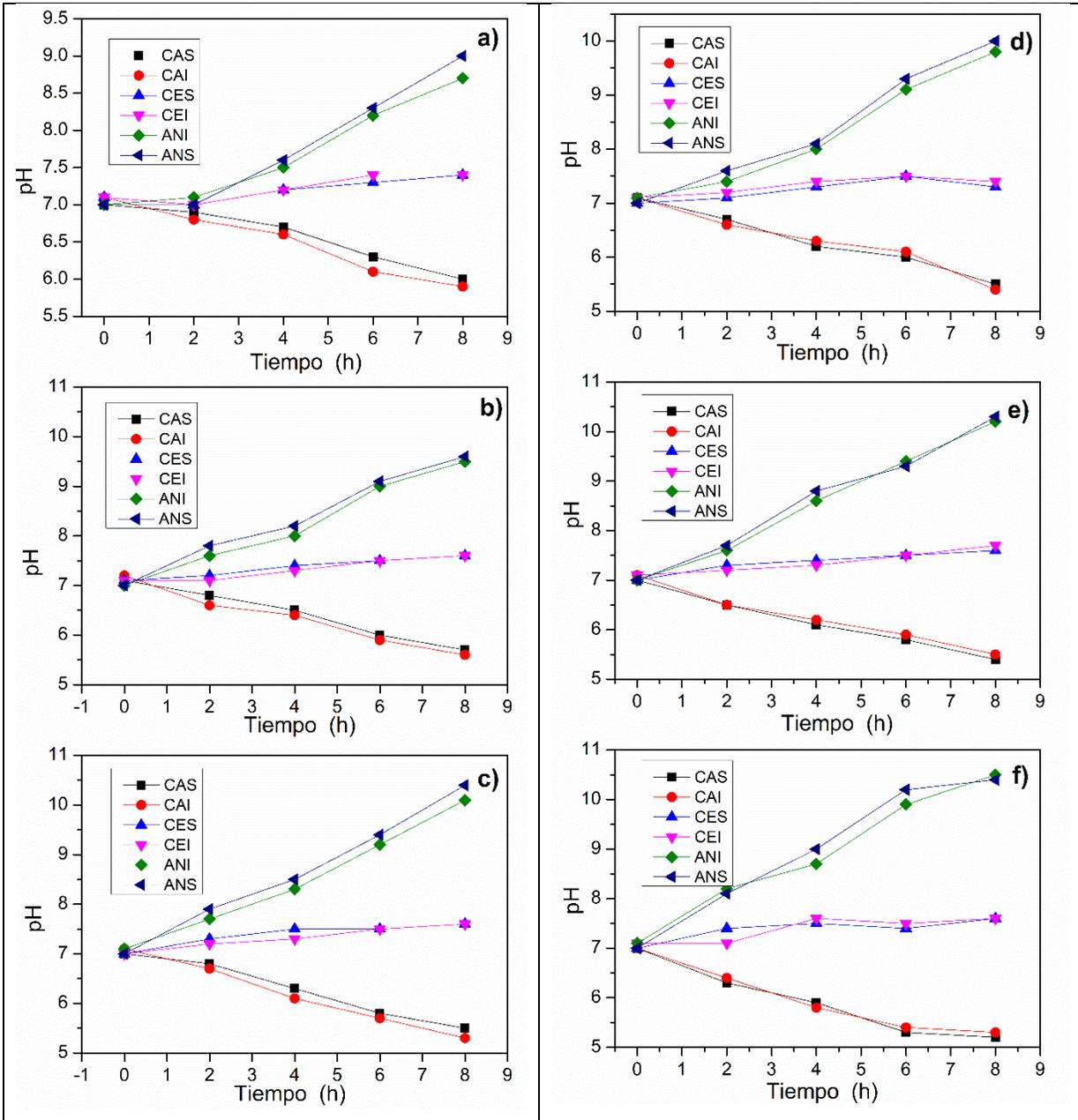


Figura 5.23 Variación de pH aplicando agentes tensoactivos: a) C6IMI, b) C12IMI, c) C18IMI, d) C6PIR, e) C12PIR, f) C18PIR, Potencial: 8V.

Lo anterior favorece la producción de especies que promueven la migración de los componentes del hidrocarburo presentes en el suelo contaminado [16]. En un principio, se forman iones de H^+ y OH^- , los cuales son capaces de transportarse a través del suelo, causando frentes ácidos y alcalinos. A su vez, los agentes tensoactivos participan de acuerdo a su orientación iónica, interactuando con los componentes del hidrocarburo provocando su desplazamiento hacia las regiones cercanas a los electrodos.

Asimismo, se observa la influencia de la cadena hidrocarbonada sobre el pH; los compuestos con cadenas de mayor tamaño (C18IMI, C18PIR), presentaban valores de pH más alcalinos en comparación con los restantes. Esto puede asociarse a la formación de grupos micelares que facilitan el transporte de las especies debido a su interacción electrostática.

5.10.2 Concentración

Los sustratos de las diferentes secciones (anódica, central y catódica) tras el proceso de remediación electrocinética fueron analizados mediante espectroscopía ultravioleta-visible, empleando las curvas de calibración del hidrocarburo de cada uno de los componentes característicos del hidrocarburo con la finalidad de comprobar el desplazamiento de especies orgánicas hacia un electrodo específico [6-8].

Se identificaron 3 componentes: bencénicos, nafténicos y nafténicos monosustituídos y se calcularon las concentraciones utilizando las ecuaciones obtenidas de la Tabla 5.6 [72]. La ausencia de la señal de petroporfirinas fue atribuida al bajo porcentaje de asfaltenos [97], de tal forma que su señal fue imperceptible tras el análisis de espectros UV-vis.

En la Figura 5.24 se muestran los espectros UV-vis correspondientes a las secciones anódicas, centrales y catódicas de la celda electrocinética. Se aprecian 3 señales relacionadas con los componentes mencionados previamente. Estas bandas presentan valores de absorbancia mayores en los sustratos de las secciones anódicas, de tal forma que se comprueba la movilidad de las especies orgánicas hacia el ánodo [9].

Asimismo, se verifica el efecto de los agentes tensoactivos para interactuar con las fracciones del hidrocarburo y transportarlas hacia un punto en específico. El tamaño de la cadena hidrocarbonada influyó en los procesos de micelización, siendo que un mayor número de metilenos facilitó la organización entre la especie contaminante y el tensoactiva para la formación de complejos moleculares de alta estabilidad termodinámica [13-16].

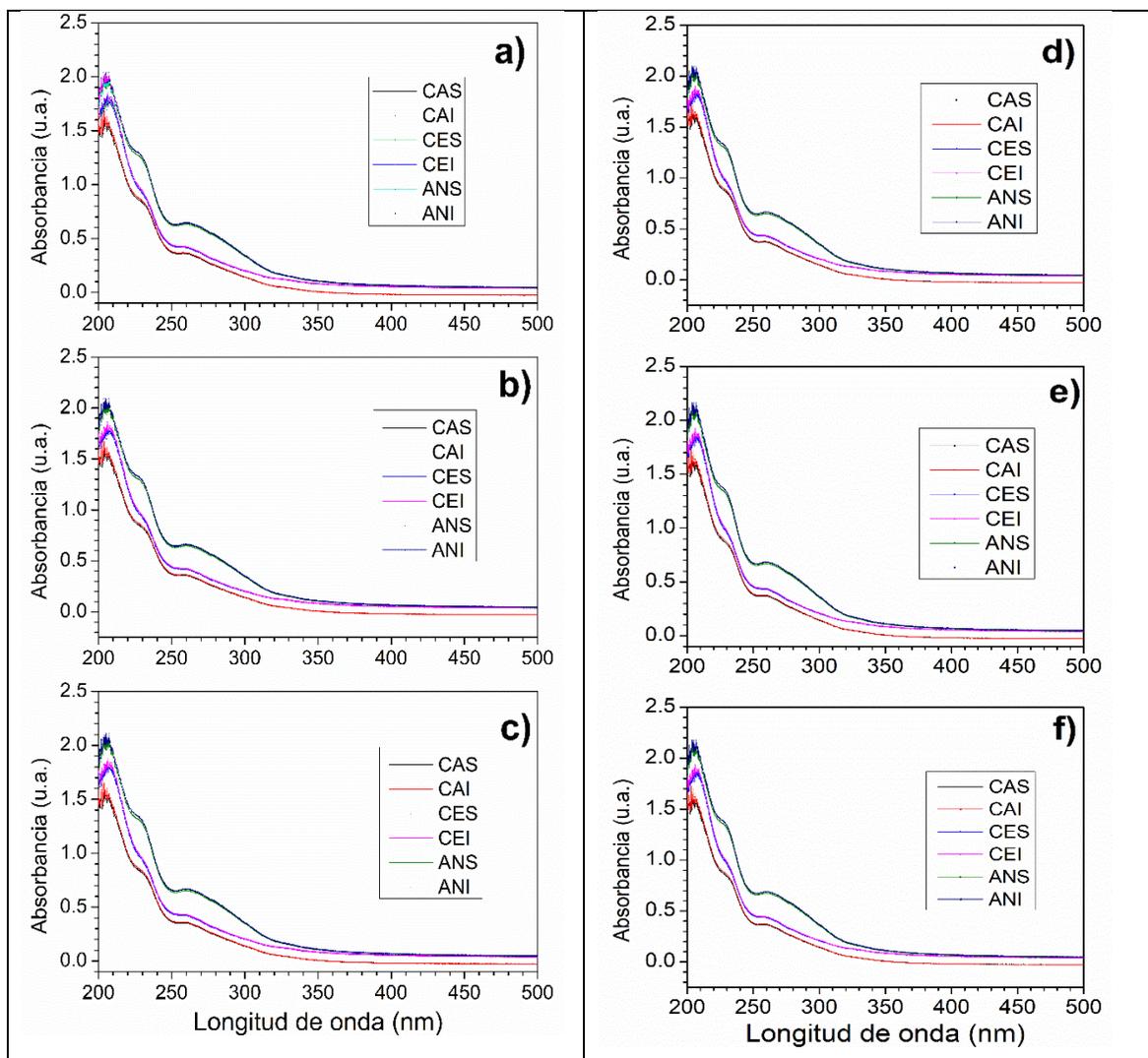


Figura 5.24. Espectroscopía ultravioleta visible de suelos de diferentes secciones tras remediación electrocinética a) C6IMI, b) C12IMI, c) C18IMI, d) C6PIR, e) C12PIR, f) C18PIR, Potencial: 8V y tiempo: 8 h

Se registraron los valores de absorbancia máxima de cada componente y se determinó la concentración mediante las ecuaciones de las curvas de calibración. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados de la cuantificación de los grupos bencénicos, nafténicos y nafténicos monosustituídos [71]. En todos los experimentos se observa una mayor concentración de los derivados del hidrocarburo en las secciones anódicas debido a la naturaleza de los tensoactivos, en dónde el anión interactúa fuertemente con los compuestos orgánicos y la cabeza catiónica con el sistema acuoso presente en la celda. Estas moléculas se agregan hasta

formar micelas que movilizan los contaminantes hacia el ánodo, asimismo, la presencia de sales y iones de H⁺ y OH⁻ favorecen el transporte de las especies por el medio poroso.

Tabla 5.8 Resultados de la concentración de especies tras remediación electrocinética

Sección	Concentración (mg L ⁻¹)					
	8V					
	Benc.	Naft.	Nafténicos monosust.	Benc.	Naft.	Nafténicos monosust.
C6IMI			C6PIR			
CAS	20.78	15.06	8.55	14.42	8.19	5.23
CAI	21.13	16.98	9.11	13.68	7.76	5.11
CES	32.44	23.40	16.91	20.37	15.92	7.32
CEI	33.21	24.52	17.68	20.03	15.05	7.18
ANS	87.33	49.38	32.18	105.87	68.12	45.41
ANI	87.57	50.17	32.73	104.64	67.56	45.23
C12IMI			C12PIR			
CAS	17.47	11.23	6.70	12.31	7.98	4.81
CAI	17.93	11.72	7.09	11.74	7.56	5.06
CES	24.61	19.31	8.56	18.22	16.05	6.45
CEI	25.08	18.83	8.14	18.02	17.21	6.82
ANS	93.10	65.02	40.68	110.49	70.64	49.10
ANI	93.87	66.27	40.45	111.56	71.78	48.78
C18IMI			C18PIR			
CAS	15.90	8.83	5.97	10.62	5.24	4.02
CAI	15.04	9.16	6.08	10.86	5.53	4.15
CES	23.06	17.31	6.61	15.38	12.48	5.10
CEI	22.17	16.79	6.83	15.77	12.30	5.57
ANS	98.43	68.05	42.52	121.83	75.19	58.92
ANI	99.29	67.76	43.41	122.51	75.80	59.59

De igual manera, se comprueba el efecto de la cadena hidrocarbonada, asociado al número de metilenos presentes en la estructura del tensoactivo que favorece la hidrofobicidad y como consecuencia la interacción con los compuestos orgánicos. Lo anterior facilita la formación

de cuerpos micelares que transportan las especies contaminantes hacia la sección anódica. Con respecto a los cationes, los tensoactivos con base piridina demostraron mayor capacidad para movilizar los compuestos orgánicos hacia el ánodo, debido al incremento de aromaticidad provocado por los electrones deslocalizados en el anillo. Estos electrones interactúan con el anión mediante fuerzas electrostáticas y facilitan los procesos de micelización entre moléculas [28].

Por otra parte, las secciones catiónicas y centrales exhiben parámetros de concentración menores que la sección anódica. Esto es ocasionado por la interacción entre el anión p-toluensulfonato y los grupos orgánicos, de tal manera, que el catión (imidazol/piridina) se relaciona con el agua del sistema poroso y promueve su desplazamiento hacia el ánodo.

5.10.3 Intensidad de corriente

La figura 5.24 muestra el efecto del tiempo sobre la intensidad de corriente aplicada en el sistema de estudio. Los agentes tensoactivos presentan una misma tendencia, en la que se alcanza una corriente máxima después de 2 horas, debido a la presencia de especies iónicas que se mueven por el efecto del campo eléctrico hacia el electrodo opuesto dependiendo de su carga [18]. Posteriormente, se aprecia una disminución de la corriente asociada al agotamiento de iones móviles, a la precipitación de partículas no conductoras y a la pérdida de humedad del sustrato.

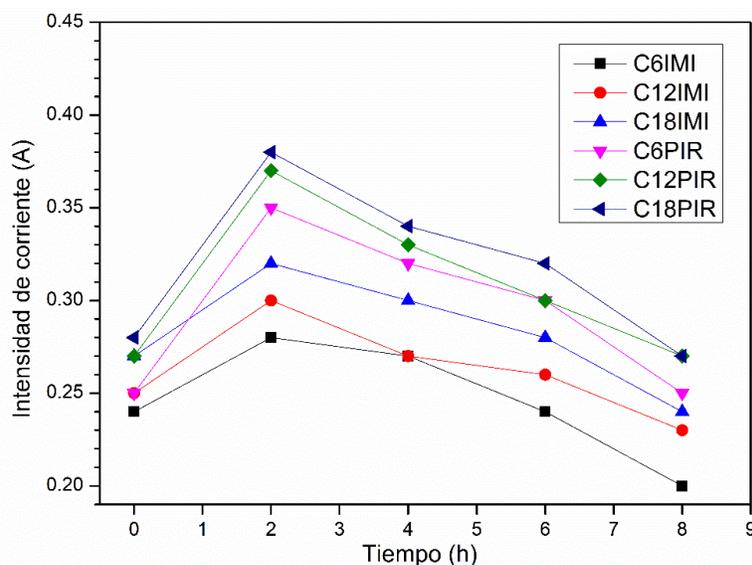


Figura 5.25 Intensidad de corriente vs tiempo en remediación electrocinética.

Del mismo modo, los compuestos de cadena hidrocarbonada de mayor tamaño (C18IMI/PIR) exhiben valores de intensidad de corriente más elevados. Lo anterior es atribuido a la carga iónica de las especies formadas, que al tener una cadena de mayor tamaño presentar mayor interacción con las sales disueltas en el suelo facilitando el flujo de la energía en el sistema, promoviendo la migración de los componentes del hidrocarburo hacia los electrodos [19]. Este fenómeno puede ser atribuido a la generación de micelas, agrupaciones moleculares de estabilidad termodinámica que se relacionan con las especies no polares, promoviendo su desplazamiento del suelo hacia un punto específico.

5.10.4 Voltaje

Las mediciones de potencial de corriente aplicado se observan en la figura 5.25, en dónde se exhibe su relación en función del tiempo de tratamiento. Se aprecia que el potencial de corriente incrementa debido al movimiento de partículas cargadas (iones, coloides, moléculas) que limitan el paso de la corriente a través del sustrato [16-18]. Posteriormente, el potencial de corriente disminuye debido al decaimiento de las especies de las sales solubilizadas, hasta estabilizarse por la presencia de las especies iónicas de los tensoactivos. Asimismo, se aprecia el efecto de la cadena hidrocarbonada sobre el potencial de corriente máximo, los agentes tensoactivos de mayor cadena exhiben valores de potencial más elevados, debido a la facilidad para formar iones de mayor estabilidad química en comparación con los otros compuestos [19].

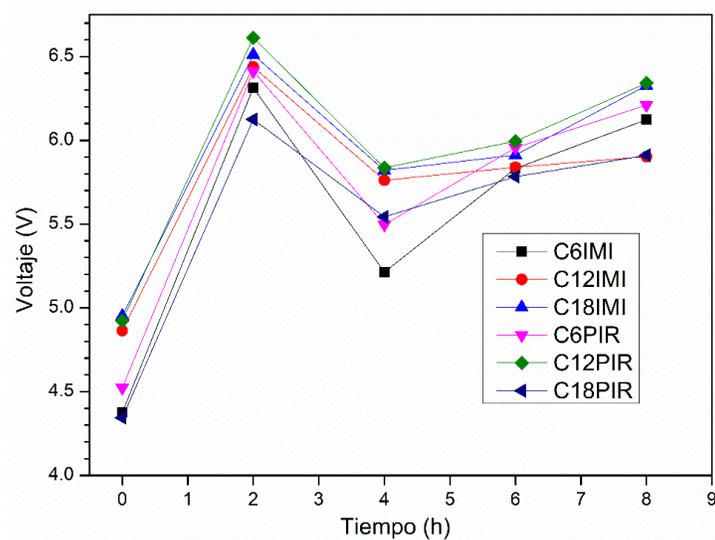


Figura 5.26 Potencial de corriente vs tiempo en remediación electrocinética.

6 Conclusiones y Recomendaciones

Se logró desarrollar un proceso de síntesis para los agentes tensoactivos, variando el tamaño de la cadena hidrocarbonada, manteniendo constantes la naturaleza del catión y anión. Se observa a simple vista que el aumento de la cadena hidrocarbonada, genera un incremento en la viscosidad y densidad del compuesto, estos parámetros serán calculados en los próximos días.

La caracterización mediante espectroscopía FTIR validó la presencia de los grupos funcionales característicos de los tensoactivos sintetizados, del mismo modo, la espectroscopia RMN corroborará la existencia de las adecuadas uniones entre los átomos de tales moléculas, su estructura química y confirmará su correcta síntesis.

La caracterización térmica mediante TGA y DSC precisó el efecto de la temperatura en los compuestos tensoactivos, observando un aumento de la temperatura de degradación asociada al tamaño de la cadena hidrocarbonada, siendo este parámetro directamente proporcional a la temperatura. Lo anterior se debe al incremento de carbonos en la molécula, lo cual requiere para su rompimiento y/o descomposición, mayor cantidad de calor, reflejándose directamente en la temperatura.

En la determinación de concentración micelar crítica por espectroscopia UV-vis, se comprueba el efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada, siendo inversamente proporcional al CMC, esto se debe principalmente al crecimiento en la hidrofobicidad de las micelas provocado por las fuerzas de repulsión entre el catión y el anión, de manera que con menor cantidad de tensoactivo es posible la formación de agregados ordenados; lo anterior fue corroborado con las pruebas de conductimetría y tensiometría.

Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones

Las pruebas electroquímicas demuestran el efecto de la corriente sobre el sistema tensoactivo-agua, de tal forma que la obtención de los puntos de inflexión de cada curva de concentración facilitó la obtención y corroboración de los resultados de CMC. Esto se debe a la facilidad de la energía para pasar por el sistema provocando una reacción oxido-reductiva en todos los agregados micelares; los cuales en un punto (CMC) están con un orden y acomodo, el cual puede ser visualizado en cada inicio de la fase aniónica.

Las pruebas electroquímicas por electrodo de disco rotatorio exhiben los procesos de difusión y convección de los agentes tensoactivos, el coeficiente de difusión se determinó mediante la relación entre la densidad de corriente máxima y la velocidad angular, mediante la ecuación de Koutecky-Levich. Se comprobó el efecto de la cadena hidrocarbonada en la capacidad para difundirse en un sistema con agitación constante.

La microscopía electrónica de barrido demostró la presencia de sales características del suelo (cloruro de sodio, oxido de magnesio, cloruro de potasio y silicatos de calcio y potasio). Los resultados son asociados con la concentración de cloruros encontrados por el método de Mohr, clasificándolo como suelo salino-sódico.

Se observó el efecto de los agentes tensoactivos en el proceso de remediación de suelos contaminados con petróleo. El comportamiento anfipático de las moléculas facilitó el transporte de las fracciones del hidrocarburo. Lo anterior se comprueba con los valores de pH básicos en las zonas aniónicas de la celda electroquímica. C18IMI y C18PIR presentaron valores de pH más alcalinos en comparación con los otros compuestos, lo cual se asocia directamente con la formación de micelas, como medio para la movilidad de los contaminantes.

Del mismo modo, la cuantificación de los componentes demostró el transporte del hidrocarburo hacia las secciones anódicas debido a la naturaleza del agente tensoactivo, el anión p-toluensulfonato interactuó con las especies contaminantes, favoreciendo la agrupación y formación de micelas mientras que el catión (imidazol/piridina) promovió el desplazamiento hacia la región anódica. Del mismo modo, las secciones catódicas y centrales presentaron valores de concentración de hidrocarburo menores que la región anódica, de tal manera que el proceso de remediación electrocinética representa una opción para la recuperación de suelos contaminados, con la posibilidad de reducir las especies contaminantes hasta valores permisibles por la normatividad vigente.

Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones

Se recomienda para proyectos y estudios posteriores los siguientes puntos:

- Humidificación del suelo menor al 50%, debido a las restricciones de la fuente de poder. Asimismo, para evitar fracturas del suelo colocado en la celda electrocinética.
- Uso de agentes tensoactivos con cadenas hidrocarbonada entre 12 y 18 carbonos, debido a la facilidad para formar micelas, medios de transporte especiales para hidrocarburos.
- Diferencia de potencial menor a 9 V debido al incremento de temperatura y al agotamiento de agua en el sistema poroso.
- Estudio de movilidad de fracciones de hidrocarburos para una descripción más cercana del fenómeno de migración.

Glosario

Absorbancia: Cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra.

Anfifílico: Tipo de molécula con un extremo hidrófilico y otro hidrofóbico.

Anfotérica: Compuesto que actúa como ácido o base según la sustancia con la que reacciona.

Anión: Ion con carga negativa y procede de un elemento electronegativo.

Capilaridad: Propiedad de los fluidos basada en las fuerzas intermoleculares y que promueve la cohesión de las mismas para adsorber a otra sustancia.

Coloide: Sistema conformado por una fase normalmente sólida en forma de partículas finas dispersa en otra generalmente líquido.

Edáfico: Perteneciente a las diferentes capas del suelo

Electrolito: Sustancia que contiene en su composición iones libres que hacen que se comporte como un conductor eléctrico.

Freático: Que es impermeable y contiene agua.

Heterociclos: Compuestos organocíclicos en los que al menos 1 átomo es de un elemento diferente al carbono.

Hidrofílico: Que presenta atracción con las moléculas de agua.

Hidrofóbico: Que es inmisible con las moléculas de agua.

Naftenos: Hidrocarburos saturados de enlace simple, que tienen una estructura de cadena cerrada, cíclica o de anillo.

Parafina: Son compuestos que presentan saturación de los átomos de carbono con el máximo número posibles de átomos de hidrógeno.

pH: Coeficiente que indica el grado de acidez o basicidad de una solución acuosa.

Solubilidad: Capacidad de una sustancia para disolverse al mezclarse con un líquido.

Refracción: Cambio de dirección de un rayo de luz al pasar de un medio a otro.

Viscosidad: Es la resistencia que poseen algunos fluidos para moverse.

Bibliografía

- [1] Salager J.L., "Surfactantes, tipos y usos". Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela (2002).
- [2] Crabtree M., Eslinger D., Fletcher P., Johnson A., King G., "La lucha contra las incrustaciones: Remoción y prevención". Oilfield Review. Schlumberger. Houston, Tx, E.U.A (1999).
- [3] Akbarzadeh K., Allensen S., Creek J., Jammaludin A., Marshall A., Mullins O., Solbakken T., Oilfield Review. Schlumberger. Houston, Tx, E.U.A, (2007).
- [4] Shrenstha R.A., Pham T.D., Sillanpää, "Remediation of Chrysene from contaminated soil by enhanced electrokinetics" Int. J. Electrochem. Sci., pp. 1387 – 1394, (2009).
- [5] Huang D., Quan X., Jiongja Ch., Xiaocheng L. y Hong Z., "Electrokinetic Remediation and Its Combined Technologies for Removal of Organic Pollutants from Contaminated Soils" Int. J. Electrochem. Sci., pp. 7 4528 – 4544, (2012).
- [6] Alba G. I., Cuevas M. C., Bustos E. "Comparing the Electroremediation of Gleysol Soil Contaminated with Hydrocarbons with Triton X-114 Washing and Bioremediation with Solid Cultures Employing Agroindustrial Residues" Int. J. Electrochem. Sci., pp. 4735 – 4746, (2013).
- [7] Pérez-Corona M., Bustos E., Plank Z., "The electrokinetic treatment of polluted soil by hydrocarbon: from laboratory to field" Soil Contamination- Current and further Capítulo 15. (2016)
- [8] Das S., Thundat T., Mitra S. K., "Asphaltene migration and separation in presence of aggregation in electroosmotic–electrophoretic microchannel transport" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., pp. 23–32, (2014).
- [9] Sabino da Silva E.B., de Lima M. D., Medeiros-Oliveira M., Tossi de A. E. C., Ribeiro da Silva D., Martínez- Huitle C. A., "Electrokinetic Treatment of Polluted Soil with Petroleum Coupled to an Advanced Oxidation Process for Remediation of Its Effluent" Int. J. Electrochem. Sci., pp. 1247 – 126212, (2017).
- [10] Sandu C., Popescu M., Rosales E., Bocos E., Pazos E., Lazar G., Sanromán M. A., "Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites" Chemosphere 156, p. 347-356, (2016).

- [11] Sabino da Silva E.B., de Lima M. D., Medeiros-Oliveira M., Tossi de A. E. C., Ribeiro da Silva D., Martínez- Huitle C. A., “Scale-up on Electrokinetic Treatment of Polluted Soil with Petroleum: Effect of Operating Conditions” *Int. J. Electrochem. Sci.*, pag. 4001 – 401512, (2017).
- [12] Estabragh A. R., Lahoori M., Javadi A. A., Abdollahi J., “Effect of a surfactant on enhancing efficiency of the electrokinetic method in removing anthracene from a clay soil”, *J. of environmental chemical engineering* 7, 103298, (2019).
- [13] López-Vizcaíno R., Paixao I., Solano A., Martínez-Huitle C., Navarro M., “Electrokinetic-Fenton for the remediation low hydraulic conductivity soil contaminated with petroleum” *Chemosphere* 248 (2020).
- [14] Barati Fardin A., Jamshidi-Zanjani A., Khodadali Darban A., “Application of enhanced electrokinetic remediation by coupling surfactants for kerosene-contaminated soils: Effect of ionic and nonionic surfactants” *Journal of Environmental Management*, Vol. 277, pag. 111 (2020)
- [15] Wei W., Z. Ran, H. He, K. Zhou, Z. Huangfu, J. Yu, “Desorption process and morphological analysis of real polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil by the heterogemini surfactant and its mixed systems” *Chemosphere* 254, 126854 (2020).
- [16] Gidudu B., Evans M., “Application of biosurfactants and pulsating electrode configurations as potential enhancers for electrokinetic reediation of petrochemical contaminated soil”, *Sustainability* 12, p. 1-17, (2020).
- [17] Adhami S., Jamshidi-Zanjani A., Khodaddi-Darban A., “Phenanthrene removal from the contaminated soil using the electrokinetic-Fenton method and persulfate as an oxidizing agent” *Chemosphere* 266, 128988 (2021).
- [18] Li Y., Jiang, L. “Comparison of the crude oil removal effects of different surfactants in electrokinetic remediation of low-permeability soil” *J. of Environmental Chemical Engineering* Vol. 9, p. 105, 2021.
- [19] 5. A. Saini, D. N. Bekele, S. Chavadavala, C. Fang, R. Naidu, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 23 (2021), p.101.
- [20] Racaud C., Groenen K., Savall A., “Voltammetric determination of the critical micellar concentration of surfactants by using a boron doped diamond anode”, *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 40, pp.1845-1851 (2004).

- [21] Inoue T., Ebina H., Dong B., Zheng L., “Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution” *Journal of Colloid and interface science*, Vol. 314, pag. 236-241 (2007)
- [22] Ahmad Rather M., Mohammad Rather G., Ahmad Pandtil S., Ahmad Bhat S., Ahmad Bhat M., “Determination of cmc of imidazolium based surface active ionic liquids through probe-less UV-vis spectrophotometry” *Int. J. Talanta* (131) pag. 55-58, Universidad de Kashmir, India, (2017).
- [23] Younas N., Abid Rashid M., Usamn M., Nazir S., Basit A., Jamil M., “Solubilization of Ni imidazol complex in micellar media o anionic surfactants, sodium dodecyl sulfate and sodium stearate” *J. Surfact Deterg.* Pag 1-10, Universidad de Faisalabad, Pakistán, (2017).
- [24] Prathibha P., Pal N., Mandal A., “Synthesis, characterization, surface properties and micellization behavior of imidazolium-based ionic liquids” *J. Surfact Deterg*, Department of petroleum engineering, Indian institute of technology, Dhanbad, India, (2017).
- [25] Scholz N., Behnke T., Resch-Genger U., “Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension—A Method Comparison” *Journal of Fluorescence*, Division Biophotonics, Federal Institute for Materials, Berlín, (2017).
- [26] Zhang H., Xu W., Liu J., Li M., Yang B., “Thermophysical properties of dicationic imidazolium based ionic compounds for thermal storage” *J. Molecular liquids*. Xian Jiantong University, Shaanxi, China, (2018).
- [27] Giaccherini A., Al-Khatib M., Cinotti S., Picciolo E., Beretti E., Giusti P., Innocenti M., Montegrossi G., Lavacchi A., “Analysis of mass transport in ionic liquids: a rotating disk electrode approach”, *Scientific Reports* 10, 13433 (2020).
- [28] Khachatryan A., Rakipov I., Muzkhametzyanov T., Solomonov B., Miroshnichenko E., “The ability of ionic liquids to for hydrogen bonds with organic solutes by different experimental techniques” *J. of molecular liquids* 309, 113 (2020)
- [29] Salager J.L., “Recuperación Mejorada de petróleo” Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela (2005).
- [30] Jiménez S., “Recuperación secundaria en campos de petróleo”. E.T.S.I Minas, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, (2012).

- [31] Chow-Pangtay S., "Petroquímica y sociedad", Fondo de cultura económica, Cd. De México, México, (1998).
- [32] Wauquier J.P., "El refino del petróleo". Instituto Francés del Petróleo. Technip Editions, Paris, Francia, (1991).
- [33] Instituto Mexicano del Petróleo. Gobierno federal SENER. (2011) Disponible en: <http://www.imp.mx/petroleo/>
- [34] Salager J. L., Briceño M. I., Bracho C. L., "Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making use of the State of the Art in Formulation Engineering" Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, págs. 455-495, Mérida, Venezuela, (2001).
- [35] Marroquín-Sánchez G., Tesis "Formación de sedimentos durante hidrotratamiento de crudos pesados" Instituto Politécnico Nacional. Cd. de México, México (2007).
- [36] Alonso R., Tesis "Recuperación de suelos contaminados de hidrocarburos" Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España (2012).
- [37] Kirby B., "Zeta potential of microfluidic substrates: Theory, experimental techniques, and effects on separations" Electrophoresis, Vol. 25, pp.187–202, (2004).
- [38] Volke S., Velasco J.A., "Tecnologías de remediación para suelos contaminados" Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT), (2002).
- [39] Ortiz I., Sanz J., Dorado M., Villar S., "Técnicas de recuperación de suelos contaminados" Informe de vigilancia tecnológica. Universidad de Alcalá. Madrid, España (2007).
- [40] Torres J., Zuluaga T., Tesis "Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos" Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, Medellín, Colombia (2009).
- [41] Virkutyte J., Sillanpää M., Latostenma P., "Electrokinetic soil remediation critical overview. Sci Totan Environ 289, págs. 97-121, (2002).
- [42] Saichek R.E., Reddy K.R., "Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review. Environ. Sci. Technol 35, págs. 115-192, (2005).
- [43] Lopez Vizcaíno R., Tesis "Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos" Universidad de Castilla-La Mancha, Madrid, España, (2013).

- [44] Salager J.L. "Uso de los surfactantes en la industria petrolera". Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP). Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, (1991).
- [45] 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, pp. 79-90, (2008).
- [46] 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, pp. 78-101, (2012).
- [47] 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, pp. 66-68, (2012).
- [48] Cortés E., Dondero A., Aros H., Carlesi C., "Síntesis del líquido iónico bmin *HSO₄- mediante una sola etapa, para aplicaciones en hidrometalurgia", información tecnológica, vol. 21, N° 3, 2010, pp. 67-76, Universidad Nacional Autónoma de México, (2010).
- [49] Eicher T., Hauptmann S.; "The Chemistry of Heterocycles" 3era. Ed. Wiley-vVch (2003)
- [50] Hernández L.; González C., "Introducción al análisis instrumental". Capítulo 3, Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México, (2002).
- [51] Mohamed M., Jaafar J., Ismail A., Othman M., Rahman M., "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Capítulo 1, Membrane characterization, pag. 3-29, (2017).
- [52] Subramanian A., Rodríguez L., "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Capítulo 7, Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control, pag. 145-178, (2009).
- [53] Giménez Martínez, J.J. y Expósito López J.M. RMN para químicos orgánicos. Almería: Universidad de Almería, Servicio de Publicaciones e Instituto de Estudios Almerienses. (1998).
- [54] Hore, P.J. Resonancia Magnética Nuclear. Buenos Aires: Eudeba. (2000).
- [55] Halder P., Kundu S., Patel S., Parthasarathy R., Pramaniik B., Paz-Ferreiro J., Shah K., "TGA-FTIR study on the slow pyrolysis of lignin and cellulose-rich fractions derived from imidazolium-based ionic liquid pre-treatment of sugarcane Straw" J. energy conversión and managment, Vol. 200, pag. 112, (2019).

- [56] Vyazovkin S., Koga N., Schick C., "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Recent Advances, Techniques and Applications" Vol 6, 2da edición, pag. 30-78, (2018)
- [57] Ouellete R., Rawn J., "Ultraviolet-visible and infrared spectroscopy" Organic Chemistry, 2da edición, pag. 409-425, (2018).
- [58] Elarbi F., Janger A., Abu-sen L., Ettarhouni Z., "Determination of CMC and interfacial properties of anionic and cationic surfactants in aqueous solutions" American Journal of Engineering Research 9 (2020) p. 118.
- [59] Cookey G., Nwokobia F., "Conductivity studies of binary mixtures of ionic and non-ionic surfactants at different temperatures and concentrations" J. Appl. Sci. Environ. Manage 18 (2014) p. 540.
- [60] Salager J. L., Anton R., "Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial" Cuaderno FIRP N° 205B, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Venezuela, (2005).
- [61] Bard A. y Faulkner L., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications Wiley, 2000.
- [62] Brett C.M., Brett A.M., Electrochemistry, principles, methods, and applications, Oxford University Press, pp. 20, 1994.
- [63] Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [64] Kissinger, Peter T., Heineman, William R. Cyclic Voltammetry, Journal of Chemical Education, Vol. 60, p.p. 702-706, 1983.
- [65] Alonso-Vante N., Generalidades sobre la electrocatalisis, Materiales : Aspectos fundamentales y aplicaciones, Cap. 1, Argentina, (2003).
- [66] Oropeza-Guzmán M., Ponce de León C., González Martínez I., « Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos, México, UAM, (2000).
- [67] Chávez-Cury G., "Revisión experimental de pH para la determinación de cloruros por el Método de Mohr" Revista Boliviana de Química, Vol. 23, Universidad Mayor de San Andrés, (2006).
- [68] Belcher R., Macdonald A., Parry E., "On Mohr's method for determination of chlorides" Analytica Chimica Acta 16 (1957) p. 524.

- [69] Guidi P., Falsone G., Wilson C., Cavani L., Ciavatta C., Marzadori C., “New insights into organic carbon stabilization in soil macroaggregates” *Geoderma* 397 (2021) p. 115.
- [70] Yang Y., Zhang Q., Wang T., Yang Y., “Determination of the critical micelle concentration of SDS in aqueous solution in the presence of an additive of acetonitrile by conductometry and an inorganic additive of phosphate by fluorometry” *Asian Journal of Chemistry* 25 (2013) p. 6657.
- [71] B. Statements, “American Standards Test Method D 5002-19: Standards test methods for density, relative density and APO gravity of crude oils by digital density analyzer” (2020) p. 1.
- [72] B. Statements, “American Standards Test Method D 4124-01: Standards test methods for separation of asphalt into four fractions” (2002) p. 1.
- [73] Kumar-Banjare M., Kurrey R., Sinha S., Satnami M., Ghosh K., “A comparative study on the effect of imidazolium-based ionic liquid on self-aggregation of cationic, anionic and nonionic surfactants studied by surface tension, conductivity, fluorescence and FTIR spectroscopy” *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 241, pag 622-632, (2017).
- [74] Lazaro-Martínez J.M., Leal Denis M. F., Campo Dall’Orto V., Buldain G. Y., “Synthesis, FTIR, solid-state NMR and SEM studies of novel polyampholytes or polyelectrolytes obtained from EGDE, MAA and imidazoles” *European Polymer Journal*, Vol. 44, pag. 392-407, (2008).
- [75] Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon, *Tablas generales resumidas, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*, (1996).
- [76] Chesalov Y., Andrushkevich T., Sobolev V., Chernobay G., “FTIR study of picoline and pyridine-3-carbaldehyde transformation on V–Ti–O catalysts. The effect of sulfate content on picoline oxidation into nicotinic acid”, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol 380, pag. 118-130, (2013).
- [77] M. Liu, S. Gou, Q. Wu, X. Yang, Y. He, L. Zhou, L. Tang, L. Liu, M. Duan, *J. Mol. Liq.* 296 (2019) p. 111.
- [78] R. Golla, P. Raghavendra, P. A. Suchethan, S. Foro, G. Nagaraju, *J. Mol. Struct.* 1201 (2019) p. 127.
- [79] Bozkurt A., Meyer W.H., Wegner G., “PAA/imidazol-based proton conducting polymer electrolytes”, *Journal of Power Sources*, Vol. 123, pag. 126-131, (2003).

- [80] Wang L., Liu J., Deng Q., Yan T., Ding L., Zhang C., Meng L., Lu Q., "Synthesis and surface properties of novel Gemini imidazolium surfactants", *J. surfact Deterg* 17 (2014) p. 1107.
- [81] Santacesareia E., Gelosa D., Di Serio M., Tesser R., "Thermal stability of Noionic polyoxyalkylene surfactants", *J. of Applied Polymer Science* 42 (1991) p. 2053.
- [82] Lampl. M., Schlapp-Hackl I., Wurst K., Gelbrich T., Kopacka H., Muller T., "Synthetic and structural studies on pentafluorobenzylated imidazole systems" *Journal of Fluorine Chemistry* 218 (2019) p. 51.
- [83] Xiang Y., Gao M., Shen T., Cao G., Zhao B., Guo S., "Comparative study of three novel organo-clays modified with imidazolium based Gemini surfactant on adsorption for bromophenol blue" *J. molecular liquids* 286 (2019) p. 110.
- [84] Hait S., Moulik S., "Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Nonionic Surfactants by Donor–Acceptor Interaction with Iodine and Correlation of CMC with Hydrophile–Lipophile Balance and Other Parameters of the Surfactants", *Journal of surfactants and detergents*, Vol. 4, pag. 303-309, (2001).
- [85] Tanhaei B., Saghatoleslami N., Pourafshari M., Ayati A., Hesampour M., Manttari M., "Experimental Study of CMC evaluation un sungle and mixed surfactants, using UV-vis spectroscopic method" *J. surfact Deterg.* 16 (2013) p. 357.
- [86] Rusanov A., "Theory of surfactant diffusion in micellar systems with variable aggregation numbers" *Colloids and Surfaces A*, Vol. 551, pag. 158-164, (2018).
- [87] Roy S., Sarathi-Sengupta P., Sarathi Guin P., "Electrochemical and UV-Vis spectroscopic studies on the interaction of sodium 1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone-2-sulphonate with cetyltrimethylammonium bromide micelles" *Chemical Physics Letters*, Vol. 694, pag. 7-13, (2018).
- [88] Wei Z., Yi, D., Sun C., Long Y., Zheng H., "Determining the critical micelle concentrations of cationic surfactants based on the visible-light-induced oxidase-like activity of fluorescein", Vol. 595, pag. 124, (2020).
- [89] M. Blesic, M. H. Marques, N. V. Plechvoka, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, A. Lopes, *R. Soc. Chem.* 9 (2007) p. 481.
- [90] H. Xiao, W. Wang, S. Pi, Y. Cheng, Q. Xie, *Sens. Actuors B Chem.* 317 (2020) p. 128.

- [91] Dong, X. Zhao, L. Zheng, J. Zhang, N. Li, T. Inoue, , *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.* 317 (2008) p. 666.
- [92] Kinoshita K., Parra E., Needham D., “Adsorption of ionic surfactants at microscopic air-water interfaces using the Micropipette interfacial area-expansion method: Measurement of the diffusion coefficient and renormalization of the mean ionic activity for SDS”, *Journal of Colloid and interface science*, vol. 504, pag. 765-779, (2017).
- [93] S. Treimer, A. Tang, D. C. Johnson, *Electroanalysis* 14 (2002) p. 165.
- [94] Yu Y., Li X, Zhao C., Zheng N., Jia H., Yao H., “Soil salinity changes the temperatura sensitivity of soil carbon dioxide and nitrous oxide emissions”, *Catena*, Vol. 195, pag. 104, (2020).
- [95] Subashini J., Freny-Joy K., Eswaran P., Ravisankar R., “Assessment of trace elements in random selective soil samples from cesspool formations during rainy season by SEM with EDX analysis” *Materials Today: Proceedings*, Vol. 33, pag. 4330-4343, (2020).
- [96] Niyonsaba E., Wehde K., Yerabolu R., Kilaz G., Kenttama H., “Determination of the chemical compositions of heavy, medium, and light crude oils by using Distillation, Precipitation, Fractionation mass spectrometry method” *Fuel* 255 (2019), p. 115.
- [97] Bachmann R., Johnson A., Edyvean R., “Biotechnology in the petroleum industry” *International biodeterioration and biodegradation* 86 (2014) p. 225.
- [98] Nazar M., Hassan M., Zaireen W., Goto M., Moniruzzaman M., “Surface active ionic liquid and Tween-80 blend as an effective dispersant for crude oil spill remediation” *J. Environmental Technology and innovation* 24 (2021), p. 101.