

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

MODIFICACIÓN DE QUITOSANO/PANI/Fe PARA LA SORCIÓN DE ASFALTENOS

Que para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta:

MCIQ Lucero Imelda Ledesma Fosados
G08070491
No CVU de CONAHCYT 297740

Director de Tesis

Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas
No CVU de CONAHCYT 46724

Co-Director de Tesis

Dr. Ulises Páramo García

Cd. Madero, Tamaulipas

febrero 2025



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **16/diciembre/2024**

Oficio No. U.174/2024

ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

C. LUCERO IMELDA LEDESMA FOSADOS
No. DE CONTROL D08070491
PRESENTE

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

"MODIFICACIÓN DE QUITOSANO/PANI/Fe PARA LA SORCIÓN DE ASFALTENOS"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 1:	DR. REINALDO DAVID MARTÍNEZ OROZCO
VOCAL 2:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL 3:	DRA. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SUPLENTE:	DR. LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA

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



ccp. Archivo
MACG/NRV



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



A Dios....

Por complementar mi vida con mis dos hermosos hijos, Uriel y Gabriel, a mi esposo Josafat por ser mi compañero de aventuras. Y a mis dos grandes pilares, mi mamá Claudia y mi papá Guadalupe.

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) antes CONAHCYT, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado con número: 297740.

A mi asesora la Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas y el Dr. Ulises Paramo, por compartir sus experiencias, por el apoyo y dedicación para llevar a cabo este proyecto y por toda la paciencia.

Al Dr. Ricardo Alamilla García por su valioso apoyo y aportación con la técnica de DRX y FTIR.

Al Dr. José Pérez Bueno del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), por su valiosa colaboración y apoyo prestado con las técnicas de SEM y DRX, por sus valiosas sugerencias en el artículo.

A los doctores pertenecientes al comité: Dr. Reinaldo David Martínez Orozco, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dr. Luis Fortino Cisneros Sinencio y Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja, por todas sus valiosas observaciones y consejos para el trabajo de tesis.

A todos mis compañeros por su apoyo técnico y compañía, por compartir experiencias técnicas durante la elaboración de este trabajo.

A toda mi familia, a mi esposo Josafat por apoyarme incondicionalmente en este proyecto y por su paciencia, a mis padres que me apoyaron de distintas maneras, a mis hermanos por animarme y a mis pequeños hijos por todo ese amor.

Modificación de quitosano/PANI/Fe para la sorción de asfaltenos

Lucero Imelda Ledesma Fosados

Resumen

En este trabajo se estudió la capacidad de sorción del material quitosano/PANI/Fe de asfaltenos en tolueno, que se obtuvieron del crudo denominado Juan Casiano. Se procedió primero a sintetizar la magnetita a partir de un ánodo de sacrificio compuesto de acero al carbón usando voltamperometría cíclica a una velocidad baja de barrido de 1 mV/s, utilizando solución de NaCl 0.1 M como electrolito. Se corroboró la obtención de magnetita mediante las técnicas de FTIR y DRX y se determinó una talla ~ 60 nm utilizando las técnicas de SEM y DLS. Posterior a la purificación de la magnetita se obtuvieron los nanocompuestos del tipo magnetita/PANI/quitosano, variando la cantidad de PANI y el peso molecular del quitosano (bajo y alto), la síntesis se realizó de manera química. Después de la obtención de los adsorbentes, se realizó la prueba de sorción de asfaltenos en tolueno mediante UV-vis, donde se determinó que el compuesto magnetita/quitosano de alto peso molecular tuvo la mayor efectividad con una adsorción máxima de 310 mg/g de asfaltenos, usando 2 g/L de adsorbente. Y su isoterma muestra un comportamiento como el modelo empírico de Langmuir, que describe la sorción de asfaltenos en monocapa, su efectividad es debido a que las cadenas del quitosano son más largas comparadas al del quitosano de bajo peso molecular, dejando expuestas una mayor cantidad de grupos hidroxilos (OH^-) y aminos (NH_2) en la cadena. En cambio, los compósitos sintetizados con quitosano de bajo peso molecular, usando 2 g/L de adsorbente muestran un comportamiento descrito por el modelo de Dubinin-Radushkevich, estos compósitos tuvieron la menor efectividad. Para todos los adsorbentes sintetizados tuvieron mayor efectividad cuando se usaron 2 g/L para la prueba de sorción comparado a 10 y 18 g/L de adsorbente, debido a que 2 g/L se encuentran más dispersos en el volumen y al emplear mayor cantidad de adsorbentes estos materiales tienden a aglomerarse más rápido debido a la atracción dipolo-dipolo de la magnetita disminuyendo su efectividad.

Modification of chitosan/PANI/Fe for asphaltene sorption

Lucero Imelda Ledesma Fosados

Abstract

In this work, the sorption capacity of chitosan/PANI/Fe material on asphaltenes in toluene, which was obtained from the crude oil called Juan Casiano, was studied. Magnetite was first synthesized from a sacrificial anode composed of carbon steel using cyclic voltammetry at a low scanning speed of 1 mV/s, using 0.1 M NaCl solution as electrolyte. The obtaining of magnetite was corroborated by FTIR and DRX techniques and a size of ~60 nm was determined using SEM and DLS techniques. After the purification of the magnetite, nanocomposites of the magnetite/PANI/chitosan type were obtained, varying the amount of PANI and the molecular weight of chitosan (low and high). The synthesis was carried out chemically. After obtaining the adsorbents, the asphaltene sorption test in toluene was performed by UV-vis, where it was determined that the high molecular weight magnetite/chitosan composite had the highest effectiveness with a maximum adsorption of 310 mg/g of asphaltenes, using 2 g/L of adsorbent. And its isotherm shows a behavior like the empirical Langmuir model, which describes the sorption of asphaltenes in monolayer, its effectiveness is due to the fact that the chitosan chains are longer compared to those of low molecular weight chitosan, leaving exposed a greater amount of hydroxyl groups (OH-) and amino (NH₂) in the chain. On the other hand, the composites synthesized with low molecular weight chitosan, using 2 g/L of adsorbent, show a behavior described by the Dubinin-Radushkevich model, these composites had the lowest effectiveness. For all the synthesized adsorbents, they were more effective when 2 g/L were used for the sorption test compared to 10 and 18 g/L of adsorbent, because 2 g/L are more dispersed in the volume and when using a greater amount of adsorbents, these materials tend to agglomerate faster due to the dipole-dipole attraction of magnetite, decreasing its effectiveness.

Índice general

Resumen	vi
Abstract.....	vii
Índice tablas.....	xii
Índice de figuras	xiv
Nomenclatura.....	xviii
1 Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Justificación del estudio.....	4
1.4 Organización de la tesis	6
2 Antecedentes	7
3 Marco teórico	12
3.1 El petróleo.....	12
3.1.1 Composición.....	13
3.1.2 Clasificación	14
3.2 Introducción a los polímeros.....	16
3.3 Quitosano	17
3.3.1 Historia	17
3.3.2 Estructura molecular del quitosano	18
3.3.3 Propiedades físicas y químicas	19
3.3.4 Aplicaciones	21

3.4	Polímeros conductores	22
3.4.1	Historia	22
3.4.2	Conductividad en los polímeros conductores	24
3.4.3	Síntesis de polímeros conductores.....	27
3.4.4	Polianilina.....	29
3.5	Magnetita	34
3.5.1	Generalidades	34
3.5.2	Morfología y propiedades.....	35
3.5.3	Síntesis de la magnetita	36
3.6	Compuestos/mezclas de polímeros	39
3.6.1	Compuestos de polianilina y hierro (Fe)	40
3.6.2	Compuestos de quitosano y hierro (Fe).....	42
3.6.3	Compuestos de PANI y quitosano.....	45
3.6.4	Compuestos de quitosano-polímero conductor y nanopartículas metálicas .	47
3.7	Isotermas de adsorción.....	47
3.7.1	Modelo isotérmico de Langmuir	48
3.7.2	Modelo isotérmico de Freundlich.....	49
3.7.3	Modelo de isoterma Temkin.....	50
3.7.4	Modelo de isoterma Dubinin-Radushkevich	50
4	Metodología.....	52
4.1	Caracterización del Hidrocarburo	53
4.1.1	Fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).....	53
4.1.2	Índice de refracción	54
4.1.3	Gravedad API y gravedad específica (ASTM D7042-04).....	54

4.1.4	Porcentaje en masa de asfaltenos (ASTM D3279-97).....	55
4.2	Extracción de asfaltenos, mediante el método convencional ASTM D-3279 y ASTM D-4124.....	55
4.3	Caracterización de asfaltenos.....	55
4.3.1	Análisis por UV-vis.....	55
4.3.2	Tamaño de aglomerado por DLS:	56
4.3.3	Caracterización de asfaltenos por FTIR	56
4.4	Síntesis del nanomaterial quitosano/polianilina/óxido de hierro por el método químico-electroquímico.....	57
4.4.1	Síntesis de la magnetita, estudio voltamperométrico cíclico.....	57
4.4.2	Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita	57
4.4.3	Solución de quitosano.....	59
4.4.4	Síntesis química de magnetita/PANI/quitosano	59
4.4.5	Caracterización del compuesto magnetita/PANI/quitosano.....	61
4.5	Cinética de sorción de asfaltenos por el método UV-vis.....	61
5	Análisis y resultados	63
5.1	Caracterización del hidrocarburo Juan Casiano.....	63
5.1.1	Fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos).....	63
5.1.2	Índice de refracción	64
5.1.3	°API/densidad del hidrocarburo	65
5.2	Porcentaje y obtención de asfaltenos	66
5.3	Caracterización de asfaltenos.....	66
5.3.1	Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).....	66

5.3.2	Análisis del diámetro hidrodinámico de asfaltenos por DLS (dispersión dinámica de la luz).....	68
5.3.3	Caracterización de asfaltenos por FTIR	70
5.4	Síntesis de magnetita, estudio voltamperométrico	72
5.5	Caracterización del óxido de hierro obtenido por voltamperometría cíclica.....	83
5.5.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	83
5.5.2	Espectroscopia Raman.....	87
5.5.3	Análisis de tamaño de aglomeración de óxidos de hierro por DLS (dispersión dinámica de la luz).....	90
5.5.4	Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	93
5.5.5	Análisis por difracción de rayos X (DRX)	97
5.6	Síntesis y caracterización de magnetita/PANI/quitosano	99
5.6.1	FTIR magnetita/PANI/quitosano.....	99
5.6.2	Análisis de tamaño de aglomeración por DLS en óxido de hierro/PANI/quitosano	100
5.6.3	Análisis de tamaño de partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM) en óxido de hierro/PANI/quitosano	104
5.7	Sorción de asfaltenos en tolueno	110
6	Conclusiones y recomendaciones	119
	Glosario	120
	Bibliografía.....	121
	Anexos.....	132

Índice tablas

Tabla 3-1Clasificación del petróleo de acuerdo con su densidad y grados API.....	15
Tabla 3-2 Ejemplos de aplicaciones del quitosano en distintos campos	22
Tabla 3-3 Estructuras de algunos polímeros conductores.	23
Tabla 3-4 Ejemplo de aplicaciones del compuesto PANI/óxido de hierro.....	41
Tabla 3-5 Ejemplo de aplicaciones del compuesto quitosano/magnetita.	44
Tabla 3-6 Ejemplo de las aplicaciones del compuesto PANI/quitosano	46
Tabla 4-1 Claves para cada tipo de muestra y la cantidad de moles por litro de cada componente en el compósito tipo magnetita/PANI/quitosano.	60
Tabla 5-1 Fracciones y porcentajes del SARA obtenidos del hidrocarburo Juan Casiano. .	64
Tabla 5-2 Índice de refracción de la muestra de hidrocarburo Juan Casiano.....	65
Tabla 5-3 Porcentaje de asfaltenos obtenidos de la muestra de hidrocarburo Juan Casiano.	66
Tabla 5-4 Interpretación de señales FTIR para la muestra de asfaltenos.	71
Tabla 5-5 Resumen de señales y reacciones encontradas usando NaCl 0.01 M	76
Tabla 5-6 Resumen de señales y reacciones encontradas usando NaCl 0.1 M como electrolito.	79
Tabla 5-7 Resumen de propiedades físicas y posibles fases de acuerdo con la literatura y los espectros FTIR.....	86
Tabla 5-8 Tamaño medio de partícula y PDI, para muestras de óxido de fierro obtenidos a diferentes velocidades de escaneo, ultrasónicamente dispersos en agua a concentraciones de 8, 0.08 y 0.016 ppm.	93
Tabla 5-9 Tamaño promedio de cristalito basado en el DRX utilizando la familia de planos (131).	98
Tabla 5-10 Tamaño medio de partícula y PDI, para muestras compósitos de óxido de fierro/PANI/quitosano; ultrasónicamente dispersos en agua a concentraciones de 8, 0.08 y 0.016 ppm.	103
Tabla 5-11 Resultados de los modelos de adsorción para el cómposito tipo magnetita/PANI/quitosano alto peso molecular.	115

Tabla 5-12 Resultados de los modelos de adsorción para el cómposito tipo magnetita/PANI/quitosano bajo peso molecular.	116
Tabla 5-13 Resultados de los modelos de adsorción para el cómposito tipo magnetita/QAP, magnetita/QBP y magnetita/PANI.	117
Tabla 5-14 Resultados de los modelos de adsorción para la magnetita.	118

Índice de figuras

Figura 3-1 Consumo de energía y predicción del consumo de energía al año 2050, gráfica tomada de la Agencia de Energía Internacional (IEA).....	13
Figura 3-2 Estructura molecular del monómero: a) N-acetil-glucosamina y b) Glucosamina.	19
Figura 3-3 Estructura molecular del polímero: a) quitina [poli(N-acetil- β -D-glucosamina)] y b) quitosano.	19
Figura 3-4 Diagrama de flujo de la obtención de la quitina y del quitosano.....	20
Figura 3-5 Representación de la disminución energética conforme aumenta las unidades monoméricas que conforman la cadena polimérica.	25
Figura 3-6 Esquema de bandas para los materiales metálicos, semiconductores y aislantes.	26
Figura 3-7 Principales estados de oxidación de la polianilina.....	31
Figura 3-8 Forma equilibrada de la sal esmeraldina proveniente de la polianilina.....	32
Figura 3-9 Métodos de síntesis convencionales para la magnetita.....	36
Figura 4-1 Diagrama de las etapas del trabajo de tesis.....	52
Figura 5-1 Espectro UV-vis de soluciones de asfaltenos en ciclohexano de 10-100 mg/L .	67
Figura 5-2 Curvas de calibración de compuestos bencénicos, nafténicos y banda de Soret a 233, 260 y 406 nm respectivamente.	68
Figura 5-3 Resultado del diámetro hidrodinámico por DLS de los aglomerados de asfaltenos	69
Figura 5-4 FTIR de los asfaltenos separados por solvente del crudo Juan Casiano.....	71
Figura 5-5 Voltamograma de la evaluación del blanco, electrodos de acero al carbón y electrodo de referencia Ag/AgCl en agua destilada.	72
Figura 5-6 Voltamograma de la síntesis de magnetita	73
Figura 5-7 Voltamograma cíclico de solución de cloruro férrico en: a) agua y b) cloruro de sodio.	74
Figura 5-8 Voltamograma del blanco, usando solución de NaCl 0.01 M empleando alambre de platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo bajo las mismas condiciones de trabajo que los experimentos.	75

Figura 5-9 Voltamogramas cíclicos con potenciales entre -1.2 a 1.0 V vs. Ag/AgCl en NaCl 0.01 M, para velocidades de: a) 20 mV/s, b)10 mV/s, c) 5 mV/s y d) 1 mV/s.	80
Figura 5-10 Voltamogramas cíclicos con potenciales entre -1.2 y 1.0 V vs. Ag/AgCl en NaCl 0.1 M, para velocidades de: a) 10 mV/s, b) 5 mV/s y c) 1 mV/s.	81
Figura 5-11 Comparación del cuarto voltamograma registrado durante la electrosíntesis de óxido de hierro utilizando un ánodo de hierro de sacrificio mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido en dos condiciones de electrolito: a) NaCl 0,01 M y b) NaCl 0.1 M	82
Figura 5-12 Coloraciones presentadas durante la electro síntesis de izquierda a derecha: 1 mV/s en NaCl 0.1 M, 5 mV/s en NaCl 0.1 M, 10 mV/s en NaCl 0.1 M, 20 mV/s en NaCl 0.1 M, 1 mV/s en NaCl 0.01 M, 5 mV/s en NaCl 0.01 M, 10 mV/s en NaCl 0.01 M y 20mV/s en NaCl 0.01 M.	83
Figura 5-13 Los precipitados muestran propiedades magnéticas.	83
Figura 5-14 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas a velocidades de 1, 5 y 10 mV/s, usando NaCl como electrolito a concentraciones de : a) 0.01 M y b) 0.1 M.	85
Figura 5-15 Espectros FTIR de magnetita comercial, maghemita comercial y magnetita sintetizada a 1 mV/s.....	86
Figura 5-16 Espectros Raman de la electrosíntesis de óxidos de hierro a distintas velocidades en: a) solución de cloruro de sodio 0.01 M y b) solución de cloruro de sodio 0.1 M.	89
Figura 5-17 Figura Tomada del artículo del autor Sklude y col. [147]. Coloraciones representativas de las muestras de cada óxido y oxihidróxidos.	89
Figura 5-18 Figura tomada del artículo del autor Sklute y col. [147]. Y muestra los espectros Raman de nanopartículas de óxidos y oxihidróxidos de fierro. Los valores en negrita son las características Raman utilizadas para la identificación de cada tipo de óxido. Cada espectro corresponde a, hematita (Hem), goetita (Goet), lepidocrocita (Lep), akaganeíta (Akag), magnetita (Mag), maghemita (Magh) y ferrihidrita (Fh).	90
Figura 5-19 Distribución del tamaño de partícula por DLS en solución acuosa. Para concentraciones: a) 8 ppm, b) 0.08 ppm y c) 0.016 ppm.	92
5-20 Micrografías de nanopartículas sintetizadas en: NaCl 0.01M y 1 mV/s, a) 1000 x y b) 10000 x;	94

5-21 Micrografías de nanopartículas sintetizadas en NaCl 0.1 M: 20 mV/s, c) 1000 x y d) 10000 x; 10 mV/s, e) 1000 x y f) 10000 x; 5 mV/s, g) 1000 x y h) 10000 x; 1 mV/s, i) 1000 x y j) 10000 x.....	95
Figura 5-22 Distribución del tamaño de partícula de las micrografías por SEM de los diferentes óxidos de hierro sintetizado en: a) NaCl 0.01 M a 1 mV/s; y en solución de NaCl 0.1 M a velocidad de barrido de, b) 20 mV/s, c) 10 mV/s, d) 5 mV/s y e) 1 mV/s.....	96
Figura 5-23 Difractogramas de rayos X de óxidos de hierro electrosintetizados a partir de acero al carbono a velocidades de barrido de a) 5 y 10 mV/s, utilizando NaCl como electrolito a concentraciones de 0.1 M y 1 mV/s, utilizando NaCl a una concentración de 0.01 M.....	99
Figura 5-24 Espectro FTIR del compuesto magnetita/PANI/quitosano por el método A. .	100
Figura 5-25 Distribución del tamaño de partícula por DLS de los compósitos óxido de fierro/PANI/quitosano en solución acuosa. Para concentraciones: a) 8 ppm, b) 0.08 ppm y c) 0.016 ppm.	102
Figura 5-26 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (PM-QAP1), con una relación en moles por litro de 0.1:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.	105
Figura 5-27 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (PM-QAP2), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.	105
Figura 5-28 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (PM-QAP3), con una relación en moles por litro de 0.025:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.	
Figura 5-29 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (PM-QBP1), con una relación en moles por litro de 0.1:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma..	106
Figura 5-30 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (PM-QBP2), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.	107

Figura 5-31 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (PM-QBP3), con una relación en moles por litro de 0.025:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma	107
Figura 5-32 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (M-QAP), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.....	108
Figura 5-33 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de fierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (M-QBP), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.....	108
Figura 5-34 Compósito correspondiente a la síntesis química de anilina-óxido de fierro (PM), con una relación en moles por litro de 0.1:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma	109
Figura 5-35 Óxido de fierro, obtenido por electro síntesis. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma	109
Figura 5-36 a) Asfaltenos en tolueno a distintas concentraciones leídas entre 0 y 500 nm, b) asfaltenos en tolueno de distintas concentraciones leídas a 410 nm.	110
Figura 5-37 Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre el nanocompósito: a) PM-QBP1, b) PM-QBP2, c) PM-QBP3, d) PM-QAP1, e) PM-QAP2, f) PM-QAP3, g) M-QAP, h) M-QBP, i) magnetita, j) MP.....	113
Figura 5-38 Estructura general a nivel molecular del compósito tipo magnetita/PANI/quitosano.	113

Nomenclatura

CV	Voltamperometría cíclica
Ce	Concentración de equilibrio después de la adsorción de asfaltenos (mg/L).
DRX	Difracción de rayos x
DLS	Técnica de dispersión de luz dinámica
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier
Fe ₃ O ₄	Magnetita
MNP	Nanopartículas magnéticas
PANI	Polianilina
Q _e	Grado de adsorción de los asfaltenos (mg de asfaltenos/g de adsorbente).
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SARA	Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos
UV-vis	Espectroscopía de ultravioleta visible

1 Introducción

Una de las fracciones más pesadas del hidrocarburo extraído son los asfaltenos, que consisten en estructuras aromáticas polinucleares, enlaces alquilo, heteroátomos de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O), así como metales pesados (Ni, V). Se sabe que en los asfaltenos existe el fenómeno de asociación intermolecular por lo que da como resultado altos valores en el peso molecular. La fracción de asfaltenos es soluble en tolueno u otros solventes aromáticos, como disulfuro de carbono y cloroformo, en general se disuelve en solventes de hidrocarburos clorados y es insoluble en alcanos ligeros [1], [2]. La fracción de asfaltenos son indeseables en el hidrocarburo, ya que estos cambian los aspectos físicos y químicos del aceite crudo; por ejemplo, puede aumentar la viscosidad en algunos hidrocarburos, aunque no es una regla general, haciéndolos difíciles de transportar y de procesar. Los asfaltenos concentran el 90% de los metales pesados en los aceites crudos, por lo que al quedar como residuos son difíciles de biodegradar. Otro problema, es que estos no son refinables debido a su alta resistencia de desintegración y provoca taponamiento en equipos, depositos en líneas de conducción y como consecuencia disminuye la producción de productos destilables durante el proceso de la refinación. Por estas razones, se le ha dado la importancia de eliminar o disminuir los asfaltenos de los aceites crudos antes de que entren al proceso de refinación [1]–[4].

Capítulo 1. Introducción

Existen estudios que han detectado que las nanopartículas mejoran las propiedades interfaciales del sistema petróleo/agua, así como la estabilización y emulsión; en particular, han determinado que las nanopartículas de óxidos metálicos magnéticos son óptimas en la adsorción de asfaltenos. Estas nanopartículas magnéticas pueden estar compuestas de hierro, cobalto y níquel [5], [6]. Aunque las nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) es el material predilecto, ya que tiene propiedades únicas, tales como súper paramagnetismo, baja toxicidad, biocompatibilidad, existe en la naturaleza y es fácil de sintetizar en el laboratorio. Otra ventaja es que después de la adsorción de los asfaltenos, las nanopartículas pueden ser separado de las muestras aplicando un campo magnético. Sin embargo, la aplicación de las nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 están limitadas debido a su fácil oxidación en presencia de aire y se aglomeran en soluciones acuosas debido a la atracción dipolar aumentando el tamaño de partícula y disminuyendo su eficacia [7]. Para superar estos defectos, la superficie de la magnetita se puede modificar mediante una unión covalente o recubrimiento físico. Se han implementado varios materiales para proteger y modificar la capa de las nanopartículas del Fe_3O_4 , que incluyen metales, carbono y biopolímeros. El quitosano es uno de los biopolímeros estudiados, debido a su baja toxicidad y su biocompatibilidad [7], [8]. Otros recubrimientos estudiados, son los polímeros conductores, como por ejemplo la polianilina. En la que, dentro de la matriz polimérica no forman ningún enlace de coordinación, sino que se estabilizan por las interacciones débiles coulombicas o de Van der Waals. Los nanocompuestos de polianilina/ Fe_3O_4 exhiben un carácter magnético y conductor, con propiedades químicas, catalíticas y biológicas interesantes [7]–[10].

1.1 Planteamiento del problema

Los asfaltenos conforman parte de la fracción más pesada del hidrocarburo, la presencia de estos compuestos disminuye el valor y aumenta los problemas asociados al proceso de producción y procesamiento de crudo y representa un serio y costoso problema. Los asfaltenos pueden precipitarse y depositarse en el yacimiento, en la tubería del pozo productor e incluso pueden ser arrastrados a través de las líneas de flujo hasta los separadores

y otros equipos de proceso, provocando taponamiento en equipos y líneas, como consecuencia la disminución en la producción.

Estas desventajas en la producción y procesamiento del crudo y sus fracciones han hecho que los asfaltenos sean un tema importante de estudio, aunado al aumento de producir y refinar crudos cada vez más pesados que contienen cantidades grandes de asfaltenos equiparado con crudos más livianos. Un alto contenido de asfaltenos en el crudo no está precisamente asociado con la precipitación de asfaltenos debido a que las resinas pueden actuar como dispersantes naturales. Sin embargo, los crudos pesados pueden presentar problemas de precipitación de asfaltenos, cuando sufren cambios abruptos en la composición, presión o temperatura relacionados con el proceso de recobro o estimulación.

Por lo cual se han propuesto diversos métodos para evitar la precipitación de los asfaltenos, algunos de los métodos incluyen la intervención periódica con remojos en solventes o la inyección constante de químicos. Estas técnicas incluyen técnicas químicas, mecánicas, biológicas y otros tratamientos. No obstante, los métodos convencionales suelen ser muy costosos, tienen efectos temporales, pueden provocar una modificación del fluido y no garantizan que no se genere una precipitación de asfaltenos.

Además, algunos de estos procesos requieren equipos complejos y la mayoría de las veces costosos, demandan personal adicional en locación. Por lo que se busca nuevos materiales como alternativa para la adsorción de asfaltenos que sean amigables con el medio ambiente, que sean estables en distintas condiciones, fáciles de sintetizar y económicos, que además pueda ser un material recuperable posterior al tratamiento.

En este sentido, las nanopartículas de hierro parecen ser una alternativa viable, ya que se reportan remociones de aproximadamente el 80% en 1.5 horas y conforme aumenta la concentración de nanopartículas mayor será la remoción de asfaltenos, sin embargo, este nanocompuesto tiende a aglomerarse y a crecer rápidamente a escala de partículas milimétricas o micrométricas, por lo que tiende a disminuir en su movilidad y reactividad química, además que, a pesar que las nanopartículas muestran una alta área superficial específica se oxidan fácilmente o hay ignición espontánea cuando se exponen al aire. Esta oxidación da como resultado una reducción de su reactividad química debido a la formación

Capítulo 1. Introducción

de óxido de hierro, la oxidación de estas nanopartículas de hierro es un obstáculo, especialmente en entornos ricos en oxígeno. Por lo tanto, se han realizado grandes esfuerzos para recubrir y proteger las nanopartículas de Fe^0 de la oxidación.

1.2 Objetivos

Objetivo general:

Recubrir partículas de óxido de hierro con polímero de quitosano/polianilina, por un método químico-electroquímico, que será probado para la adsorción de asfaltenos en una interfaz aceite/agua en el crudo.

Objetivos específicos:

- Sintetizar el material óxido de hierro/PANI/quitosano por el método químico-electroquímico, variando la concentración de la polianilina y peso molecular del quitosano.
- Caracterizar morfología, propiedades estructurales, carga y composición química del material sintetizado.
- Caracterizar el crudo, para obtener datos generales de la fuente de asfaltenos: densidad, gravedad API, porcentaje de masa de asfaltenos, índice de estabilidad, índice de refracción.
- Medir la capacidad de adsorción de asfaltenos del material sintetizado quitosano/PANI/magnetita (Fe_3O_4) monitoreada por espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis).

1.3 Justificación del estudio

Los métodos convencionales para la remoción de asfaltenos de los hidrocarburos suelen ser muy costosos, tienen efectos temporales, pueden provocar una modificación del fluido y no

Capítulo 1. Introducción

garantizan que no se genere una precipitación de asfaltenos. Además, algunos de estos procesos requieren equipos complejos y la mayoría de las veces costosos y demandan personal adicional en locación, asimismo, los residuos que estos generan no son degradables y son altamente tóxicos y contaminantes.

Por lo que se han buscado materiales alternativos; y a pesar de que las nanopartículas son una alternativa prometedora, debido a las altas relaciones de área superficial y volumen, como por ejemplo las nanopartículas de magnetita que han mostrado alta eficiencia en la remoción de los asfaltenos, muestran deficiencias, siendo así un material que fácilmente se oxida y pierde su efectividad y reactividad química.

Recubrir las nanopartículas de magnetita impedirá la oxidación y aumentará la estabilidad química. Y emplear materiales como el quitosano, extenderá la funcionalidad del nanocompuesto que mejorará el diseño, ya que el quitosano prestará sus propiedades como la baja toxicidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y además es un producto económico. Por otro lado, aumentará la sorción de asfaltenos debido a la presencia de grupos amino e hidroxilos en las cadenas de quitosano que pueden servir como sitios de coordinación y reacción.

En cuanto a la adición de la polianilina, dará al compuesto un carácter magnético y conductor. Ya que por sí misma presenta buenas características, además que su preparación y dopaje es simple, bajo costo, buena estabilidad ambiental y química, que tiene un amplio espectro de aplicaciones. Adicionalmente, ayudará a aumentar la sorción de asfaltenos debido a la existencia de grupos amino e imina que se encuentran en la cadena principal de la sal de esmeraldina (una de las formas oxidadas de la polianilina), a través de la interacción electrostática o enlaces de hidrógeno.

En general la sinergia entre los componentes individuales prestará las características al nanocompuesto y ampliarán sus propiedades y funcionalidad.

1.4 Organización de la tesis

En el capítulo 1, se desarrolla el planteamiento del problema de acuerdo con el tema elegido, los objetivos de la tesis y la justificación del tema de tesis. En el siguiente capítulo es una revisión y actualización que incluye el año en curso de los trabajos de investigación relacionados a la adsorción de asfaltenos por distintos materiales que incluyan polímeros y nanomateriales. En el capítulo 3, se aborda el marco teórico, que incluye la revisión bibliográfica de los temas y subtemas relacionados a los polímeros como el quitosano y la polianilina. Además, se incluyen los temas acerca del óxido de hierro y sus propiedades para la adsorción de asfaltenos. El subsiguiente capítulo incluye principalmente la metodología para, a) la síntesis del material de interés PANI/quitosano/óxido de hierro y su caracterización por diferentes métodos, b) extracción y caracterización de asfaltenos y c) cinética de sorción de asfaltenos. En el capítulo 5 se describe los resultados obtenidos. El último capítulo describe las conclusiones y recomendaciones.

2 Antecedentes

Se han propuesto diversos métodos para evitar la precipitación de los asfaltenos. Sin embargo, los métodos convencionales suelen ser muy costosos, tienen efectos temporales, pueden provocar una modificación del fluido y no garantizan que no se genere una precipitación de los asfaltenos. Por lo que se busca nuevos materiales como alternativa para la adsorción de asfaltenos que sean amigables con el medio ambiente, que sean estables en distintas condiciones, fáciles de sintetizar y económicos, que además pueda ser recuperable posterior al tratamiento como los nanomateriales, por lo que se presentan algunas investigaciones que podrían contribuir a este trabajo:

Setoodeh y col., reportaron la síntesis de nanopartículas de magnetita cubiertas con politiofeno, Mil-101 (Cr)(MOF), óxido de grafeno, SiO_2 y quitosano, para la adsorción de asfaltenos del petróleo crudo. La síntesis la realizaron por método de co-precipitación. Los resultados mostraron que la adsorción incremento con el tiempo de contacto y alcanzaron el equilibrio después de 2 horas tanto en experimentos continuos como en lotes. La cantidad de asfaltenos adsorbidos fue más baja comparada a los experimentos por lote. Y las nanopartículas de magnetita cubiertas con politiofeno, mostraron tener mayor capacidad para la adsorción. Por otro lado, mediante la aplicación de un campo magnético pudieron separar del crudo las nanopartículas magnéticas que adsorbieron los asfaltenos, de tal modo que se pudo evitar la agregación y precipitación de los mismos [11]. En el mismo año, también

Capítulo 2. Antecedentes

reportaron la investigación del uso potencial de la aplicación de recubrimiento de politiofeno en nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 para mejorar la adsorción de asfaltenos. Primero evaluaron la capacidad de las nanopartículas recubiertas para la adsorción de asfaltenos en una solución sintética de asfaltenos-tolueno. Posteriormente, investigaron el comportamiento de las nanopartículas revestidas para la adsorción de asfaltenos del petróleo crudo a presión atmosférica. Las pruebas en la solución sintética indicaron que los valores de adsorción promedio de las nanopartículas Fe_3O_4 -politiofeno y las nanopartículas Fe_3O_4 fue 78.98 y 65.94%, respectivamente. Los resultados de los experimentos realizados en petróleo crudo mostraron una tendencia similar a la solución sintética de asfaltenos-tolueno [12]. Además, publicaron el potencial de las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 recubiertas de Mil-101-Cr para la adsorción de asfaltenos, los resultados fueron comparados con las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Para la síntesis emplearon el método de coprecipitación. Los parámetros estudiados por los investigadores incluyen la concentración inicial de asfaltenos, la concentración de nanopartículas y la temperatura, los cuales influyeron en la capacidad de adsorción, observando que al aumentar la concentración de asfaltenos, disminuir la masa de nanopartículas y al reducir la temperatura podría mejorar las capacidades máximas de adsorción de asfaltenos en las nanopartículas. Las pruebas de isotermas de adsorción mostraron que el modelo de Langmuir estaba de acuerdo con los datos experimentales. Además, la evaluación de la cinética de adsorción demostró que el modelo de Lagergren de pseudo-segundo orden predijo los resultados con mayor precisión. La cantidad de adsorción de asfaltenos fue mayor para las nanopartículas recubiertas en comparación a las nanopartículas de Fe_3O_4 [13].

H. Rezvani y col., sintetizaron nanocompuestos de Fe_3O_4 /quitosano, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, donde las imágenes microscópicas mostraron que todos los nanocompuestos sintetizados tuvieron mejor rendimiento en la estabilización de las gotas de emulsión sintética en comparación con las nanopartículas de Fe_3O_4 . La adsorción de las partículas de asfaltenos fueron medidas usando experimentos de adsorción por lotes y se ajustaron a la isoterma de adsorción y se mostró que los nanocompuestos son altamente capaces de adsorber los asfaltenos, lo que puede estabilizar el agua en emulsiones de aceite [10].

Capítulo 2. Antecedentes

Z. Dastgerdi y col., sintetizaron nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) recubiertas con polianilina, que fueron usadas en la adsorción de asfaltenos. Observando que la adsorción de asfaltenos fue mucho más alta con compuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ comparado con la magnetita pura Fe_3O_4 , esto debido a las interacciones π - π entre el asfaltenos y el adsorbente. Además, los cálculos de la teoría funcional de la densidad confirman que la energía de adsorción de los asfaltenos sobre el compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ es mayor que la de la magnetita pura. Esto se puede atribuir principalmente a las interacciones orbitales más favorables, así como a los efectos de transferencia de carga entre los asfaltenos y la PANI en el primer sistema [14].

Setoodeh N. y col., compararon la eficiencia de distintos recubrimientos sobre la magnetita y la eficiencia de cada uno de estos para la adsorción de asfaltenos en los petróleos crudos. Entre los recubrimientos estudiados fueron el óxido de grafeno, óxido de silicio y quitosano; variando parámetros como la temperatura y la concentración inicial de nanopartículas, así como la concentración inicial de asfaltenos en las soluciones sintéticas. Observaron que la disminución de la concentración y temperatura de las nanopartículas y el aumento de la concentración inicial de los asfaltenos dieron como resultado un aumento de la capacidad de adsorción de asfaltenos. El óxido de grafeno- Fe_3O_4 mostró la mayor eficiencia de adsorción seguido por el quitosano- Fe_3O_4 , SiO_2 - Fe_3O_4 y Fe_3O_4 . Los valores promedios de eficiencia de adsorción fueron 70.47, 66.94, 64.56 y 65.94% para óxido de grafeno- Fe_3O_4 , quitosano- Fe_3O_4 , SiO_2 - Fe_3O_4 y nanopartículas de Fe_3O_4 , respectivamente. En una segunda etapa, probaron el petróleo crudo utilizando la cantidad óptima de concentración de nanopartículas bajo presión atmosférica y condiciones de yacimientos simulados. Obteniendo resultados satisfactorios en la adsorción de asfaltenos muy similares a las soluciones sintéticas. La cantidad de adsorción aumentó al aumentar la presión [15].

Shaumbwa V. y col., hicieron revisión y comparación de los métodos de síntesis: coprecipitación, emulsificante y electroquímico del quitosano magnético, así como sus usos y propiedades. El quitosano magnético tiene una gran atención por los investigadores debido a sus características únicas, que incluyen bajo costo, buena capacidad de adsorción, biocompatibilidad, calidad ecológica, biodegradabilidad y bioactividad. Además de los múltiples usos y aplicaciones en diversos campos como, la industria de comida, compuestos

Capítulo 2. Antecedentes

orgánicos, farmacéutica, médica y proyección electrónica. Concluyen que el método electroquímico por imposición de un potencial para la síntesis es rápido, simple, controlable y no requiere reactivos adicionales y puede ser usado para sensores miniaturas [16].

Contreras-Mateus y col., estudiaron la evaluación de las propiedades reológicas y magnetorreológicas de crudos pesados y extrapesados mediante la aplicación de la nanotecnología y el magnetismo como soluciones tecnológicas para reducir la viscosidad. En donde agregaron diferentes porcentajes de nanopartículas de magnetita en queroseno, el cual fue mezclado con crudos pesados en una concentración de 20% en peso. Y encontraron una reducción significativa de viscosidad del 98-99% debido a la acción simultánea del solvente y la adsorción de asfaltenos en la superficie de las nanopartículas. Los resultados obtenidos fueron respaldados por microscopía electrónica de barrido, que mostró la formación de conjuntos columnares gruesos inducidos por el campo magnético de complejos de nanopartículas-asfaltenos [17].

Ansari S. y col., en este artículo, investigaron el fenómeno de la adsorción de asfaltenos en presencia y ausencia de agua en la superficie de nanopartículas (NP) de magnetita, hematita, calcita y dolomita. Se utilizaron cinco asfaltenos de diferentes orígenes, cuatro NP como adsorbentes y agua del Golfo Pérsico para experimentos trifásicos (solución de asfaleno/tolueno + NP + agua). Los resultados mostraron que los parámetros más efectivos para la adsorción de asfaltenos sobre estas nanopartículas son la composición de asfaltenos, es decir, el contenido de nitrógeno y la aromaticidad de los asfaltenos. En la competencia de la capacidad de adsorción de asfaltenos por las nanopartículas, las nanopartículas de óxido de hierro tuvieron la adsorción más alta (NP de magnetita > NP de hematita > NP de calcita > NP de dolomita). A partir de los resultados de los experimentos en presencia de la fase acuosa, se podría señalar que la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas estuvo acompañada de una disminución en comparación con los experimentos en ausencia de agua. El modelado también mostró que la adsorción física tiene una contribución significativa a la adsorción de asfaltenos en la superficie de los óxidos de hierro y las nanopartículas de cal [18].

Capítulo 2. Antecedentes

En otra investigación, se sintetizaron y funcionalizaron NP magnéticas con grupos ácidos (ácido tartárico y ácido málico), que son ácidos naturales que se encuentran en frutas como uvas y manzanas. La presencia de NPs funcionalizadas Fe_3O_4 : ácido tartárico (300 ppm) en las soluciones acuosas que contienen sales en su concentración óptima (20000 ppm) y SDS (300 ppm) puede disminuir el IFT más significativamente que la de Fe_3O_4 y Fe_3O_4 : ácido málico para ambos petróleos crudos. Esto se debe a una mayor estabilidad y mayor ZP de las nanopartículas funcionalizadas de Fe_3O_4 : ácido tartárico en comparación con Fe_3O_4 : ácido málico. La IFT para el petróleo A disminuye de 20.8 mN/m a 2.87 mN/m para el petróleo crudo ligero y de 32.96 mN/m a 1.91 mN/m para el petróleo crudo pesado. La IFT para el petróleo crudo pesado fue más reducida que la del petróleo crudo ligero, lo que se debió a la presencia de asfaltenos, resinas y otros agentes tensioactivos en el petróleo crudo pesado, que pueden actuar como un surfactante natural en el petróleo y ayudar a reducir la IFT [19].

En sinergia con las investigaciones anteriores, la síntesis propuesta en este trabajo considera que las propiedades individuales de la magnetita, polianilina y quitosano, ayudará a mejorar las características químicas y físicas del compuesto de los tres materiales para aumentar la efectividad en la adsorción de asfaltenos.

3 Marco teórico

3.1 El petróleo

El petróleo es un aceite mineral líquido de color muy oscuro o negro, menos denso que el agua y de un olor acre característico. Compuesto por una mezcla de hidrocarburos acompañados de azufre, oxígeno y nitrógeno en cantidades variables.

Se cree que el petróleo es uno de los hidrocarburos de origen fósil, que se originó a partir de la descomposición anaeróbica de grasas, proteínas y carbohidratos en materia vegetal y animal marina o estuarina, plancton y algas. Esto necesita sedimentación rápida en aguas ricas en materia orgánica, por lo que la formación del petróleo requirió que las arcillas ricas en materia orgánica se endurecieran mediante la sujeción a presión y temperatura. La exposición prolongada a muy altas temperaturas condujo progresivamente a la generación de la mezcla de hidrocarburos como condensados y gases.

Por lo que el petróleo es un recurso fósil no renovable que junto al carbón y al gas natural seguirán abasteciendo la mayor parte de las necesidades energéticas de la sociedad moderna. Se estima que en el año 2020, las energías del tipo fósil cubrieron aproximadamente el 80% del consumo de energía primaria en todo el mundo, del cual 30% fue petróleo, el 26% de carbón y el 24% de gas natural [20].

Además, las predicciones actuales muestran que el consumo de los principales combustibles no tendrá una tendencia creciente debido a las políticas actuales, sin embargo, seguirán siendo las principales fuentes de energía, por lo menos hasta el 2050, tal y como lo muestra las estadísticas de la Agencia de Energía Internacional (IEA), mostradas en la figura 3-1 [21]; siendo el petróleo la fuente más importante de energía en los siguientes años.

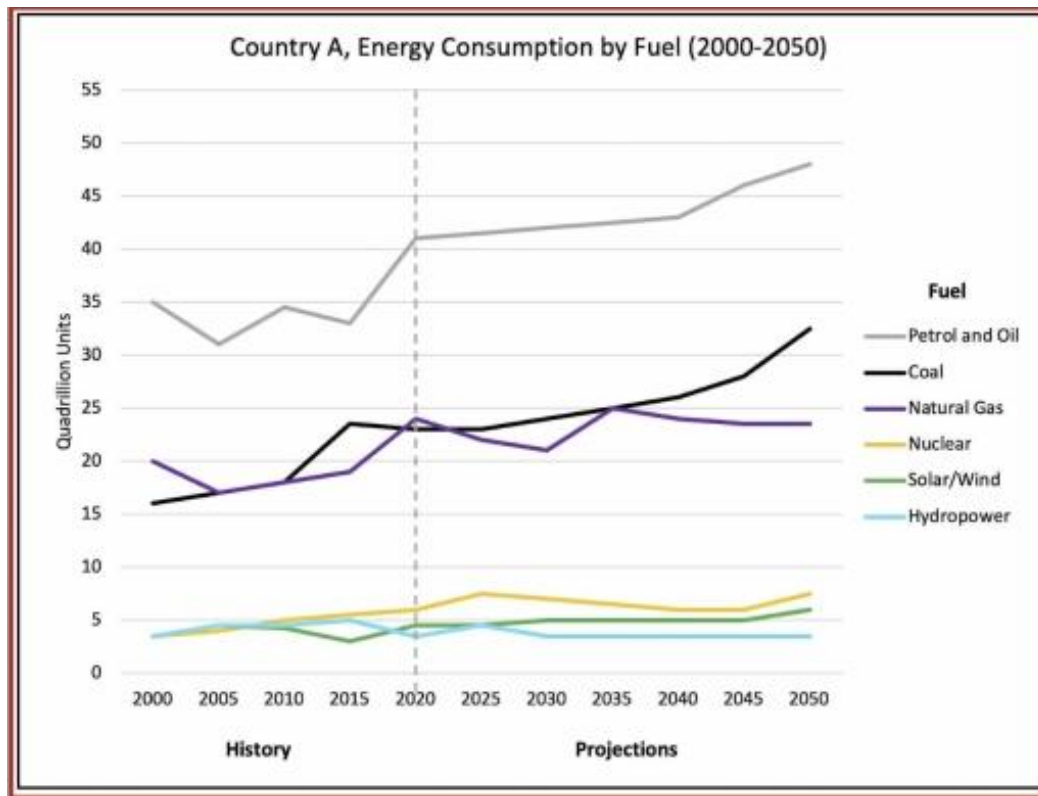


Figura 3-1 Consumo de energía y predicción del consumo de energía al año 2050, gráfica tomada de la Agencia de Energía Internacional (IEA).

3.1.1 Composición

Los componentes del petróleo crudo son hidrocarburos, quiere decir que contienen componentes orgánicos que están compuestos a su vez por átomos de hidrógeno (H) y carbono (C); y de manera compleja, pero en pequeñas cantidades se pueden encontrar heteroátomos de azufre (S), nitrógeno (N) y otros metales pesados tales como níquel (Ni), vanadio (V), etc. La cantidad de estos compuestos y sus características físicas varían de un

crudo a otro de acuerdo con su origen geográfico, por lo que cada crudo es único y son mezclas complejas de miles de compuestos [22]. Y puede estar compuesto de diferentes clases de hidrocarburos, que se clasifican de acuerdo con los tipos de enlaces y la cantidad de átomos de carbono en la molécula, a conocer: Parafinas, olefinas, aromáticos y naftenos.

Las parafinas están compuestas por cadenas de átomos de carbono, bien rectas (lineales) o ramificadas. El estado físico depende del número de átomos de carbono, las parafinas con menos de cinco átomos de carbono son gases a temperatura normal. Las parafinas entre cinco y quince son líquidos que fluyen a temperatura ambiente y con más de quince átomos de carbono se van haciendo más viscosas y a medida que sube el número de átomos presentan un aspecto sólido. Las olefinas en cambio son aquellas cadenas lineales con enlaces dobles. Los aromáticos, tienen una estructura en anillo y contienen dobles enlaces. Derivan del benceno y tienen un aroma característico y son compuestos peligrosos, por ello su uso está regulado y su inclusión en las gasolinas está muy restringido. Y los naftenos son hidrocarburos cíclicos con enlaces simples. En cuanto a los heteroátomos, se encuentran contenidos en mayor concentración en las fracciones de punto de ebullición más alto, hidrocarburos más pesados y en los residuos no volátiles [23].

3.1.2 Clasificación

El petróleo se puede clasificar por su lugar de origen y también en base al contenido de azufre: crudo dulce, que significa que contiene relativamente poco azufre, o agrio, que contiene mayores cantidades de azufre. Otro tipo de clasificación es de acuerdo con su densidad o grados API (por sus siglas en inglés: American Petroleum Institute) es un método de clasificación de acuerdo con la densidad del crudo en comparación con el agua a temperaturas iguales. Matemáticamente la gravedad API carece de unidades, quiere decir que se trata de una cantidad sin peso ni dimensiones, sin embargo, al número se le aplica la denominación en grados API. La gravedad API se mide con un instrumento denominado hidrómetro.

Y se calcula utilizando la gravedad específica del petróleo crudo (densidad del petróleo crudo) en relación con la densidad del agua a 15.6 °C (60 °F) y 1 atm [24], [25].

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Gravedad\ específica} - 131.5 \quad (3.1)$$

Los crudos se pueden clasificar en base a los °API como, ligeros, medios, pesados y extrapesados y algunas de sus características son mostradas en la tabla 3-1.

Tabla 3-1 Clasificación del petróleo de acuerdo con su densidad y grados API.

Clasificación del petróleo crudo.	Escala grados API	Densidad (g/cm ³)	Algunas características.
Ligero	>31.1	<0.87	Bajo contenido de nitrógeno y azufre, cantidades insignificantes de asfaltenos y metales, baja viscosidad, es el más tóxico, se esparce rápidamente sobre superficies sólidas y de agua, olor fuerte, alta tasa de evaporación y suelen ser inflamables.
Mediano	22.3-31.1	0.92-0.87	Bajo contenido de azufre y nitrógeno, cantidad moderada de asfaltenos y metales, baja viscosidad, menos tóxico, se adhiere más firmemente a la superficie que los aceites ligeros y tiene tendencia a penetrar en sustratos porosos.
Pesado	10-22.3	1.0-0.92	Alta cantidad de azufre y nitrógeno, alto contenido de asfaltenos y metales, alta viscosidad, de sensación pegajoso o alquitranado, no penetran fácilmente en superficies porosas y su toxicidad es baja.
Extra pesado	<10	>1.0	Muy alto contenido en azufre y nitrógeno, muy alto contenido de asfaltenos y metales, muy alta viscosidad, relativamente no-tóxico, no penetran las superficies de los sustratos.

La clasificación del hidrocarburo por sus °API es altamente usada por la industria petrolera, porque a través de esta propiedad es posible estimar parámetros relacionados a la producción, refinamiento, distribución, precios y toxicidad de los hidrocarburos [26]. Los crudos con un alto °API (hidrocarburos ligeros) son deseables por la industria, ya que son más fáciles y menos costosos de producir. Contienen un mayor porcentaje de hidrocarburos que se pueden

recuperar por simple destilación. Sin embargo, se consideran los más tóxicos. Suelen ser inflamables, tienen un olor fuerte y se evaporan rápidamente, liberando volátiles. Debido a que son líquidos ligeros, estos aceites pueden esparcirse fácilmente en superficies impermeables y agua, produciendo un impacto ambiental masivo [27].

3.2 Introducción a los polímeros

La palabra polímero se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan mucho y partes respectivamente, por lo que se considera que un polímero es una macromolécula formada por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros unidas mediante el proceso de polimerización. Estos forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas [28].

Los polímeros pueden ser de origen natural o de origen sintético. En la naturaleza se encuentra polímeros naturales tales como la celulosa, la lana, seda y el caucho. En cuanto a los polímeros sintéticos, las primeras síntesis fueron realizadas por el hombre a través de la obtención de sustitutos de los polímeros naturales, caucho y seda; sin embargo, se han desarrollado una gran tecnología que, se han producido una gran variedad de polímeros que carecen de analogías naturales, como por ejemplo el PVC, nylon, polietileno, poliamidas, policarbonatos, entre otros.

Los polímeros se pueden dividir de manera general en tres categorías, que incluyen elastómeros, que tienen esa elasticidad particular tan característica del caucho; en fibras largadas y delgadas, en forma de hilos muy resistentes a lo largo de la fibra, características del algodón y la seda; y por último en plásticos, que pueden moldearse por extrusión y que a su vez se divide de acuerdo a su uso, como a) polímeros de uso general, que normalmente se fabrican en elevadas cantidades y se dedican a múltiples aplicaciones, b) plásticos de ingeniería, tienen propiedades especiales para aplicaciones exigentes y c) polímeros avanzados, son aquellos que se diseñan para satisfacer una aplicación concreta; normalmente presentan alguna propiedad excepcional como por ejemplo alta conductividad eléctrica, biocompatibilidad o formación de cristales líquidos [29].

Los polímeros se generan por dos métodos generales [29]:

1. Polimerización por reacción en cadena: ocurre una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y produce otra similar, por lo que cada reacción individual depende de la anterior. Dichas partículas reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones. Un ejemplo típico es la polimerización del etileno; en este caso, las partículas propagadoras de la cadena son radicales libres y cada uno de ellos se une a una molécula del monómero para formar un nuevo radical libre de mayor tamaño.
2. Polimerización por etapas: Consta de una serie de reacciones, que son independientes entre sí; se forma un polímero simplemente porque el monómero tiene más de un grupo funcional. Por ejemplo, un diol reacciona con ácido dicarboxílico para formar un éster; sin embargo, cada mitad del éster simple contiene un grupo capaz de reaccionar para generar otra unión éster y por lo tanto, una molécula más grande, que, a su vez, puede continuar reaccionando y así sucesivamente.

3.3 Quitosano

3.3.1 Historia

El quitosano es un polímero natural que se obtiene a partir de la quitina; la quitina es el polisacárido renovable más abundante después de la celulosa, que se encuentra de manera natural en el medio marino; también está presente en los exoesqueletos de los artrópodos e insectos y forma parte de la pared celular fúngica [30]. Estos dos polisacáridos son usados industrialmente en muchas aplicaciones por sus propiedades únicas, ya que no dañan el medio ambiente, son biocompatibles y biodegradables, haciendo de ellos materiales valiosos [31].

La quitina fue descubierta en 1811 por el científico francés Henri Braconnot, quien la nombro como *fongine*/fungine, quien la aisló del residuo restante después de la extracción de los hongos con agua, alcohol y álcali diluido [32], Braconnot describe que este nuevo producto contiene una cantidad importante de nitrógeno y encuentra que el líquido contenía acetato de amonio contaminado con aceite; y esta fracción podía producir ácido acético por degradación con ácido sulfúrico concentrado y que además poseía una naturaleza particular [33].

Para 1823, Odier encontró el mismo compuesto en la superficie de los insectos y la llamo *quitina*, derivado de la palabra griega *khiton* que significa túnica, cubierta o envoltura [32], [34]. En 1859, Charles Rouget descubre el quitosano, el principal derivado de la quitina, quien reporta en su trabajo que el tratamiento de la quitina con una solución concentrada de potasa cáustica bajo reflujo dio una nueva “quitina modificada” y cuya modificación permitía a esta quitina modificada ser soluble en ácidos orgánicos. El nombre de quitosano fue introducido en 1894 por Felix Hoppe-Seyler, para un derivado de quitina soluble en ácido preparado a partir del tratamiento del caparazón de cangrejos, escorpiones y arañas; en 1930 se identifica más fuentes de quitina y quitosano además de insectos y hongos, sino que también se podía extraer de artrópodos marinos como, por ejemplo, cangrejos, camarones, langostas, etc. Y en ese mismo año se determina que la quitina es un polisacárido de glucosamina [32], [34], [35].

A mitad del año de 1930, la estructura de la quitina y el quitosano, fueron caracterizados usando los datos emitidos por difracción de rayos X y posteriormente por análisis enzimático y espectroscopia infrarroja [33]. En 1935 Meyer y Pankow realizaron un análisis detallado de la estructura comúnmente aceptada en 1950 [32], [35]. En 1970 crece la necesidad de utilizar los residuos biológicos de crustáceos marinos, por lo que desde ese año se desarrollan numerosas patentes y literatura científica. Al día de hoy existen más de 2000 aplicaciones de quitina, quitosano y sus numerosos derivados [30], [33], [35].

3.3.2 Estructura molecular del quitosano

La quitina está representada como un homopolímero lineal de cadena larga compuesta por monómeros de N-acetil glucosamina (Figura 3-2 a)), la unión de estos monómeros produce el compuesto poli(N-acetil- β -D-glucosamina) (Figura 3-3 a)). Dependiendo de la fuente de extracción, existen tres diferentes formas polifórmicas de la quitina, nombradas como α -, β - y γ -quitina.

El quitosano está conformado por copolímeros de N-acetil-glucosamina y glucosamina (Figura 3-2) unidos por enlaces glicosídicos β (1,4) [33], [36]; y es el principal derivado de la quitina, que se obtiene a través de la desacetilación alcalina de la quitina que se encuentra totalmente acetilada (Figura 3-3 a)), cuyo proceso se explicará a continuación.

Para la obtención del quitosano se realiza de manera parcial la desacetilación de la quitina y cuyo propósito es remover los grupos (COCH_3) del grupo ($-\text{NHCOCH}_3$) y dejar libre el grupo amino (NH_2) y ya que la reacción no es completa se obtiene el quitosano parcialmente desacetilado (Figura 3-3 b)). En general, el grado de desacetilación se define como la relación glucosamina/N-acetilglucosamina, que aumenta a medida que la quitina se convierte en quitosano [36].

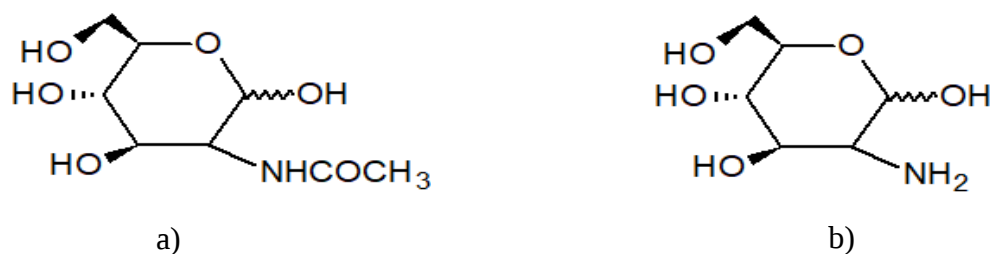


Figura 3-2 Estructura molecular del monómero: a) N-acetil-glucosamina y b) Glucosamina.

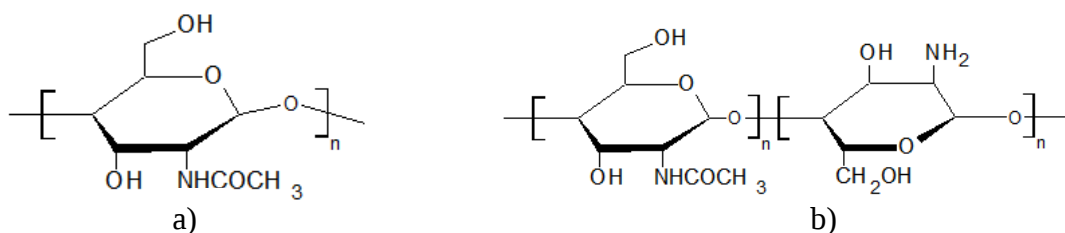


Figura 3-3 Estructura molecular del polímero: a) quitina [poli(N-acetil- β -D-glucosamina)] y b) quitosano.

3.3.3 Propiedades físicas y químicas

El quitosano es un biopolímero obtenido por la desacetilación parcial de la quitina, el cual puede variar en el rango de 56-99% y depende del método de preparación.

El protocolo convencional para la producción de quitina se realiza a través de procesos químicos, siendo la fuente principal de materia prima los desechos de crustáceos acuáticos. Este proceso permite disolver sales inorgánicas, principalmente carbonato de calcio y fosfato de calcio, utilizando ácido clorhídrico; para la eliminación de proteínas se realiza utilizando hidróxido de sodio y por último pasa por un proceso para eliminar lípidos y pigmentos

(melaninas, carotenoides) y así obtener un producto comercial incoloro que se puede lograr mediante el uso de permanganato de potasio, hipoclorito de sodio o mediante extracción con solvente. Luego, la quitina purificada se convierte en quitosano mediante la desacetilización parcial de la quitina, utilizando soluciones de hidróxido de sodio al 40%-60% v/v, la reacción se lleva a cabo bajo una atmosfera de N_2 o en presencia de un captador de oxígeno para evitar la despolimerización y la degradación de la cadena (figura 3-4). Aunque, las condiciones específicas de reacción dependen de varios factores como el origen de la materia prima, el tratamiento previo y el grado de acetilación deseado [36].

Amplios estudios en el método de la preparación indican que la mayoría de las propiedades, incluidas las propiedades físicas como la viscosidad, la degradación térmica, la estabilidad y las propiedades químicas tales como la solubilidad, el pH de la solución y la reactividad, está influenciadas por el grado de desacetilación [35], [36]. En general, se ha encontrado que la temperatura y el tiempo pueden modificar el patrón característico de la desacetilación del quitosano [36], [37].

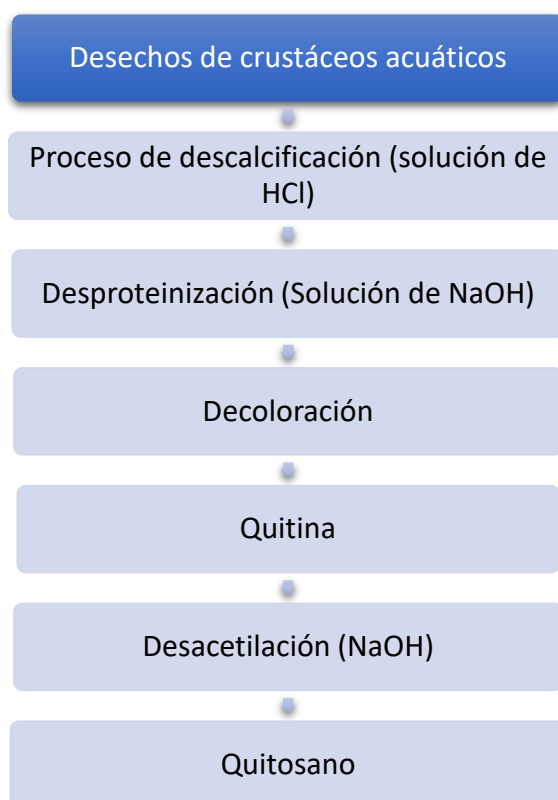


Figura 3-4 Diagrama de flujo de la obtención de la quitina y del quitosano

El quitosano es una molécula de amino polisacárido con una fuerte carga eléctrica positiva, que atrae fuertemente y se une a moléculas cargadas negativamente. Esto debido a los grupos funcionales $-NH$ y $-OH$ que se encuentran como sitios reactivos en su cadena principal; en especial el grupo amino, que está protonado, lo que da lugar a que el quitosano sea más reactivo. Cuanto más esté disponible en la cadena polimérica el grupo $-NH_2$ más reactivo será el polímero y por lo tanto, su capacidad para unirse con iones metálicos de transición para formar quelatos será mayor. La naturaleza catiónica del quitosano es la alta densidad de carga positiva, que afecta en gran medida la reactividad, solubilidad, adsorción y biodegradabilidad y produce que este tenga varias propiedades [34]–[37]:

- No tóxico
- Capacidad de gelación
- Biodegradabilidad
- Biocompatibilidad
- Capacidad de quelación
- Actividad antimicrobial
- Actividad antioxidante

El quitosano es insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos y álcalis pero ligeramente soluble en ácidos orgánicos diluidos como el ácido acético, láctico, málico, fórmico y succínico con pH menor a 6; también es insoluble en agua y posee una alta viscosidad [34].

3.3.4 Aplicaciones

El quitosano y sus derivados tienen aplicaciones prácticas en diversas áreas, como por ejemplo: industria del alimento y nutrición, agricultura y agroquímica, acuicultura, farmacia, medicina y biomedicina, odontología, oftalmología, cosmetología, higiene y cuidado personal, bio imagen, veterinaria, industria del textil y fibras, industria del papel, química, catálisis, cromatografía, industria de la bebida, fotografía, tratamiento de aguas y lodos residuales, biotecnología y nanotecnología, etc. y solo por mencionar algunos ejemplos [33]–[42]. En la tabla 3-2 se muestra ejemplos de aplicaciones en distintas áreas de conocimiento.

Tabla 3-2 Ejemplos de aplicaciones del quitosano en distintos campos

Campo	Ejemplo de aplicación	Referencias
Biomédico	- Películas y fibras, con un enfoque especial en curación de heridas. - Sustituto de tejido óseo - Potencial en la regeneración clínica de la piel, particularmente para heridas y úlceras crónicas infectadas.	[37]–[39]
Farmacéutico	- Administración y liberación de medicamentos - Tratamiento anticáncer y antiinflamatorio.	[40], [41]
Industria textilera	- Da características antimicrobianas y aumentar la absorción del tinte en telas de lana.	[42]
Agricultura	- Antifúngico en hortalizas - Mejora las respuestas fisiológicas en las plantas y aumenta su productividad.	[43], [44]
Agua y tratamiento de lodos y aguas residuales	- Remoción de metales iónicos en lodos y aguas. - Tratamiento de aguas residuales mediante floculación.	[45], [46]
Ingeniería	- Inhibidor de corrosión en acero en un medio ácido - Removedor de hidrocarburos en emulsiones de agua salina e hidrocarburo.	[47], [48]
Cuidado e higiene personal	- Control del efecto del sebo en cara y cuero cabelludo - Aumentar la estabilidad en formulaciones de cosméticos	[49], [50]

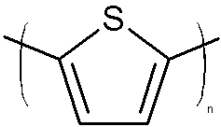
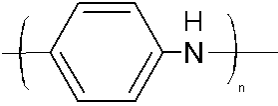
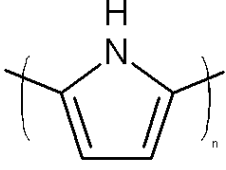
3.4 Polímeros conductores

3.4.1 Historia

Es conocido que la mayoría de los materiales poliméricos son aislantes o pobres conductores de la electricidad debido a la no existencia de un gran número de electrones libres que puedan participar en el proceso de conducción [28]. No obstante, hay un grupo de polímeros que tienen conductividad eléctrica que compiten con conductores basados en silicio e incluso con los conductores metálicos y se denominan de forma apropiada como polímeros conductores, otros investigadores se refieren a ellos como metales orgánicos o metales sintéticos. La

investigación de polímeros conductores tiene sus comienzos en 1960 cuando Pohl, Katon y otros, sintetizaron y caracterizaron por primera vez los primeros polímeros semiconductores y polímeros conjugados. Comenzaron las investigaciones sobre los polímeros conductores cuando se encontró que las películas de poliacetileno, un material polimérico de origen orgánico e intrínsecamente aislante, exhibía un aumento notable en la conductividad eléctrica cuando se exponía al vapor de yodo; el procedimiento fue basado por la propuesta realizada en 1974 por Shirikawa y col. [51], [52]. A este proceso de oxidación-reducción se le denominó proceso de dopado. Este fue la primera vez que se reportó un polímero con alta conductividad eléctrica, pasando la conductividad intrínseca del poliacetileno de una cantidad menor de $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a valores de conductividad del orden de $\sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Este fenómeno se ha observado en por lo menos en una docena de polímeros, de entre los cuales, los más simples y de mayor uso son el poliacetileno (PA), polipirrol (PPy), politiofeno (PTf) y polianilina (PANI), en la tabla 3-3 se muestran las estructuras. A partir de estos polímeros se han ido sintetizando otros derivados más complejos [28].

Tabla 3-3 Estructuras de algunos polímeros conductores.

Nombre	Estructura
Poliacetileno (PA)	
Politiofeno (PTf)	
Polianilina (PANI)	
Polipirrol (PPy)	

3.4.2 Conductividad en los polímeros conductores

El proceso de conductividad de los polímeros conductores puede ser explicado mediante la teoría de bandas. Esta teoría es similar a la que se presenta para los semiconductores. Esta teoría indica, que los niveles electrónicos ocupados de mayor energía forman la banda de valencia, mientras que los niveles desocupados de menor energía son los que constituyen la banda de conducción, la separación que existe entre ambas bandas es un intervalo de energías no permitidas para los electrones y al cual se le denomina intervalo de energías prohibidas. La anchura de este intervalo de energías prohibidas determina las propiedades eléctricas intrínsecas; en los materiales aislantes existe una importante separación energética, mientras que en el caso de los semiconductores esta separación es algo menor y los conductores tienen intervalos de energía muy cercanas entre sí. El material polimérico se caracteriza por presentar diferentes valores de energía prohibida en diferentes secciones del mismo, así cuanto mayor es la longitud de la cadena, mayor es el número de monómeros que se han unido y más estrecho será el intervalo energético que separa la banda de conducción y la banda de valencia y mayor será el incremento de la conductividad [52].

Ahora, estas bandas de conductividad en los polímeros conductores se deben a que presentan cadenas con enlaces químicos conjugados, es decir, enlaces sencillos, del tipo σ alternados con enlaces del tipo π , lo que da lugar a que la cadena se comporte como una especie de macroorbital π , a través del cual los electrones se pueden mover con libertad. Los enlaces del tipo σ y π surgen como consecuencia de la hibridación sp^2 que adoptan los átomos de carbono, azufre y nitrógeno; que se produce por combinación lineal del orbital s con dos de los orbitales p , quedando aún un orbital p libre capaz de interaccionar con otro orbital p situado en otro átomo de carbono unido al anterior como consecuencia del solapamiento entre dos orbitales sp^2 , cada uno perteneciente a un átomo de carbono y con un electrón desapareado, para dar lugar al correspondiente enlace σ covalente. La hibridación sp^2 deja un orbital p no enlazado, estos orbitales se solapan y forman dos orbitales moleculares π , uno enlazante y otro antienlazante, de mayor energía, al que se designa por π^* . A medida que se incrementa el número de monómeros que interaccionan entre sí, aparecen nuevos niveles electrónicos y para que se cumpla la exclusión de Pauli, se tiene que ir ocupando el espacio energético existente entre los niveles correspondientes. Así, cuando el número de monómeros

enlazados entre sí llega a ser elevado, se obtiene una banda de niveles enlazantes ocupados con pares electrónicos, separados entre sí por una distancia energética despreciable y esta banda de niveles enlazantes, a su vez, se encuentra separada por una distancia conocida como intervalo de energías prohibidas para los electrones, de una banda de niveles antienlazantes desocupados, tal y como se muestra en la figura 3-5 [52]–[54].

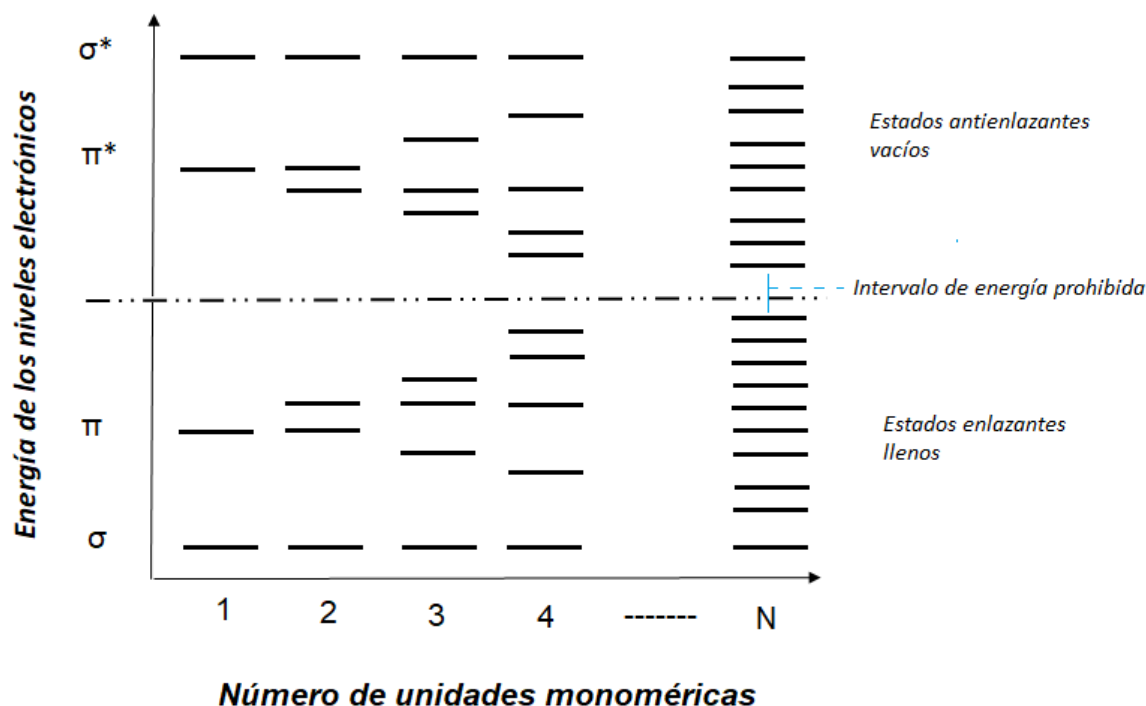


Figura 3-5 Representación de la disminución energética conforme aumenta las unidades monoméricas que conforman la cadena polimérica.

Estas bandas, llena y vacía, son equivalentes a las bandas de valencia y de conducción en los semiconductores. Los polímeros conductores muestran la presencia de estas bandas energéticas a través de las secciones relativamente largas de la cadena polimérica [52].

Sin embargo, la reducción de la separación de las bandas de conducción y de valencia no es suficiente para lograr conductividades eléctricas apreciables y para aumentar la conductividad en los polímeros, estos deben pasar por un proceso de oxidación al que se le denomina dopado del tipo p, que extraen electrones en los niveles superiores de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente, o bien, por un proceso de reducción,

al que se le denomina dopado del tipo n, en el que se agregan electrones provenientes de la especie reductora en los niveles inferiores de la banda de conducción y la carga de la molécula resultara de signo negativo. Estos métodos son llamados dopado electroquímico o fotodopado. En la figura 3-6, se muestra de manera general el esquema de bandas que representa los materiales dopados del tipo n y p y las diferencias contra los materiales metálicos, semiconductores y aislantes [52], [54], [55].

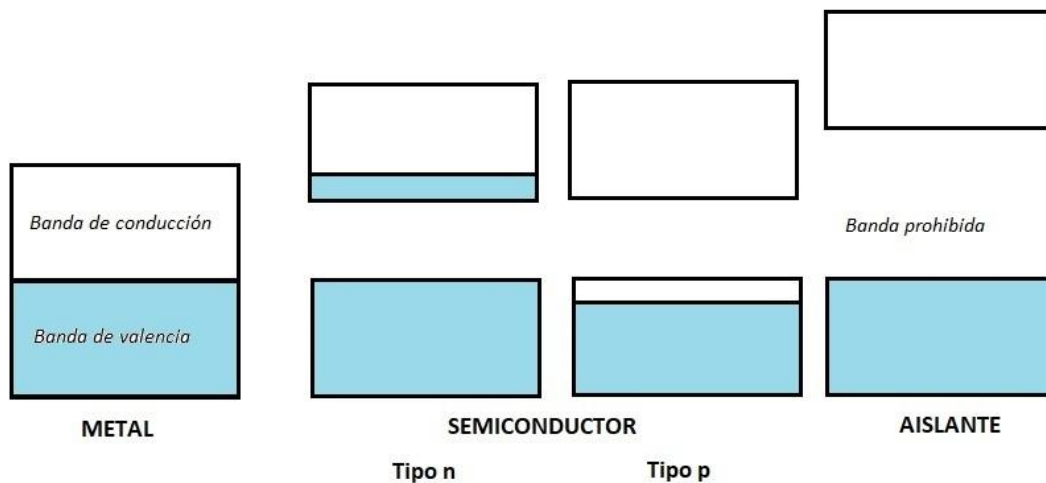


Figura 3-6 Esquema de bandas para los materiales metálicos, semiconductores y aislantes.

En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de la banda, cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas; la conducción no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías. Los polímeros no conductores presentan conductividades análogas a la de los aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, además de tener una importante separación entre estas dos bandas, como ya se ha explicado, mientras que las formas oxidadas llegan a adquirir conductividades propias de los semiconductores, o incluso, de los conductores debido a la presencia de los agentes dopantes que modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas [52].

Cuando se requiere la síntesis de polímeros conductores se ha de partir de materiales cuya oxidación o reducción se produzca con relativa facilidad, lo cual se cumple en polímeros formados por enlaces insaturados en cuya formación toman parte orbitales moleculares de tipo π conjugados con orbitales de tipo σ y que como ya se había mencionado en párrafos anteriores, esto conduce a la formación de macroorbitales π , de los cuales es fácil separar los electrones [52], [53].

En el proceso de oxidación surgen tres cargas tipo “islas” distintas, llamadas solitones, polarones y bipolarones. Estas islas se forman alrededor de los iones de las sustancias dopantes. Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos forman polarones (radical catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto). Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas empiezan a solapar, dando como resultado bandas semi llenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente y el polímero se convierte así en un polímero conductor [53].

3.4.3 Síntesis de polímeros conductores

Los principales métodos para la síntesis de los polímeros conductores se mencionan a continuación:

- a) Polimerización química a partir de monómeros: El método más ampliamente usado en la industria y en la investigación, en donde a una solución monomérica se le añade agentes oxidantes y/o catalíticos cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero, usando oxidantes químicos relativamente fuertes como KIO_3 , KMnO_4 , FeCl_3 , K_2CrO_4 , KBrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, etc., estos oxidantes pueden oxidar los monómeros en solución, lo que lleva a la formación de radicales catiónicos, estos radicales reaccionan además con otros monómeros o n-meros, produciendo oligómeros o polímeros insolubles. Este método hace posible la producción en masa del polímero conductor; la desventaja es el alto costo resultante de la separación exhaustiva de los subproductos posterior a la reacción. Existen diferentes procedimientos de oxidación química para los diferentes polímeros conductores y sus derivados, por ejemplo, para la obtención de polianilina en polvo, se puede sintetizar

a partir de su sal como el cloruro de anilinio en HCl 2M, usando como agente oxidante el KIO_3 y mostrando conductividades de acuerdo a las investigaciones cercano a los 20 S/cm [47]–[49].

- b) Polimerización electroquímica: Este proceso se realiza en una celda electroquímica que contiene el monómero, el solvente y la molécula dopante; la reacción ocurre por oxidación a través de una corriente eléctrica, produciendo así películas de polímero con centros catalíticos activos directamente sobre el electrodo y cuya ventaja es el control del potencial de oxidación, así como los parámetros en general de síntesis y como consecuencia se puede controlar el espesor de la película y es un método químico amigable con el medio ambiente ya que no requiere el uso de agentes oxidantes; sin embargo es difícil separar la película del electrodo posterior a la reacción, además de ser un método más complicado en comparación a la síntesis química [55]–[57].
- c) Pirolysis: La base de un polímero conductor es expuesto a altas temperaturas, de manera que el aumento de la conductividad es debido a las estructuras de carbono formadas; por ejemplo, la formación de estructuras de grafito cuando la base de polianilina es sometida a 800 °C o 1000 °C. Algunos investigadores encontraron que exponer la base de los polímeros conductores a temperaturas entre 100 °C y 1000 °C, aumenta la conductividad [58].
- d) Fotoquímica: Este proceso consiste en la fotopolimerización a través de luz UV-visible, en presencia de complejos organometálicos que actúan como fotoiniciadores.
- e) Emulsión: La polimerización se lleva a cabo en disolventes no polares o débilmente polares en presencia de un ácido protónico funcionalizado que actúa simultáneamente como tensioactivo (emulsionante) y como agente protonante (dopante).
- f) Inclusión: Se usa una molécula huésped, por ejemplo, la hidroxipropil-P-ciclodextrina, que se emplea para electropolimerizar algunos compuestos orgánicos hidrófobos en medio acuoso. Este método general hace posible el crecimiento de polímeros conductores en medio acuoso por oxidación anódica.
- g) Otros: Se han reportado otros métodos para la síntesis de polímeros conductores pero menos usados; como por ejemplo, polimerización por metátesis, polimerización estado sólido, polimerización plasma, preparación polimérica, polimerización por

precursor soluble, polimerización por condensación, síntesis por emulsión inversa, etc.

3.4.4 Polianilina

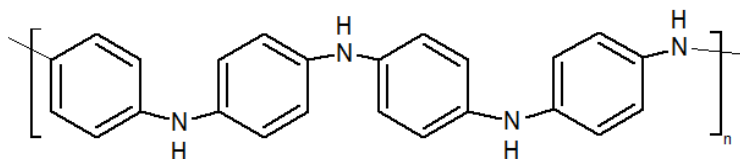
Pese a que la historia indica que los comienzos de los polímeros conductores data a mediados y finales de la década de los 70's, con el trabajo colaborativo sobre la conducción en el poliacetileno por Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid y Alan J. Heeger [59], que más tarde les otorgaría el premio Nobel de Química en el año 2000, hay indicios que la polianilina fue el primer polímero conductor estudiado mucho antes que el poliacetileno, aunque este punto todavía sea un debate. En 1835, la polianilina fue conocida originalmente como “negro de anilina”, su investigación inicial se les atribuye a varios autores, como a F. Ferdinand Runge quién por primera vez realizó la polimerización de la anilina; Carl Fritzsche informó que la oxidación de la sal de anilina con ácido crómico originaba sustancias de color verde y azul oscuro; en 1859 John Lightfoot descubrió que la mezcla de clorhidrato de anilina y de clorato de potasio y cobre se producía un color verde, como consecuencia de la oxidación de la anilina; y Henry Letheby en 1862 describió como el producto de la oxidación anódica de la anilina en una disolución acuosa de ácido sulfúrico sobre un electrodo de platino era un precipitado verde oscuro. Para 1910, se estudió la posible estructura de los depósitos generados a partir de la oxidación de la anilina [59].

Y desde entonces la polianilina ha sido uno de los polímeros más estudiados, debido a sus buenas propiedades conductoras en su forma dopada, su método de obtención es sencillo y barato, con una notable estabilidad térmica y ambiental. La estructura de este polímero varía con su estado de oxidación que se estudiarán en las siguientes unidades. Se requiere un exceso significativo de oxidante debido al hecho de que el producto polimérico sufre oxidación a un potencial menor que la anilina inicial, consumiendo así un oxidante que no puede contribuir a la polimerización [59].

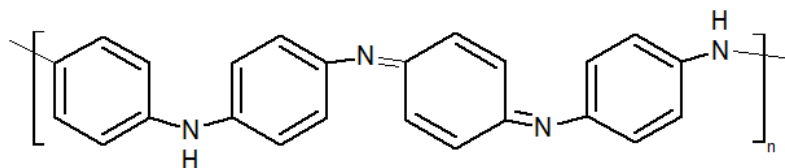
3.4.4.1 Características de la polianilina

La polianilina es conocida por ser cristalina y por tener un alto estado de conductividad, además que se produce fácilmente mediante la polimerización oxidativa; ya sea por oxidación química o electroquímica de la anilina. Regularmente estas oxidaciones se realizan en medios ácidos acuosos con un pH debajo de 3-4, que es el más favorable para la polimerización. Como consecuencia, el producto polimérico es también aislado en su forma oxidada (dopado p) [59], [60]. Es posible obtener muestras neutrales no dopadas, pero deben obtenerse mediante reducción después del proceso de polimerización oxidativa. La polianilina puede aparecer en varios estados de oxidación bien definidos; estos estados y sus correspondientes nombres fueron inicialmente propuestos por Arthur G. Green y Arthur E. Woodhead en 1910. La forma totalmente reducida corresponde a la leucoesmeraldina, la cual se puede oxidar en pasos sucesivos para dar los estados oxidativos conocidos como, esmeraldina y nigranilina, a la forma totalmente oxidada conocida como pernigranilina, de los cuales los tres estados oxidativos principales se muestran en la figura 3-7. Cabe señalar que los términos de esmeraldina y nigranilina son anteriores al trabajo de Green y Woodhead, con nigranilina se referían originalmente al negro de anilina y la esmeraldina representaba al material en su forma reducida y verde [59].

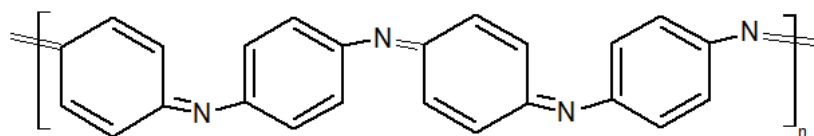
La conductividad eléctrica de la polianilina se ve afectada tanto por el dopaje tradicional a través de la oxidación, como por el grado de protonación del polímero. Usualmente, la protonación se realiza con un ácido inorgánico, tales como el HCl, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃ y H₃PO₄ y el nivel de dopaje con ácido se puede ajustar simplemente controlando el pH de la solución de ácido dopante y por lo tanto se puede controlar también su conductividad. La protonación ocurre en el átomo de nitrógeno de la imina en la estructura principal de la base esmeraldina. El dopaje protónico no cambia el número de electrones en la estructura de la cadena del polímero. Cada una de las formas mostradas en la figura 3-7 puede existir como su base o sal protonada. Sin embargo, las formas más comunes de polianilina son la base de esmeraldina o la sal de esmeraldina (figura 3-8) [59]–[61].



Leucoesmeraldina (totalmente reducido, incoloro, aislante)



Esmeraldina (mitad oxidada, azul-violeta, aislante)



Pernigranilina (oxidada completamente, morado, aislante)

Figura 3-7 Principales estados de oxidación de la polianilina.

El color del material polimérico depende tanto de su estado de oxidación como de la protonación tal como se muestra en las figuras 3-7 y 3-8. La sal de esmeraldina comúnmente es de color verde a verde-negro, mientras que la base de esmeraldina es de azul violeta a azul-negro. En ambos casos, el color observado depende de la concentración. El estado polímero también afecta su solubilidad. Por tanto, mientras que la base de esmeraldina es soluble en solventes orgánicos como la N-metil-pirrolidona, la polianilina protonada por ácidos inorgánicos es solamente soluble en ácidos acuosos. Además, la polianilina tiene buena estabilidad al medio ambiente. Y su estructura consta de hasta 1000 o más unidades repetidas y una conductividad de 10^{-11} a 10 S/cm [59], [61].

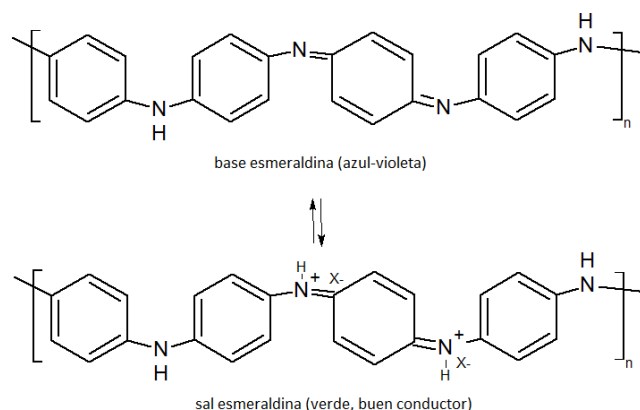


Figura 3-8 Forma equilibrada de la sal esmeraldina proveniente de la polianilina.

3.4.4.2 Método de síntesis de la polianilina

La polianilina es fácil de sintetizar y existe en general dos rutas; mediante la polimerización química o electroquímica de la anilina en presencia de dopantes. Se puede obtener la polianilina con diferentes propiedades, modificándose, por ejemplo, la estructura, la morfología y el estado redox, variando los regímenes de temperatura y tiempo, los tipos de oxidantes, dopantes, solventes, el voltaje aplicado en el electrodo, etc. [62].

3.4.4.3 Polimerización electroquímica

La polimerización de la anilina ocurre en un electrodo hecho de material conductor inerte como el acero inoxidable, platino, oro, diferentes tipos de carbono (vítreo o grafito pirolítico) y vidrio cubierto con óxidos metálicos. La polimerización electroquímica de la anilina se realiza con mayor frecuencia en soluciones acuosas que contienen electrolitos y un ácido, el material conductor se deposita en la superficie del electrodo como una película. La velocidad de reacción de la polimerización electroquímica se puede controlar fácilmente por el potencial aplicado o la densidad de corriente y la cantidad de producto también se puede controlar por las cargas integradas utilizadas para la electrosíntesis. Durante la polimerización se aplican métodos como el potencioestático, donde se emplea un potencial con valor fijo en un rango de 0.7 a 1.2 V, empleando un electrodo de calomel saturado; también se emplea el método potenciodinámico en donde se varía el potencial en modo

cíclico de -0.2 a -1.2 V, empleando de igual modo un electrodo de calomel saturado; y por último se emplea el método galvanoestático, en el que se usa una densidad de corriente fija que no supera los 10 mA/cm². Una de las ventajas de este método, es la obtención de un producto más puro, ya que está libre de mezclas de disolventes, moléculas de monómero e iniciador sin reaccionar y no necesita procedimientos especiales para la purificación de la polianilina [62], [63].

3.4.4.4 Mecanismo de la polimerización electroquímica de la anilina

La síntesis electroquímica de la polianilina se realiza en una solución fuertemente ácida (pH < 2). En el primer paso del proceso de la polimerización, es la formación del radical catiónico por oxidación de los monómeros en el ánodo. Se cree que el paso determinante de la velocidad es la formación del radical catiónico primario (radical catiónico anilina). El proceso de oxidación del monómero de la anilina es irreversible y ocurre a un potencial aproximado a 0.9 V (en un electrodo estándar de calomel), que es más alto que el potencial redox de la polianilina. La formación del radical catiónico es seguida por el acoplamiento de los radicales en las posiciones N y p con la eliminación de los protones. Los dímeros y oligómeros formados se someten a una oxidación adicional junto con la anilina. El potencial de oxidación de los dímeros y oligómeros son más bajos que el potencial de oxidación de la anilina. Los radicales catiónicos formados a partir de los oligómeros y los radicales catiónicos de la anilina, se acoplan y conducen a la propagación en cadena. La polianilina es dopada por los aniones del electrolito, este mecanismo es el que generalmente se acepta. La diferencia en la formación electroquímica de la polianilina y otros polímeros conductores es el hecho de que el átomo de nitrógeno está involucrado en la formación del radical catiónico, mientras que en los otros conductores la formación del radical catiónico se forma en el átomo de carbono. El nitrógeno también está presente en el sistema conjugado de dobles enlaces, lo que explica el hecho de que la conductividad eléctrica de la polianilina depende tanto de los niveles de oxidación como de protonación [63], [64].

3.4.4.5 Polimerización química

La polimerización química de la anilina se lleva a cabo con el uso de varios oxidantes, el persulfato de amonio es el que se emplea comúnmente en esta reacción, con el cual se obtiene un alto rendimiento cercano al 90%; aunque se han empleado otros oxidantes alternativos como el dicromato de potasio, tricloruro férrico, el perclorato de cobre, peróxido de hidrogeno, entre otros. Y para preparar la polianilina en forma de sal de esmeraldina, la polimerización se realiza en un medio ácido ($1 < \text{pH} \leq 3$) con el uso de diversos ácidos o soluciones tampón [60], [62].

La síntesis química de la polianilina es la ruta más simple para preparar este polímero conductor con varias propiedades fisicoquímicas y estructuras moleculares. Este tipo de proceso permite que el polímero conductor pueda aplicarse sobre cualquier sustrato (matriz) [62].

En cuanto al mecanismo de reacción es similar que para la polimerización electroquímica, ya que para ambos casos es un mecanismo de oxidación, aunque el procedimiento experimental sea diferente [65].

3.5 Magnetita

3.5.1 Generalidades

En los últimos años, las nanopartículas de óxido de hierro han ganado un creciente interés en la ciencia interdisciplinaria debido a sus propiedades y potencial de aplicaciones nanotecnológicas. Se han desarrollado formulaciones de magnetita, maghemita y hematita con capacidad de respuesta magnética en el rango nanométrico. Debido a su disponibilidad, versatilidad y por ser un material amigable con el medio ambiente, es uno de los materiales más estudiados en la actualidad para aplicaciones médicas. Otras ventajas de estas partículas magnéticas de óxido de hierro incluyen paramagnetismo, alto campo de saturación, estabilidad química, biocompatibilidad, biodegradabilidad, estabilidad térmica y química y a bajo costo. Y debido a que el comportamiento de estas partículas depende de su tamaño, morfología y química de la superficie, la síntesis de las nanopartículas debe ser lo más simple, reproducible y poco contaminante; por lo tanto, es esencial explorar las tecnologías

de preparación de nanopartículas magnéticas para comprender sus ventajas y desventajas y correlacionar las propiedades del producto con el uso de destino [66]–[68].

3.5.2 Morfología y propiedades

La magnetita es la forma más común y utilizada de óxidos de hierro de origen natural, con la fórmula química Fe_3O_4 , con un color característico negro. Se caracteriza por una estructura cristalina cúbica de espinela inversa, en la que los iones ferrosos ocupan la mitad de los sitios de la red octaédrica y los iones férricos ocupan la otra mitad de los sitios de la red octaédrica y todos los sitios de la red tetraédrica. Aunque la mayoría de los estudios se centran en nanopartículas de magnetita esféricas (MNP), se pueden obtener otras morfologías. Se ha informado de que las MNP se sintetizaron como cubos, varillas, discos, tubos, placas, hexágonos, octaedros, octaedros truncados, tetraedros, pulpos, tetrápodos, anillos, flores, cóncavos, etc., ya sea en forma sólida, hueca o porosa. Las MNP no son estables en el aire, ya que tienen una tendencia a oxidarse a maghemita y pueden aglomerarse fácilmente después de la producción [67], [69]. Por lo tanto, las MNP utilizadas para fines biomédicos generalmente requieren protección corona y están funcionalizadas o recubiertas superficialmente con polímeros, metales o agentes estabilizadores orgánicos y/o inorgánicos. Varias biomoléculas (*p. ej.*, proteínas, polipéptidos, anticuerpos) pueden unirse a la superficie de las MNP a través de un acoplamiento químico de grupos terminales funcionales específicos. Además, las MNP pueden protegerse mediante capas de diferentes materiales biocompatibles, como polisacáridos naturales (*p. ej.*, dextrano, látex, quitosano, alginato, celulosa), materiales sintéticos inertes (*p. ej.*, polietilenglicol, polivinilpirrolidona-yodo) y ácidos orgánicos con diferentes estructuras (*p. ej.*, ácido oleico, poli(ácido aspártico), ácido heptanoico, ácido cítrico). Una estructura adicional puede dotar a las MNP de propiedades fisicoquímicas novedosas y específicas debido a la funcionalización adicional que se puede realizar en la capa [16], [70] .

3.5.3 Síntesis de la magnetita

Las propiedades químicas y físicas de las nanopartículas de magnetita se ven muy afectadas por la ruta de síntesis. Por este motivo se han empleado diversos enfoques para producir magnetita con las propiedades esperadas; sin embargo, muchos de estos métodos requieren altas temperaturas, materiales costosos y tóxicos, con procedimientos complicados.

En general, los métodos de síntesis se dividen en métodos físicos, químicos y biológicos. El método físico implica el fraccionamiento de metal a granel en piezas más pequeñas mediante acción mecánica. Por el contrario, los métodos químicos involucran reacciones químicas por álcalis, solventes y/o sales, entre otros reactivos para llevar a cabo la síntesis; y los métodos biológicos, procesan diferentes plantas o microorganismos para la producción de magnetita [66]. Los procesos se resumen en la figura 3-9.

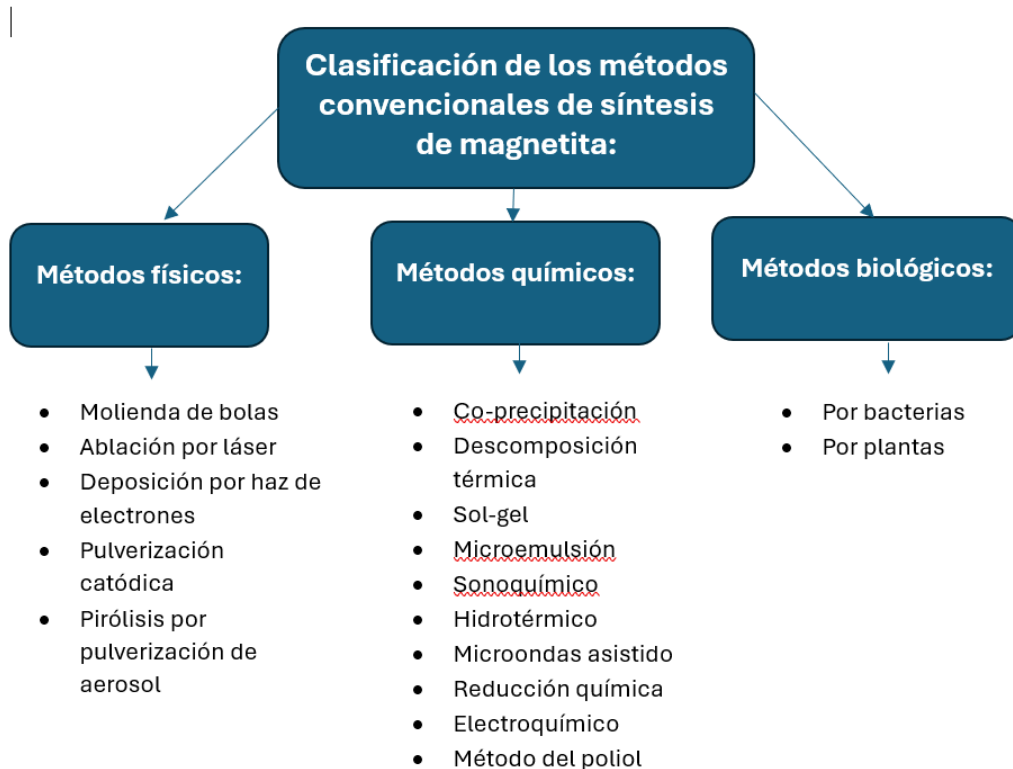


Figura 3-9 Métodos de síntesis convencionales para la magnetita

A continuación, se describen brevemente los métodos más importantes para la síntesis de la magnetita:

Molino de bolas: también conocida en la literatura como aleación mecánica, atrición, molienda ultrafina o nanodimensionamiento. Es un método de reducción de tamaño mecánico en estado sólido que convierte los precursores de hierro en MNP dentro de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable lleno de esferas de tamaño micrométrico. Se pueden agregar solventes o excesos de especies de sal para ayudar al proceso y evitar la aglomeración de las nanopartículas sintetizadas. Los inconvenientes más importantes de este método son la contaminación del polvo de las esferas de acero, los efectos mecánicos y químicos que pueden producir la amorfización del cristal de magnetita, la alta energía requerida y el largo tiempo de molienda [66].

Co-precipitación: Esta técnica se basa en la precipitación simultánea de sales de hierro férrico y ferroso en una solución acuosa básica. El éxito de este método reside en su simplicidad, altos rendimientos y potencial para aplicaciones industriales que requieren menos tiempo y son fácilmente escalables. Las propiedades de las partículas se pueden controlar ajustando cuidadosamente la proporción de sales de hierro y el pH del medio de reacción. Sin embargo, la coprecipitación aún tiene algunos inconvenientes en términos de la amplia distribución del tamaño de partícula de los productos y la necesidad de una base fuerte para el proceso de síntesis. Las quemaduras fuertes por álcali que ocurren en entornos industriales pueden ser mortales, ya que estas sustancias son capaces de una penetración profunda y la destrucción de tejidos continúa mucho después de la exposición inicial. Para evitar su uso, se pueden emplear bases débiles en el proceso, pero dan como resultado velocidades de precipitación más lentas [71].

Descomposición térmica: también denominada pirólisis, es otro método preciso para sintetizar MNP monodispersos cristalinos. Esta técnica se basa en la descomposición a alta temperatura de un precursor organometálico de hierro, empleando un disolvente orgánico con un alto punto de ebullición, en presencia de un surfactante. Las MNP preparadas de esta manera son cristalinas, uniformes, aisladas y tienen una alta saturación. Al modificar las condiciones experimentales, como la temperatura de reacción, la velocidad de calentamiento

y la proporción de reactivos, se puede ajustar la morfología, el tamaño y la monodispersión de los productos para obtener placas de nanomagnetita. A pesar de sus ventajas, la descomposición térmica consume energía, materiales y tiempo, su tasa de producción es muy baja. Otro inconveniente es el uso de sustancias costosas y peligrosas (por ejemplo, disolventes orgánicos de alto punto de ebullición) [72], [73].

Sol-gel: Implica la formación de una solución coloidal estable mediante la hidrólisis de precursores, que convierte las partículas discretas (sol) en una red polimérica tridimensional (gel). Dependiendo del tipo de interacciones entre partículas coloidales, el proceso de gelificación puede ser reversible (para interacciones electrostáticas o enlaces de hidrógeno) o irreversible (para enlaces covalentes). El gel se seca o se trata térmicamente para obtener el nanomaterial. El método sol-gel permite un control adecuado de la cinética de reacción y de las propiedades superficiales y volumétricas de los óxidos, proporcionando así una alternativa rentable a otros procesos químicos [74].

Proceso hidrotérmico: Emplea precursores de hierro disolviéndose en un medio acuoso a alta temperatura y/o alta presión. Las reacciones químicas se llevan a cabo en un autoclave de acero inoxidable sellado con teflón que contiene agua en estado supercrítico/subsupercrítico. Allí, los iones ferrosos sufren hidrólisis, formando intermediarios de hidróxido (FeOH_n), que, por deshidratación, producen la fase final de óxido de hierro. El método hidrotérmico requiere una operación simple y materias primas económicas, lo que conduce a estructuras cristalinas mejoradas, como nanobarras y nanoesferas de magnetita. Sin embargo, la confiabilidad y reproducibilidad del proceso son limitadas, mientras que el equipo necesario es costoso [75].

Síntesis electroquímica: Este proceso se basa en la reducción y/o oxidación de un electrodo de sacrificio a base de hierro sumergido en un electrolito. Bajo la aplicación de una corriente, el electrodo de sacrificio se oxida en una especie metálica soluble en agua, que luego se reduce sobre el cátodo en metal en presencia de estabilizadores. Las propiedades de las MNP sintetizadas, como la morfología, el tamaño y la distribución del tamaño, dependen en gran medida de la geometría de la celda electroquímica, la separación de los electrodos, la

densidad de corriente, el potencial de celda aplicado, la temperatura y la composición del electrolito [76], [77].

Por bacterias: implica el uso de bacterias magnetotácticas y reductoras de hierro que pueden producir, ya sea intracelular o extracelularmente las nanopartículas en condiciones anaeróbicas. Las principales ventajas de utilizar bacterias como reactores son su rápida multiplicación y facilidad de cultivo y manipulación. La fermentación bacteriana es escalable, reproducible y produce productos de alta calidad con menos defectos o dislocaciones que otros métodos convencionales. Sin embargo, una limitación en la producción a gran escala es impuesta por el rendimiento relativamente pequeño de magnetosomas (orgánulos unidos a la membrana responsables de la síntesis), que no es suficiente para la comercialización. Además, las bacterias magnetotácticas requieren un crecimiento fastidioso, que es difícil de obtener en condiciones artificiales de laboratorio, lo que lleva a un proceso general costoso y que requiere mucho tiempo [66], [78].

Por plantas: Los métodos basados en plantas pueden emplear varios sustratos, como callos, hojas, frutos y extractos de semillas, produciendo partículas con magnetización de saturación y tamaños medios adecuados para aplicaciones biomédicas. Este proceso es posible debido a la presencia de aminoácidos, polifenoles, bases nitrogenadas y azúcares reductores, que son compuestos que se comportan como agentes reductores y estabilizadores durante la síntesis de nanopartículas. Por lo tanto, no se requieren otros surfactantes o agentes de recubrimiento para el proceso de síntesis [66], [78].

3.6 Compuestos/mezclas de polímeros

Una forma efectiva de mejorar las propiedades de algunos polímeros ya sea conductores o no, es la unión de dos o más materiales, estos nanocompuestos son materiales de alto desempeño que exhiben combinaciones de propiedades inusuales y posibilidades únicas de diseño, su potencial hace que tenga aplicaciones en muchas áreas [79]. Los polímeros son considerados como buenas matrices para sintetizar compósitos, ya que pueden diseñarse fácilmente a la medida, lo que resulta en una gran variedad de propiedades físicas. Asimismo, los polímeros orgánicos poseen por lo general una estabilidad a largo plazo y buena

procesabilidad. Las partículas inorgánicas, por su parte, tienen propiedades ópticas, catalíticas, electrónicas y magnéticas sobresalientes. Al combinar las atractivas funcionalidades de ambos componentes, se espera que los nanocompuestos derivados exhiban propiedades sinérgicas mejoradas [80].

3.6.1 Compuestos de polianilina y hierro (Fe)

La incorporación de componentes secundarios, como nanomateriales en polianilina puede extender su funcionalidad, mejorar el diseño y su rendimiento. Experimentalmente se ha mostrado que la sinergia entre los componentes individuales prestan las características a los nanocompuestos y así ampliar su ámbito de aplicación [80], [81].

El componente secundario en un nanocompósito pueden ser nanopartículas metálicas o bimetálicas, nanopartículas de óxidos metálicos, compuestos de carbono como el grafeno, calcogenuros, polímeros, etc. Las nanopartículas dentro de la matriz polimérica no forman ningún enlace de coordinación, sino que se estabilizan por las interacciones débiles coulómbicas o de Van der Waals. La introducción de estos dentro de la polianilina puede generar interacciones electrónicas, transferencias de cargas, modificaciones morfológicas o combinación de estos efectos entre los constituyentes del sistema del nanocompósito [80]. Dependiendo del componente secundario el nanocompósito puede adquirir ciertas funcionalidades; por ejemplo, en el caso de un nanocompósito de polianilina/ Fe_3O_4 puede exhibir un carácter magnético y conductor, con propiedades químicas, catalíticas y biológicas interesantes. Los ejemplos de aplicación incluyen imágenes de resonancia magnética para diagnóstico médico, registro magnético de alta densidad, administración controlada de fármacos, catálisis de conversión de energía, etc. [81], [82].

3.6.1.1 Síntesis de polianilina y hierro

La estrategia de la síntesis para la preparación de los nanocompósitos es de gran importancia, ya que de ellos depende el resultado de la morfología y propiedades, consecuentemente de

sus aplicaciones. Los métodos más usados para la preparación de los nanocompuestos se clasifican en dos rutas [81]:

- 1) Reacciones redox de un solo paso, donde se produce la polimerización simultánea de anilina y la formación de nanopartículas.
- 2) Polimerización *in situ*, donde las nanopartículas presintetizadas se mezclan en la solución de monómero seguido de polimerización química o electroquímica.

Para la formación de estos nanocompuestos ferrosos, existen múltiples procedimientos, pero los más usuales reportados en la bibliografía son la polimerización en solución micelar [82], procesamiento mediante sol-gel en presencia de polímeros preformados [83], polimerización en presencia de nanopartículas [84], [85], descomposición térmica asociada a la técnica “cluspol” [59] y la incorporación física de nanopartículas inorgánicas mediante mezclado en fundido o dispersión en solución [86]–[88].

3.6.1.2 Aplicaciones

En la siguiente tabla se muestra ejemplo de algunas de las aplicaciones del compuesto PANI/óxido de hierro:

Tabla 3-4 Ejemplo de aplicaciones del compuesto PANI/óxido de hierro

Tipo de síntesis	Aplicaciones	Referencias
Polimerización oxidativa química de anilina en presencia del óxido de hierro.	Adsorción de colorantes aniónicos, como el amido negro 10B	[89]
Síntesis sonoquímico y método de impregnación para fijar el hierro (Fe) sobre el polímero.	Usado como catalizador para la conversión directa de gas de síntesis selectiva de olefinas inferiores a partir de gas de síntesis.	[90]
Obtenida por polimerización oxidativa de la anilina en presencia de nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄).	Sorción de iones Cr(VI) en agua.	[91]
Síntesis química <i>in situ</i> .	Adsorción de dióxido de carbono.	[92]

3.6.2 Compuestos de quitosano y hierro (Fe)

Se ha estudiado el uso del hierro (Fe) con valencia cero (Fe^0) como medio reactivo en medios reactivos permeables para distintos propósitos; sin embargo, se ha encontrado baja reactividad en partículas micro y sub milimétricas en Fe^0 , por lo que la reactividad ha sido mejorada por el desarrollo de nanopartículas de Fe^0 , debido al área de superficie específica grande y más sitios activos. Pero dado a que las nanopartículas de Fe^0 tienden a aglomerarse y a crecer rápidamente a escala de partículas milimétricas o micrométricas, este material disminuye en su movilidad y reactividad química, además que, las nanopartículas muestran una alta área superficial específica se oxidan fácilmente o hay ignición espontánea cuando se exponen al aire. Esta oxidación da como resultado una reducción de su reactividad química debido a la formación de óxido de hierro, la oxidación de estas nanopartículas de Fe^0 es un obstáculo, especialmente en entornos ricos en oxígeno. Por lo tanto, se han realizado grandes esfuerzos para recubrir y proteger las nanopartículas de Fe^0 de la oxidación del aire, por lo que uno de los materiales que se han estudiado para este fin, ha sido el quitosano, ya que este tiene una excelente capacidad de formación de película, alta resistencia mecánica, alta permeabilidad al agua y presenta propiedades tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad y tiene baja toxicidad, además de ser un polímero rentable [93]–[96].

Dado a la naturaleza magnética de este nanocompuesto de quitosano y óxido de hierro, tiene muchas aplicaciones, como por ejemplo se investiga en el área de medicina como en los tratamientos de cáncer dirigido de manera magnética, o puede mejorar el suministro y la recuperación de biomoléculas para las aplicaciones de biosensores, liberación controlada de fármacos, inmovilización de enzimas/células [96]; en ingeniería se emplea en tratamientos de aguas por adsorción de diversos iones tóxicos [93], [95]. Estas aplicaciones son debido a la presencia de los grupos amina ($-\text{NH}_2$) e hidroxilo ($-\text{OH}$), con capacidad de adsorción. Los grupos amino e hidroxilos sobre la superficie del quitosano hacen del compuesto quitosano/ Fe_3O_4 un material más dispersivo e hidrofílico en muestras de agua [8].

3.6.2.1 Síntesis de quitosano y hierro

Para la síntesis de nanocompuestos de quitosano-magnetita, se han empleado diferentes métodos, entre los más usuales está:

- *Método sol-gel*: El quitosano se añade a una solución de ácido acético con agitación, a este se incorpora el Fe_3O_4 y después de una agitación mecánica vigorosa se adiciona NaOH hasta que sea completo el recubrimiento de quitosano sobre las nanopartículas de Fe_3O_4 [93].
- *Método de coprecipitación*: Los compuestos de quitosano-magnetita son preparados por co-precipitación química de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} por NaOH o $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en presencia de quitosano seguido bajo tratamiento de condiciones hidrotérmicas [94], [95].
- *Películas*: Se sintetiza las nanopartículas de óxido de hierro y posteriormente estas se dispersan sobre las películas de quitosano por sonicación [96].
- *Mezcla*: La magnetita (Fe_3O_4) es colocada en una solución alcalina con agitación mecánica, al que se le añade una solución de quitosano, usando ácido clorhídrico para ajustar el pH de la solución acuosa. Los precipitados obtenidos son filtrados, lavados y secados [97].
- *Hibridación in situ en el campo magnético*: Las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) son dispersadas en la matriz del quitosano y se ensamblan uniformemente en una estructura similar a una cadena simultáneamente mientras se aplica un campo magnético [98].

Las nanopartículas de óxido de hierro han sido preparados como ya se ha mencionado, por distintos métodos como coprecipitación de soluciones acuosas de iones de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, reacción en estado sólido, por el método sol-gel, proceso hidrotérmico, método ultrasónico y por el método de descomposición térmica, etc. [94]–[98]. Sin embargo, las nanopartículas de óxido de hierro son propensas a agregarse, lo que limita sus aplicaciones, por lo que se pueden

usar muchos métodos físicos y químicos para prevenir o minimizar este inconveniente. Uno de estos métodos es envolver las nanopartículas de óxido de hierro en una matriz polimérica, conocidos como núcleo-coraza. Se ha demostrado que los nanocompuestos de polímero-óxido de hierro poseen un comportamiento eléctrico ferromagnético único y por tanto, estos nanocompuestos tienen muchas aplicaciones potenciales [7], [8].

Los compuestos del tipo núcleo-coraza, han traído una atención considerable debido a sus propiedades físicas únicas, tamaño de nano a submicrón y excelentes propiedades químicas de superficie de la cubierta modificada [8].

3.6.2.2 Aplicaciones

En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos de las aplicaciones que se ha dado a este nanocompuesto de quitosano/magnetita:

Tabla 3-5 Ejemplo de aplicaciones del compuesto quitosano/magnetita.

Aplicaciones	Referencias
Tratamientos de agua, como la remoción de iones altamente tóxicos, ejemplo: Cr(VI), Fe(III), Pb(II), Ni(II), Hg(II)	[93], [95], [99], [100]
Adsorción de asfaltenos en interfaz aceite/agua.	[32], [94]
Portadores de medicamentos para el gadolinio y sus complejos biocompatibles (por ejemplo, Gd-DTPA y Gd-DOTA).	[101], [102]
Antibacterial y antifúngico contra diez cepas bacterianas probadas y cuatro especies de <i>Candida</i> .	[103]
Potencial como coagulante primario y floculante para el pretratamiento de efluentes.	[104]
Eliminar la urea en el suero sanguíneo humano.	[105]

3.6.3 Compuestos de PANI y quitosano

Como se ha mencionado en capítulos anteriores; el quitosano es un material fácil de encontrar en la naturaleza y muestra una excelente biocompatibilidad, biodegradabilidad, buena adhesión, no es tóxico, contiene grupos hidroxilo y amino ricos en electrones, este par de electrones solitarios forman fuertes enlaces de coordinación con las superficies metálicas y le atribuye un sinnúmero de aplicaciones [7]–[9], [47]. Sin embargo, por sí solo presenta propiedades hidrofílicas y pobres en presencia de agua y ambientes húmedos, así como insuficiencia en la resistencia térmica, estas complicaciones han hecho que su aplicación industrial sea difícil. Por lo tanto, las propiedades del quitosano se pueden mejorar en combinación con otros polímeros, como por ejemplo la polianilina [105]. La polianilina presenta buenas características, por ejemplo, es un buen conductor, además que su preparación y dopaje es simple, bajo costo, estabilidad ambiental y química y tiene un amplio espectro de aplicaciones [59], [60], [106].

3.6.3.1 Síntesis de PANI y quitosano

Uno de los procedimientos más empleados para la síntesis de este compuesto quitosano/polianilina, es a través de la síntesis química, en donde por ejemplo, el quitosano es disuelto en ácido acético y se añade una solución del monómero de anilina en presencia de HCl o cualquier otro medio ácido, esto en presencia de agitación mecánica hasta formar una solución homogénea y como oxidante se emplea peroxidisulfato de amonio con agitación continua y en una atmósfera de N_2 [107], [108].

Otro tipo de síntesis reportada es el proceso de polimerización electroquímica. En el cual para sintetizar películas de quitosano/polianilina, colocaron soluciones de anilina y quitosano en agua desionizada y una solución de HCl, empleando el método de cronoamperometría, con un ajuste de potencial que va de -0.2 a 0.9 mV, la síntesis para este ejemplo se realizó sobre un sustrato de óxido de titanio e indio [109].

3.6.3.2 Aplicaciones

En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos de las aplicaciones que se ha dado a este nanocompuesto de PANI/quitosano:

Tabla 3-6 Ejemplo de las aplicaciones del compuesto PANI/quitosano

Aplicaciones	Referencias
Inhibición de corrosión, un inhibidor del tipo mixto, que fue probado en solución de HCl 0.5 M y el cual se estudió utilizando mediciones electroquímicas, además se comprobó que la eficacia aumenta proporcionalmente a la concentración de PANI/quitosano.	[47]
Las propiedades antibacterianas y la conductividad eléctrica se estudiaron en la aplicación del envasado de alimentos como una película inteligente, que ayuda en las propiedades fisicoquímicas de los alimentos y su estado de conservación.	[105], [110]
En el campo de biosensores, el biopolímero conductor híbrido quitosano/polianilina se utilizó como base en inmunosensor impedimétrico para detectar Ocratoxina-A que es una micotoxina que causa varios problemas de salud encontrada en productos de comida, sangre humana, leche, tejidos y órganos de animales.	[109]
El compuesto híbrido de PANI/quitosano en forma de fibras se ha investigado para el desarrollo de músculos artificiales, debido a su respuesta al campo eléctrico y su poca o nula toxicidad y su biocompatibilidad.	[111]
Remoción de colorantes de tartrazina, colorantes catiónicos y aniónicos en soluciones acuosas, mostrando que el proceso de adsorción es efectivo, espontáneo y endotérmico, en condiciones naturales.	[112], [113]
El quitosano injertado con polianilina, han sido empleados como adsorbentes para la remoción de iones como el Pb(II) y el Cd(II) de soluciones acuosas	[114]

3.6.4 Compuestos de quitosano-polímero conductor y nanopartículas metálicas

Los nanomateriales magnéticos han demostrado tener prometedoras aplicaciones como en la liberación programada de fármacos, separación celular, biosensores y ensayos enzimáticos, entre otros; y la introducción de nanopartículas metálicas en la matriz polimérica adecuada puede conducir a un alto rendimiento dependiendo de la aplicación, estos nanomateriales conductores son fáciles de separar y recuperar por el uso de un imán externo [8]. Por lo que se ha estudiado en estos últimos años la hibridación de diferentes matrices poliméricas y a su vez su mejora con la introducción de otros materiales, por ejemplo, partículas de óxidos metálicos. En 2014, M. Ayad y col. reportan la síntesis de un nanocompuesto inteligente conformado por quitosano-polipirrol-magnetita para el tratamiento de aguas residuales, obteniendo una alta capacidad de adsorción comparada con el quitosano y el polipirrol [7]. En 2015, X. Jiang y col. obtuvieron nanocompuestos tipo núcleo-coraza de quitosano y magnetita (Fe_3O_4) que recubrieron con polianilina para la extracción y análisis de fenoles disruptores endocrinos en muestras ambientales de agua y jugo [8]. En 2017, M. Ayad y col. sintetizaron nanocompuestos de quitosano-polianilina magnéticos decorados con nanopartículas de paladio para una reducción catalítica mejorada de 4-nitrofenol, mostrando una velocidad de cinética rápida [9].

3.7 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción (relaciones de equilibrio), describen cómo interactúan los contaminantes con los materiales adsorbentes y por lo tanto, son fundamentales para la optimización de las vías del mecanismo de adsorción, la expresión de las propiedades y capacidades de la superficie de los adsorbentes y el diseño efectivo de los sistemas de adsorción. En general, una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que gobierna la retención (o liberación) o movilidad de una sustancia desde los medios porosos acuosos a una fase sólida a una temperatura y pH constantes. El equilibrio de adsorción (la relación entre la cantidad adsorbida y la restante en la solución) se establece cuando una fase

que contiene adsorbato ha estado en contacto con el adsorbente durante un tiempo suficiente. Típicamente, la correlación matemática, que constituye un papel importante para el análisis de modelado, el diseño operativo y la práctica aplicable de los sistemas de adsorción, generalmente se representa expresando gráficamente la fase sólida contra su concentración residual [115].

A lo largo de los años, se han formulado una amplia variedad de modelos de isothermas de equilibrio (isothermas de Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins y Radke–Prausnitz). Estos modelos consideran, que el equilibrio de adsorción se define como un estado de equilibrio dinámico, con tasas de adsorción y desorción iguales. Y la teoría del potencial que usan generalmente estos modelos, transmiten la idea principal en la generación de la curva característica. En la siguiente sección se describen brevemente algunas de las isothermas de adsorción [116].

3.7.1 Modelo isotérmico de Langmuir

Este modelo empírico supone la adsorción monocapa (la capa adsorbida tiene un espesor de una molécula) y la adsorción solo puede ocurrir en un número finito (fijo) de sitios localizados definidos, que son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral ni impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes. La isoterma de Langmuir se refiere a la adsorción homogénea, en la que cada molécula posee entalpías y energía de activación de la adsorción constantes (todos los sitios poseen la misma afinidad por el adsorbato), sin transmigración del adsorbato en el plano de la superficie. Gráficamente, se caracteriza por una meseta, un punto de saturación de equilibrio donde una vez que una molécula ocupa un sitio, no puede tener lugar ninguna adsorción adicional. Además, la teoría de Langmuir ha relacionado la rápida disminución de las fuerzas de atracción intermoleculares con el aumento de la distancia. La expresión matemática del modelo de isoterma de Langmuir en forma lineal [115]–[117]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3.2)$$

Donde C_e es la concentración de asfaltenos en equilibrio (mg/L), Q_e es la cantidad adsorbida de asfalto (mg de asfalto/g de adsorbente), K_L constante de Langmuir (L/mg), Q_m es la capacidad de adsorción máxima (mg/g).

Adicional, se obtiene la constante adimensional, comúnmente conocida como factor de separación (RL), que se representa como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.3)$$

Donde K_L (L/mg) se refiere a la constante de Langmuir y C_0 se denota a la concentración inicial de adsorbato (mg/L). En una explicación más profunda, el valor RL indica que la naturaleza de la adsorción puede ser desfavorable ($RL > 1$), lineal ($RL = 1$), favorable ($0 < RL < 1$) o irreversible ($RL = 0$).

3.7.2 Modelo isotérmico de Freundlich

La isoterma de Freundlich, es la primera relación conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, no se restringe a la formación de monocapas. Este modelo empírico se puede aplicar a la adsorción multicapa, con una distribución no uniforme del calor de adsorción y las afinidades sobre la superficie heterogéneas. En esta perspectiva, la cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios (cada uno con energía de enlace) y los sitios de enlace más fuertes se ocupan primero, hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente al completarse el proceso de adsorción. La pendiente varía entre 0 y 1 y es una medida de la intensidad de adsorción o heterogeneidad de la superficie, volviéndose más heterogénea a medida que su valor se acerca a cero. Mientras que un valor por debajo de la unidad implica un proceso de quimisorción. La isoterma de Freundlich ha sido criticada por su limitación de carecer de una base termodinámica fundamental. Su ecuación linealizada se representa por [115]–[117]:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.4)$$

Donde C_e es la concentración de asfaltenos en equilibrio (mg/L), Q_e es la cantidad adsorbida de asfalto (mg de asfalto/g de adsorbente), K_F constante isotérmica de Freundlich (mg/g)(dm³/g)ⁿ relacionada con la capacidad de adsorción, n intensidad de adsorción.

3.7.3 Modelo de isoterma Temkin

La isoterma contiene un factor que tiene en cuenta explícitamente las interacciones adsorbente-adsorbato. Al ignorar el valor extremadamente bajo y grande de las concentraciones, el modelo supone que el calor de adsorción (función de la temperatura) de todas las moléculas en la capa disminuiría linealmente en lugar de logarítmicamente con la cobertura. Como se implica en la ecuación, se caracteriza por una distribución uniforme de energías de enlace (hasta una energía de enlace máxima). La ecuación de Temkin es excelente para predecir el equilibrio de la fase gaseosa (cuando no es necesaria la organización en una estructura compacta con orientación idéntica), por el contrario, los sistemas de adsorción complejos que incluyen las isotermas de adsorción en fase líquida generalmente no son apropiados para ser representados. Su ecuación linealizada [115]–[117]:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (3.5)$$

Donde C_e es la concentración de asfaltenos en equilibrio (mg/L), Q_e es la cantidad adsorbida de asfalto (mg de asfalto/g de adsorbente), b_T constante isotérmica de Tempkin (J/mol), R es la constante universal de gas (8.314 J/molK), T es la temperatura (K), A_T constante de unión de equilibrio de la isoterma de Tempkin (L/g).

3.7.4 Modelo de isoterma Dubinin-Radushkevich

Generalmente se aplica para expresar el mecanismo de adsorción con una distribución de energía gaussiana sobre una superficie heterogénea. El modelo a menudo se ha ajustado con

éxito a las altas actividades de soluto y al rango intermedio de datos de concentraciones, pero tiene propiedades asintóticas insatisfactorias y no predice la ley de Henry a baja presión. El enfoque se aplicó generalmente para distinguir la adsorción física y química de iones metálicos, con su energía libre media, E (J/mol) por molécula de adsorbato (para eliminar una molécula de su ubicación en el espacio de sorción hasta el infinito) que se puede calcular mediante la relación [115]–[117]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}} \quad (3.6)$$

Y la ecuación linealizada de esta isoterma, se representa como:

$$\ln Q_e = \ln q_s - k_{ad}\varepsilon^2 \quad (3.7)$$

Donde, Q_e es la cantidad adsorbida de asfalto (mg de asfalto/g de adsorbente), q_s es la capacidad teórica de saturación isotérmica (mg/g), k_{ad} constante isotérmica Dubinin-Radushkevich (mol^2/J^2), ε^2 constante isotérmica Dubinin-Radushkevich.

El parámetro ε puede ser correlacionado como:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (3.8)$$

C_e es la concentración de asfaltos en equilibrio (mg/L), R es la constante universal de gas (8.314 J/molK) y T es la temperatura (K).

4 Metodología

En este capítulo se describe el desarrollo experimental para la caracterización del hidrocarburo Juan Casiano y los asfaltenos extraídos. Y se anexa la síntesis química del nanomaterial quitosano/polianilina/óxido de hierro y el estudio de sorción. En la figura 4-1 se muestra el resumen de las fases principales del trabajo.

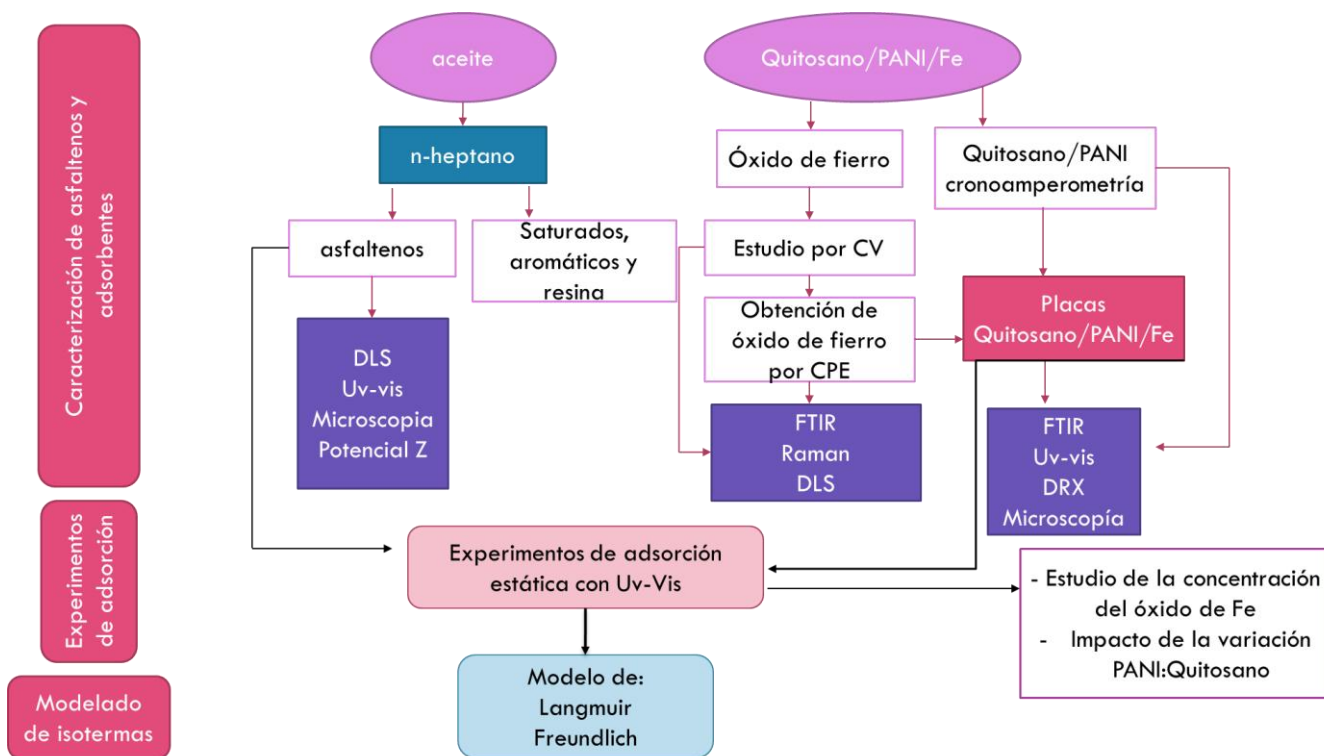


Figura 4-1 Diagrama de las etapas del trabajo de tesis.

4.1 Caracterización del Hidrocarburo

Se realizó para obtener los datos generales de la fuente principal de asfaltenos.

4.1.1 Fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

- Reactivos

Tolueno ($C_6H_5CH_3$, 99.9%, Fermont)

Heptano ($CH_3(CH_2)_5CH_3$, 99.9%, Fermont)

Hexano (C_6H_{14} , 99.8%, Fermont)

Óxido de aluminio activada o alúmina (Al_2O_3 , malla ~150, grado estándar, Aldrich)

Silica gel 60 para cromatografía en columna (malla 35-70, Merck)

Diclorometano (CH_2Cl_2 , 99.9%, BDH)

Cloroformo ($CHCl_3$, 99.9%, Fermont)

Metanol (CH_3OH , 99.8%, Analytyka)

- Separación de los asfaltenos

Todas las separaciones y ensayos se efectuaron por duplicado. A fin de remover residuos inorgánicos se añadió tolueno en una proporción de 1:100 p/v hidrocarburo/tolueno, el resultante se llevó a agitación a 65 °C por un tiempo de 20 minutos, posteriormente se filtró en un sistema millipore. El porcentaje de inorgánicos se obtuvo por diferencia de peso del papel filtro, siendo así, el sobrenadante el hidrocarburo sin inorgánicos; esta solución se llevó a evaporación para reducir el exceso de tolueno.

Posteriormente se separó el asfalteno vía precipitación, mediante la adición de n-heptano en una proporción de 1:100 p/v crudo/n-heptano. La mezcla resultante fue sometida a agitación a 65°C por un lapso de 20 minutos. La solución fue filtrada en sistema millipore. El porcentaje de asfaltenos fue determinado por diferencia de peso del papel filtro posterior al secado. Y el sobrenadante fue sometido a evaporación del excedente de heptano en una

parrilla eléctrica y después en el horno hasta obtener un producto aceitoso, el cual son los maltenos.

- Separación de los maltenos en las fracciones saturadas, aromáticas y resinas

La fracción de maltenos obtenidas posterior a la separación de los asfaltenos, fue sometida a una separación mediante columna de cromatografía de dimensión: 56 cm de largo y 1 cm de diámetro, la fase estacionaria consta de 5 cm de alúmina (parte superior) y el resto de la columna fue empacada por silica gel. Después de concentrar la muestra de maltenos, se tomó aproximadamente 1 gramo de muestra el cual fue disuelto en hexano y el cual se inyectó en la columna previamente empacada con hexano. Los solventes empleados para eluir en la columna fueron los siguientes: hexano para eluir los saturados, tolueno para los aromáticos y una mezcla de diclorometano/metanol para las resinas.

Las fases recuperadas fueron concentradas mediante evaporación en horno a 70 °C, por lo que el porcentaje obtenido se obtuvo por diferencia de peso, usando viales previamente tarados.

4.1.2 Índice de refracción

El índice de refracción del crudo se determinó mediante un refractómetro digital Anton Paar modelo Abbemat 450.

4.1.3 Gravedad API y gravedad específica (ASTM D7042-04)

La determinación se realizó mediante un densímetro DMATM 5000M de Anton Paar. En la cual se inyectó aproximadamente 3 mL de la muestra en el equipo y se tomó la lectura de los valores a una temperatura de 15 °C, tal como lo establece la norma ASTM ya mencionada.

4.1.4 Porcentaje en masa de asfaltenos (ASTM D3279-97)

- Reactivos

Heptano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 99.9%, Fermont)

La muestra de hidrocarburo fue disuelta en heptano en una relación 1:100 p/v de muestra/solvente, se llevó a agitación y calentamiento suave por un lapso de 20 minutos. El material insoluble fue filtrado, lavado y secado en un horno a 107 °C por 15 minutos. El porcentaje de asfaltenos se determinó por diferencia de peso.

4.2 Extracción de asfaltenos, mediante el método convencional ASTM D-3279 y ASTM D-4124.

- Reactivos

Heptano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 99.9%, Fermont)

La extracción se realizó mediante la dispersión de la muestra de hidrocarburo en n-heptano. Posteriormente se filtró, se secó en horno y finalmente se pesó.

4.3 Caracterización de asfaltenos

4.3.1 Análisis por UV-vis

- Reactivos

Ciclohexano (C_6H_{12} , 99.97%, Fermont)

Este análisis detecta los compuestos aromáticos presentes en una solución de asfaltenos, las moléculas involucradas en este proceso de absorción son conocidos como cromóforos, lo que permite identificar y cuantificar moléculas específicas.

Para este análisis se usó un espectrómetro Cintra 303 de GBC Scientific Instrument and Analytical balance, OHAUS Adventurer Pro, modelo AV264C. De una solución estándar de

100 mg/L de asfaltenos en ciclohexano, se prepararon soluciones de 10-100 mg/L y se analizó cada solución en el espectro UV-vis por triplicado, en el rango de 200-450 nm. De las señales más importantes se detectaron los componentes presentes de acuerdo con la literatura.

4.3.2 Tamaño de aglomerado por DLS:

- Reactivos

Ciclohexano (C_6H_{12} , 99.97%, Fermont)

La técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) se emplea para medir el tamaño y la distribución del tamaño de moléculas y partículas en emulsiones, dispersos o disueltos en líquidos. El movimiento browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein.

La medición se realizó a partir de una solución de asfaltenos en suspensión de 100 mg/L en ciclohexano, para realizar esta medición se empleó el equipo de la marca Malvern, modelo Zetasizer.

4.3.3 Caracterización de asfaltenos por FTIR

Con el fin de obtener información sobre la estructura molecular y de la composición química de los asfaltenos. Se realizó el análisis en un espectrofotómetro de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras secas fueron medidas en un rango de 400-4000 cm^{-1} .

4.4 Síntesis del nanomaterial quitosano/polianilina/óxido de fierro por el método químico-electroquímico

4.4.1 Síntesis de la magnetita, estudio voltamperométrico cíclico

- Reactivos

Cloruro de sodio (NaCl, 99.8 %, Fermont)

Cloruro Férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100%, Fermont)

Se utilizó una celda convencional de 30 mL de capacidad, con un arreglo de 3 electrodos. Como electrodo de trabajo se empleó una placa de 1 cm^2 de acero al carbón, como contraelectrodo un alambre de platino y el electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M). El volumen electrolítico empleado fue una solución de 20 mL de: NaCl 0.01 y NaCl 0.1 M. La distancia entre los electrodos se mantuvo en 1 cm. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, presión atmosférica y sin agitación. El pH inicial fue de 6.8 para todos los experimentos. Se usó el equipo potenciostato galvanostato Autolab 302n, controlado por el software Nova 2.0. En el estudio voltamperométrico se utilizó también una disolución de FeCl_3 para determinar las señales redox del Fe^{2+} y Fe^{3+} .

Los estudios se desarrollaron a la velocidad de barrido de 20, 10, 5 y 1 mV/s, en un intervalo de -1.2 a 1 V.

A partir de los estudios por voltamperometría cíclica, se sintetizó la magnetita de acuerdo con las variables más óptimas. La magnetita se obtuvo por decantación magnética, se enjuagó con agua destilada y secó a 60 °C en horno convencional por 24 horas. Y se resguardó hasta la síntesis del compuesto magnetita/polianilina/quitosano.

4.4.2 Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita

4.4.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar la composición química del material, el análisis se realizó en un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Las mediciones se realizaron en el rango de 350-4000 cm^{-1} .

4.4.2.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)

Como se ha mencionado antes, la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) se emplea para medir el tamaño hidrodinámico y la distribución del tamaño de moléculas y partículas en emulsiones, dispersos o disueltos en líquidos.

La medición se realizó a partir de una solución de nanopartículas de óxido de hierro en suspensión de agua desionizada a concentraciones de 0.016, 0.08 y 8 ppm. Para realizar estas mediciones se empleó el equipo de la marca Malvern, modelo Zetasizer.

4.4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural para las muestras sólidas se realizó el análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó con un difractómetro Bruker AXS (modelo D8Advance). Se utilizó una radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (1,5406 Å). Las mediciones se realizaron utilizando una corriente de 40 mA a un voltaje de 40 kV. Con una velocidad de escaneo de 3 s/paso, un tamaño pronunciado de $0.04^\circ 2\theta$ y un intervalo de medición de 10° – 90° (2θ). Las señales obtenidas fueron gráficas por el software Origin.

4.4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la obtención de la forma, textura y composición de la muestra, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) a 15 kV con un equipo JEOL 6500LV que tiene un filamento de tungsteno y un detector EDS marca Bruker XFlash®.

4.4.2.5 Espectroscopía Raman

Con el fin de obtener información de la composición química de la muestra se empleó la técnica Raman, que estudia la estructura y dinámica de las moléculas a través de la interacción de la luz con los enlaces químicos del óxido de hierro. Utilizando un equipo i-Raman Plus, marca BWTek, con radiaciones láser de 532 nm, potencial nominal de 35 mW, con un objetivo de 20X, con 10 conteos y 10 segundos de adquisición de los espectros.

4.4.3 Solución de quitosano

- Reactivos

Quitosano de bajo peso molecular (Poly(D-glucosamina), mol peso: 50,000-190,000 Da, % descetilación $\geq$ 75-85, Aldrich)

Quitosano de alto peso molecular (Poly(D-glucosamina), mol peso: 310,000-375,000 Da, % descetilación $\geq$ 75, Aldrich)

Se preparó una solución al 1% de quitosano de alto y bajo peso molecular en una solución de ácido acético al 1%. La disolución se llevó a cabo por un lapso de 24 horas a temperatura ambiente y con agitación magnética constante hasta su completa disolución.

4.4.4 Síntesis química de magnetita/PANI/quitosano

La polimerización de magnetita/PANI/quitosano se realizó por síntesis química. Se propusieron dos metodologías:

1. Método A: A un volumen de la solución de quitosano al 1% y 500 μ L de cloruro férrico hexahidratado, después de una hora de agitación se añadió una cantidad de magnetita, se agitó mecánicamente por 24 horas. Las relaciones molares de magnetita/PANI/quitosano se muestran en la tabla 4.1. Posteriormente, se separó por centrifugación y el material obtenido se lavó con suficiente agua destilada y secado en horno convencional a 60 °C por una hora.

2. Método B: A un volumen de la solución de ácido sulfúrico 0.5 mol/L y 500 μ L de cloruro férrico hexahidratado, después de una hora de agitación se añadió una cantidad de magnetita y una cantidad de solución de quitosano al 1%, se agitó mecánicamente por 24 horas. Las relaciones molares de magnetita/PANI/quitosano se muestran en la tabla 4-1. Posteriormente, se separó por centrifugación y el material obtenido se lavó con suficiente agua destilada y secado en horno convencional a 60 °C por una hora.

Tabla 4-1 Claves para cada tipo de muestra y la cantidad de moles por litro de cada componente en el compuesto tipo magnetita/PANI/quitosano.

<i>Clave del material sintetizado</i>	Cantidad de moles por Litro.			
	<i>Polianilina (P)</i>	<i>Magnetita (M)</i>	<i>QBP (quitosano de bajo peso molecular)</i>	<i>QAP (quitosano de alto peso molecular)</i>
M	0	0.05	0	0
PM-QBP 1	0.1	0.05	0.05	0
PM-QBP 2	0.05	0.05	0.05	0
PM-QBP 3	0.025	0.05	0.05	0
PM-QAP 1	0.1	0.05	0	0.05
PM-QAP 2	0.05	0.05	0	0.05
PM-QAP 3	0.025	0.05	0	0.05
M-QBP	0	0.05	0.05	0
M-QAP	0	0.05	0	0.05
PM	0.1	0.05	0	0

4.4.5 Caracterización del compuesto magnetita/PANI/quitosano

4.4.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR

El análisis se realizó en un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras se secaron y las mediciones se realizaron en el rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

4.4.5.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)

La medición se realizó a partir de una solución de material en suspensión en agua desionizada a concentraciones de 0.016, 0.08 y 8 ppm. Para realizar estas mediciones se empleó el equipo de la marca Malvern, modelo Zetasizer.

4.4.5.3 Difracción de rayos X

La muestra seca y pulverizada se analizó morfológicamente en el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7600F.

4.5 Cinética de sorción de asfaltenos por el método UV-vis.

Para este análisis se utilizó un espectrómetro cintra 303 de GBC Scientific Instrument and Analytical balance, OHAUS Adventurer Pro, modelo AV264C.

Determinación de la longitud de onda: Los precipitados de asfaltenos obtenidos, se re disolvieron en tolueno para preparar una solución stock de una concentración de 1000 mg/L. A partir de esta solución stock se elaboraron soluciones de 25-125 mg/L, los cuales fueron leídos entre 0 y 500 nm, con el fin de determinar la longitud de onda a la que se realizó las

determinaciones de absorción asfaltenos-compósito. Posteriormente se realizó una curva de calibración de absorbancia versus concentración de asfaltenos. Y se utilizó el tolueno como agente solvente para la dilución y como blanco.

Sorción de asfaltenos-compósito: De una solución de asfaltenos en tolueno con una concentración inicial de 3000 mg/L que se utilizó como solución madre, se obtuvieron soluciones de concentraciones (mg/L): 150, 300, 500, 1000, 1500 y 2000. A los cuales, se añadió el material (quitosano/óxido de hierro/PANI), en cantidades de 2, 10 y 18 g/L, en viales de 10 mililitros. Se dejaron en agitación mecánica (180 rpm) por 24 horas, para alcanzar el equilibrio. Pasado el tiempo se midió la cantidad de asfaltenos finales por el método UV-vis.

La cantidad de asfaltenos adsorbidos sobre la superficie del óxido de hierro y los compósitos de quitosano/PANI/óxido de hierro, se calcularon aplicando la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \quad (4.1)$$

Donde Q_e , v , C_0 , C_e y m denota el grado de adsorción de asfaltenos (mg de asfaltenos/g de adsorbente), volumen de solución (L), la concentración inicial de asfaltenos (mg/L), concentración de equilibrio después de la absorción de asfaltenos (mg/L) y la masa adsorbente (g), respectivamente.

De los resultados obtenidos se aplicó el modelo Langmuir, Freundlich, temkin y Dubinin-Radushkevich.

5 Análisis y resultados

En este capítulo se analizarán y discutirán todos los resultados obtenidos previamente de las caracterizaciones de los materiales, hidrocarburo y asfaltenos.

5.1 Caracterización del hidrocarburo Juan Casiano

5.1.1 Fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos)

Los resultados obtenidos de la fracción SARA para el hidrocarburo Juan Casiano es mostrada en la tabla 5-1, en el cual se observa un mayor porcentaje de resinas y saturados, que abarcan ~80%.

El índice de inestabilidad coloidal (CII) argumenta la posibilidad de precipitación de asfaltenos en el petróleo crudo basado en el SARA de la siguiente manera:

$$CII = \frac{\text{saturados} + \text{asfaltenos}}{\text{resinas} + \text{aromáticos}} \quad (5.1)$$

Para valores de $CII < 0.7$, las partículas de asfaltenos se consideran estables, mientras que se vuelven inestables para aquellos valores > 0.9 [10], [118]. Por lo que, el CII para el hidrocarburo Juan Casiano y de acuerdo con los resultados del SARA mostrados en la tabla 5-1, fue de ~0.98. Esto implica que los asfaltenos presentes en el petróleo crudo es termodinámicamente inestable y está al borde de la precipitación y la formación de depositos.

Tabla 5-1 Fracciones y porcentajes del SARA obtenidos del hidrocarburo Juan Casiano.

Fracción	Porcentaje
Saturados	35.2
Aromáticos	5.5
Resinas	45
Asfaltenos	14.3

Además, para obtener más información acerca de cada una de estas fases sería necesario realizar por lo menos un análisis elemental y saber con mayor precisión la interacción entre estas cuatro fases. Pero para este manuscrito solo nos es de importancia la fase de asfaltenos ya que este trabajo se centra en la adsorción de estos sobre el compósito quitosano/polianilina/magnetita. La caracterización de los asfaltenos se expone en los siguientes apartados, que contribuirá a la explicación de la interacción asfaltenos-quitosano/polianilina/óxido de hierro.

5.1.2 Índice de refracción

El índice de refracción es una propiedad termodinámica y es una función de estado. Sin embargo, a partir de esta medición se pueden estimar otras propiedades del hidrocarburo. Propiedades tales como constantes críticas, parámetros de la ecuación de estado, capacidad calorífica, así como la estimación de la composición de las mezclas del hidrocarburo, como el azufre, porcentaje de parafinas, naftenos y aromáticos [119], [120]. Para la obtención de los parámetros antes mencionados se requiere el peso molecular, dato que no se tiene el índice de refracción solo quedará como parte de la caracterización del crudo.

Los resultados para el índice de refracción (n_D), de la muestra Juan Casiano, se muestran en la tabla 5-2.

Tabla 5-2 Índice de refracción de la muestra de hidrocarburo Juan Casiano.

Repetición	nD
1	1.53783
2	1.53780
3	1.53790
Promedio	1.53784

5.1.3 °API/densidad del hidrocarburo

La densidad del hidrocarburo se reporta con un valor de 0.924 g/cm³ y 21.5 °API a 15 °C, que de acuerdo con la tabla 3-1, se clasifica como un crudo pesado. Por lo que puede contener una alta cantidad de azufre y nitrógeno, alto contenido de asfaltenos y metales y tiene viscosidad alta, de sensación pegajoso o alquitranado y no penetra fácilmente en superficies porosas.

Esta propiedad quizá no sea de impacto directo a los asfaltenos, ya que en otros artículos está demostrado que el peso molecular y la composición química de los asfaltenos no muestran una tendencia clara en función del origen de la muestra [121]. Y aunque no hay una relación entre la composición exacta de los asfaltenos y el origen del crudo, se ha establecido que los asfaltenos del crudo pesado tienen valores más altos de masas moleculares promedio y tamaños generales de moléculas debido al mayor contenido de ciclos aromáticos en el sistema naftearomáticos, sin importar la naturaleza química de los hidrocarburos [122]. Estos compuestos ciclo aromáticos, como las porfirinas, que se quelan o se asocian de forma no covalente con componentes aromáticos de asfaltenos mediante interacciones π - π [123]. Estas interacciones π - π , que muestran las porfirinas, benefician la adsorción de los asfaltenos sobre el material quitosano/polianila/óxido de hierro. Ya que como muestran Z. Dastgerdi y col. [14], la magnetita aumento la adsorción de asfaltenos al recubrir las nanopartículas con polianilina debido a las interacciones π - π presentes en el adsorbente.

Además, que el crudo se clasifique como un crudo pesado, indica que tiene una cantidad considerable de asfaltenos, por lo que su extracción para este trabajo será en menor tiempo y a menor costo comparado con un hidrocarburo mediano o ligero.

5.2 Porcentaje y obtención de asfaltenos

La extracción de los asfaltenos y el porcentaje en la muestra se determinó por método gravimétrico (ASTM D-3279 y D4124-97). Los asfaltenos obtenidos en este punto serán empleados para la metodología del punto 4.6 cinética de sorción de asfaltenos por el método UV-vis.

En cuanto a la cantidad de asfaltenos, se obtuvo $\sim 13.3\% \pm 0.7$. Los resultados son mostrados en la tabla 5-3. Mostrando así una alta cantidad de asfaltenos, característicos de crudos pesados que coincide con los $^{\circ}\text{API}$ obtenidos. Este resultado indica que puede contener grandes cantidades de metales, azufre y nitrógeno, que favorece la adsorción sobre la magnetita, debido a los enlaces covalentes que se conforman [14], [24], [25].

Tabla 5-3 Porcentaje de asfaltenos obtenidos de la muestra de hidrocarburo Juan Casiano.

Repetición	% en peso de asfaltenos
1	13.97
2	12.34
3	13.56
Promedio	13.3
Desviación estándar	0.7

5.3 Caracterización de asfaltenos

5.3.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis)

En la figura 5-1 se muestra el espectro de absorción UV-vis que corresponden a soluciones de asfaltenos en ciclohexano de concentraciones de 10 a 100 mg/L; en el cual se identificaron tres importantes longitudes de onda que corresponden a: ~ 233 nm, señal que corresponde a

los compuestos bencénicos, la segunda señal que se encuentra a 260 nm, referente a compuestos nafténicos y a 406 nm, que connota señales de la banda de Soret que muestra información de compuestos de porfirina metálica; estas porfirinas contienen en su estructura compuestos metálicos de vanadio y níquel, por lo que la banda de Soret refleja parte del contenido del total del níquel y vanadio [123]–[126].

La mayor cantidad de compuestos de vanadio y níquel existen en forma de porfirinas, incluyendo alquil porfirinas, porfirinas que contienen azufre, porfirinas que contienen oxígeno y porfirinas que contienen nitrógeno [14].

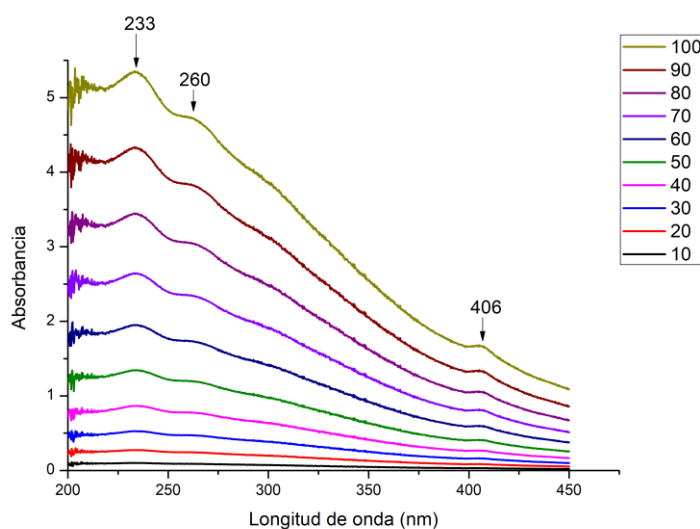


Figura 5-1 Espectro UV-vis de soluciones de asfaltenos en ciclohexano de 10-100 mg/L

Las porfirinas que contienen átomos de O, S y N deberían asociarse más fuertemente con los asfaltenos que los componentes menos polares. En general, se cree que las porfirinas se quelan o se asocian de forma no covalente con componentes aromáticos de asfaltenos mediante interacciones π - π [123]. Estas interacciones π - π , que muestran las porfirinas, podrían beneficiar la adsorción de los asfaltenos sobre el material quitosano/polianila/óxido de hierro. Ya que como muestran Z. Dastgerdi y col. [14], la magnetita aumento la adsorción de asfaltenos al recubrir las nanopartículas con polianilina debido a las interacciones π - π presentes en el adsorbente.

Para las concentraciones de 10 y 20 mg/L, las señales disminuyen notablemente, incluso es imperceptible para la concentración de 10 mg/L, esto debido a la baja concentración de asfaltenos. Por lo que, para estudios futuros en este trabajo no se considerarán estas concentraciones debido a las señales débiles que emite.

Con la información anterior, fueron calculadas las curvas de calibración ajustadas a ecuaciones lineales para cada compuesto de acuerdo con las absorbancias máximas encontradas: 233 nm, 260 nm y 406 nm, correspondientes a compuestos bencénicos, nafténicos y banda de Soret, respectivamente. Todas las gráficas de absorbancias máximas versus concentración son mostradas en la figura 5-2, su linealidad indica que no hay alteración al variar la concentración de los cromóforos.

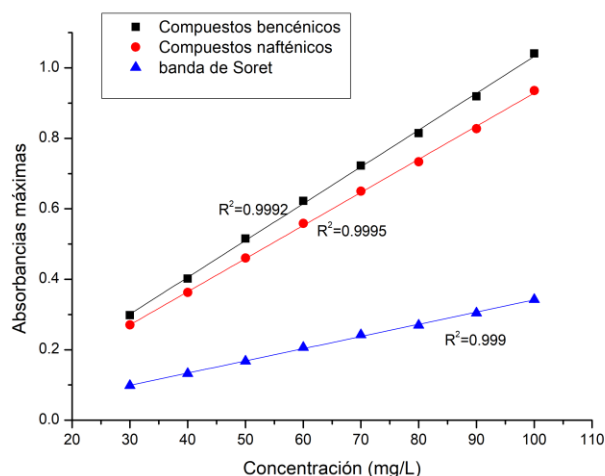


Figura 5-2 Curvas de calibración de compuestos bencénicos, nafténicos y banda de Soret a 233, 260 y 406 nm respectivamente.

5.3.2 Análisis del diámetro hidrodinámico de asfaltenos por DLS (dispersión dinámica de la luz)

El análisis del diámetro hidrodinámico de asfaltenos por DLS en ciclohexano a una concentración de 100 ppm, se repitió 3 veces, el diámetro promedio se presenta en la figura 5-3.

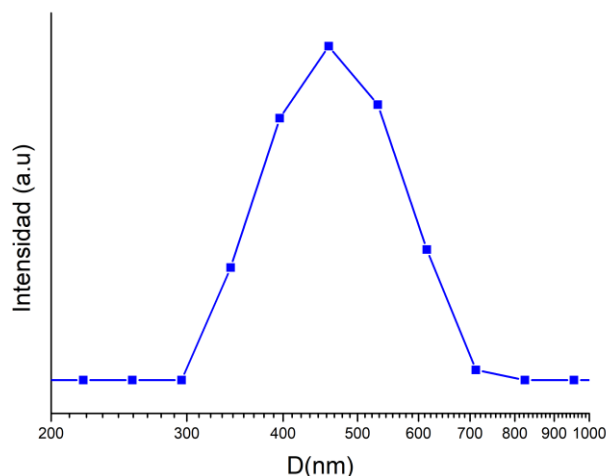


Figura 5-3 Resultado del diámetro hidrodinámico por DLS de los aglomerados de asfaltenos

En general, el diámetro hidrodinámico promedio de los aglomerados está entre 300-750 nm; y el diámetro predominante aparece a 400, 450 y 531 nm. Por lo tanto, los asfaltenos obtenidos no muestran homogeneidad en el tamaño, por lo que no se puede correlacionar el tamaño de los asfaltenos con la adsorción sobre los nanocompuestos.

El comportamiento de la agregación de los asfaltenos difiere con la variación del sitio de producción; en consecuencia, también se espera que varíe la magnitud de las fuerzas de interacción entre los asfaltenos y el medio disolvente; y por lo tanto varíen los resultados con respecto a otros trabajos [127]. Es por esta causa que no se encuentra en investigación el impacto del tamaño de los asfaltenos y la adsorción de estos sobre las nanopartículas de la magnetita, debido a la variedad y complejidad del diámetro de los aglomerados de asfaltenos. Ya que al encontrarse más de un diámetro en una sola muestra de hidrocarburo podría verse comprometida la reproducibilidad del experimento.

Por otra parte, para obtener más información de las características físicas de los asfaltenos extraídos, estos aglomerados deberán medirse con otras técnicas como, por ejemplo, microscopio electrónico de transmisión (TEM), ya que con la técnica de DLS dan un tamaño mayor que las medidas realizadas por TEM, debido a que la técnica de DLS mide el tamaño

hidrodinámico de la partícula en el medio de dispersión. Y las imágenes de TEM muestran sólo el tamaño de partícula, sin la contribución del medio de dispersión [128].

5.3.3 Caracterización de asfaltenos por FTIR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es un método para evaluar los grupos funcionales presentes en la estructura molecular de los asfaltenos que principalmente se encuentran en el rango de 400-4000 cm^{-1} . El intervalo 2500-3700 cm^{-1} dentro de un espectro FTIR se llama zona de estiramiento de hidrógeno, ya que las frecuencias de vibración de C-H, N-H y O-H aparecen en esta área. El intervalo entre 2000-2300 cm^{-1} es referido como la región vibracional del triple enlace, porque los enlaces C=C, C=N y C=O se encuentran en esta región. El intervalo de 1600-2000 cm^{-1} es conocida como la región vibracional del doble enlace, porque los enlaces C=C, C=N y C=O son localizados en esta región. El intervalo de 1000-1600 cm^{-1} es conocido como la región de la huella digital, porque se encuentran varios enlaces tales como C-O, C-N, C-C (simples enlaces), el enlace de flexión CH y algunos enlaces de anillo de benceno que determinan el tipo de grupo funcional son localizados en esta área. El último intervalo en el espectro FTIR es la región de los aromáticos, comprendido en el intervalo de 400-1000 cm^{-1} en el que se exhiben enlaces aromáticos. El espectro de la caracterización de asfaltenos por FTIR es mostrado en la figura 5-4. En resumen, para este trabajo las bandas características de hidrocarburos alifáticos son mostrados a 2923, 2852, 1460, 1376 cm^{-1} ; los hidrocarburos aromáticos a 1600, 1159, 860, 814, 744 y 724 cm^{-1} ; y los grupos oxigenados correspondiente a carbonilo se encuentran a 1700 y 1315 cm^{-1} y los sulfóxidos a 1030 cm^{-1} . Y las señales identificadas, así como los grupos funcionales correspondientes respectivamente es mostrada en la tabla 5-4.

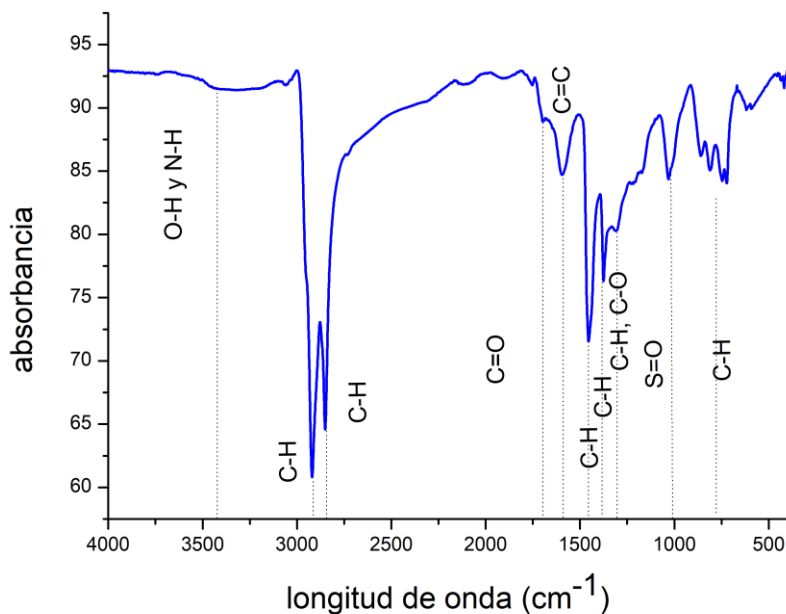


Figura 5-4 FTIR de los asfaltenos separados por solvente del crudo Juan Casiano

Tabla 5-4 Interpretación de señales FTIR para la muestra de asfaltenos.

Número de onda, cm^{-1}	Grupo funcional
3100 a 3600	Banda muy amplia y débil es debido al estiramiento O-H y N-H.
2923	Estiramiento asimétrico del enlace C-H en CH_2 .
2852	Estiramiento asimétrico del enlace C-H en CH_2 y estiramiento asimétrico del enlace C-H en CH_3 .
1700	C=O correspondiente a grupos de ácidos carboxílicos.
1600	Estiramiento del enlace C=C en anillos aromáticos.
1460	Curvatura simétrica de C-H en CH_2 , estiramiento asimétrico el enlace C=C en anillos aromáticos y curvatura asimétrica de C-H en CH_3 .
1376	Curvatura simétrica del enlace C-H en CH_3 .
1315	Curvatura del enlace C-H en CH_3 (flexión de torsión y movimiento) y estiramiento del enlace C-O en ácido carboxílico.
1159	Flexión en el plano del enlace C-H en compuestos aromáticos.
1030	Estiramiento del enlace S=O en sulfóxidos.
860, 814, 744 y 724	Flexión fuera del plano del enlace C-H en compuestos aromáticos.

5.4 Síntesis de magnetita, estudio voltamperométrico

Para este apartado, se comenzó con una celda típica de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo y contraelectrodo, placas de acero al carbón de 1 cm^2 y como electrodo de referencia Ag/AgCl, con 1 cm de distancia entre ellos. En un intervalo de potencial de 1.0 a -1.2 V, con una velocidad de 10 mV/s. Primero se analizó el blanco, utilizando solamente agua destilada sin ajustar el pH (voltamograma, figura 5-5), para posteriormente utilizar como electrolito soluciones de NaCl de diferentes concentraciones y diferenciar las señales.

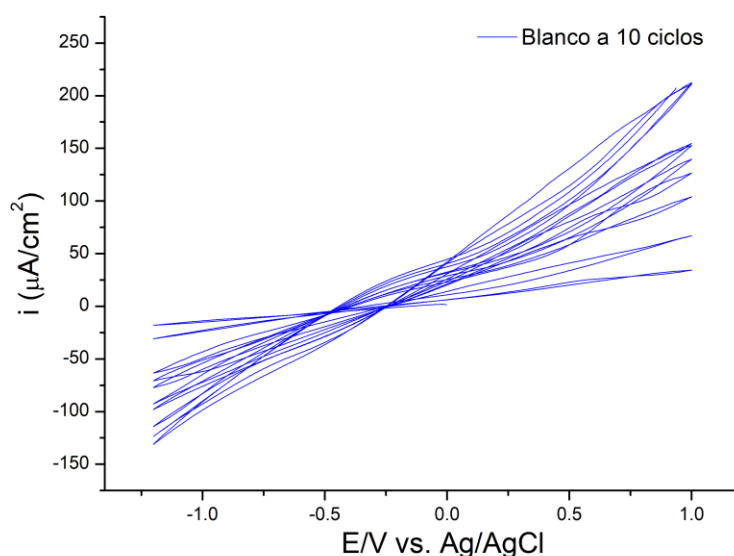


Figura 5-5 Voltamograma de la evaluación del blanco, electrodos de acero al carbón y electrodo de referencia Ag/AgCl en agua destilada.

En el voltamograma del blanco muestra resistividad (figura 5-6), por lo que se utilizó solución de NaCl a dos concentraciones diferentes como electrolito soporte. Primero, se empleó NaCl en concentración de 0.01 M, bajo las mismas condiciones que la reacción del blanco y el voltamograma es mostrada en la figura 5-6. Como resultado, se observó reacción rápida en el ánodo, pasando de una solución transparente a una solución con tonalidades amarillas- marrones, debido a la formación de distintas fases del óxido de hierro [76]; donde por ejemplo han detectado que en un potencial comprendido entre -1.2 y -0.7 V se forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a partir del Fe. En el potencial $\leq -0.6\text{ V}$ se forma principalmente Fe_3O_4 y de -0.5 V

≤ -0.2 V continua con la formación de Fe_3O_4 y la formación anódica de magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y en un potencial entre 0 y 0.4 V hay cambios estructurales de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-FeOOH}$ y otros tipos de oxihidróxidos [129], [130].

En este trabajo el pH fue mayor a 8 para todo el intervalo del potencial, que favorece la producción de magnetita [130]–[132].

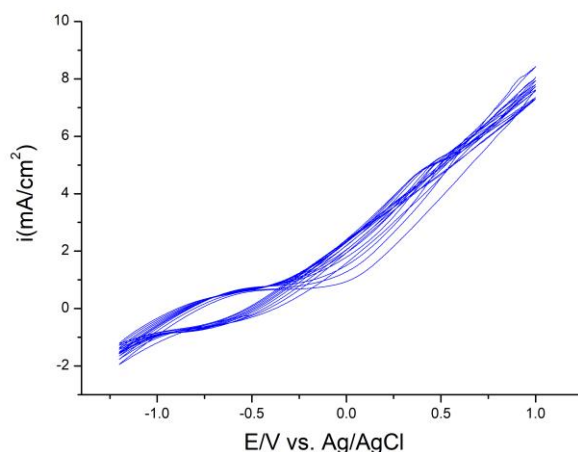


Figura 5-6 Voltamograma de la síntesis de magnetita

Para el estudio del proceso redox y la obtención de los potenciales a los que se lleva a cabo las reacciones de la disolución anódica de hierro, algunos autores emplean el electrodo de platino como contraelectrodo y las placas de fierro como electrodos de trabajo [133], [134]. Por lo que, para determinar los potenciales a los que ocurre el proceso redox en este trabajo, se procedió a realizar el proceso electroquímico, con una celda típica de tres electrodos, usando una placa de acero al carbón de 1 cm^2 como electrodo de trabajo, platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia Ag/AgCl , sumergidos en 20 mL de NaCl (0.01 y 0.1 M), en un intervalo de potencial de -1.2 a 1.0 V, a velocidades de 20, 10, 5 y 1 mV/s y sin ajustar el pH, el pH inicial de los experimentos fue de 6.8. Los voltamogramas son mostrados en la Figura 5.10 y 5.11, las señales y reacciones serán explicados en los párrafos subsiguientes.

En este estudio voltamperométrico se utilizó una disolución de FeCl_3 con y sin NaCl , para identificar en que potencial ocurren las reacciones redox: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ y $\text{Fe}^{3+} +$

$e^- \rightarrow Fe^{2+}$. En los voltamogramas (Fig. 5-7 a y b) se observan principalmente dos señales, uno en sentido anódico a un potencial de ~ 0.58 V vs. Ag/AgCl, que de acuerdo con la literatura esta señal es atribuible a la oxidación de los iones Fe(II) a iones Fe(III); la segunda señal aparece en sentido catódico a ~ 0.47 V y que se puede asignar a la reducción de los iones Fe(III) a iones Fe(II) [135], [136].

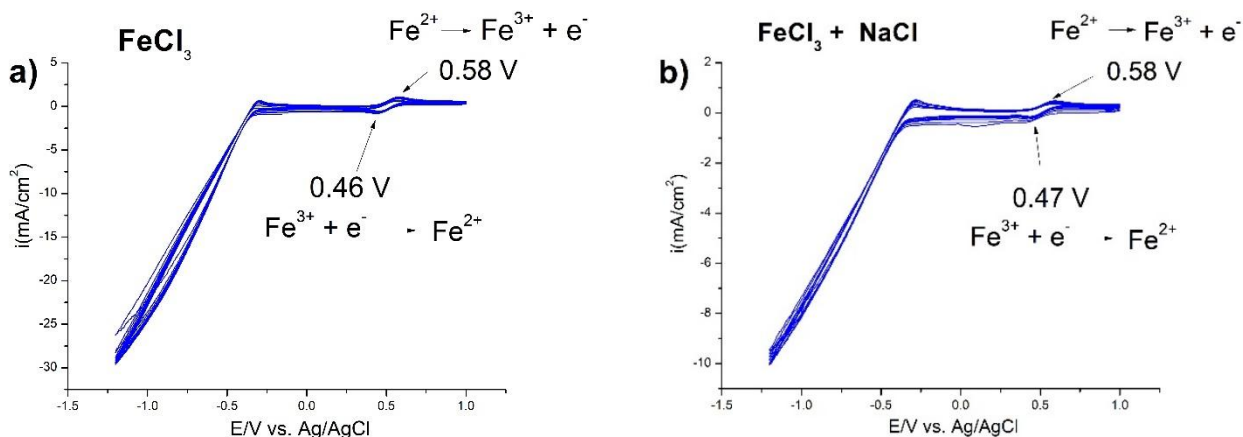


Figura 5-7 Voltamograma cíclico de solución de cloruro férrico en: a) agua y b) cloruro de sodio.

Usando como electrolito el NaCl 0.01M (voltamogramas en Figura 5-9) a velocidad de 20mV/s, se observa un cruce de señales a un potencial de ~ 0.2 V vs. Ag/AgCl, debido a la polarización anódica, que puede ocurrir debido a varios factores. Uno de los factores es porque la capa de magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) comienza a producirse por encima o debajo del potencial de polarización, formando así una capa de óxido alrededor del ánodo, lo cual concuerda lo que experimentalmente han encontrado otros autores y se produce a potenciales de $-0.5 \text{ V} \leq -0.2 \text{ V}$ que posteriormente a un potencial entre 0 V y $< 0.4 \text{ V}$ hay cambios estructurales de $Fe_3O_4/\gamma\text{-Fe}_2O_3$ a $\gamma\text{-FeOOH}$ y otros tipos de oxihidróxidos [129], [130]. Otro factor de la polarización anódica es a causa de la disolución anódica irreversible del metal, convirtiéndose efectivamente el ánodo en fuente de Fe para la producción de otras fases de óxido de hierro [137]. Esta polarización anódica también se observa a ~ -0.23 V vs. Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 10 mv/s, ~ -0.28 V vs. Ag/AgCl a una velocidad de barrido de

5 mV/s y ~ -0.45 V vs. Ag/AgCl a velocidad de 1 mV/s. Además, a esta velocidad no es posible ver más señales catódicas o anódicas.

A velocidad de 10 mV/s, se observa una señal anódica en forma de cresta ligera en un potencial ~ -0.58 V vs. Ag/AgCl, donde se produce probablemente $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a partir del Fe de acuerdo a lo observado en otras investigaciones; esta misma reacción aparece a ~ -0.62 y ~ -0.77 V vs. Ag/AgCl a velocidades de 5 mV/s y 1 mV/s respectivamente [129], [133].

A velocidad de 5 mV/s, se percibe un cambio de pendiente en la señal catódica a partir de ~ -0.75 V vs. Ag/AgCl debido a la reacción $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ [135]. Y a velocidad de barrido de 1 mV/s, se observa señales caóticas tanto en sentido anódico como catódico, que comienzan en un potencial ~ 0.55 V vs. Ag/AgCl, que puede deberse a varias reacciones como: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ y que de acuerdo a las investigaciones son reacciones precursoras de la formación de la magnetita Fe_3O_4 [135], [138].

En la tabla 5-5, se condensa las señales observadas en los voltamogramas a diferentes velocidades usando NaCl 0.01M como electrólito y las posibles reacciones de acuerdo con otras investigaciones. También se añade la señal del blanco (figura 5-5) que consiste en 20 mL de NaCl 0.01 M sometida bajo las mismas variables de los experimentos anteriores, excepto que se usa alambre de platino como electrodo de trabajo y en el voltamograma se puede distinguir una señal anódica a ~ -0.825 V vs. Ag/AgCl (figura 5-8) que es debido a la reducción del agua [135].

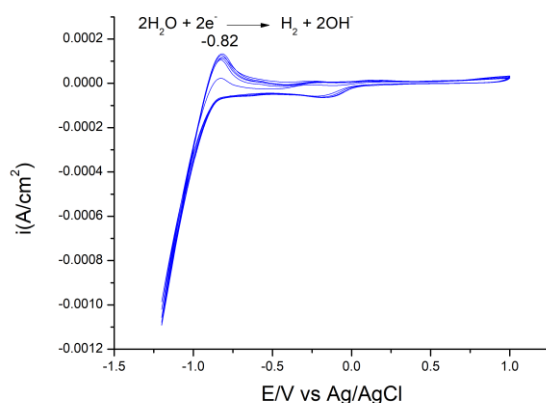


Figura 5-8 Voltamograma del blanco, usando solución de NaCl 0.01 M empleando alambre de platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo bajo las mismas condiciones de trabajo que los experimentos.

Tabla 5-5 Resumen de señales y reacciones encontradas usando NaCl 0.01 M

Velocidad mV/s	Señales	E(v) vs Ag/AgCl	Posible reacción	Referencia
1	Cruce de señales	~ -0.4505	Polarización anódica	[137]
	Comienzo de ruido	~ 0.55	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	[135], [138] Voltamogramas del cloruro férico.
	Señal anódica	~ -0.7699	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$	[129], [133]
5	Cruce de señales	~ -0.28	Polarización anódica	[137]
	Señal anódica	~ -0.624	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$	[129], [133]
	Señal catódica	~ -0.75	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	[135]
10	Cruce de señales	~ -0.23	Polarización anódica	[137]
	Señal anódica	~ 0.58	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$	[129], [133]
20	Cruce de señales	~ 0.11	Polarización anódica	[137]
Blanco	Señal anódica	-0.8246	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	[135]

Usando como electrolito el NaCl 0.1 M (voltamogramas en Figura 5-10), presentan señales similares al voltamograma a 1 mV/s y con NaCl 0.01 M como electrolito. Donde, por ejemplo, la polarización anódica se presenta a -0.4, -0.4, -0.42 y -0.44 V vs Ag/AgCl para las velocidades a 20, 10, 5 y 1 mV/s respectivamente. Y como ya se ha citado anteriormente, es debido a varios factores: la capa de magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) comienza a producirse o a reducirse por encima o debajo del potencial de polarización, formando así una capa de óxido alrededor del ánodo y ocurre a potenciales de $-0.5 \text{ V} \leq -0.2 \text{ V}$. Posteriormente esta capa de magemita a potenciales de $0 < 0.4 \text{ V}$ cambian estructuralmente de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-FeOOH}$ y otros tipos de oxihidróxidos [129], [130]. Otro factor de la polarización anódica es a causa de la disolución anódica irreversible del metal, convirtiéndose efectivamente el ánodo en fuente de Fe para la producción de otras fases de óxido de hierro [137].

En cuanto a las señales anódicas, se observa ligeramente como el punto más alto a -0.71, -0.77 y -0.85 V vs Ag/AgCl para las velocidades a 10, 5 y 1 mV/s respectivamente, donde se produce probablemente $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a partir del Fe de acuerdo a lo observado en otras investigaciones [131], [133].

A pesar de que en el voltamograma a 10 mV/s no se observan más señales, a 5 mV/s se puede apreciar señales caóticas que comienzan a ~ 0.34 V vs Ag/AgCl y un cambio de pendiente a ~ 0.2 V vs Ag/AgCl a velocidad de 1 mV/s; que puede ser debido a cambios estructurales de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-FeOOH}$ y a otros tipos de oxihidróxidos en el intervalo de potencial $0 < 0.4$ V y a varias reacciones como: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ que ocurren en el intervalo de 0.3 - 0.8 V vs Ag/AgCl y que de acuerdo a las investigaciones son reacciones precursoras de la formación de la magnetita Fe_3O_4 [135], [136], [138].

En la Figura 5-11 a, con 0.01 M NaCl como electrolito, se observa un aumento en el voltaje de polarización anódica a medida que aumenta la velocidad de barrido. Las velocidades de barrido más altas (20 mV/s) muestran valores de corriente más bajos, mientras que las velocidades de barrido más bajas (1 mV/s) dan como resultado corrientes significativamente más altas, lo que sugiere que las velocidades de barrido más lentas proporcionan tiempo suficiente para que las reacciones electroquímicas se desarrollen por completo. Esto se evidencia por un rango de flujo de corriente entre -0.2 y 6 mA/cm², donde la velocidad de barrido de 1 mV/s muestra las corrientes y polarización anódicas más altas, lo que resalta su mayor actividad electroquímica. Curiosamente, los voltamogramas para 5 y 10 mV/s muestran valores de corriente similares, lo que indica que, entre estas velocidades de barrido, el tiempo de reacción electroquímica es lo suficientemente largo como para permitir un grado similar de progresión de la reacción. Sin embargo, un aumento más pronunciado en la corriente a 1 mV/s en comparación con velocidades de barrido más altas sugiere un entorno más favorable para la formación de óxido de hierro, en consonancia con observaciones anteriores donde las velocidades de barrido más lentas promueven procesos redox más definidos. En la Figura 5-11 b, la concentración de electrolito aumenta a 0.1 M NaCl y se observa un cambio drástico en la respuesta de corriente. Todas las velocidades de barrido muestran una densidad de corriente general más alta, como se refleja en el rango de corriente más amplio de -10 a 60 mA/cm². Esto se atribuye a la resistividad reducida del medio, lo que permite una transferencia de carga más eficiente y densidades de corriente más altas. La

similitud en el potencial de polarización anódica para todas las velocidades de barrido, a aproximadamente 0.4 V, indica que el inicio de la formación de óxido de hierro es relativamente independiente de la velocidad de barrido con esta concentración de electrolito. Sin embargo, como se ve en el voltamograma, la velocidad de barrido de 1 mV/s muestra nuevamente un cambio de pendiente más pronunciado a 0.2 V, lo que sugiere que las velocidades de barrido más lentas mejoran los mecanismos de reacción responsables de la síntesis de óxido de hierro. A velocidades de barrido más altas (p. ej., 20 mV/s), existe una limitación en el tiempo permitido para las reacciones redox, lo que conduce a un aumento de corriente menos pronunciado.

En la siguiente tabla, se coloca los resultados condensados de las señales obtenidas de la reacción para la obtención de la magnetita usando como electrolito el NaCl 0.1 M.

Tabla 5-6 Resumen de señales y reacciones encontradas usando NaCl 0.1 M como electrolito.

Velocidad mV/s	Señales	E(v) vs Ag/AgCl	Posible reacción	Referencia
1	Cruce de señales	~ -0.44	Polarización anódica	[130], [131], [137]
	Cambio de pendiente	~ 0.211	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ Cambios estructurales de Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃ a γ-FeOOH y a otros tipos de oxihidróxidos	[135], [136], [138] Voltamogramas del cloruro férrico.
	Señal anódica	~ -0.85	Fe → Fe(OH) ₂	[129], [133]
5	Cruce de señales	~ -0.42	Polarización anódica	[129], [130], [137]
	Señal anódica	~ -0.77	Fe → Fe(OH) ₂	[129], [133]
	Comienzo de ruido	~ 0.34	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ Cambios estructurales de Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃ a γ-FeOOH y a otros tipos de oxihidróxidos	[135], [136], [138] Voltamogramas del cloruro férrico.
10	Cruce de señales	~ -0.40	Polarización anódica	[130], [131], [137]
	Señal anódica	~ -0.71	Fe → Fe(OH) ₂	[129], [133]
20	Cruce de señales	~ 0.40	Polarización anódica	[137]

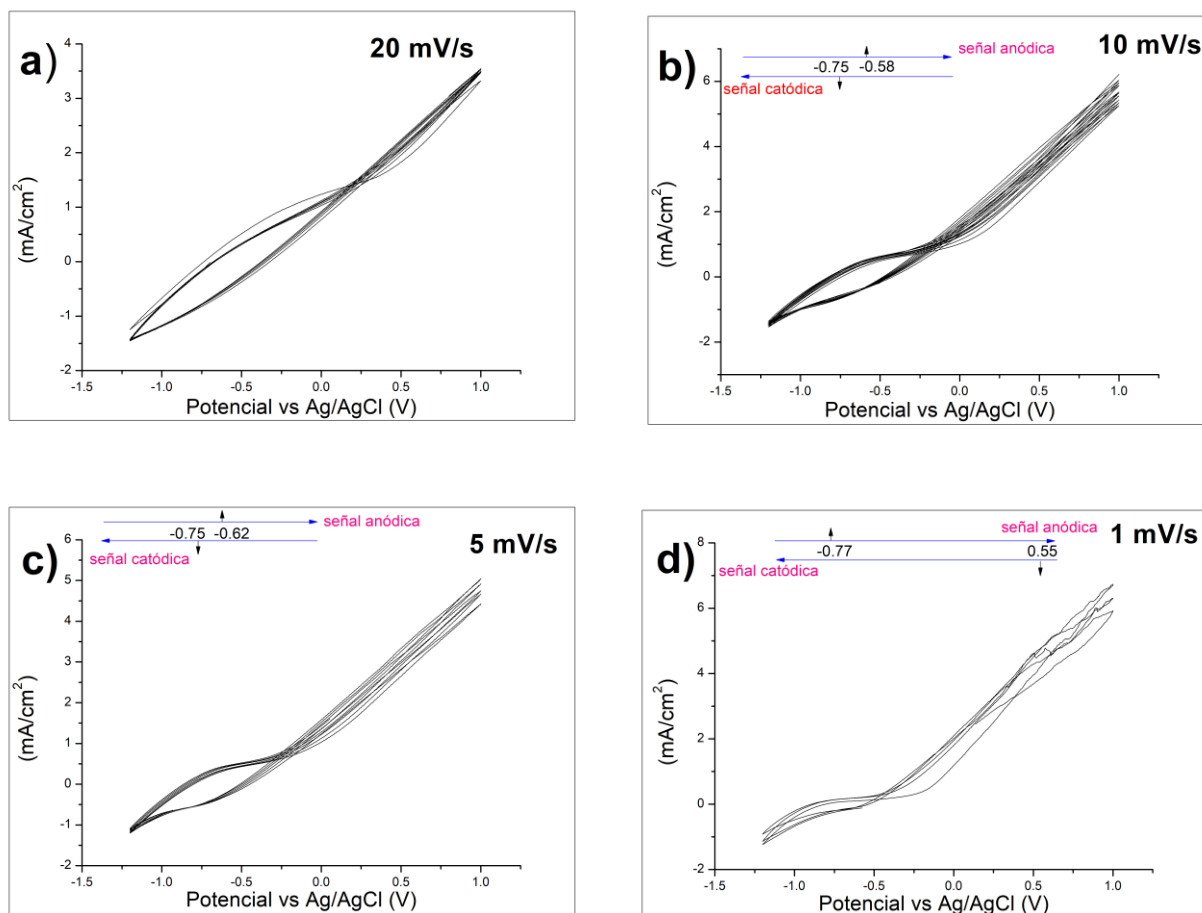


Figura 5-9 Voltamogramas cíclicos con potenciales entre -1.2 a 1.0 V vs. Ag/AgCl en NaCl 0.01 M, para velocidades de: a) 20 mV/s, b) 10 mV/s, c) 5 mV/s y d) 1 mV/s.

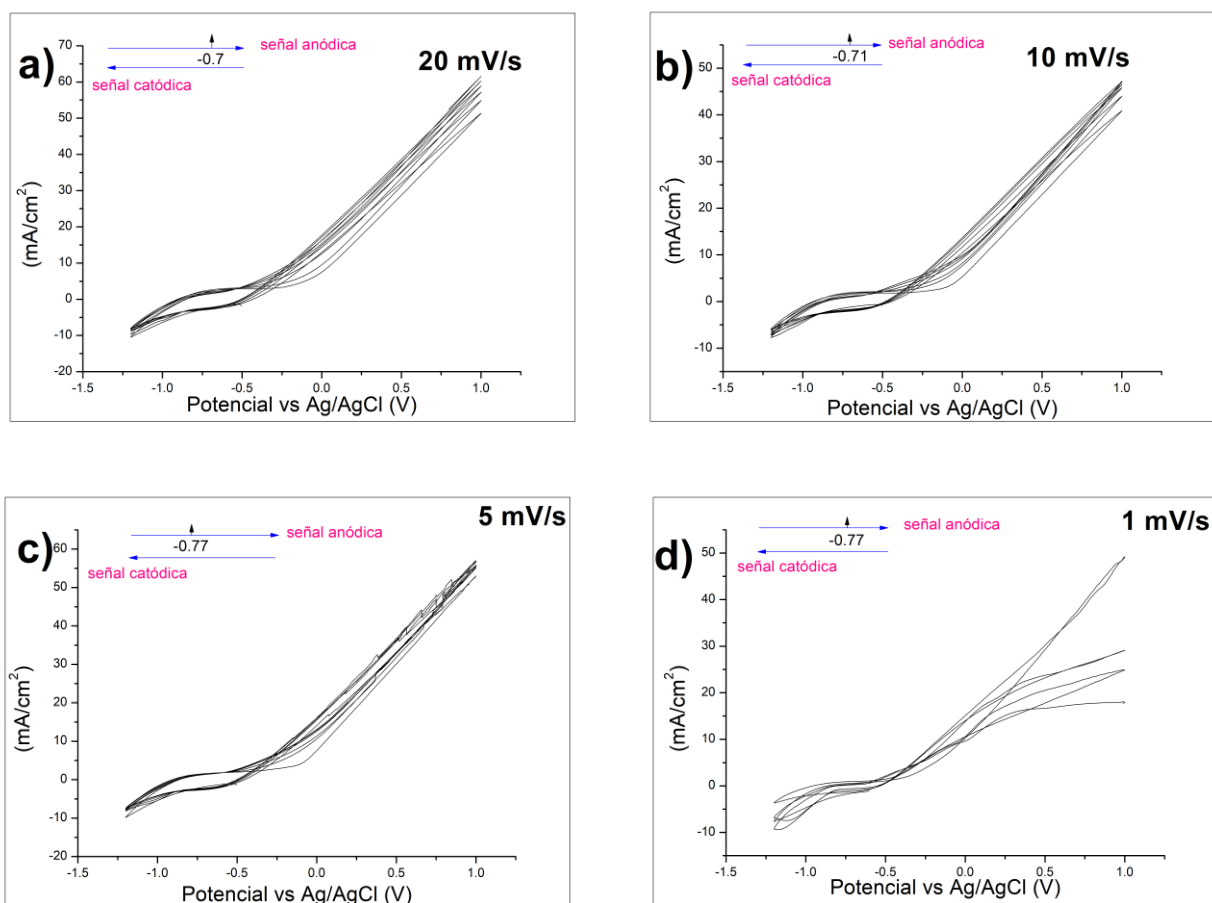


Figura 5-10 Voltamogramas cíclicos con potenciales entre -1.2 y 1.0 V vs. Ag/AgCl en NaCl 0.1 M, para velocidades de: a) 10 mV/s, b) 5 mV/s y c) 1 mV/s.

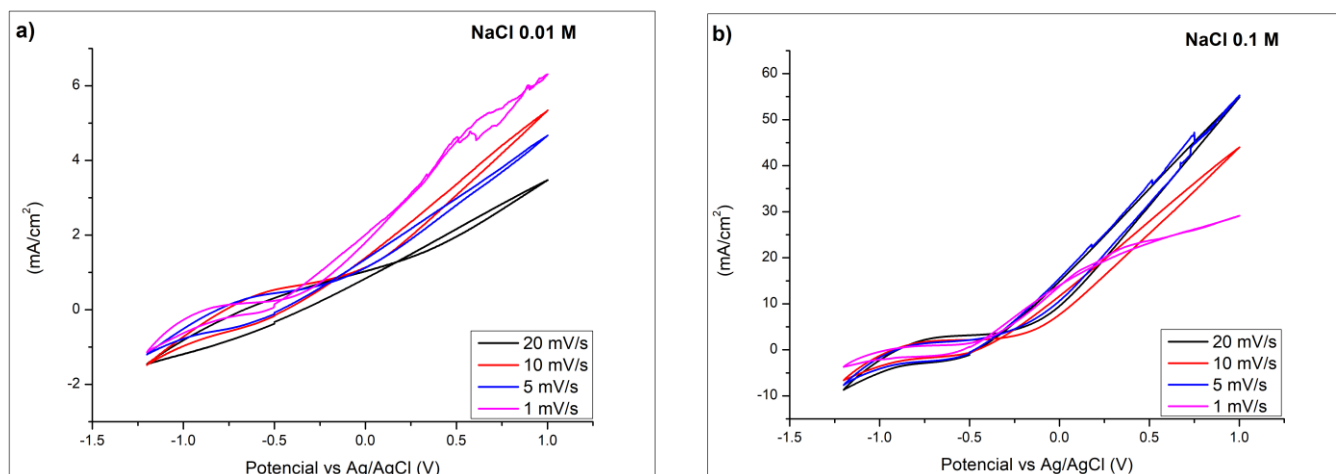


Figura 5-11 Comparación del cuarto voltamograma registrado durante la electrosíntesis de óxido de hierro utilizando un ánodo de hierro de sacrificio mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido en dos condiciones de electrolito: a) NaCl 0,01 M y b) NaCl 0.1 M

También se observó, que las coloraciones del material sintetizado son diferentes para cada velocidad, por ejemplo, para las velocidades a 20, 10 y 5 mV/s usando NaCl 0.01M la coloración fue amarillo-naranja (Figura 5-12) y además no presentaron actividad ante un campo magnético, esto debido a tener menos tiempo de reacción comparados a velocidades más bajas donde su tiempo de reacción es prolongado, esta coloración se observa en productos intermedios antes de la formación de la magnetita, como por ejemplo, la fase amorfa lepidocrocita (γ -FeOOH) y goetita (α -FeOOH), que son los principales precursores para la formación de magnetita [139], [140]. Al disminuir la velocidad a 1 mV/s y al cambiar el medio electrolítico a NaCl 0.1 M a velocidades de 1, 5, 10 y 20 mV/s, cambio la coloración a colores más oscuros con tonalidades marrones y negros (Figura 5-12), siendo este el color característico principal de la magnetita [139]. Además, los precipitados obtenidos mostraron características magnéticas, que se observó de manera visual mediante la colocación de un imán común a corta distancia de los precipitados (Figura 5-13), esta propiedad es una característica general de la magnetita [141].



Figura 5-12 Coloraciones presentadas durante la electro síntesis de izquierda a derecha: 1 mV/s en NaCl 0.1 M, 5 mV/s en NaCl 0.1 M, 10 mV/s en NaCl 0.1 M, 20 mV/s en NaCl 0.1 M, 1 mV/s en NaCl 0.01 M, 5 mV/s en NaCl 0.01 M, 10 mV/s en NaCl 0.01 M y 20mV/s en NaCl 0.01 M.

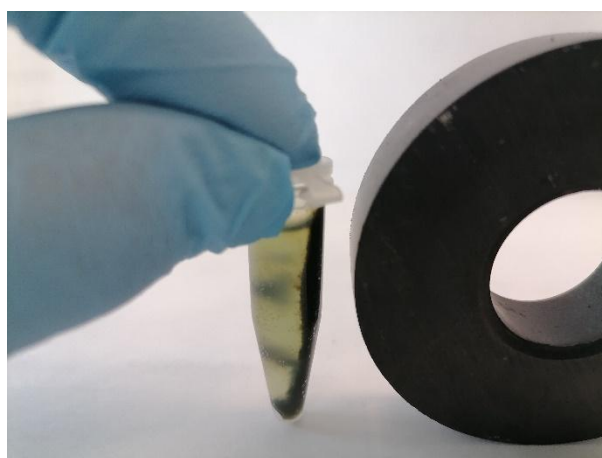


Figura 5-13 Los precipitados muestran propiedades magnéticas.

5.5 Caracterización del óxido de hierro obtenido por voltamperometría cíclica

5.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para corroborar algunos de los grupos funcionales y la identificación de las posibles fases de óxido de hierro o la mezcla de estos presentes durante la electrosíntesis por voltamperometría cíclica, se procedió a analizar las muestras por FTIR.

El espectro de las muestras sintetizadas empleando NaCl 0.1 M (Figura 5-14 b), se observa que en las tres velocidades hay una señal destacada a 550 cm^{-1} debido a la banda de estiramiento del FeO de sitios tetraédricos de la magnetita (Fe_3O_4), señal característica de este óxido de hierro [141]–[145]. Sin embargo, podemos tener la fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mezclada, ya que presenta señales importantes a 550 cm^{-1} y esta señal puede traslaparse con la señal de la magnetita, la maghemita es una forma defectuosa de la magnetita, presenta la misma estructura y también es ferromagnético, aunque con un nivel de magnetización más bajo que la magnetita [145], [146], la presencia de maghemita puede ser consistente ya que se ha reportado que la síntesis de este óxido de hierro proviene de la oxidación de la magnetita y la presencia de ambas fases es una situación comúnmente reportada [130], [147]. De acuerdo con Stoia, la maghemita emite otras señales a 773 (“hombro”) y 706 cm^{-1} [143], cercano a la señal de 697 cm^{-1} observado a la velocidad de 1 mV/s.

A velocidades de 10 y 5 mV/s hay un aumento de las señales en el espectro debido a la formación de otras fases. Las señales a 793 y $864\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ son características de la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) debido a las vibraciones de estiramiento de $\delta\text{-OH}$. Las señales a 1620 y 1648 cm^{-1} señalan la formación del enlace FeO. Y la señal a 3130 cm^{-1} a velocidad de 10 mV/s es debido a las vibraciones de estiramiento asignada a $\gamma\text{-OH}$ de la goethita [142], [143], [148]. En la literatura reportan señales de la fase lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) a 1157, 1018, 752 y 669 cm^{-1} [144], [149], cercano a las señales observadas a 10 mV/s, que corresponden a 1112, 1002, 793 y 679 cm^{-1} . Por lo que se puede concluir que usando como electrolito NaCl 0.1 M hay mezclas de las fases magnetita, magnetita/goethita y magnetita/goethita/lepidocrocita a velocidades de 1, 5 y 10 mV/s respectivamente.

En el espectro para las muestras sintetizadas con NaCl 0.01M (Figura 5-14 a), a la velocidad de 1 mV/s la señal a 550 cm^{-1} es característica de la formación del enlace FeO de la magnetita [143]–[145]. Y las señales a 807, 890 y 3360 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de estiramiento asignadas a $\gamma\text{-OH}$, $\delta\text{-OH}$ y $\nu\text{-OH}$ respectivamente en la goetita de acuerdo a la referencia [143]. La señal a 1019 cm^{-1} corresponde a la señal principal de la lepidocrocita, esto de acuerdo con lo reportado en las referencias [144], [149].

Las muestras obtenidas a velocidades de 10 y 5 mV/s fueron analizadas en medio acuoso ya que no precipitaron ni reaccionaron al campo magnético inducido por un imán común, por lo que las señales a 1630 y 3262 cm^{-1} son señales debido al agua desionizada [150], a 800 cm^{-1}

corresponde al enlace γ -OH y la señal a 634 cm^{-1} es debido al enlace Fe-O ambas señales son características de la goethita [142]–[144], [148]. Y la señal a 1150 cm^{-1} es característico de la presencia de la fase lepidocrocita [144]. Por lo que se puede concluir, que usando como electrolito el NaCl 0.01 M, se tiene mezcla de las fases de magnetita/goethita/lepidocrocita, goethita/lepidocrocita y goethita/lepidocrocita, para las velocidades a 1, 5 y 10 mV/s respectivamente.

Para este trabajo, se requiere que el material obtenido no contenga las fases goethita o lepidocrocita, ya que se requiere que el material sintetizado tenga en mayor concentración la magnetita. Por lo que, es más factible emplear como electrolito el NaCl 0.1 M y usar velocidades bajas (1 y 5 mV/s) durante la síntesis.

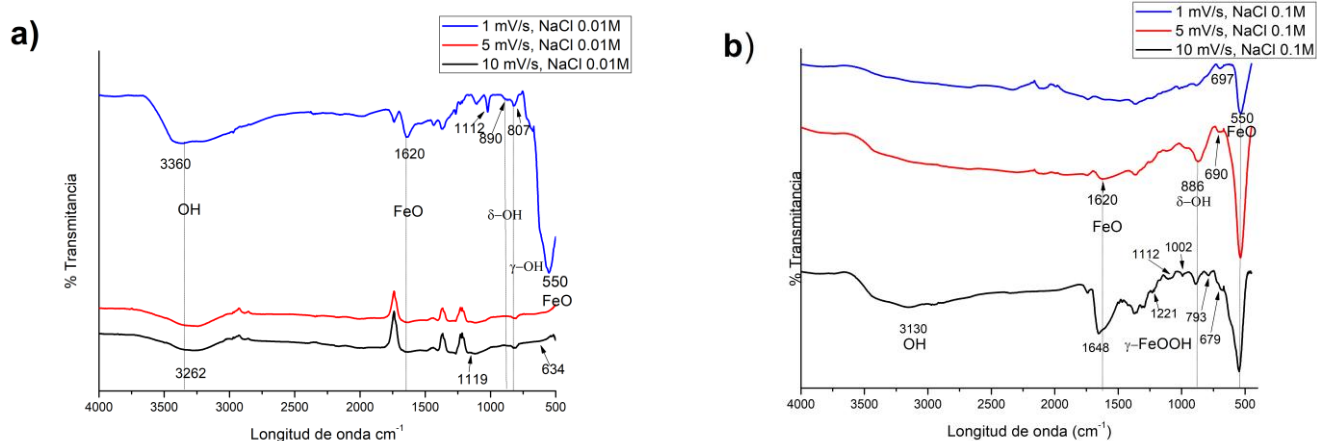


Figura 5-14 Espectros FTIR de las muestras sintetizadas a velocidades de 1, 5 y 10 mV/s, usando NaCl como electrolito a concentraciones de : a) 0.01 M y b) 0.1 M.

En la siguiente tabla se muestra el resumen de las características físicas observadas y las fases encontradas por FTIR de los precipitados obtenidos, ya que algunos no muestran propiedades magnéticas y se puede asumir que no contienen magnetita.

Tabla 5-7 Resumen de propiedades físicas y posibles fases de acuerdo con la literatura y los espectros FTIR.

Electrolito	Velocidad mV/s	Color de precipitado	Propiedades magnéticas	Fases observadas por FTIR
NaCl 0.1M	1	Negro	Si	Magnetita
	5	Negro	Si	Magnetita/ goethita
	10	Negro-pardo	Si	Magnetita/ goethita/lepidocrocita
NaCl 0.01M	1	Negro-pardo	Si	Magnetita/goethita/ lepidocrocita
	5	Amarillo-Naranja	No	Goethita/lepidocrocita
	10	Amarillo-Naranja	No	Goethita/lepidocrocita

La Figura 5-15 compara los espectros FTIR de magnetita comercial, maghemita comercial y magnetita sintetizada a 1 mV/s. La señal característica de magnetita a 550 cm^{-1} es visible en el espectro de la muestra sintetizada, lo que confirma la producción exitosa de magnetita en estas condiciones. Si bien la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es a menudo una forma defectuosa de magnetita y puede superponerse con las señales de magnetita en los espectros FTIR, la muestra sintetizada a 1 mV/s en NaCl 0.1 M no muestra señales distintivas para la

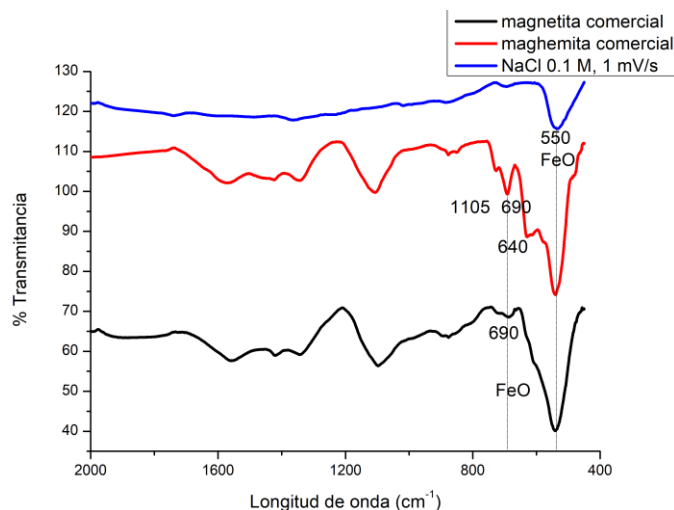


Figura 5-15 Espectros FTIR de magnetita comercial, maghemita comercial y magnetita sintetizada a 1 mV/s

maghemita. Esta diferenciación entre las fases de magnetita y maghemita resalta la capacidad de FTIR para distinguir entre estas fases a pesar de sus similitudes estructurales. Las muestras comerciales corroboran aún más la presencia de magnetita en la muestra sintetizada, lo que confirma que las condiciones utilizadas (velocidad de barrido de 1 mV/s y NaCl 0.1 M) favorecen la formación de magnetita sobre otras fases de óxido de hierro.

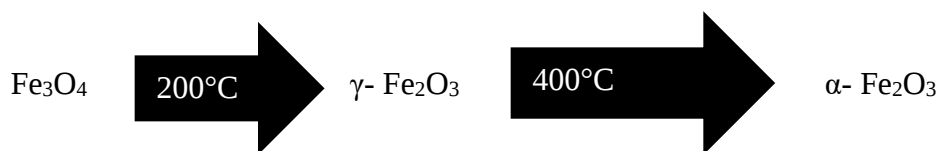
Otra forma de identificar las fases de óxido de hierro, es utilizar otros métodos como por ejemplo, la espectroscopía Raman, ya que los óxidos de hierro polimorfos exhiben distintos espectros Raman y es posible aprovechar los llamados efectos de confinamiento de fonones para cuantificar la cristalinidad de la muestra [144], [145].

5.5.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta rápida para distinguir óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro. La espectroscopia Raman e infrarroja (IR) son técnicas altamente complementarias que resultan de vibraciones moleculares causadas por la interacción del medio con la radiación incidente. Mientras que la espectroscopia IR investiga la interacción con la luz que se absorbe, la espectroscopia Raman investiga la interacción con la luz que se dispersa inelásticamente (dispersión Raman)[144]. Por lo que para este trabajo y para la obtención de los espectros Raman se utilizó una radiación laser de 532 nm y un objetivo de 20 x. La potencia láser fue de 35 mW y cada espectro se adquirió en 10 conteos y 10 segundos. Los espectros Raman obtenidos de la síntesis de los óxidos de hierro en solución de NaCl 0.1 y 0.01 M a distintas velocidades por el método de voltamperometría cíclica se muestran en la figura 5-16, en los que se puede observar que para todos los casos son espectros similares al espectro de la hematita, el espectro utilizado para la comparación se tomó de la literatura del autor Sklute y col. [144] y se muestra en la figura 5-18. Además de las señales a 245, 440, 1350 y 1467 cm^{-1} que son muy cercanas a las que corresponden a la hematita [144], [151], [152], también se pueden observar otras señales a 330, 630, 735 cm^{-1} , que de acuerdo con la literatura pueden corresponder a la fase de maghemita [144], [151],

[152] y por último se puede percibir una señal con menos intensidad que las anteriores a 550 cm^{-1} , principal característica del espectro Raman de la magnetita [75]. Sin embargo, estos resultados parecen no concordar con lo antes encontrado con las pruebas de FTIR donde se encontraron mezclas de óxidos como la lepidocrocita, goetita, magnetita y maghemita. Las coloraciones obtenidas durante la electrosíntesis (figura 5-12) también predicen otras fases distinta a la hematita, ya que hasta cierto punto el color puede ser empleado en el diagnóstico del tipo de óxido obtenido ya que cada fase tiene un color característico, tal y como se muestra en la figura 5-17, donde la coloración es característico de ciertos óxidos y oxihidróxidos [144].

La obtención de espectros Raman similares a los de la fase hematita, puede ser debido a que la aplicación de láser a alta potencia para la excitación usada debido a que algunos de los óxidos y oxihidróxidos de hierro más comunes dispersan pobremente la luz y puede degradar la muestra [153]. Tal como lo estudio el investigador De Faria y col. [152], donde demostraron que la formación de la hematita es una consecuencia del uso de láser de alta intensidad. También realizaron una comparación de los efectos de la luz y el calentamiento de la magnetita durante la espectroscopia Raman, observando que este material se transformó en maghemita y hematita debido al aumento de temperatura durante el análisis. Se sabe que la magnetita sufre las siguientes transiciones de fase con el aumento de temperatura:



Por lo que se recomienda disminuir la potencia del láser para obtener mejores resultados y evitar una mala interpretación de los espectros.

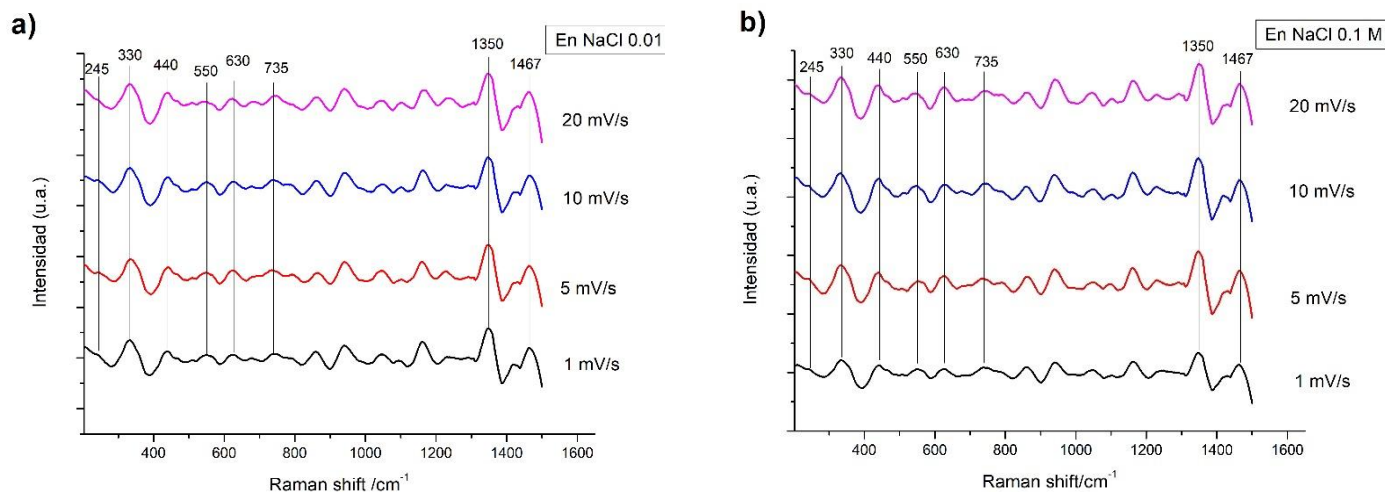


Figura 5-16 Espectros Raman de la electrosíntesis de óxidos de hierro a distintas velocidades en: a) solución de cloruro de sodio 0.01 M y b) solución de cloruro de sodio 0.1 M.

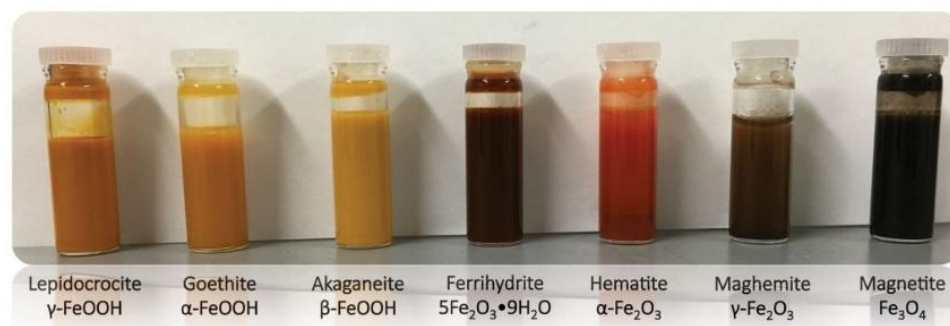


Figura 5-17 Figura Tomada del artículo del autor Sklude y col. [147]. Coloraciones representativas de las muestras de cada óxido y oxihidróxidos.

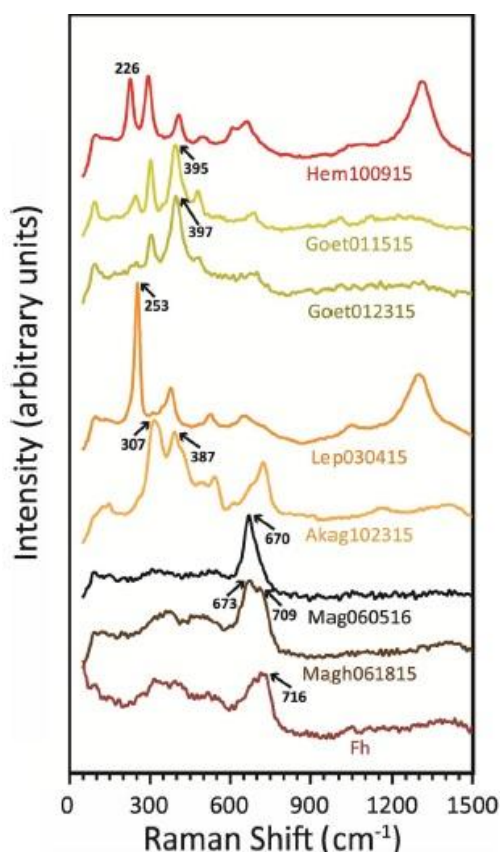


Figura 5-18 Figura tomada del artículo del autor Sklute y col. [147]. Y muestra los espectros Raman de nanopartículas de óxidos y oxihidróxidos de hierro. Los valores en **negrita** son las características Raman utilizadas para la identificación de cada tipo de óxido. Cada espectro corresponde a, hematita (Hem), goetita (Goet), lepidocrocita (Lep), akaganeíta (Akag), magnetita (Mag), maghemita (Magh) y ferrihidrita (Fh).

5.5.3 Análisis de tamaño de aglomeración de óxidos de hierro por DLS (dispersión dinámica de la luz)

Un problema inherente con el DLS es que el método requiere bajas concentraciones de partículas para evitar múltiples eventos de dispersión, lo que puede llevar a mediciones inexactas de la dispersión de la luz. Se examinaron tres concentraciones diferentes de las muestras de óxido de hierro obtenidas para abordar esto: 8 ppm, 0.08 ppm y 0.016 ppm. La Figura 5-19 muestra la distribución del tamaño de los óxidos de hierro obtenidos a diferentes

velocidades de escaneo, dispersos en agua destilada. La Tabla 5-8 resume el tamaño de partícula promedio y el índice de polidispersidad (PDI) correspondiente. En las muestras de óxido de hierro dispersas a una concentración de 8 ppm, se observa un diámetro promedio superior a 100 nm en todas las condiciones. Esto indica una aglomeración significativa de nanopartículas, que va más allá del rango nanométrico típicamente asociado con las nanopartículas (por debajo de 100 nm). La concentración de 8 ppm sigue siendo demasiado alta para mediciones precisas de DLS, ya que las partículas no tienen suficiente espacio para desplazarse libremente, lo que lleva a una agregación rápida debido a las interacciones magnéticas dipolo-dipolo [154]. Como se ve en la Figura 5-19, los tamaños de partículas a esta concentración son principalmente superiores a 100 nm, lo que aumenta la probabilidad de aglomeración. A una concentración reducida de 0.08 ppm, los diámetros de las partículas varían entre 42 y 78.8 nm, como se muestra en la figura 5-19. Este rango de tamaño más pequeño sugiere que reducir la concentración disminuye la agregación a concentraciones más altas, lo que permite una medición más precisa del tamaño de partícula. Las partículas están más dispersas, pero el PDI sigue siendo alto, lo que indica cierta polidispersidad. La Tabla 5-8 muestra que los valores de PDI varían ampliamente, con algunas muestras (p. ej., 20 mV/s, NaCl 0.1 M) que exhiben un PDI relativamente bajo (0.025), lo que sugiere una distribución de tamaño más uniforme. Sin embargo, otras muestras aún presentan un PDI alto, como la muestra sintetizada a 1 mV/s, NaCl 0.1 M, que tiene un PDI de 1.0, lo que indica una amplia distribución del tamaño de partícula. En la concentración más baja de 0.016 ppm, los diámetros de las partículas se encuentran entre 68 nm y 91 nm, como se ve en la Figura 5-19 c. Sorprendentemente, los tamaños de partículas en esta concentración son ligeramente mayores que los observados a 0.08 ppm, posiblemente debido a interacciones entre las partículas y el medio circundante o diferencias en las capas de hidratación. El PDI sigue siendo alto, cercano o igual a 1.0 para varias muestras, lo que indica un sistema altamente polidisperso. A pesar de la concentración más baja, la agregación de nanopartículas todavía está presente, probablemente debido a las propiedades magnéticas inherentes de las partículas. Para las tres concentraciones de óxido de hierro, el PDI es cercano o superior a 0.4, lo que sugiere que el sistema contiene partículas altamente polidispersas. También es común que los diámetros de partículas medidos por DLS sean mayores que los observados a través de microscopía electrónica, ya que la técnica DLS tiene en cuenta no solo el diámetro

del núcleo de la partícula sino también la contribución de la capa de hidratación circundante [154], [155]. Esta capa hidratada aumenta el tamaño efectivo medido por DLS, lo que a veces da como resultado lecturas más grandes que las de SEM.

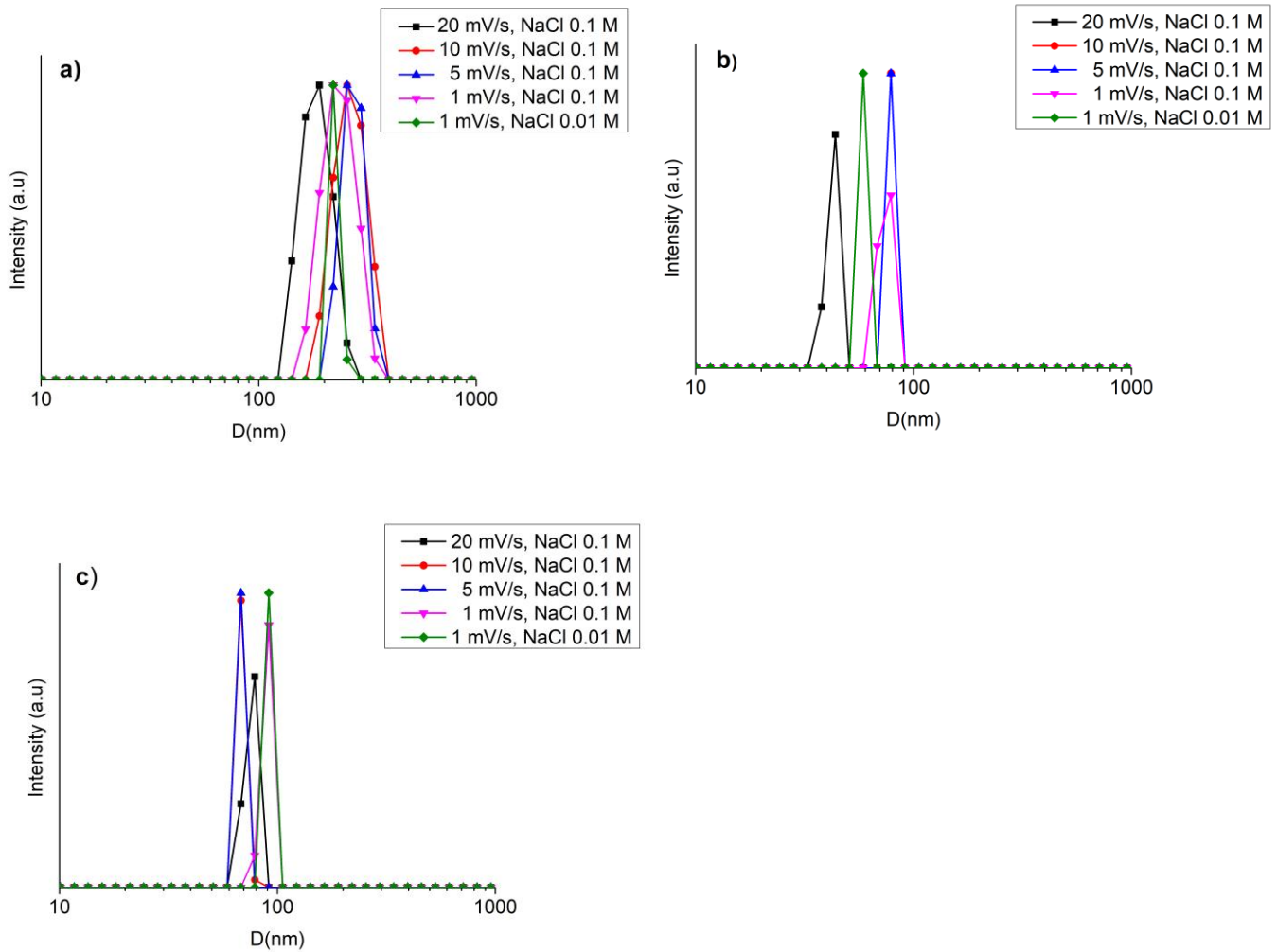


Figura 5-19 Distribución del tamaño de partícula por DLS en solución acuosa. Para concentraciones: a) 8 ppm, b) 0.08 ppm y c) 0.016 ppm.

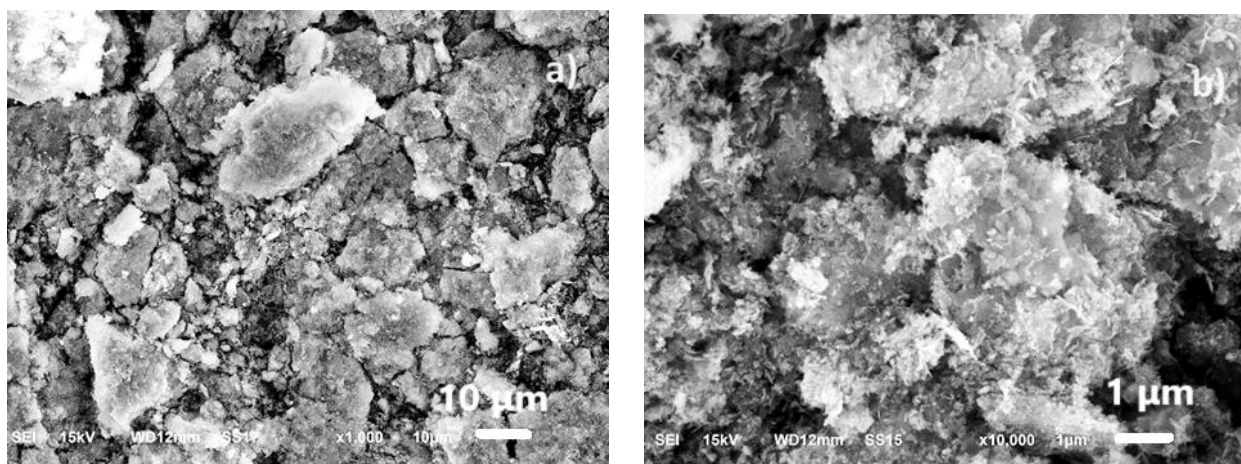
Tabla 5-8 Tamaño medio de partícula y PDI, para muestras de óxido de hierro obtenidos a diferentes velocidades de escaneo, ultrasónicamente dispersos en agua a concentraciones de 8, 0.08 y 0.016 ppm.

Muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)	Índice de polidispersidad
8 ppm		
20 mV/s, NaCl 0.1 M	184.8 ± 28.9	0.543
10 mV/s, NaCl 0.1 M	246.6 ± 42.7	0.410
5 mV/s, NaCl 0.1 M	272.1 ± 32.1	0.796
1 mV/s, NaCl 0.1 M	235.7 ± 40.3	0.347
1 mV/s, NaCl 0.01 M	222.4 ± 8.57	1.0
0.08 ppm		
20 mV/s, NaCl 0.1 M	42.6 ± 2.4	0.025
10 mV/s, NaCl 0.1 M	78.8 ± 0.5	0.714
5 mV/s, NaCl 0.1 M	78.8 ± 0.5	0.577
1 mV/s, NaCl 0.1 M	74.4 ± 5.3	1.0
1 mV/s, NaCl 0.01 M	58.8 ± 0.5	0.462
0.016 ppm		
20 mV/s, NaCl 0.1 M	75.8 ± 4.9	1.0
10 mV/s, NaCl 0.1 M	68.3 ± 1.7	1.0
5 mV/s, NaCl 0.1 M	68.1 ± 0.5	1.0
1 mV/s, NaCl 0.1 M	89.9 ± 3.9	1.0
1 mV/s, NaCl 0.01 M	91.3 ± 0.5	0.754

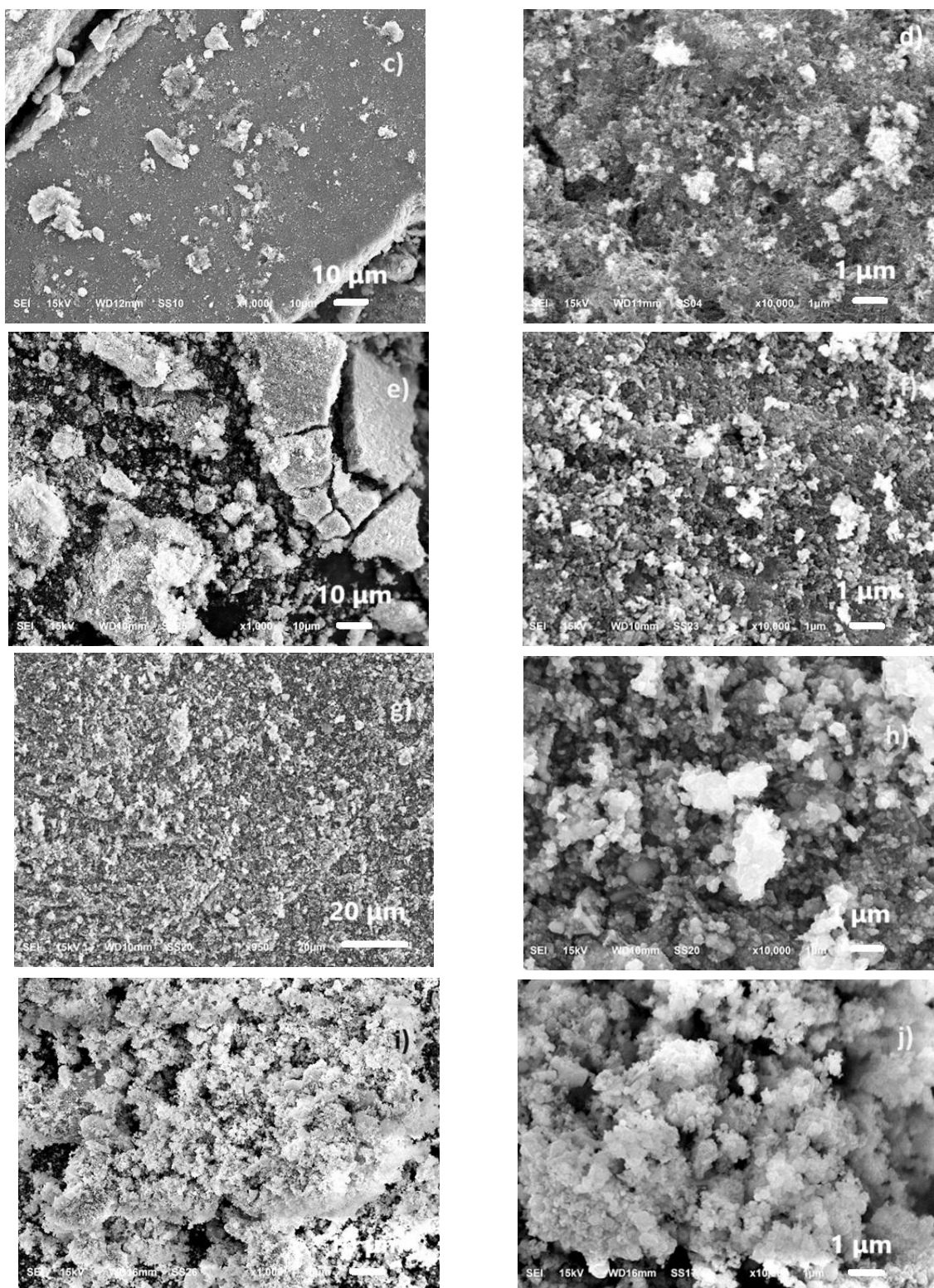
5.5.4 Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y el diámetro promedio de las partículas se investigaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con aumentos de 1000x y 10 000x. Las micrografías a 1000x (figura 5-20, 5-21) muestran aglomeración de diferentes tamaños y formas atribuidas a la interacción magnética dipolo-dipolo, que puede desestabilizar el sistema coloidal, haciendo que las nanopartículas se aglomeren. Este fenómeno afecta ciertas técnicas de medición del diámetro de nanopartículas, haciéndolas menos confiables para la determinación precisa del tamaño [156]. Con un aumento de 10,000x, una observación más detallada revela que las nanopartículas sintetizadas en NaCl 0.1 M a velocidades de barrido de 1 mV/s tienden a exhibir una geometría casi esférica (figura 5-20, 5-21). Esta observación es crucial ya que sugiere una uniformidad en la forma de las partículas que es beneficiosa para aplicaciones que requieren un comportamiento de partículas y características de superficie consistentes.

En contraste, las muestras preparadas en NaCl 0.01 M a una velocidad de barrido de 1 mV/s y el material sintetizado en NaCl 0.1 M a una velocidad de barrido de 10 mv/s, muestran una mezcla de partículas esféricas, en forma de listón y en forma de aguja (figura 5-21 h), lo que indica una morfología diversa que podría influir en las propiedades funcionales de las nanopartículas en diversas aplicaciones. Dichas variaciones morfológicas suelen estar asociadas a diferentes dinámicas de crecimiento de cristales durante la síntesis. Según otras investigaciones [157], [158], la forma en forma de listón es la forma frecuentemente reportada para la lepidocrocita y la forma en forma de aguja se reporta para la goethita [158], lo que coincide con lo observado en el análisis FTIR. Los histogramas correspondientes a cada conjunto de condiciones (figura 5-22 a-e) cuantifican estas observaciones, presentando la distribución del tamaño de partícula medida directamente a partir de las imágenes SEM. El análisis del tamaño de las partículas confirma los hallazgos de la microscopía, con tamaños promedio de aproximadamente 78 nm, 67,8 nm y 66.46 nm, respectivamente. Estas mediciones de tamaño son cruciales para aplicaciones donde la relación área superficial-volumen afecta significativamente la reactividad química y las propiedades físicas.



5-20 Micrografías de nanopartículas sintetizadas en: NaCl 0.01M y 1 mV/s, a) 1000 x y b) 10000 x;



5-21 Micrografías de nanopartículas sintetizadas en NaCl 0.1 M: 20 mV/s, c) 1000 x y d) 10000 x; 10 mV/s, e) 1000 x y f) 10000 x; 5 mV/s, g) 1000 x y h) 10000 x; 1 mV/s, i) 1000 x y j) 10000 x.

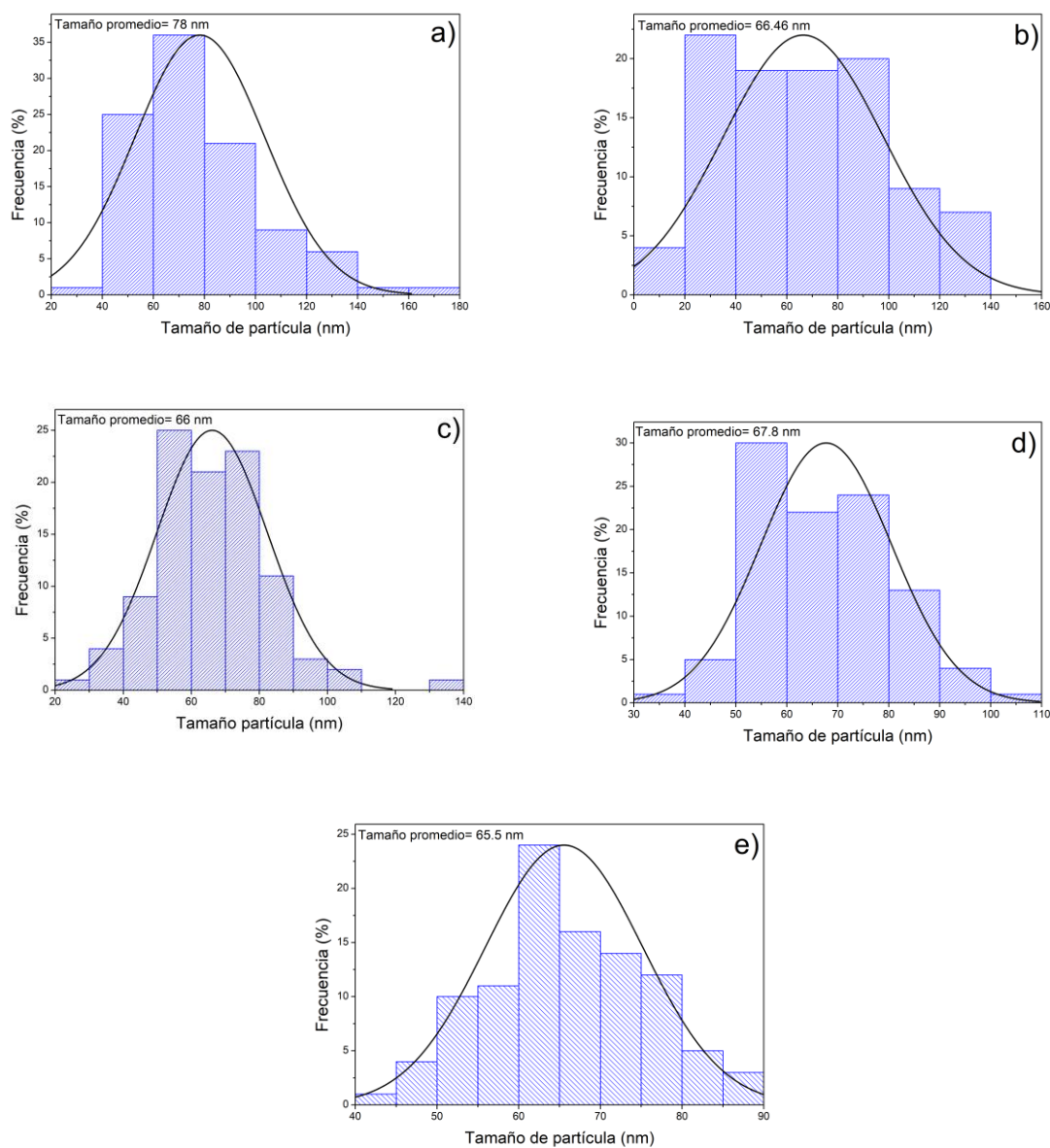


Figura 5-22 Distribución del tamaño de partícula de las micrografías por SEM de los diferentes óxidos de hierro sintetizado en: a) NaCl 0.01 M a 1 mV/s; y en solución de NaCl 0.1 M a velocidad de barrido de, b) 20 mV/s, c) 10 mV/s, d) 5 mV/s y e) 1 mV/s.

5.5.5 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

La figura 5-23 muestra el patrón de difracción de rayos X para nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas a diferentes velocidades de barrido mediante voltamperometría cíclica en solución de NaCl a 0.1 y 0.01 M. Los difractogramas están anotados con los símbolos M (magnetita), m (maghemita), L (lepidocrocita) y G (goethita), que representan las fases presentes en cada condición. A una velocidad de barrido de 1 mV/s en NaCl 0.1 M (figura 5.22), la magnetita (M) es la fase dominante (JCPDS 96-900-2320), con fuertes picos de difracción que indican un alto grado de cristalinidad. A medida que la velocidad de barrido aumenta a 5 y 10 mV/s, la formación de fases secundarias, como goethita (G, JCPDS 96-101-1088) y lepidocrocita (L, JCPDS 96-901-5157), se vuelve más prominente. Estas fases se forman típicamente durante las primeras etapas de la transformación del óxido de hierro, lo que sugiere que las velocidades de barrido más altas no permitieron tiempo suficiente para la conversión completa en magnetita. La maghemita (m, JCPDS 96-901-2639), una forma defectuosa de la magnetita aparece solo a velocidades de barrido más altas (p. ej., 20 mV/s). Curiosamente, el difractograma de la muestra de NaCl 0.01 M a 1 mV/s muestra una mezcla de fases, que incluyen magnetita (M), goethita (G) y lepidocrocita (L). Esto sugiere que una concentración de electrolito más baja promueve la coexistencia de múltiples fases, posiblemente debido a procesos de nucleación y crecimiento más lentos. La Tabla 5.9 resume los tamaños de cristalitos calculados utilizando la ecuación de Scherrer basada en los picos de difracción correspondientes a la familia (131) de planos reticulares de magnetita. El tamaño de cristalito disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido, observándose los cristalitos más grandes (35 nm) a 10 mV/s y los más pequeños (18 nm) a 5 y 1 mV/s en NaCl 0.1 M. A 20 mV/s en una solución de NaCl 0.1 M, el tamaño del cristalito no se determinó, ya que el difractograma en el plano (131) muestra la superposición de tres señales debido a la magnetita, maghemita y lepidocrocita, por lo que la medición podría ser errónea. Esta tendencia se alinea con la observación de que velocidades de barrido más lentas proporcionan más tiempo para el crecimiento de las partículas, lo que conduce a tamaños de cristalito más grandes. Además, el tamaño de cristalito para la muestra de NaCl 0.01 M a 1 mV/s es de 26 nm, que es intermedio en comparación con las muestras de NaCl 0.1 M. El análisis XRD revela que las velocidades de barrido más bajas y las concentraciones de

electrolito más altas favorecen la formación de magnetita bien cristalizada con un tamaño de cristalito cercano a los 18 nm, lo que coincide con la síntesis de magnetita utilizando otras técnicas [159]–[161]. Por el contrario, las velocidades de barrido más altas y las concentraciones de NaCl más bajas promueven la formación de fases intermedias, como goethita y lepidocrocita, que pueden no convertirse completamente en magnetita.

Tabla 5-9 Tamaño promedio de cristalito basado en el DRX utilizando la familia de planos (131).

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
20 mV/s, NaCl 0.1 M	ND
10 mV/s, NaCl 0.1 M	35
5 mV/s, NaCl 0.1 M	18
1 mV/s, NaCl 0.1 M	18
1 mV/s, NaCl 0.01 M	26

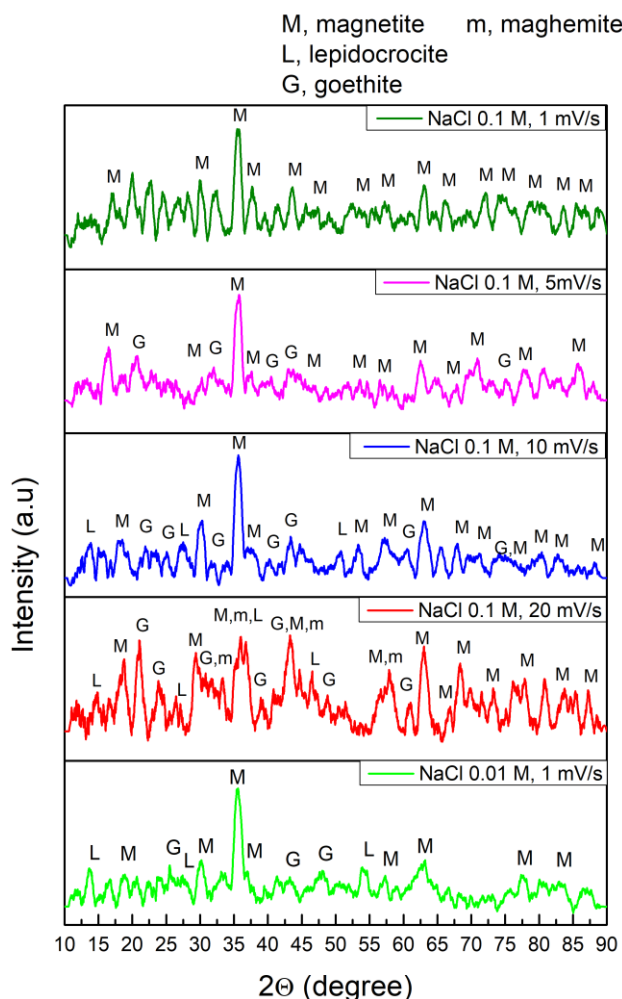


Figura 5-23 Difractogramas de rayos X de óxidos de hierro electrosintetizados a partir de acero al carbono a velocidades de barrido de a) 5 y 10 mV/s, utilizando NaCl como electrolito a concentraciones de 0.1 M y 1 mV/s, utilizando NaCl a una concentración de 0.01 M.

5.6 Síntesis y caracterización de magnetita/PANI/quitosano

5.6.1 FTIR magnetita/PANI/quitosano

En la figura 5-24 a y b, muestran los espectros FTIR de los dos métodos químicos propuestos para la síntesis del compósito de los tres materiales. En el cual se puede apreciar que por el método A, las señales presentes muestran únicamente a las señales que corresponden a la magnetita; 1624 y 550 cm^{-1} debido al grupo FeO. Por lo que este método se descartara para

las subsiguientes pruebas ya que no se generó la reacción esperada, probablemente a la falta de acidez del medio.

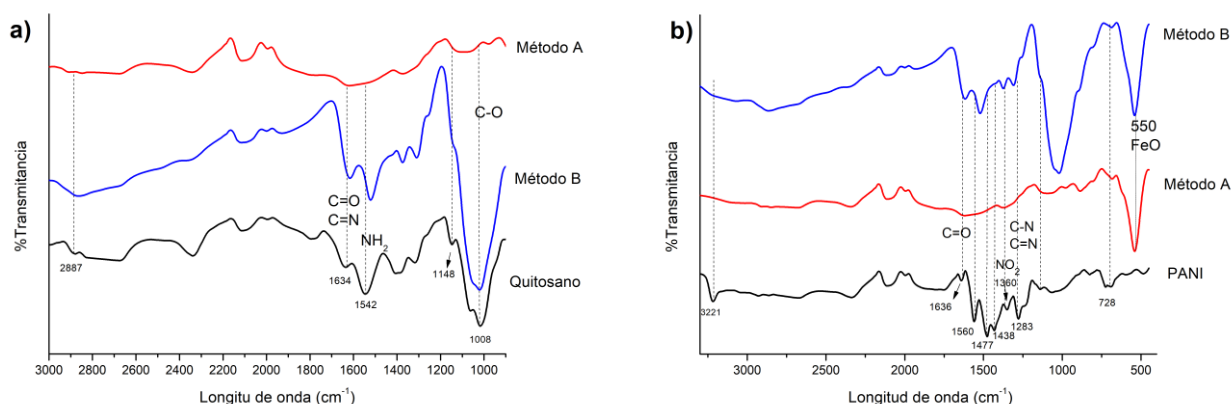


Figura 5-24 Espectro FTIR del compuesto magnetita/PANI/quitosano por el método A.

En cuanto al espectro FTIR del método B, se pueden observar más señales en la muestra, adicionalmente a las señales debido a la magnetita (550 y 1624 cm⁻¹ del grupo FeO), hay señales por la presencia del quitosano, 1008 cm⁻¹ por el grupo C-O, 1542 cm⁻¹ por el enlace NH₂ y 1630 cm⁻¹ debido a los grupos C=O y C=N amina primaria. En cuanto a la polianilina, muestra señales parecidas a este material a 1283 cm⁻¹ debido a la vibración de estiramiento del enlace C-N y C=N, a 1360 cm⁻¹ por el estiramiento del grupo NO₂ y 1630 cm⁻¹ debido al grupo C=O. Por lo que este trabajo se enfocará en el método B.

5.6.2 Análisis de tamaño de aglomeración por DLS en óxido de hierro/PANI/quitosano

Para los nanomateriales compuestos por magnetita/PANI/quitosano se examinaron tres concentraciones diferentes de: 8 ppm, 0.08 ppm y 0.016 ppm. La figura 5-25 muestra la distribución del tamaño de los diferentes nanomateriales compuestos a diferentes concentraciones, dispersos en agua destilada. La tabla 5-10 resume el tamaño de partícula promedio y el índice de polidispersidad (PDI) correspondiente. Las muestras dispersas a una concentración de 8 ppm, se observa un diámetro promedio superior a 100 nm en todas las condiciones. Esto indica una aglomeración significativa de nanopartículas, que va más allá

del rango nanométrico típicamente asociado con las nanopartículas (por debajo de 100 nm). La concentración de 8 ppm sigue siendo demasiado alta para mediciones precisas de DLS, ya que las partículas no tienen suficiente espacio para desplazarse libremente, lo que lleva a una agregación rápida debido a las interacciones magnéticas dipolo-dipolo [154]. Como se ve en la figura 5.24 a, los tamaños de partículas a esta concentración son principalmente superiores a 100 nm, lo que aumenta la probabilidad de aglomeración. A una concentración reducida de 0.08 ppm, los diámetros de las partículas varían entre 87 y 218 nm, como se muestra en la figura 5.24 b. Este rango de tamaño más pequeño sugiere que reducir la concentración disminuye la agregación a concentraciones más altas, lo que permite una medición más precisa del tamaño de partícula. Las partículas están más dispersas, pero el PDI sigue siendo alto, lo que indica cierta polidispersidad. La tabla 5-10 muestra que los valores de $PDI > 0.5$, lo que indica una amplia distribución del tamaño de partícula. En la concentración más baja de 0.016 ppm, los diámetros de las partículas se encuentran entre 50 nm y 180 nm, como se ve en la figura 5-24. Los tamaños de partículas en esta concentración son ligeramente menores que los observados a 0.08 ppm, debido posiblemente a la disminución de la agregación por la reducción de la concentración y por lo tanto las partículas se encuentran más dispersas. El PDI sigue siendo alto, cercano o igual a 1.0 para varias muestras, lo que indica un sistema altamente polidisperso. A pesar de la concentración más baja, la agregación de nanopartículas todavía está presente, probablemente debido a las propiedades magnéticas inherentes de las partículas. También es común que los diámetros de partículas medidos por DLS sean mayores que los observados a través de microscopía electrónica, ya que la técnica DLS tiene en cuenta no solo el diámetro del núcleo de la partícula sino también la contribución de la capa de hidratación circundante [154], [155]. Esta capa hidratada aumenta el tamaño efectivo medido por DLS, lo que a veces da como resultado lecturas más grandes que las de SEM

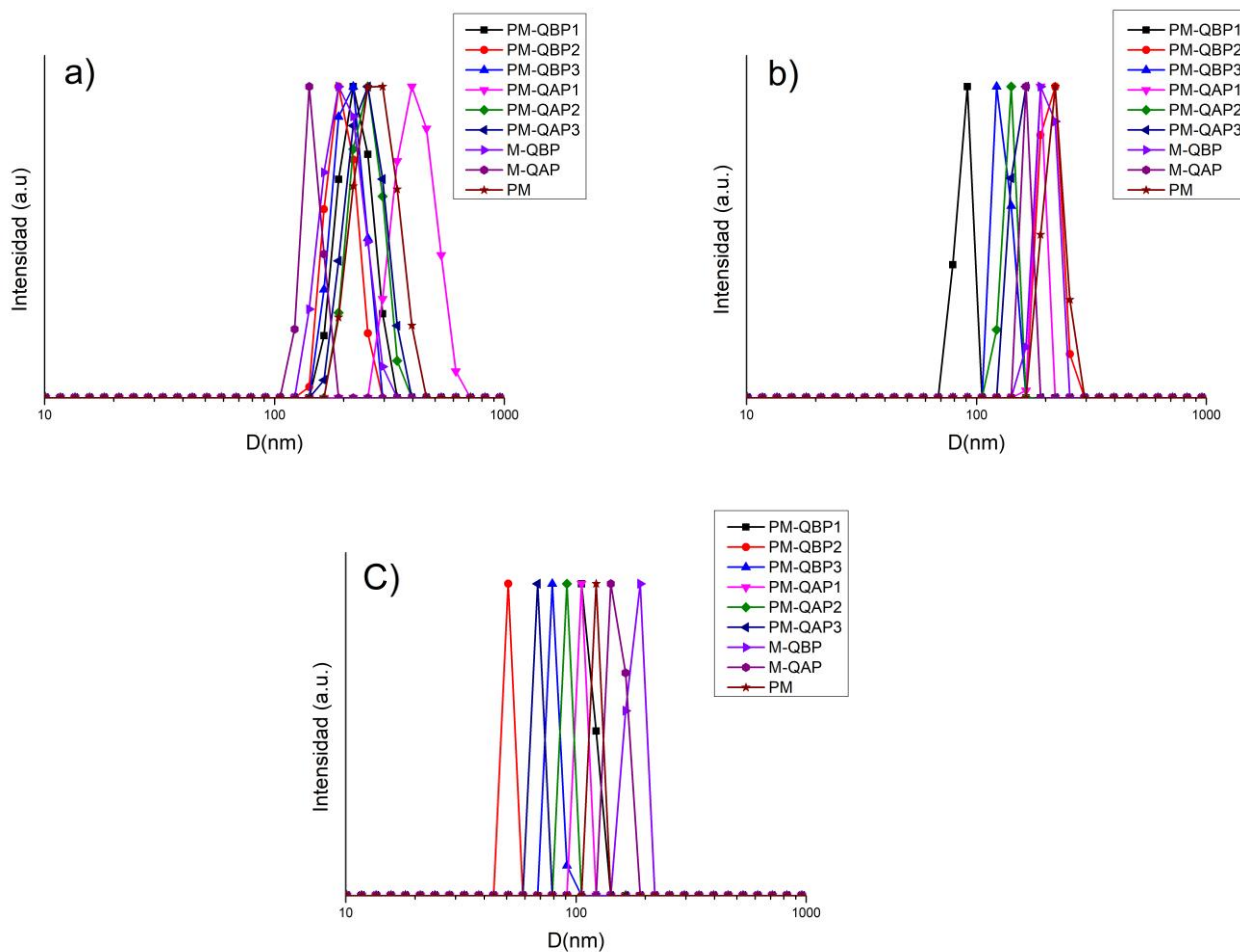


Figura 5-25 Distribución del tamaño de partícula por DLS de los compósitos óxido de hierro/PANI/quitosano en solución acuosa. Para concentraciones: a) 8 ppm, b) 0.08 ppm y c) 0.016 ppm.

Tabla 5-10 Tamaño medio de partícula y PDI, para muestras compósitos de óxido de hierro/PANI/quitosano; ultrasónicamente dispersos en agua a concentraciones de 8, 0.08 y 0.016 ppm.

Muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)	Índice de polidispersidad
8 ppm		
PM-QBP1	225.4	0.616
PM-QBP2	197.4	0.775
PM-QBP3	209.8	0.596
PM-QAP1	413.8	0.666
PM-QAP2	251.8	0.441
PM-QAP3	250.3	0.407
M-QBP	200.9	0.297
M-QAP	145.4	0.732
PM	278.7	0.382
0.08 ppm		
PM-QBP1	87.6	1.0
PM-QBP2	209	0.992
PM-QBP3	129.8	0.685
PM-QAP1	189.5	1.0
PM-QAP2	138.3	0.820
PM-QAP3	154.9	0.871
M-QBP	201.1	0.501
M-QAP	164.2	0.874
PM	217.6	0.592
0.016 ppm		
PM-QBP1	111.5	1.0
PM-QBP2	50.8	0.602
PM-QBP3	79.9	0.712
PM-QAP1	105.7	0.590
PM-QAP2	91.28	1.0
PM-QAP3	68.06	1.0
M-QBP	180.5	1.0
M-QAP	151.1	0.371
PM	122.4	1.0

5.6.3 Análisis de tamaño de partícula por microscopía electrónica de barrido (SEM) en óxido de hierro/PANI/quitosano

La morfología y el diámetro promedio de las partículas se investigaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con aumentos de 250x, 1000x y 10000x. Las micrografías a 250x y 1000x (figuras 5.26-5.35, a y b), muestran secciones aglomeradas, más grandes e incluso secciones más sólidas debido a la presencia del quitosano, diferente a la magnetita sin ningún aditamento (figura 5-35), que además se aglomeran debido a la interacción magnética dipolo-dipolo, que puede desestabilizar el sistema coloidal, haciendo que las nanopartículas se aglomeren. Con un aumento de 10,000x (figuras 5.26-5.35, c), una observación más detallada revela que las nanopartículas de magnetita están bien distribuidas en la matriz PANI-quitosano sin agregaciones notables. Además, estas nanopartículas tienden a exhibir una geometría casi esférica. Esta observación es crucial ya que sugiere una uniformidad en la forma de las partículas que es beneficiosa para aplicaciones que requieren un comportamiento de partículas y características de superficie consistentes. Los histogramas correspondientes a cada conjunto de condiciones (figuras 5.26-5.35, d) cuantifican estas observaciones, presentando la distribución del tamaño de partícula medida directamente a partir de las imágenes SEM. El análisis del tamaño de las partículas confirma los hallazgos de la microscopía (60 nm), con tamaños promedio que oscilan aproximadamente entre 91 nm-50 nm, respectivamente. Estas mediciones de tamaño son cruciales para aplicaciones donde la relación área superficial-volumen afecta significativamente la reactividad química y las propiedades físicas.

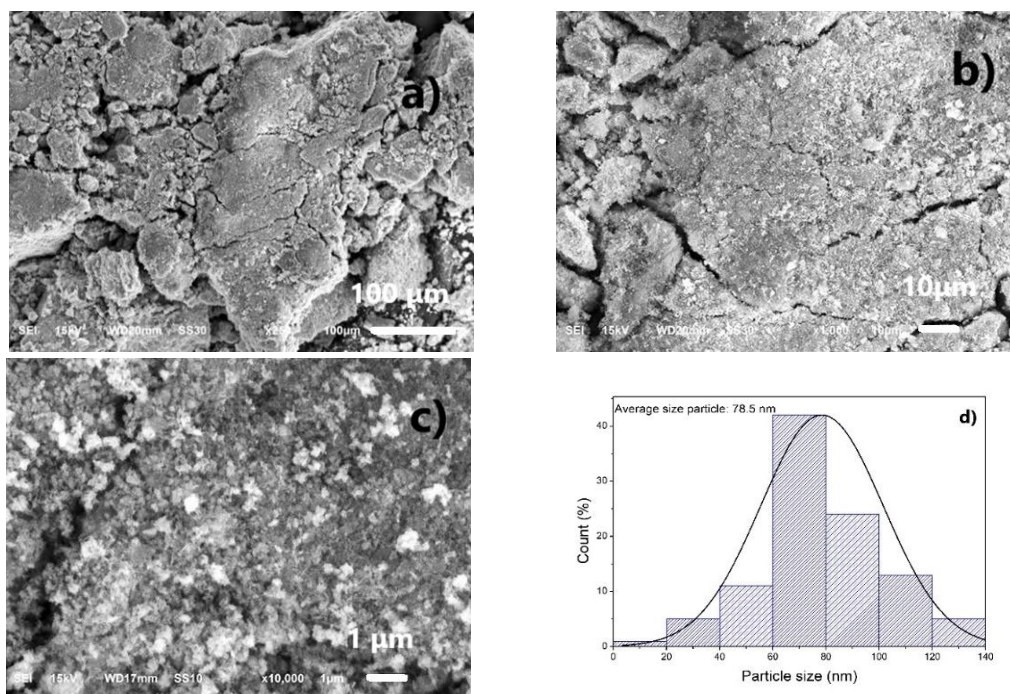


Figura 5-26 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (PM-QAP1), con una relación en moles por litro de 0.1:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.

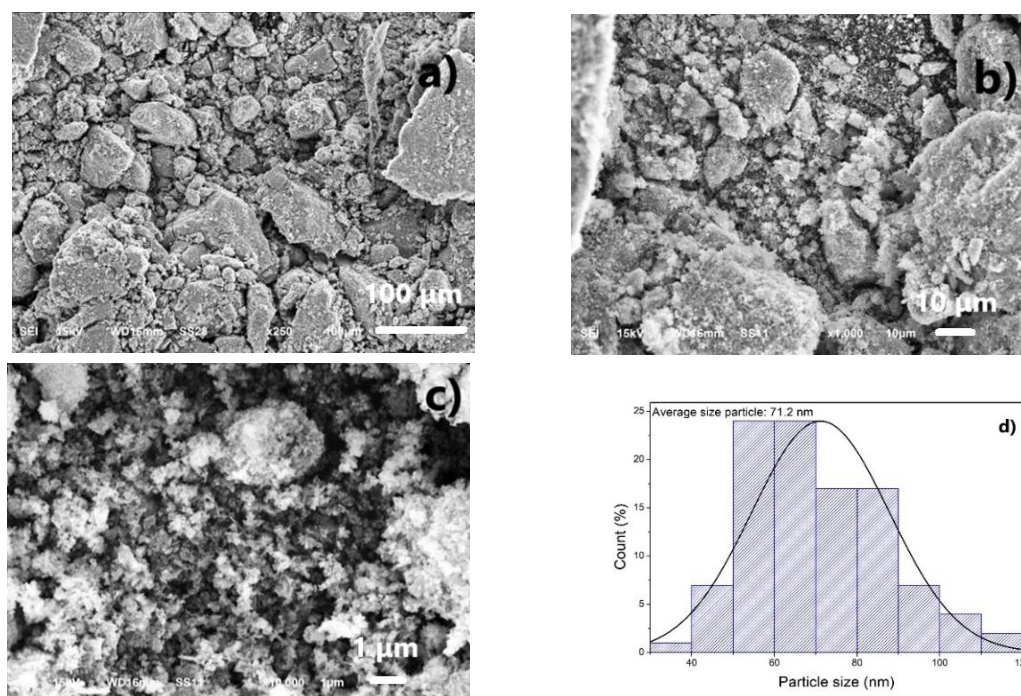


Figura 5-27 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (PM-QAP2), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.

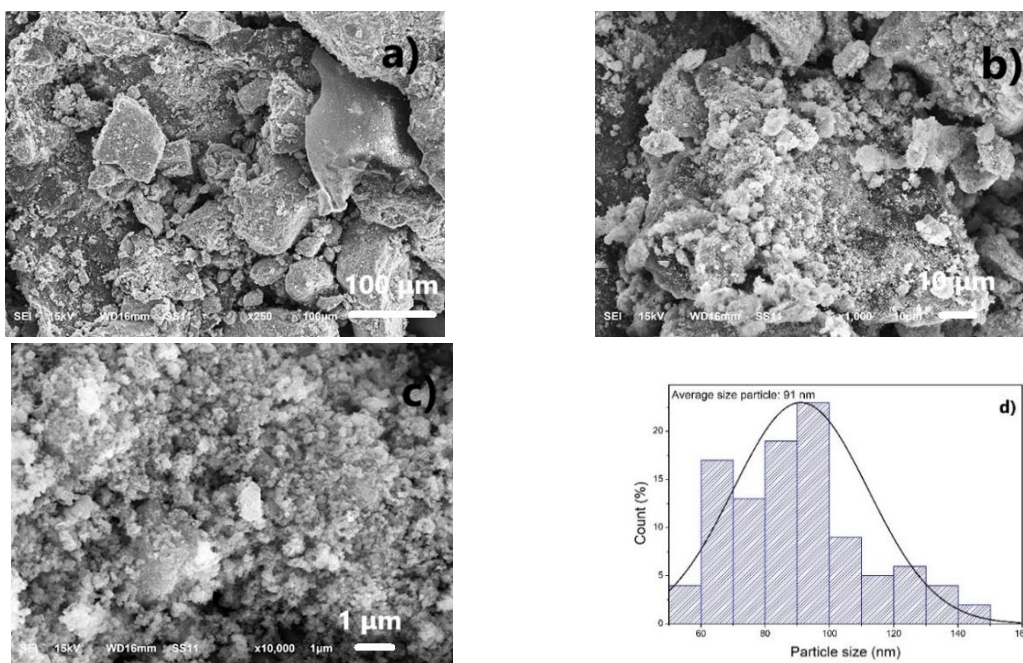


Figura 5-28 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (PM-QAP3), con una relación en moles por litro de 0.025:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.

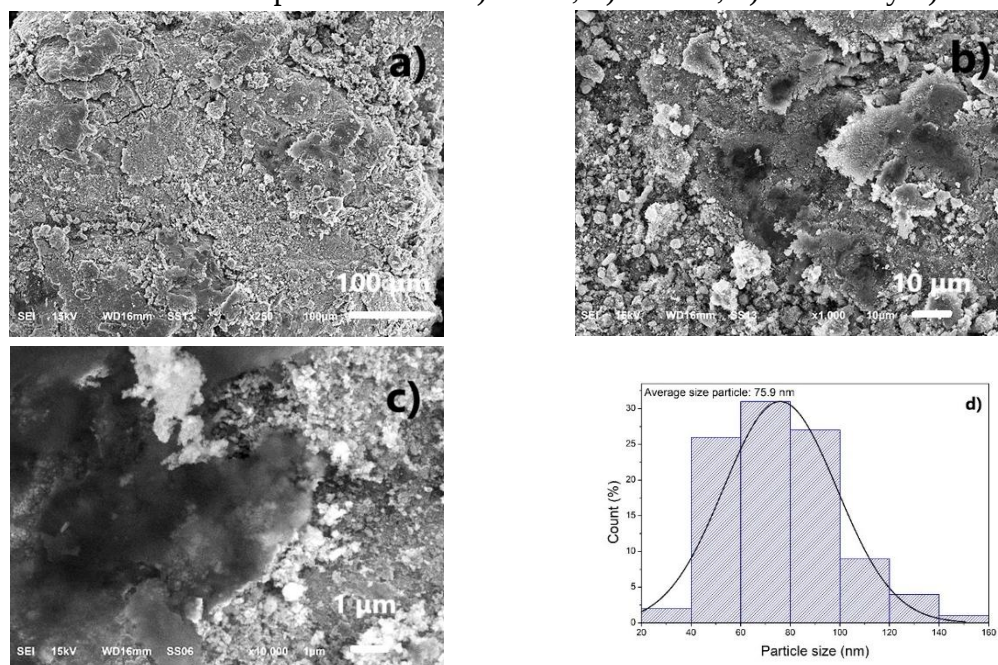


Figura 5-29 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (PM-QBP1), con una relación en moles por litro de 0.1:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.

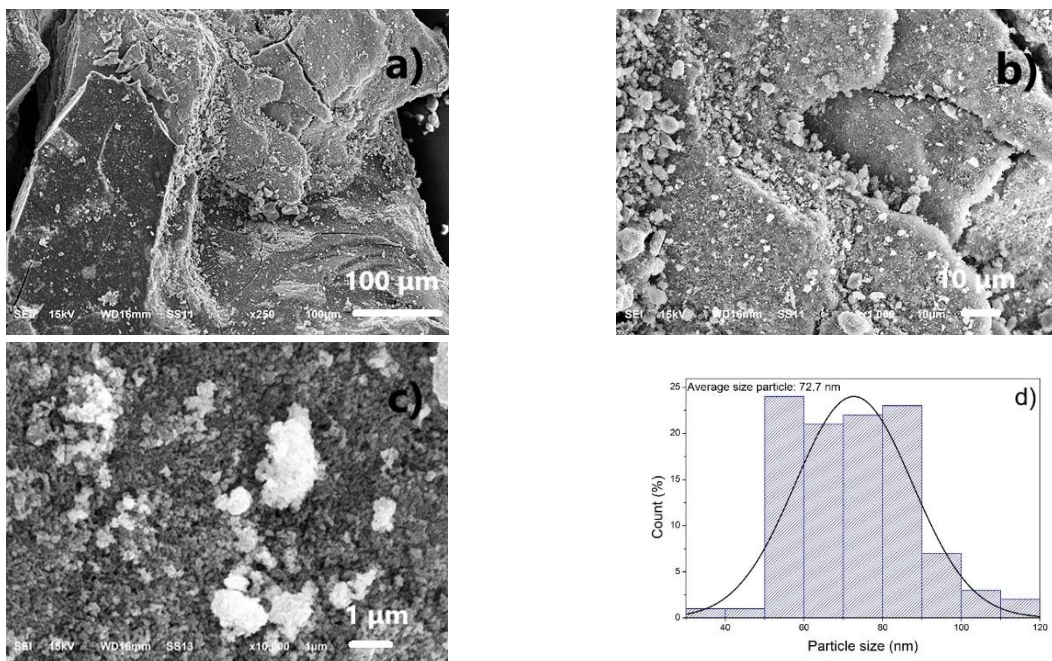


Figura 5-30 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (PM-QBP2), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.

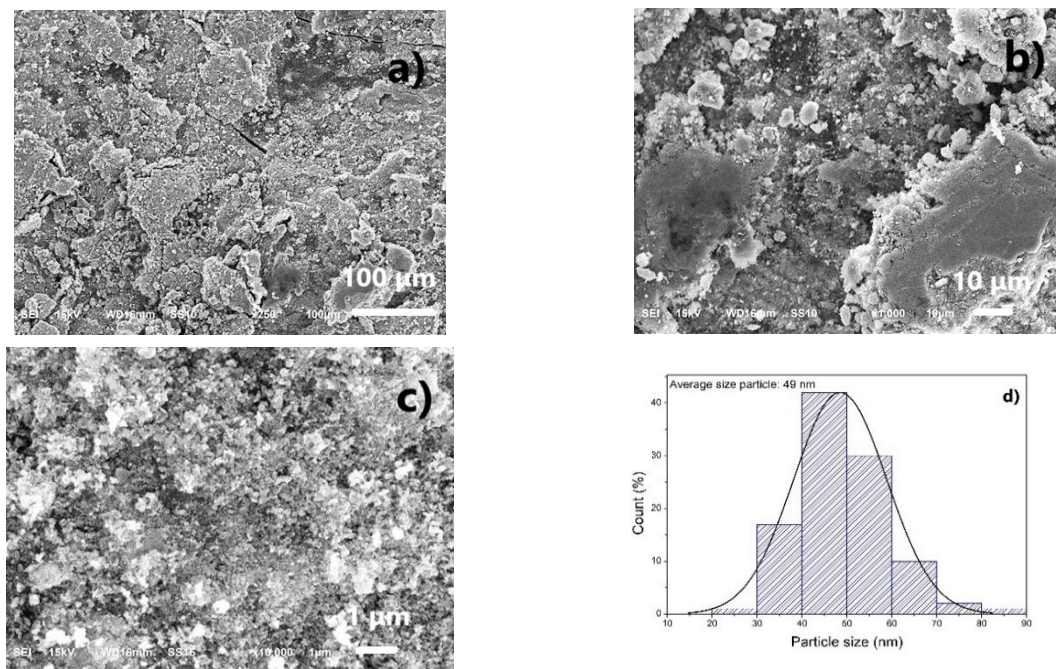


Figura 5-31 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (PM-QBP3), con una relación en moles por litro de 0.025:0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma

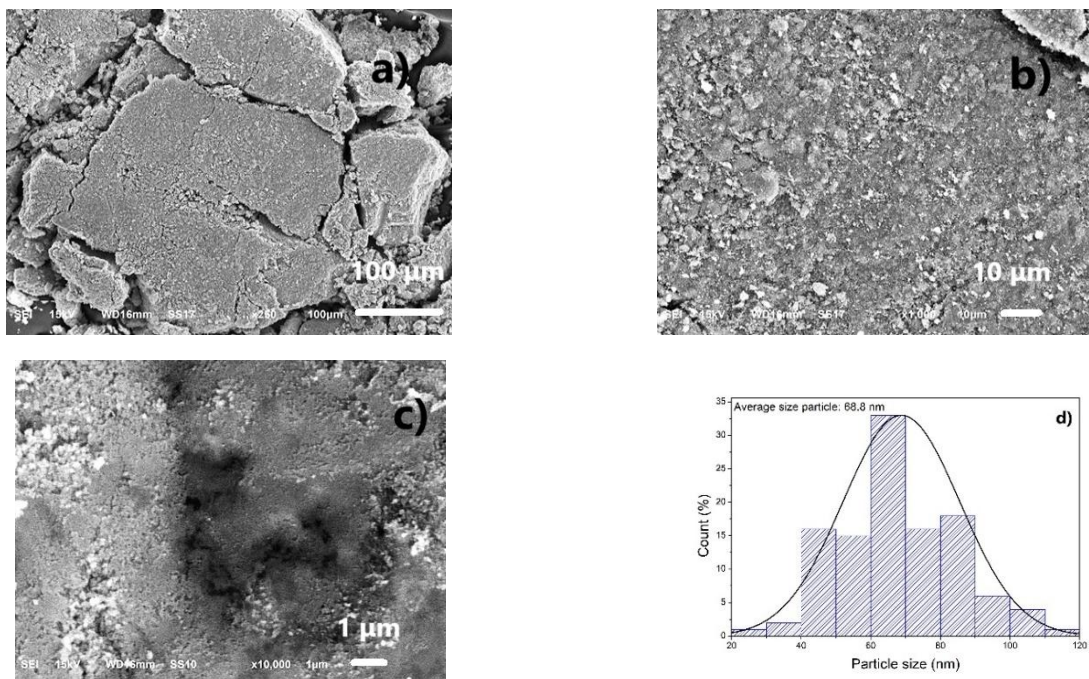


Figura 5-32 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de alto peso molecular (M-QAP), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.

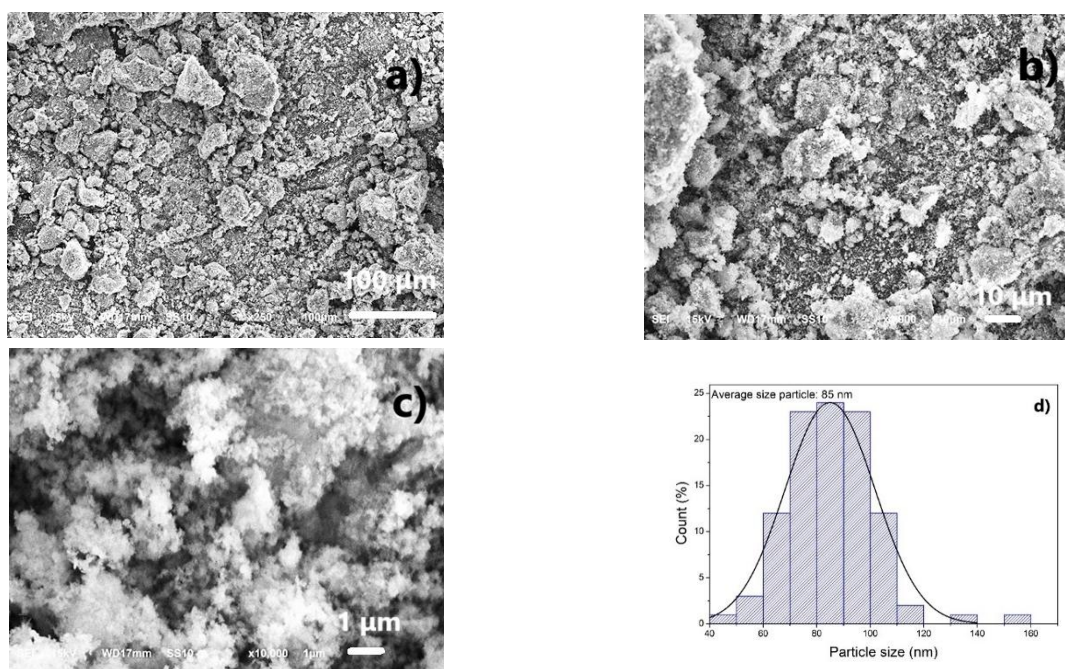


Figura 5-33 Compósito correspondiente a la síntesis química de óxido de hierro/PANI/quitosano de bajo peso molecular (M-QBP), con una relación en moles por litro de 0.05:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma.

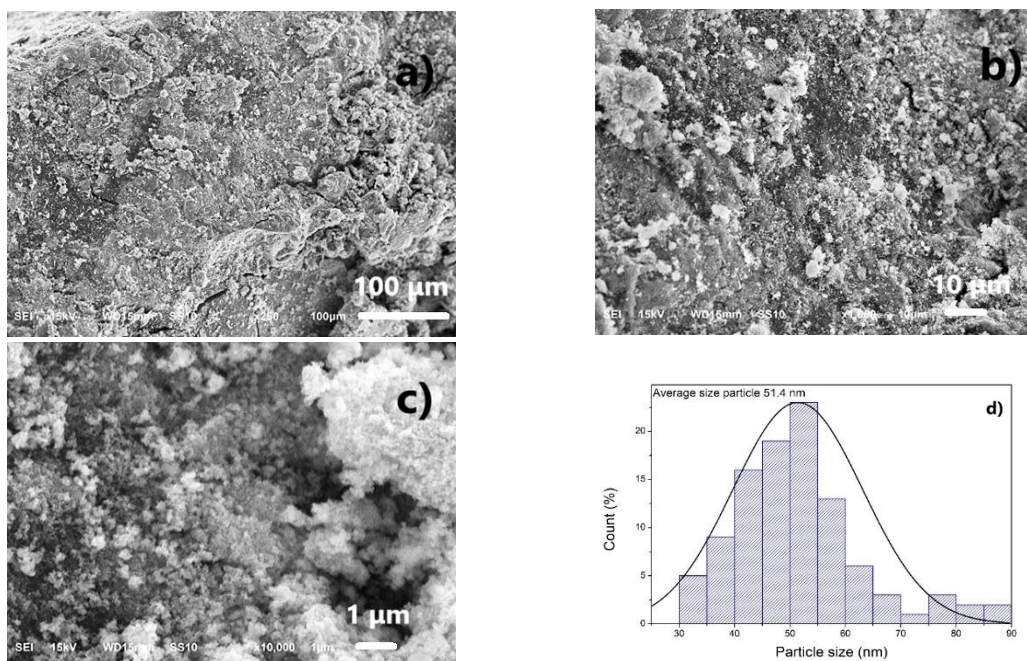


Figura 5-34 Compósito correspondiente a la síntesis química de anilina-óxido de hierro (PM), con una relación en moles por litro de 0.1:0.05 respectivamente. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma

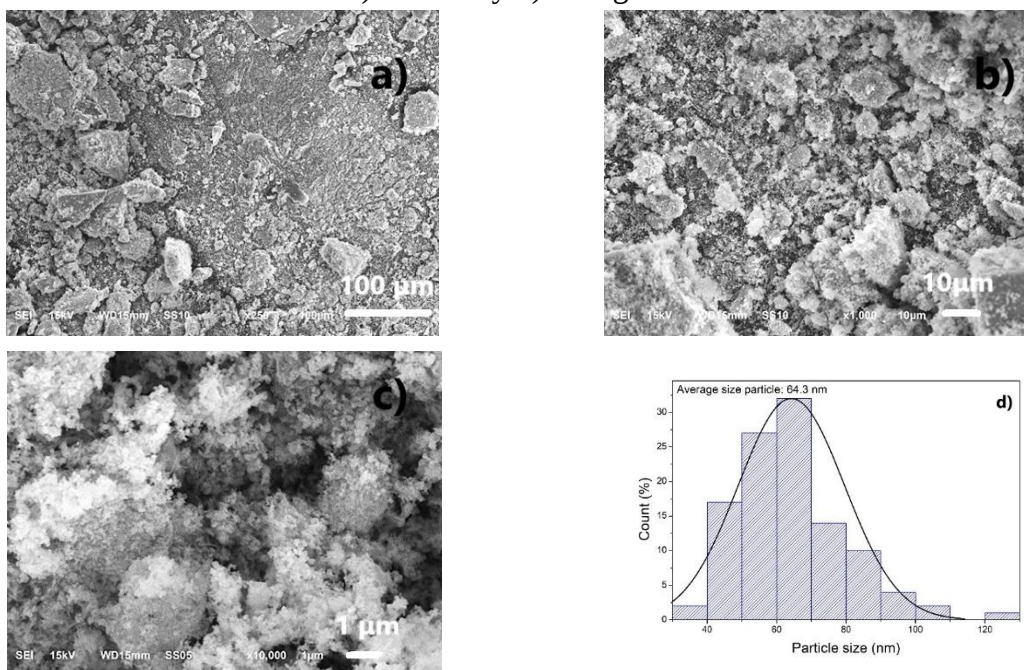


Figura 5-35 Óxido de hierro, obtenido por electro síntesis. a) 250 x, b) 1000 x, c) 10000 x y d) histograma

5.7 Sorción de asfaltenos en tolueno

Para la determinación de la longitud de onda apropiada para las pruebas de absorción asfaltenos-compósito en tolueno, se elaboraron soluciones de asfaltenos en tolueno con concentraciones entre 25-125 mg/L, que fueron leídas en el equipo de ultravioleta visible a una longitud de onda entre 0 y 500 nm, encontrando una señal a 410 nm, tal como se puede observar en la figura 5-36 a, asociado a las porfirinas que forman complejos con metales pesados como el níquel y el vanadio [162]. La gráfica de absorbancia a 410 nm versus concentración es mostrada en la figura 5-36 b, su linealidad indica que no hay alteración al variar la concentración. Por lo que, para las siguientes pruebas de absorción de asfaltenos con los distintos materiales para este proyecto se realizarán a una absorbancia de 410 nm.

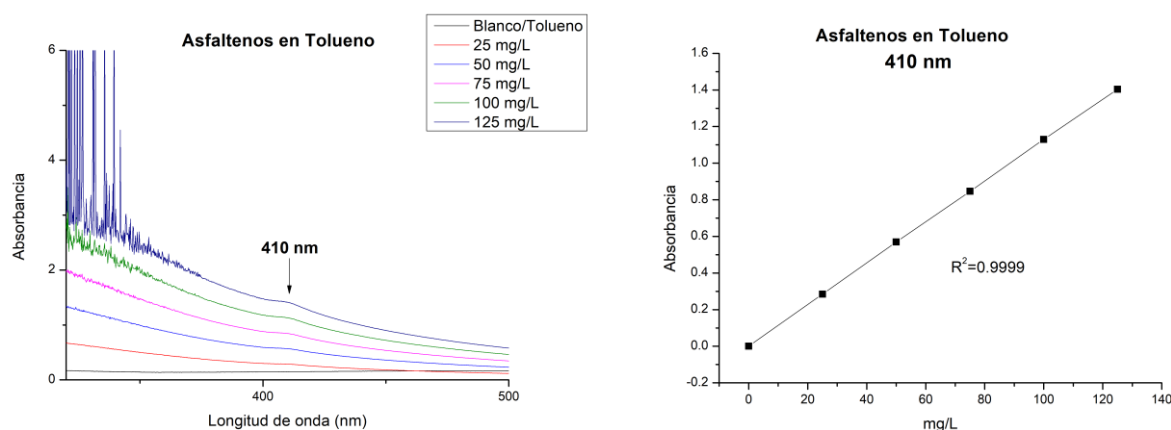


Figura 5-36 a) Asfaltenos en tolueno a distintas concentraciones leídas entre 0 y 500 nm, b) asfaltenos en tolueno de distintas concentraciones leídas a 410 nm.

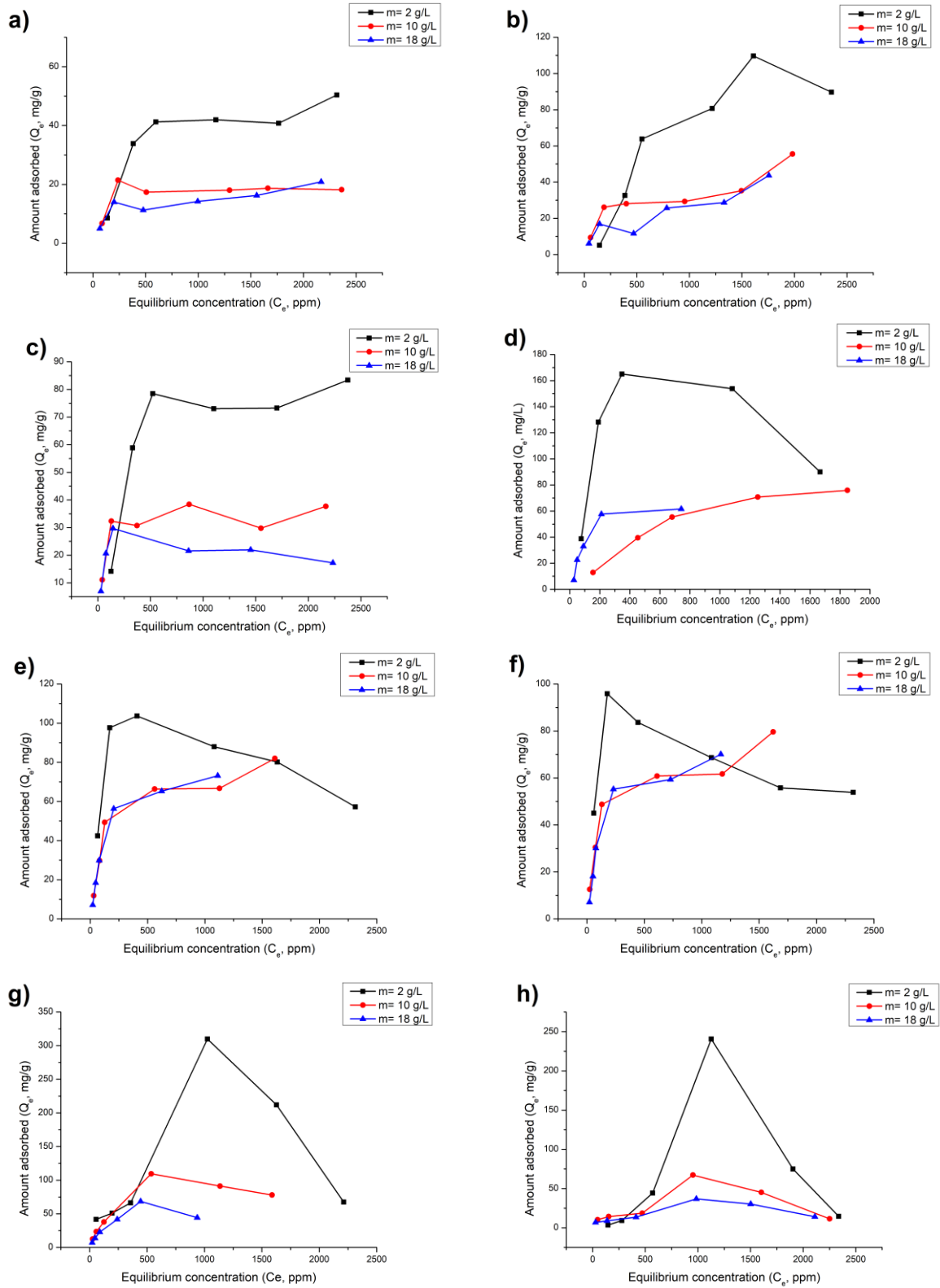
5.6.1 Isotermas de adsorción

De una solución de asfaltenos en tolueno con una concentración inicial de 3000 mg/L que se utilizó como solución madre, se obtuvieron soluciones de concentraciones (mg/L): 150, 300, 500, 1000, 1500 y 2000. A los cuales, se añadió el material (óxido de hierro/PANI/quitosano), en cantidades de 2, 10 y 18 g/L, en viales de 10 mL. Se dejaron en agitación mecánica (180 rpm) por 24 horas, para alcanzar el equilibrio. Pasado el tiempo se midió la cantidad de asfaltenos finales por el método UV-vis.

La cantidad de asfaltenos adsorbidos sobre la superficie del óxido de fierro fue calculado aplicando la ecuación 4.1. Los valores de la concentración de equilibrio (C_e) vs la cantidad adsorbida (Q_e) se muestran en las gráficas de la figura 5-37 sobre diferentes absorbentes. De acuerdo con esta figura, resulta el siguiente orden para la tasa de adsorción de los asfaltenos sobre diferentes absorbentes:

$$M/QAPM > M/PANI/QAPM > M/PANI > M > M/PANI/QBPM > M/QBPM$$

Los materiales con quitosano de alto peso molecular tuvieron mejor capacidad de absorción respecto a los materiales elaborados con quitosano de bajo peso molecular. Y se debe a que el quitosano de alto peso molecular tiene en su estructura molecular mayor cantidad de grupos amino (NH_2) e hidroxilo (OH^-) expuestos en su cadena, a diferencia del quitosano de bajo peso molecular, además que la longitud de la cadena es más grande en el quitosano de peso molecular alto, lo que conlleva a tener mayor área y disposición de adsorción [93], [94], estas características químicas del quitosano de alto peso molecular beneficio al compuesto de QAPM/M/PANI, muy al contrario del quitosano de bajo peso molecular, donde incluso su capacidad de adsorber los asfaltenos fue menor que la magnetita. En cuanto al compuesto M/PANI/QAPM ó M/PANI/QBPM, la mezcla de los tres materiales no forman ningún enlace de coordinación, sino que se estabilizan por las interacciones débiles coulombicas o de Van der Waals (Figura 5-38) [9], [113] y los heteroátomos de nitrógeno, azufre y oxígeno en las moléculas de asfaltenos interactúan con los recubrimientos a través de interacciones polares, electrostáticas o de van der Waals [11], [163], cuando la PANI no es mezclado con otro material su carga es positiva, el quitosano no presenta carga, pero cuando ambos reaccionan entre ellos se obtienen materiales con carga negativa e interactúa con los asfaltenos ya que poseen carga positiva, lo que ayuda a la afinidad entre quitosano/PANI y los asfaltenos [110]; sin embargo fue más significativo las cadenas largas disponibles en el quitosano de alto peso molecular. Además, para todos los casos la masa de 2 g/L adsorben mayor cantidad de asfaltenos respecto a 10 y 18 g/L, donde el compuesto M-QAP es el que presenta mayor efectividad con 310 mg/g. Que la cantidad de 2 g/L de adsorbente sea más efectivo que 10 y 18 g/L se debe a que a menor concentración hay más dispersión en la solución y a mayor concentración los adsorbentes se aglomeran entre ellos por la atracción dipolar debido a la magnetita, perdiendo rápidamente efectividad [7], [164].



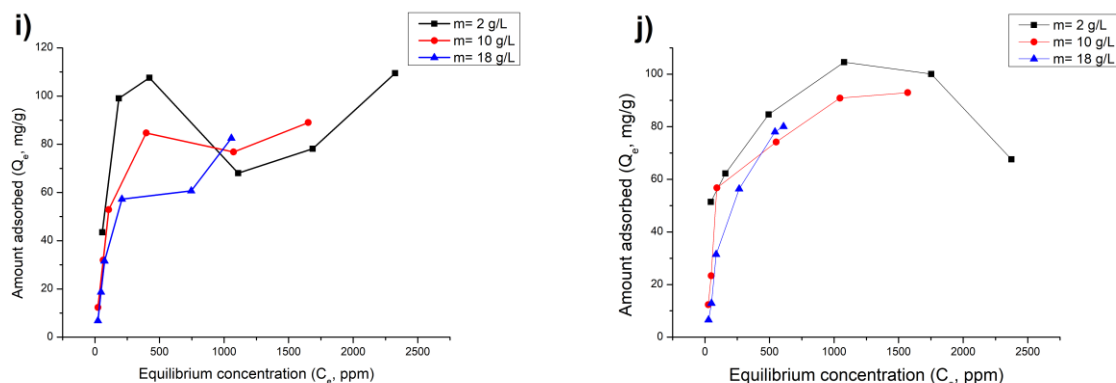


Figura 5-37 Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre el nanocompósito: a) PM-QBP1, b) PM-QBP2, c) PM-QBP3, d) PM-QAP1, e) PM-QAP2, f) PM-QAP3, g) M-QAP, h) M-QBP, i) magnetita, j) MP.

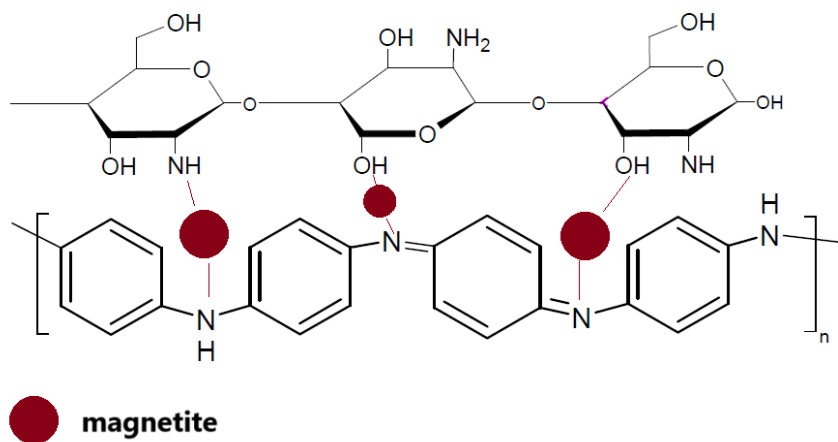


Figura 5-38 Estructura general a nivel molecular del compuesto tipo magnetita/PANI/quitosano.

Otra observación en las isotermas de adsorción es que la nanomagnetita muestra una representación de absorción del tipo multi componente atribuida a una fuerte absorción escalonada en múltiples capas (figura 5-36 i), al igual que las isotermas del tipo magnetita/PANI/quitosano (PM-QBP2, PM-QBP3, PM-QAP2, PM-QAP3) que contienen poca cantidad de PANI, donde las isotermas mostradas son del tipo multicomponente (figura 5-36 b, c, e, f) algunas de las investigaciones atribuyen este fenómeno a distintas causas, como las altas concentraciones de asfaltenos, por encima de 3000-5000 mg/L, sin embargo, en este trabajo la concentración máxima es de 2500 mg/L por lo que está no es la causa de

las isothermas multicomponentes, otros factores reportados que afectan las isothermas es el origen del aceite, la preparación de los asfaltenos, el tipo de adsorbente, las condiciones de reacción y el disolvente que se usa para re disolver las muestras de asfaltenos [165], [166] y para excluir alguna de estas causas se podría repetir el trabajo cambiando estas condiciones. Sin embargo, los compósitos con concentración alta de PANI como el compósito PM (PANI/magnetita) (figura 5-37 j) o PM-QAP (figura 5-37), donde se observa una isoterma de adsorción simple.

En cuanto a los modelos de adsorción, la nanomagnetita, los compósitos M-QAP, PM, PM-QAPM2 y PM-QAPM3, muestran un comportamiento descrito por el modelo de Langmuir, que corresponde al comportamiento más reportado en la literatura para estos sistemas[10], [167]. Este modelo empírico supone la adsorción monocapa (la capa adsorbida tiene una molécula de espesor) y la adsorción solo puede ocurrir en un número finito (fijo) de sitios localizados definidos, que son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral y se refiere a la adsorción homogénea [116], [168]. Asimismo, los parámetros de las isothermas de adsorción y los parámetros estadísticos se detallan en la tabla 5-11. Los compósitos PM-QBP1, PM-QBP2, PM-QBP3 y M-QBP, usando 10 y 18 g/L de adsorbente muestran un comportamiento descrito por el modelo de Langmuir, pero cuando se emplea 2 g/L de adsorbente se ajusta al modelo de Dubinin-Radushkevich, este modelo empírico se formuló inicialmente para el proceso de adsorción que sigue un mecanismo de llenado de poros y el modelo se aplica para expresar el proceso de adsorción que ocurre tanto en superficies homogéneas como heterogéneas [168].

Tabla 5-11 Resultados de los modelos de adsorción para el cóposito tipo magnetita/PANI/quitosano alto peso molecular.

<i>Models</i>	<i>Parameters</i>	PM-QAP 1, 2 g/L	PM-QAP 1, 10 g/L	PM-QAP 1, 18 g/L	PM-QAP 2, 2 g/L	PM-QAP 2, 10 g/L	PM-QAP 2, 18 g/L	PM-QAP 3, 2 g/L	PM-QAP 3, 10 g/L	PM-QAP 3, 18 g/L
Langmuir	K_L (L/mg)	-0.0174	0.0009	0.0068	-0.0076	0.0063	0.0060	-0.0101	0.0072	0.0060
	Q_m (mg/g)	98.9	127.55	75.82	60.86	85.03	84.53	53.11	79.05	78.43
	R^2	0.9203	0.90	0.9204	0.9358t	0.9779	0.9866	0.9872	0.9639	0.9825
Freundlich	K_F	22.80	0.4	1.64	50.63	4.19	1.97	68.24	5.30	2.10
	$1/n$	0.2519	0.7242	0.6026	0.0623	0.4184	0.5551	-0.0082	0.3737	0.5288
	R^2	0.7108	0.9096	0.7109	-0.1717	0.8015	0.8393	-0.2480	0.8200	0.8272
Tempkin	b_T (J/mol)	139.74	93.96	144.80	967.35	154.63	141.94	-1407	177.71	155.63
	A_T (L/g)	1.69	0.0107	0.0736	3.5E+10	0.0921	0.0721	5.33E-20	0.1309	0.0758
	R^2	0.8843	0.9862	0.8843	-0.2219	0.9269	0.9623	-0.2295	0.9155	0.9470
Dubinin-Radushkevich	K_{ad}	-0.0012	-0.0064	-0.0003	-0.0005	-0.0003	-0.0002	-0.0002	-0.0002	-0.0002
	E (J/mol)	20.32	8.83	44.27	33.32	43.72	53.66	46.19	55.94	53.27
	q_s (mg/g)	138.99	63.83	50.94	84.90	60.46	50.54	69.92	56.8	48.02
	R^2	0.9306	0.9119	0.9306	0.4536	0.8328	0.7936	0.1311	0.8125	0.7849

Tabla 5-12 Resultados de los modelos de adsorción para el compuesto tipo magnetita/PANI/quitosano bajo peso molecular.

<i>Models</i>	<i>Parameters</i>	PM-QBP 1, 2 g/L	PM-QBP 1, 10 g/L	PM-QBP 1, 18 g/L	PM-QBP 2, 2 g/L	PM-QBP 2, 10 g/L	PM-QBP 2, 18 g/L	PM-QBP 3, 2 g/L	PM-QBP 3, 10 g/L	PM-QBP 3, 18 g/L
Langmuir	K_L (L/mg)	0.002073	0.0177	0.0033	0.0001	0.0026	0.0015	0.0026	0.0158	-0.0204
	Q_m (mg/g)	58.31	18.88	21.49	454.54	53.56	49.95	95.78	36.23	18.12
	R^2	0.9081	0.9939	0.9304	0.1819	0.7990	0.5452	0.9256	0.9625	0.9730
Freundlich	K_F	0.9454	3.78	1.59	0.0572	2.31	1.22	2.07	6.67	8.36
	$1/n$	0.5333	0.2225	0.3286	1.01	0.3985	0.4495	0.5046	0.2366	0.1342
	R^2	0.6784	0.3170	0.7318	0.7988	0.7982	0.7606	0.5880	0.4986	0.0265
Tempkin	b_T (J/mol)	198.24	1016.63	700.52	69.98	252.91	304.69	124.34	486.99	1778.43
	A_T (L/g)	0.0247	1.56	0.0887	0.0083	0.0471	0.0361	0.0357	0.8546	4350
	R^2	0.7895	0.2165	0.74103	0.8759	0.7193	0.6526	0.6743	0.5079	-0.1160
Dubinin- Radushkevich	K_{ad}	-0.005	-0.0013	-0.0008	-0.0097	-0.0008	-0.0005	-0.0045	-0.0003	-0.0001
	E (J/mol)	10	19.92	24.99	7.18	25.19	33.22	10.55	38.18	53.90
	q_s (mg/g)	44.29	19.24	15.47	80.93	34.85	23.76	78.86	34.57	22.78
	R^2	0.9838	0.8972	0.8087	0.9263	0.7788	0.52362	0.9883	0.9360	0.8109

Tabla 5-13 Resultados de los modelos de adsorción para el cómposito tipo magnetita/QAP, magnetita/QBP y magnetita/PANI.

<i>Models</i>	<i>Parameters</i>	M-QAP, 2 g/L	M-QAP, 10 g/L	M-QAP, 18 g/L	M-QBP, 2 g/L	M-QBP, 10 g/L	M-QBP, 18 g/L	PM, 2 g/L	PM, 10 g/L	PM, 18 g/L
Langmuir	K_L (L/mg)	-0.0109	0.0094	0.0113	0.0105	-0.0044	-0.0192	-0.0132	0.0066	0.0021
	Q_m (mg/g)	90.66	90.25	52.79	25.30	14.31	17.69	75.41	102.04	145.56
	R^2	0.5718	0.9513	0.9052	0.2251	0.6015	0.7287	0.9137	0.9931	0.8583
Freundlich	K_F	8.55	3.31	1.66	0.0791	4.31	2.32	32.79	4.29	0.6494
	$1/n$	0.3837	0.4784	0.5499	0.8907	0.2599	0.3143	0.135	0.4434	0.7755
	R^2	0.2929	0.8485	0.8254	0.2628	0.0638	0.5171	0.4200	0.8093	0.9303
Tempkin	b_T (J/mol)	58.19	118.45	176.82	81.01	346.50	510.02	254.19	127.83	100.14
	A_T (L/g)	0.0378	0.0698	0.0728	0.0118	0.1036	0.1081	6.18	0.0935	0.0404
	R^2	0.1182	0.7363	0.6944	-0.0764	0.0113	0.2892	0.3516	0.9342	0.9890
Dubinin- Radushkevich	K_{ad}	-0.0005	-0.0002	-0.0002	-0.0101	-0.0003	-0.0001	-0.0002	-0.0002	-0.0003
	E (J/mol)	30.04	49.75	56.54	7.03	37.97	61.82	53.47	47.36	40.63
	q_s (mg/g)	112.52	66.08	38.33	52.4	25.52	18.32	83.20	72.90	55
	R^2	0.0867	0.6253	0.6748	0.4488	0.0538	0.2227	0.3927	0.8277	0.7727

Tabla 5-14 Resultados de los modelos de adsorción para la magnetita.

<i>Models</i>	<i>Parameters</i>	M, 2 g/L	M, 10 g/L	M, 18 g/L
Langmuir	K_L (L/mg)	0.0086	0.0090	0.0051
	Q_m (mg/g)	97.85	92.34	90.25
	R^2	0.8884	0.9877	0.9321
Freundlich	K_F	34.38	5.12	1.95
	$1/n$	0.1359	0.4147	0.5573
	R^2	0.1256	0.7715	0.8110
Tempkin	b_T (J/mol)	286.07	140.91	136.72
	A_T (L/g)	32.44	0.1226	0.0692
	R^2	0.0363	0.8744	0.9294
Dubinin-Radushkevich	K_{ad}	-0.0004	-0.0002	-0.0002
	E (J/mol)	35.98	55.10	49.5
	q_s (mg/g)	0.9996	68.24	53.58
	R^2	0.6118	0.8149	0.8307

6 Conclusiones y recomendaciones

Se puede concluir, que el hidrocarburo seleccionado, Juan Casiano, es un crudo pesado, por lo que favoreció la extracción de asfaltenos que se emplearon para el estudio de la cinética de sorción de asfaltenos en el material adsorbente.

Y el análisis realizado a los asfaltenos, corroboran la presencia de metales como el vanadio y el níquel en forma de porfirina, que contribuyen en la adsorción de los asfaltenos sobre el material quitosano/PANI/magnetita debido a las interacciones π - π .

Se obtuvo magnetita por voltamperometría cíclica utilizando como electrolito el NaCl 0.1 M a velocidad baja de barrido de 1 mV/s, la fase magnetita se confirmó mediante DRX y FTIR. Además, se confirmó que su talla es ~ 60 nm por medio de las técnicas SEM y DLS.

La obtención de nanocompuestos del tipo magnetita/PANI/quitosano se obtuvieron por síntesis química. En la prueba de sorción de asfaltenos en tolueno se obtuvo mayor eficacia empleando el compuesto magnetita/quitosano de alto peso molecular con una adsorción máxima de 310 mg/g utilizando 2 g/L de adsorbente, este compuesto mostro mayor efectividad debido a que las cadenas en el quitosano de alto peso molecular son más largas y están expuestas en mayor cantidad los iones hidroxilos (OH^-) y aminos (NH_2^+), que adsorben los asfaltenos por interacciones del tipo Van der Waals e interacciones π - π . Este compuesto mostro un comportamiento descrito por el modelo de Langmuir, que supone la adsorción en monocapa. Y los compósitos sintetizados con quitosano de bajo peso molecular (PM-QBP1, PM-QBP2, PM-QBP3 y PM-QBP) usando 2 g/L de adsorbente mostraron comportamiento descrito por el modelo de Dubinin-Radushkevich, aunque estos compósitos fueron los que menor efectividad tuvieron para la sorción de asfaltenos.

Glosario

Asfaltenos: es un precipitado de color oscuro que se obtiene del petróleo crudo a través de n-alcanos, pero son solubles en compuestos aromáticos y tienen un peso molecular muy alto y están compuestos de una gran cantidad de anillos aromáticos unidos por cadenas parafínicas.

Compósito: es un material que se obtiene al combinar dos o más materiales y las propiedades del nuevo material son superiores a las de los componentes por separado y se diseñan para tener mayor fortaleza, eficiencia o durabilidad.

Electrodos: son aquellos conductores que se sumergen en un medio, al que transmiten o del que reciben una corriente eléctrica.

Electroquímica: es una rama de la química que estudia la relación entre la energía química y la energía eléctrica en un medio líquido y las reacciones se centran en la superficie de los electrodos.

Isotermas de adsorción: es un gráfico que caracteriza la relación entre la concentración de un soluto en una superficie y la concentración del mismo soluto en un líquido con el que está en contacto, a presión y temperatura constante.

Magnetita: una de las fases de óxido de hierro, que corresponde a la estructura Fe_3O_4 .

Voltamperometría cíclica: es un tipo de medida electroquímica, el potencial del electrodo de trabajo aumenta linealmente en función del tiempo y después de que se alcanza el potencial establecido, el potencial del electrodo de trabajo aumenta en dirección opuesta del potencial para volver al inicio.

Bibliografía

- [1] C. Guillermo, F. Trejo, J. Ancheyta, and A. Carlos, "Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión," *Rev. Soc. Química México*, vol. 48, pp. 179–188, 2004.
- [2] K. Akbarzadeh *et al.*, "Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial," *Oilf. Rev.*, pp. 24–47, 2007, [Online]. Available: http://www.water.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p22_43.pdf.
- [3] C. Juan and J. María, "Biodegradabilidad de las fracciones de resinas y asfaltenos por pseudomonas en suelo impactado con crudo mediano," *Rev. Ing. UC*, vol. 13, no. 2, pp. 7–13, 2006.
- [4] B. Borges, E. Del Carpio, C. Urbina de Navarro, and N. Ortega, "Caracterización Morfológica y espectroscópica de asfaltenos provenientes de diferentes crudos," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 218–229, 2014.
- [5] Y. Kazemzadeh, S. E. Eshraghi, K. Kazemi, S. Sourani, M. Mehrabi, and Y. Ahmadi, "Behavior of asphaltene adsorption onto the metal oxide nanoparticle surface and its effect on heavy oil recovery," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 1, pp. 233–239, 2015.
- [6] J. M. Mejia, M. A. Ruiz, P. Benjumea, D. B. Riffel, and F. B. Cortes, "Sorption of Asphaltenes onto Nanoparticles of Nickel Oxide Supported on Nanoparticulated Silica Gel," *Energy and Fuels*, pp. 1725–1730, 2012.
- [7] M. Ayad, N. Salahuddin, A. Fayed, B. P. Bastakoti, N. Suzuki, and Y. Yamauchi, "Chemical design of a smart chitosan-polypyrrole-magnetite nanocomposite toward efficient water treatment," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 39, pp. 21812–21819, 2014.
- [8] X. Jiang, J. Cheng, H. Zhou, F. Li, W. Wu, and K. Ding, "Polyaniline-coated chitosan-functionalized magnetic nanoparticles: Preparation for the extraction and analysis of endocrine-disrupting phenols in environmental water and juice samples," *Talanta*, vol. 141, pp. 239–246, 2015.
- [9] M. M. Ayad, W. A. Amer, and M. G. Kotp, "Magnetic polyaniline-chitosan nanocomposite decorated with palladium nanoparticles for enhanced catalytic reduction of," *Mol. Catal.*, vol. 439, pp. 72–80, 2017.
- [10] H. Rezvani, Y. Kazemzadeh, M. Sharifi, M. Riazi, and S. Shojaei, "A new insight into Fe₃O₄-based nanocomposites for adsorption of asphaltene at the oil/water interface: An experimental interfacial study," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 177, no. February, pp. 786–797, 2019.
- [11] N. Setoodeh, P. Darvishi, and A. Lashanizadegan, "A comparative study to evaluate the performance of coated Fe₃O₄ nanoparticles for adsorption of asphaltene from crude oil in bench scale," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 5, pp. 711–720, 2018.
- [12] N. Setoodeh, P. Darvishi, and F. Esmaeilzadeh, *Adsorption of asphaltene from crude oil by applying polythiophene coating on Fe₃O₄ nanoparticles*, vol. 39, no. 4. 2018.
- [13] N. Setoodeh, P. Darvishi, and A. Lashanizadegan, *Enhancing of asphaltene*

- adsorption onto Fe₃O₄ nanoparticles coated with metal-organic framework Mil-101 (Cr) for the inhibition of asphaltene precipitation, vol. 39, no. 3. 2018.
- [14] Z. H. Dastgerdi, S. S. Meshkat, S. Hosseinzadeh, and M. D. Esrafil, "Application of Novel Fe₃O₄-Polyaniline Nanocomposites in Asphaltene Adsorptive Removal: Equilibrium, Kinetic Study and DFT Calculations," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 1160–1170, 2019.
 - [15] N. Setoodeh, P. Darvishi, A. Lashanizadegan, and F. Esmailzadeh, "A comparative study for evaluating the performance of five coatings applied on Fe₃O₄ nanoparticles for inhibition of asphaltene precipitation from crude oil," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 11, pp. 1616–1632, 2020.
 - [16] V. R. Shaumbwa, D. Liu, B. Archer, J. Li, and F. Su, "Preparation and application of magnetic chitosan in environmental remediation and other fields: A review," *J. Appl. Polym. Sci.*, no. May, p. 51241, 2021.
 - [17] M. D. Contreras-Mateus, M. T. López-López, E. Ariza-León, and A. Chaves-Guerrero, "Rheological implications of the inclusion of ferrofluids and the presence of uniform magnetic field on heavy and extra-heavy crude oils," *Fuel*, vol. 285, no. September 2020, 2021.
 - [18] S. Ansari *et al.*, "Experimental measurement and modeling of asphaltene adsorption onto iron oxide and lime nanoparticles in the presence and absence of water," *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–13, 2023.
 - [19] M. Sepahvand, H. Ghalenavi, F. Salari Goharrizi, M. Schaffie, and A. Hemmati-Sarapardeh, "Integrating low salinity water, surfactant solution, and functionalized magnetite nanoparticles with natural acidic groups for enhanced oil recovery: Interfacial tension study," *J. Mol. Liq.*, vol. 405, p. 124944, 2024.
 - [20] J. Ancheyta and J. G. Speight, *Hydroprocessing of heavy oil and residua*, 1st editio. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.
 - [21] H. Khatib, "IEA World Energy Outlook 2011-A comment," *Energy Policy*, vol. 48, pp. 737–743, 2012.
 - [22] J. Lluch Urpí, *Tecnología y margen de refino del petróleo*. Madrid: Díaz de Santos, 2004.
 - [23] E. Parra Iglesias, *Petróleo y gas natural*, 1st editio. Madrid: Akal S.A., 2003.
 - [24] S. Jafarinejad, *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*. Elsevier Science, 2016.
 - [25] R. E. Correa Pabón and C. R. de Souza Filho, "Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity," *Fuel*, vol. 237, no. May 2018, pp. 1119–1131, 2019.
 - [26] R. G. Santos, W. Loh, A. C. Bannwart, and O. V Trevisan, "AN OVERVIEW OF HEAVY OIL PROPERTIES AND ITS RECOVERY AND TRANSPORTATION METHODS," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 03, pp. 571–590, 2014.
 - [27] N. J. Hyne, *Nontechnical guide to petroleum. Geology, exploration, drilling and production*. Nashville: PennWell, 2019.
 - [28] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales II*, Third. Barcelona: Ed. Reverte, 2007.
 - [29] P. Atkins and J. de Paula, *Química - Física*, Octava. Buenos Aires: Editorial Medica Panamericana, 2006.

- [30] L. V. Cristobal, "Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro," *Av. en Química*, vol. 1, no. 2, pp. 15–21, 2006.
- [31] R. Kumar, M. Oves, T. Ameerli, N. H. Al-Makishah, and M. A. Barakat, "Hybrid chitosan/polyaniline-polypyrrole biomaterial for enhanced adsorption and antimicrobial activity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 490, pp. 488–496, 2017.
- [32] G. Crini, "Historical review on chitin and chitosan biopolymers," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 1623–1643, 2019.
- [33] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, G. Torri, and G. Crini, *Fundamentals and Applications of Chitosan*. 2019.
- [34] M. H. Periyah, A. S. Halim, and A. Z. M. Saad, "Chitosan: A promising marine polysaccharide for biomedical research," *Pharmacogn. Rev.*, vol. 10, no. 19, pp. 39–42, 2016.
- [35] A. Shakeel and I. Saiqa, *Chitosan: Derivatives, Composites and Applications*, First. Beverly: Scrivener, 2017.
- [36] I. Hamed, F. Özogul, and J. M. Regenstein, "Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitoooligosaccharides): A review," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 40–50, 2016.
- [37] F. Croisier and C. Jérôme, "Chitosan-based biomaterials for tissue engineering," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 4, pp. 780–792, 2013.
- [38] A. M. Abdel-Mohsen *et al.*, "Chitosan-glucan complex hollow fibers reinforced collagen wound dressing embedded with aloe vera. Part I: Preparation and characterization," *Carbohydr. Polym.*, vol. 230, p. 115708, 2020.
- [39] M. Tavakoli, S. Karbasi, and S. Soleymani Eil Bakhtiari, "Evaluation of physical, mechanical, and biodegradation of chitosan/graphene oxide composite as bone substitutes," *Polym. Technol. Mater.*, vol. 59, no. 4, pp. 430–440, 2020.
- [40] R. Riva, H. Ragelle, A. Des Rieux, N. Duhem, C. Jérôme, and V. Préat, "Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 244, no. 1, pp. 19–44, 2011.
- [41] K. Azuma, T. Osaki, S. Minami, and Y. Okamoto, "Anticancer and Anti-Inflammatory Properties of Chitin and Chitosan Oligosaccharides," *J. Funct. Biomater.*, vol. 6, no. 1, pp. 33–49, 2015.
- [42] V. R. G. Dev, J. Venugopal, S. Sudha, G. Deepika, and S. Ramakrishna, "Dyeing and antimicrobial characteristics of chitosan treated wool fabrics with henna dye," *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, no. 4, pp. 646–650, 2009.
- [43] Z. Guo *et al.*, "Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan," *Carbohydr. Res.*, vol. 342, no. 10, pp. 1329–1332, 2007.
- [44] D. Katiyar, A. Hemantaranjan, and B. Singh, "Chitosan as a promising natural compound to enhance potential physiological responses in plant: a review," *Indian J. Plant Physiol.*, vol. 20, no. 1, 2015.
- [45] N. Ahmad, S. Sultana, M. Z. Khan, and S. Sabir, "Chitosan Based Nanocomposites as Efficient Adsorbents for Water Treatment," in *Modern Age Waste Water Problems*, First., Springer International Publishing, 2020, pp. 69–83.
- [46] L. A. Picos-Corrales, J. I. Sarmiento-Sánchez, J. P. Ruelas-Leyva, G. Crini, E. Hermosillo-Ochoa, and J. A. Gutierrez-Montes, "Environment-Friendly Approach

- toward the Treatment of Raw Agricultural Wastewater and River Water via Flocculation Using Chitosan and Bean Straw Flour as Bioflocculants,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 8, pp. 3943–3951, 2020.
- [47] P. Kong, H. Feng, N. Chen, Y. Lu, S. Li, and P. Wang, “Polyaniline/chitosan as a corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 16, pp. 9211–9217, 2019.
- [48] R. R. L. Vidal, J. Desbrières, R. Borsali, and E. Guibal, “Oil removal from crude oil-in-saline water emulsions using chitosan as biosorbent,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 5, pp. 835–847, 2020.
- [49] N. Tangkijngamvong, P. Phaiyarin, S. Wanichwecharungruang, and C. Kumtornrut, “The anti-sebum property of chitosan particles,” *J. Cosmet. Dermatol.*, vol. 19, no. 8, pp. 2135–2140, 2020.
- [50] C. Anchisi, M. C. Meloni, and A. M. Maccioni, “Chitosan beads loaded with essential oils in cosmetic formulations,” *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 29, pp. 485–486, 2007.
- [51] F. Estrany Coda, C. Alemán Llansó, A. Armerlin Diggroc, and J. Casanovas Salas, “Nuevas aplicaciones de los polímeros conductores,” *Técnica Ind.*, vol. 34, no. 1, pp. 18–38, 2018, Accessed: Dec. 09, 2020. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3758939>.
- [52] J. González-Velasco, “Capítulo III. Polímeros conductores,” in *Temas de Electroquímica Moderna*, Primera ed., no. September 2012, Madrid: Cultivalibros, 2018, pp. 289–358.
- [53] J. Arias Pardilla, “Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis,” Universidad de Alicante, 2007.
- [54] L. Bolaños and L. Alvarez, “Polímeros Conductores: Aplicaciones En Celdas Fotovoltaicas Y Dispositivos Electrónicos,” *Cienc. y Tecnol.*, vol. 34, no. 1, pp. 18–38, 2019.
- [55] H. Bagheri, Z. Ayazi, and M. Naderi, “Conductive polymer-based microextraction methods: A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 767, no. 1, pp. 1–13, 2013.
- [56] U. Paramo-Garcia, N. Batina, and J. G. Ibanez, “The effect of pH on the morphology of electrochemically-grown polypyrrole films: An AFM study,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 12316–12325, 2012.
- [57] U. Paramo-García, J. G. Ibanez, and N. Batina, “AFM analysis of polypyrrole films synthesized in the presence of selected doping agents,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 2656–2669, 2013.
- [58] M. Trchová, P. Matějka, J. Brodinová, A. Kalendová, J. Prokeš, and J. Stejskal, “Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 1, pp. 114–121, 2006.
- [59] S. C. Rasmussen, “The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins,” *An Int. J. Hist. Chem. Subst.*, vol. 1, no. 12, pp. 99–109, 2017.
- [60] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, R. Marimuthu, and T. Seth, “Spectroscopic, transport, and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 9, pp. 1676–1681, 2004.
- [61] Y. S. Negi and P. V. Adhyapak, “Development in polyaniline conducting polymers,” *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, vol. 42, no. 1, pp. 35–53, 2002.
- [62] Z. A. Boeva and V. G. Sergeyev, “Polyaniline: Synthesis, properties, and application,”

- Polym. Sci. - Ser. C*, vol. 56, no. 1, pp. 144–153, 2014.
- [63] C. Li, H. Bai, and G. Shi, “Conducting polymer nanomaterials : electrosynthesis and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 8, pp. 2397–2409, 2009.
 - [64] M. M. Gvozdenovi, B. Z. Jugovi, J. S. Stevanovi, and B. N. Grgur, “Electrochemical synthesis of electroconducting polymers,” *Hem. Ind.*, vol. 68, no. 6, pp. 673–684, 2014.
 - [65] I. Y. Sapurina and M. A. Shishov, “Oxidative Polymerization of Aniline : Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures Oxidative Polymerization of Aniline : Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures,” in *New Polymers for Special Applications*, First., no. September 2012, Saint-Petersburg: IntechOpen, 2012, pp. 251–312.
 - [66] A. G. Niculescu, C. Chircov, and A. M. Grumezescu, “Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review,” *Methods*, vol. 199, no. March 2021, pp. 16–27, 2022.
 - [67] M. Ashraf *et al.*, “Hematite and Magnetite Nanostructures for Green and Sustainable Energy Harnessing and Environmental Pollution Control: A Review,” *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 33, no. 6, pp. 1292–1311, 2020.
 - [68] R. A. Revia and M. Zhang, “Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: Recent advances,” *Mater. Today*, vol. 19, no. 3, pp. 157–168, 2016.
 - [69] J. Wallyn, N. Anton, and T. F. Vandamme, “Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications—A review,” *Pharmaceutics*, vol. 11, no. 11, pp. 1–29, 2019.
 - [70] C. Su, “Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 322, pp. 48–84, 2017.
 - [71] T. Saragi, B. L. Depi, S. Butarbutar, B. Permana, and Risdiana, “The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1013, no. 1, p. 012190, 2018.
 - [72] H. Aali, S. Mollazadeh, and J. V. Khaki, “Single-phase magnetite with high saturation magnetization synthesized via modified solution combustion synthesis procedure,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 16, pp. 20267–20274, 2018.
 - [73] R. Hufschmid *et al.*, “Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 25, pp. 11142–11154, 2015.
 - [74] Z. I. Takai, M. M. K., S. Asman, and K. A. Sekak, “Preparation and Characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles by sol-gel method,” *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 37–46, 2019.
 - [75] N. Torres-Gómez, O. Nava, L. Argueta-Figueroa, R. García-Contreras, A. Baeza-Barrera, and A. R. Vilchis-Nestor, “Shape tuning of magnetite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis: Effect of temperature,” *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–15, 2019.
 - [76] I. Lozano, N. Casillas, C. P. De Le, F. C. Walsh, and P. Herrasti, “New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. 184–191, 2017.

- [77] J. Manrique-Julio, F. MacHuca-Martinez, N. Marriaga-Cabrerales, and M. Pinzon-Cardenas, "Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, pp. 81–85, 2016.
- [78] W. Marimon-Bolivar and N. Toussaint-Jimenez, "A review on green synthesis of magnetic nanoparticles (magnetite) for environmental applications," *2019 Congr. Int. Innov. y Tendencias en Ing. CONIITI 2019 - Conf. Proc.*, 2019.
- [79] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, and P. Gunatillake, "Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 47, pp. 37553–37567, 2015.
- [80] I. Y. Jeon and J. B. Baek, "Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 3654–3674, 2010.
- [81] T. Sen, S. Mishra, and N. G. Shimpi, "Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: A review," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 48, pp. 42196–42222, 2016.
- [82] A. Khan, A. S. Aldwayyan, M. Alhoshan, and M. Alsalhi, "Synthesis by in situ chemical oxidative polymerization and characterization of polyaniline/iron oxide nanoparticle composite," *Polym. Int.*, vol. 59, no. 12, pp. 1690–1694, 2010.
- [83] A. Pich, S. Bhattacharya, A. Ghosh, and H. J. P. Adler, "Composite magnetic particles: 2. Encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 13, pp. 4596–4603, 2005.
- [84] O. D. Jayakumar, H. G. Salunke, and A. K. Tyagi, "Synthesis and characterization of stoichiometric NiCo nano particles dispersible in both aqueous and non aqueous media," *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 41–42, pp. 1769–1771, 2009.
- [85] S. Panday, B. S. S. Daniel, and P. Jeevanandam, "Synthesis of nanocrystalline CoNi alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 17, pp. 2271–2280, 2011.
- [86] G. Y. Yurkov, D. A. Baranov, I. P. Dotsenko, and S. P. Gubin, "New magnetic materials based on cobalt and iron-containing nanoparticles," *Compos. Part B Eng.*, vol. 37, no. 6, pp. 413–417, 2006.
- [87] G. Kickelbick, *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*, vol. 28, no. 1. 2003.
- [88] B. P. Tripathi and V. K. Shahi, "Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 945–979, 2011.
- [89] R. Ahmad and R. Kumar, "Conducting polyaniline/iron oxide composite: A novel adsorbent for the removal of amido black 10b," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3489–3493, 2010.
- [90] B. Gu *et al.*, "Polyaniline-supported iron catalyst for selective synthesis of lower olefins from syngas," *J. Energy Chem.*, vol. 26, no. 4, pp. 608–615, 2017.
- [91] M. Rezvani, A. A. Asgharinezhad, H. Ebrahimzadeh, and N. Shekari, "A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium(VI) ions," *Microchim. Acta*, vol. 181, no. 15–16, pp. 1887–1895, 2014.
- [92] P. Tamilarasan and S. Ramaprabhu, "Polyaniline – magnetite nanocapsules based nanocomposite for carbon dioxide adsorption," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 10, pp. 486–493, 2012.

- [93] B. Geng, Z. Jin, T. Li, and X. Qi, "Science of the Total Environment Preparation of chitosan-stabilized Fe₀ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water," *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 18, pp. 4994–5000, 2009.
- [94] S. Panahi, A. R. Sardarian, F. Esmaeilzadeh, and D. Mowla, "Synthesize and characterization of chitosan and silica supported on Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption and removal of asphaltene molecules from crude oil," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 9, pp. 1–29, 2018.
- [95] M. Namdeo and S. K. Bajpai, "Chitosan – magnetite nanocomposites (CMNs) as magnetic carrier particles for removal of Fe (III) from aqueous solutions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 320, pp. 161–168, 2008.
- [96] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, and M. S. Santosh, "Electrical and magnetic properties of chitosan-magnetite nanocomposites," *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 405, no. 8, pp. 2078–2082, 2010.
- [97] X. An and Z. Su, "Characterization and application of high magnetic property chitosan particles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 5, pp. 1175–1181, 2001.
- [98] B. Li, D. Jia, Y. Zhou, Q. Hu, and W. Cai, "In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by the magnetic field," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 306, no. 2, pp. 223–227, 2006.
- [99] H. V. Tran, L. D. Tran, and T. N. Nguyen, "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 2, pp. 304–310, 2010.
- [100] R. E. Morsi, A. M. Al-Sabagh, Y. M. Moustafa, S. G. ElKholy, and M. S. Sayed, "Polythiophene modified chitosan/magnetite nanocomposites for heavy metals and selective mercury removal," *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 1077–1085, 2018.
- [101] I. V. Pylypchuk, D. Kołodyńska, M. Kozioł, and P. P. Gorbyk, "Gd-DTPA Adsorption on Chitosan/Magnetite Nanocomposites," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 168, pp. 1–10, 2016.
- [102] I. V. Pylypchuk, D. Kołodyńska, and P. P. Gorbyk, "Gd(III) Adsorption on the DTPA-functionalized chitosan/magnetite nanocomposites," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 7, pp. 1006–1016, 2018.
- [103] Z. Marková *et al.*, "Chitosan-based synthesis of magnetically-driven nanocomposites with biogenic magnetite core, controlled silver size, and high antimicrobial activity," *Green Chem.*, vol. 14, no. 9, pp. 2550–2558, 2012.
- [104] N. Saifuddin and S. Dinara, "Pretreatment of palm oil mill effluent (pome) using magnetic chitosan," *E-Journal Chem.*, vol. 8, no. SUPPL. 1, pp. 67–78, 2011.
- [105] B. Mohammadi, S. Pirsā, and M. Alizadeh, "Preparing chitosan–polyaniline nanocomposite film and examining its mechanical, electrical, and antimicrobial properties," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 27, no. 8, pp. 507–517, 2019.
- [106] S. Sajjad, "Synthesis and Evaluation of Chitosan-Polyaniline Copolymer in Presence of Ammonium Persulfate as Initiator," *J. Appl. Chem. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 47–54, 2014.
- [107] A. Tiwari and V. Singh, "Synthesis and characterization of electrical conducting chitosan-graft-polyaniline," *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 308–317, 2007.
- [108] A. G. Yavuz, A. Uygün, and V. R. Bhethanabotla, "Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization," *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, no. 3, pp.

- 448–453, 2009.
- [109] R. Khan and M. Dhayal, “Chitosan/polyaniline hybrid conducting biopolymer base impedimetric immunosensor to detect Ochratoxin-A,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 6, pp. 1700–1705, 2009.
 - [110] A. C. S. de Oliveira, J. C. Ugucioni, R. A. da Rocha, T. A. Santos, and S. V. Borges, “Chitosan/Polyaniline Conductive Blends for Developing Packaging: Electrical, Morphological, Structural and Thermal Properties,” *J. Polym. Environ.*, vol. 27, no. 10, pp. 2250–2258, 2019.
 - [111] Y. A. Ismail *et al.*, “Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an in situ polymerization,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 129, no. 2, pp. 834–840, 2008.
 - [112] S. Sahnoun and M. Boutahala, “Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 114, no. 2017, pp. 1345–1353, 2018.
 - [113] I. M. Minisy, N. A. Salahuddin, and M. M. Ayad, “Chitosan/polyaniline hybrid for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 6, pp. 1–12, 2019.
 - [114] R. Karthik and S. Meenakshi, *Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan*, vol. 263, no. I. Elsevier B.V., 2015.
 - [115] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
 - [116] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da’ana, “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, no. February, p. 122383, 2020.
 - [117] X. Chen, “Modeling of experimental adsorption isotherm data,” *Inf.*, vol. 6, no. 1, pp. 14–22, 2015.
 - [118] S. Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi, and M. Mohammad Salehi, “The relationship between SARA fractions and crude oil stability,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 26, no. 1, pp. 209–213, 2017.
 - [119] M. R. Riazi and Y. A. Roomi, “Use of the refractive index in the estimation of thermophysical properties of hydrocarbons and petroleum mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 8, pp. 1975–1984, 2001.
 - [120] S. R. Panuganti, F. M. Vargas, and W. G. Chapman, “Property scaling relations for nonpolar hydrocarbons,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 23, pp. 8009–8020, 2013.
 - [121] C. Leyva, J. Ancheyta, C. Berrueco, and M. Millán, “Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 734–738, 2013.
 - [122] T. V. Cheshkova, V. P. Sergun, E. Y. Kovalenko, N. N. Gerasimova, T. A. Sagachenko, and R. S. Min, “Resins and Asphaltenes of Light and Heavy Oils: Their Composition and Structure,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982, 2019.
 - [123] X. Zhao, C. Xu, and Q. Shi, “Porphyrins in heavy petroleum: A Review,” *Struct. Bond.*, vol. 168, pp. 39–70, 2016.
 - [124] E. E. Banda-Cruz, N. V. Gallardo-Rivas, R. D. Martínez-Orozco, U. Páramo-García, and A. M. Mendoza-Martínez, “Derivative UV-Vis spectroscopy of asphaltenes solutions for the determination of the composition,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 8,

- pp. 666–671, 2020.
- [125] E. Banda-Cruz, S. Padrón-Ortega, N. Gallardo-Rivas, U. Páramo-García, N. Díaz-Zavala, and A. Melo-Banda, “Physicochemical Characterization of Heavy Oil and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy and Dynamic Light Scattering,” *J. Eng. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 49–58, 2017.
 - [126] J. M. Dixon, M. Taniguchi, and J. S. Lindsey, “PhotochemCAD 2: A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 81, no. 1, p. 212, 2005.
 - [127] T. Sato, S. Araki, M. Morimoto, R. Tanaka, and H. Yamamoto, “Comparison of hansen solubility parameter of asphaltenes extracted from bitumen produced in different geographical regions,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 891–897, 2014.
 - [128] T. Ito, L. Sun, M. A. Bevan, and R. M. Crooks, “Comparison of nanoparticle size and electrophoretic mobility measurements using a carbon-nanotube-based coulter counter, dynamic light scattering, transmission electron microscopy, and phase analysis light scattering,” *Langmuir*, vol. 20, no. 16, pp. 6940–6945, 2004.
 - [129] W. Xu, K. Daub, X. Zhang, J. J. Noel, D. W. Shoesmith, and J. C. Wren, “Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 24, pp. 5727–5738, 2009.
 - [130] A. Rodríguez-López *et al.*, “Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 8, p. 993, 2012.
 - [131] J. Wang, M. Yao, G. Xu, P. Cui, and J. Zhao, “Synthesis of monodisperse nanocrystals of high crystallinity magnetite through solvothermal process,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 1, pp. 6–9, 2009.
 - [132] D. Barrón-Romero *et al.*, “Obtaining of iron nanoparticles (Fe NP’s) for treatment of water contaminated with as,” *Miner. Met. Mater. Ser.*, vol. Part F12, no. 550, pp. 41–47, 2018.
 - [133] V. Melnig and L. Ursu, “Poly(amidehydroxyurethane) template magnetite nanoparticles electrosynthesis: I. Electrochemical aspects and identification,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 6, pp. 2509–2523, 2011.
 - [134] A. Accogli *et al.*, “Electrochemical Characterization of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoaggregates in Acidic and Alkaline Solutions,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 41, pp. 26880–26887, 2021.
 - [135] S.-E. Kim, S.-L. Lee, S.-C. Kang, I.-C. Kim, R. Sheikh, and Y.-H. Park, “A Study on Electrochemical Regeneration of Waste Iron-chloride Etchant and Copper Recovery,” *Clean Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 183–190, 2012.
 - [136] M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, A. P. Hitchcock, and N. Kosugi, “Electrochemical reaction of aqueous iron sulfate solutions studied by Fe L-edge soft X-ray absorption spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 32, pp. 16343–16348, 2013.
 - [137] M. A. Deyab and S. T. Keera, “Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 21, no. 1, pp. 31–36, 2012.
 - [138] R. Reséndiz-Ramírez *et al.*, “Reaction Mechanisms of the Electrosynthesis of Magnetite Nanoparticles Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *ACS*

- Omega*, vol. 7, no. 1, pp. 761–772, 2022.
- [139] I. Lozano, N. Casillas, C. P. de León, F. C. Walsh, and P. Herrasti, “New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 4, pp. D184–D191, 2017.
 - [140] S. A. Kahani and M. Jafari, “A new method for preparation of magnetite from iron oxyhydroxide or iron oxide and ferrous salt in aqueous solution,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 13, pp. 1951–1954, 2009.
 - [141] H. Setyawan and W. Widiyastuti, “Progress in the Preparation of Magnetite Nanoparticles through the Electrochemical Method,” *KONA powder Part. J.*, vol. 36, pp. 145–155, 2018.
 - [142] S. H. Chaki, T. J. Malek, M. D. Chaudhary, J. P. Tailor, and M. P. Deshpande, “Magnetite Fe₃O₄ nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, 2015.
 - [143] M. Stoia, R. Istrate, and C. Păcurariu, “Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 3, pp. 1185–1198, 2016.
 - [144] E. C. Sklute *et al.*, “Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 45, no. 1, pp. 1–26, 2018.
 - [145] A. M. Jubb and H. C. Allen, “Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, 2010.
 - [146] H. Shokrollahi, “A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, pp. 74–81, 2017.
 - [147] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M. P. Morales, and P. Herrasti, “Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 8, pp. 3436–3441, 2008.
 - [148] A. Bahadur *et al.*, “Eco-friendly synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with tunable size: Dielectric, magnetic, thermal and optical studies,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 198, pp. 229–235, 2017.
 - [149] H. Antony, L. Legrand, L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann, and A. Chaussé, “Study of lepidocrocite γ -FeOOH electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25 °C,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 745–753, 2005.
 - [150] S. H. Chaki, T. J. Malek, M. D. Chaudhary, J. P. Tailor, and M. P. Deshpande, “Magnetite Fe₃O₄ nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, p. 035009, 2015.
 - [151] M. Hanesch, “Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies,” *Geophys. J. Int.*, vol. 177, no. 3, pp. 941–948, 2009.
 - [152] D. L. A. De Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. De Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, 1997.
 - [153] V. Alfredo Reyes Villegas, J. Isaías De León Ramírez, E. Hernandez Guevara, S. Perez Sicairos, L. Angelica Hurtado Ayala, and B. Landeros Sanchez, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles for photocatalysis of nitrobenzene,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 24, no. 2, pp. 223–235, 2020.

- [154] J. Lim, S. P. Yeap, H. X. Che, and S. C. Low, "Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 381, 2013.
- [155] S. S. Leong, W. M. Ng, J. K. Lim, and S. P. Yeap, "Dynamic light scattering: Effective sizing technique for characterization of magnetic nanoparticles," in *Handbook of Materials Characterization*, 2018, pp. 77–111.
- [156] S. P. Yeap, J. K. Lim, and B. Seng Ooi, "Agglomeration, colloidal stability, and magnetic separation of magnetic nanoparticles: collective influences on environmental engineering applications," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, p. 368, 2017.
- [157] H. Antony, S. Peulon, L. Legrand, and A. Chaussé, "Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on gold substrate - EQCM, IRRAS, SEM and XRD study," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 4, pp. 1015–1021, 2004.
- [158] S. Das, M. Jim Hendry, and J. Essilfie-Dughan, "Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions," *Appl. Geochemistry*, vol. 28, pp. 185–193, 2013.
- [159] G. Rosales, M. García, B. Rosales, C. Reyes, G. Ramos, and C. Boone, "Formación de maghemita a partir de magnetita obtenida por coprecipitación química," *Rev. Iberoam. Ciencias*, vol. 8, no. 1, pp. 49–56, 2021, [Online]. Available: www.reibci.org.
- [160] S. Aliramaji, A. Zamanian, and Z. Sohrabijam, "Characterization and Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Innovative Sonochemical Method," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 265–269, 2015.
- [161] L. M. Cursaru *et al.*, "One-step soft chemical synthesis of magnetite nanoparticles under inert gas atmosphere. Magnetic properties and in vitro study," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, p. 1500, 2020.
- [162] I. N. Evdokimov and A. P. Losev, "On the nature of UV/Vis absorption spectra of asphaltenes," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 55–66, 2007.
- [163] H. Rezvani, M. Riazzi, M. Tabaei, Y. Kazemzadeh, and M. Sharifi, "Experimental investigation of interfacial properties in the EOR mechanisms by the novel synthesized Fe₃O₄@Chitosan nanocomposites," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 544, pp. 15–27, 2018.
- [164] N. N. Nassar, A. Hassan, L. Carbognani, F. Lopez-Linares, and P. Pereira-Almao, "Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes," *Fuel*, vol. 95, pp. 257–262, 2012.
- [165] J. J. Adams, "Asphaltene adsorption, a literature review," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 5, pp. 2831–2856, 2014.
- [166] M. Baninaam, S. A. Hosseini, and A. R. Abbasian, "Isothermal study of asphaltene adsorption over 4A, 13X, ZSM-5, clinoptilolite zeolites, and phoslock," *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 49–54, 2020.
- [167] M. Daniela Contreras-Mateus, F. H. Sánchez, D. M. Cañas-Martínez, N. N. Nassar, and A. Chaves-Guerrero, "Effect of asphaltene adsorption on the magnetic and magnetorheological properties of heavy crude oils and Fe₃O₄ nanoparticles systems," *Fuel*, vol. 318, no. February, 2022.
- [168] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.

Anexos

Anexo A

ASTM 287-92

Designation: D 287 – 92 (Reapproved 2000)^{ε1}

An American National Standard

Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)¹

This standard is issued under the fixed designation D 287; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense. This test method has been adopted for use by government agencies to replace Method 401 of Federal Test Method Standard No. 791b.

^{ε1} NOTE—Editorial corrections were made throughout in April 2000.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination by means of a glass hydrometer of the API gravity of crude petroleum and petroleum products normally handled as liquids and having a Reid vapor pressure (Test Method D 323) of 26 psi (180 kPa) or less. Gravities are determined at 60°F (15.56°C), or converted to values at 60°F, by means of standard tables. These tables are not applicable to nonhydrocarbons or essentially pure hydrocarbons such as the aromatics.

NOTE 1—The international version of this test method is described in Practice D 1298.

1.2 Values stated in inch-pound units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are provided for information purposes only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For specific hazard statements, see 8.3.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 323 Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)²
- D 1250 Guide for Petroleum Measurement Tables²
- D 1298 Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method²
- E 1 Specification for ASTM Thermometers³

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.02.0A on Temperature, Density, Physical Properties.

Current edition approved Aug. 15, 1992. Published October 1992. Originally published as D 287–28T, replacing former D 47. Last previous edition D 287–82 (1987)¹.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.03.

E 100 Specification for ASTM Hydrometers³

2.2 IP Standards:⁴

Specifications for IP Standard Thermometers
IP Specifications for Petroleum Hydrometers

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *API gravity*—a special function of relative density (specific gravity) 60/60°F (15.56/15.56°C), represented by:

$$\text{API gravity, deg} = (141.5/\text{sp gr } 60/60^\circ\text{F}) - 131.5 \quad (1)$$

No statement of reference temperature is required, since 60°F is included in the definition.

4. Summary of Test Method

4.1 This test method is based on the principle that the gravity of a liquid varies directly with the depth of immersion of a body floating in it. The floating body, which is graduated by API gravity units in this method, is called an API hydrometer.

4.2 The API gravity is read by observing the freely floating API hydrometer and noting the graduation nearest to the apparent intersection of the horizontal plane surface of the liquid with the vertical scale of the hydrometer, after temperature equilibrium has been reached. The temperature of the sample is read from a separate accurate ASTM thermometer in the sample or from the thermometer which is an integral part of the hydrometer (thermohydrometer).

5. Significance and Use

5.1 Accurate determination of the gravity of petroleum and its products is necessary for the conversion of measured volumes to volumes at the standard temperature of 60°F (15.56°C).

5.2 Gravity is a factor governing the quality of crude oils. However, the gravity of a petroleum product is an uncertain

⁴ Available from the Institute of Petroleum, 61 New Cavendish St., London W1M, 8AR, England.

 D 287 – 92 (2000)^{e1}

indication of its quality. Correlated with other properties, gravity can be used to give approximate hydrocarbon composition and heat of combustion.

6. Apparatus

6.1 *Hydrometers*, of glass, graduated in degrees API as listed in Table 1 and conforming to Specification E 100, or the IP Specifications for Petroleum Hydrometers.

6.2 *Thermometers*, having a range from -5 to $+215^{\circ}\text{F}$ and conforming to the requirements for Thermometer 12F as prescribed in Specification E 1 or Thermometer 64F of the Specifications for IP Standard Thermometers. A thermometer is not required if a thermohydrometer is employed.

NOTE 2—The ASTM Gravity Thermometer 12F has 0.5°F subdivisions and allowable $\pm 0.25^{\circ}\text{F}$ scale error. The thermometers incorporated in thermohydrometers have 2°F subdivisions and allowable $\pm 1^{\circ}\text{F}$ scale error.

6.3 *Hydrometer Cylinders*, of metal, clear glass, or plastic. For convenience in pouring, the cylinder may have a lip on the rim. The inside diameter of the cylinder shall be at least 25 mm greater than the outside diameter of the hydrometer used in it. The height of the cylinder shall be such that the length of the column of sample it contains is greater by at least 25 mm than the portion of the hydrometer which is immersed beneath the surface of the sample. For field testing, a sampling thief of suitable dimensions may be used.

7. Temperature of Test

7.1 The gravity determined by the hydrometer method is most accurate at or near the standard temperature of 60°F (15.56°C). Use this or any other temperature between 0 and 195°F (-18 and $+90^{\circ}\text{C}$) for the test, so far as it is consistent with the type of sample and necessary limiting conditions shown in Table 2.

8. Procedure

8.1 For referee testing, use the long plain form of hydrometer (1H to 10H). For field testing, use the thermohydrometer.

8.2 Adjust the temperature of the sample in accordance with Table 2. For field testing, test temperatures other than those listed in Table 2 may be used. The hydrometer cylinder shall be approximately the same temperature as the sample to be tested.

8.3 Transfer the sample into the clean hydrometer cylinder without splashing, so as to avoid the formation of air bubbles and to reduce to a minimum the evaporation of the lower boiling constituents of the more volatile samples. (**Warning**—Extremely flammable. Vapors may cause flash fire.) For the more volatile samples, transfer to the hydrometer cylinder by siphoning. (**Warning**—Do not start the siphon by mouth.) Use

a rubber aspirator bulb. Remove any air bubbles formed, after they have collected on the surface of the sample, by touching them with a piece of clean filter paper before inserting the hydrometer. For field testing, make the gravity measurement directly in the sampling thief. Place the cylinder containing the sample in a vertical position in a location free from air currents. Take precautions to prevent the temperature of the sample from changing appreciably during the time necessary to complete the test. During this period, the temperature of the surrounding medium should not change more than 5°F (2°C).

8.4 Lower the hydrometer gently into the sample and, when it has settled, depress it about two scale divisions into the liquid and then release it; keep the rest of the stem dry, as unnecessary liquid on the stem changes the effective weight of the instrument, and so affects the reading obtained. With samples of low viscosity, a slight spin imparted to the instrument on releasing assists in bringing it to rest, floating freely away from the walls of the hydrometer cylinder. Allow sufficient time for the hydrometer to become completely stationary and for all air bubbles to come to the surface. This is particularly necessary in the case of the more viscous samples.

8.5 When the hydrometer has come to rest, floating freely, and the temperature of the sample is constant to 0.2°F (0.1°C), read the hydrometer to the nearest scale division. The correct reading is that point on the hydrometer scale at which the surface of the liquid cuts the scale. Determine this point by placing the eye slightly below the level of the liquid and slowly raising it until the surface, first seen as a distorted ellipse, appears to become a straight line cutting the hydrometer scale.

8.6 To make a reading with nontransparent liquids, observe the point on the hydrometer scale to which the sample rises above its main surface, placing the eye slightly above the plane surface of the liquid. This reading requires a correction. Determine this correction for the particular hydrometer in use by observing the height above the main surface of the liquid to which the sample rises on the hydrometer scale when the hydrometer in question is immersed in a transparent liquid having a surface tension similar to that of a sample under test.

8.7 Observe the temperature of the sample to the nearest 0.25°F (0.1°C) immediately before and after the observation of the gravity, the liquid in the cylinder being thoroughly but cautiously stirred with the thermometer (Note 3), and the whole of the mercury thread being immersed. Should these temperature readings differ by more than 1°F (0.5°C), repeat the temperature and gravity observations when the temperature of the sample has become more stable. Record the mean of the thermometer reading before and after the final hydrometer reading, to the nearest 1°F , as the temperature of the test.

NOTE 3—When thermohydrometers are used, stir the sample by carefully raising and lowering the hydrometer. It is satisfactory in this case to read the thermometer scale after the hydrometer reading has been observed. Read the thermometer to the nearest 1°F (0.5°C).

9. Calculation

9.1 When gravities have been observed on opaque liquids using the procedure given in 8.6, subtract the correction from the hydrometer reading observed.

9.2 Correct all hydrometer readings to 60°F (15.56°C), using Tables 5A or Tables 5B of Guide D 1250.

TABLE 1 Available Hydrometers Scaled, Degrees API

Designation	Type	API Range, deg		Scale	
		Series	Total	Each Unit	Division Error
1H to 10H	long plain	-1 to 101	12	0.1	0.1
21H to 40H	short plain	0 to 101	6	0.1	0.2
51H to 60H	thermo	-1 to 101	12	0.1	0.1
71H to 74H	thermo	-1 to 41	12	0.1	0.1
^A	thermo	15 to 51	8		

^A Eight-degree range thermohydrometers are available.

 D 287 – 92 (2000)^{e1}
TABLE 2 Limiting Conditions and Testing Temperatures

Sample Type	Gravity Limits	Initial Boiling Point Limits	Other Limits	Test Temperature
Highly volatile	lighter than 70° API			Cool to 35°F (2°C) or lower in original closed container.
Moderately volatile	heavier than 70° API	below 250°F (120°C)		Cool to 65°F (18°C) or lower in original closed container.
Moderately volatile and viscous	heavier than 70° API	below 250°F (120°C)	Viscosity too high at 65°F (18°C)	Heat to minimum temperature for sufficient fluidity.
Nonvolatile	heavier than 70° API	above 250°F (120°C)		Any temperature between 0 and 195°F (–18 and 90°C) as convenient.
Mixtures of nonpetroleum products or essentially pure hydrocarbons				60 ± 0.25°F (15.56 ± 0.1°C)

10. Report

10.1 Report the corrected hydrometer reading as degrees API (°API) or as API Gravity.

11. Precision and Bias

11.1 The precision of this test method as obtained by statistical examination of interlaboratory test results is as follows:

11.1.1 *Repeatability*—The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed 0.2° API only in one case in twenty.

11.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent results, obtained by different operators, working in different laboratories on identical test material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed 0.5° API only in one case in twenty.

NOTE 4—The precision for this method was not obtained in accordance with RR:D02-1007.³

NOTE 5—This precision statement applies only to measurements made at temperatures differing from 60°F (15.56°C) by less than 18°F (10°C).

11.2 *Bias*—Bias for this method has not been determined.

12. Keywords

12.1 API gravity; crude petroleum; hydrometer; thermohydrometer; thermometer

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Anexo B

ASTM D3279-97



Designation: D 3279 – 97 (Reapproved 2001)

Standard Test Method for *n*-Heptane Insolubles¹

This standard is issued under the fixed designation D 3279; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers determination of the mass percent of asphaltenes as defined by insolubility in normal-heptane solvent. It is applicable to all solid and semi-solid petroleum asphalts containing little or no mineral matter, to gas oils, to heavy fuel oils, and to crude petroleum that has been topped to a cut-point of 343°C or higher.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* See Section 7 for a specific hazard statement.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

3. Summary of Test Method

3.1 The sample is dispersed in *n*-heptane and filtered through a glass-fiber pad. The insoluble material is washed, dried, and weighed.

4. Significance and Use

4.1 This test method is useful in quantifying the asphaltene content of petroleum asphalts, gas oils, heavy fuel oils, and crude petroleum. Asphaltene content is defined as those components not soluble in *n*-heptane.

5. Apparatus and Materials

5.1 The assembly of the dispersing apparatus is illustrated in Fig. 1 with details of the component parts as follows:

5.1.1 *Erlenmeyer Flask*, of 250-mL capacity adapted to an Allihn-type reflux condenser, each with a 35/25 ball joint.

5.1.2 *Magnetic Stirrer and Magnetic-Stirrer Hot Plate*, equipped with a voltage regulator.

5.1.3 *Gooch Crucible*, glazed inside and outside with the exception of the outside bottom surface. The approximate dimensions shall be a diameter of 44 mm at the top tapering to 36 mm at the bottom and a depth of 28 mm.

5.1.4 *Filter Pad*, glass-fiber 32 mm in diameter.³

5.1.5 *Filter Flask*, heavy-wall with side tube, 500-mL capacity.

5.1.6 *Filter Tube*, 40 to 42 mm in inside diameter.

5.1.7 *Rubber Tubing*, or adapter for holding Gooch crucible on the filter tube.

NOTE 1—Other suitable assemblies permitting vacuum filtration with a Gooch crucible may be used.

6. Solvent

6.1 *n*-Heptane, 99.0 minimum mol % (Pure Grade).

7. Hazards

7.1 *n*-Heptane has a boiling point of 98°C and a flash point of -1°C, which means that it should be handled with care. It is recommended that both the reflux dispersion and filtration steps be conducted in a ventilated hood and away from flames or other sources of heat.

8. Procedure

8.1 Into the 250-mL Erlenmeyer flask, weigh to the nearest 0.1 mg a quantity of the sample to be tested, using 0.5 to 0.6 g for airblown asphalts, 0.7 to 0.8 g for asphalt paving binders and crude residues, and 1.0 to 1.3 g for gas oils and heavy fuel oils (Note 2). Add *n*-heptane in the ratio 100 mL of solvent per 1 g of sample, using proportionally less or more solvent as dependent upon the sample size. Unless the asphalt is in a granular form, heat the flask gently and turn it to cause the sample to be distributed somewhat over the bottom or lower sides of the flask.

NOTE 2—Tests show a small amount of insolubles (± 0.3 mass %) remain on walls of the precipitation flask despite repeated washings. When expected level of *n*-C₇ insolubles is 6 % or less, use of a tared 250-mL Erlenmeyer flask is recommended. After all possible precipitate has been washed from the flask to the filtering crucible in 8.3, include the flask with the crucible for the drying, weighing, and calculation procedures in 8.3 and 9.1.

8.2 Place the Erlenmeyer flask, containing the sample plus solvent with magnetic stirrer added, on the magnetic-stirrer hot

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 on Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 3279 – 73 I. Last previous edition D 3279 – 90.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

³ Glass filter pads No. 934-AII (Huribut) may be purchased from Reeve Angel and Company, Clifton, NJ.

D 3279

plate and secure under the reflux condenser. With the magnetic stirrer in operation, adjust for gentle refluxing for a period of 15 to 20 min when testing paving binders, fuel oils, gas oils, or crude residues. For airblown asphalts, a reflux period of 25 to 30 min is recommended. In all cases, allow the dispersed mixture to cool to room temperature for a period of 1 h.

8.3 Place the Gooch crucible plus one thickness of the glass-fiber filter pad in an oven at about 107°C for 15 min, allow to cool in a desiccator, and then weigh to the nearest 0.1 mg. Set up the filtering crucible plus filter pad in the suction flask and pre-wet with 5 mL of *n*-heptane (see Fig. 2). Warm the flask containing the sample plus solvent to 38 to 49°C on the hot plate and pour its contents (except for the magnetic stirrer) through the filter using a gentle vacuum. Filtration will proceed most rapidly if the supernatant liquid is filtered first with the insolubles transferred to the filter last. Police the beaker or flask while transferring the final precipitate, using either a rubber policeman or stainless steel spatula with a squared end. Wash the precipitate with three portions of *n*-heptane of about 10 mL each, first rinsing out the flask therewith. Place the crucible in the 107°C oven for a period of 15 min, cool in a desiccator, and weigh.

9. Calculation and Report

9.1 Calculate the mass percent of normal-heptane insolubles (NHI) as the percentage by weight of the original sample as follows:

$$\text{NHI, \%} = (A/B) \times 100 \quad (1)$$

where:

A = total mass of insolubles, and

B = total mass of sample.

For percentages of insolubles less than 1.0, report to the nearest 0.01 %; for percentages of insolubles of 1.0 or more, report to the nearest 0.1 %.

10. Precision and Bias

10.1 Precision of the method has been determined as follows:

	Standard Deviation ^A	Acceptable Range of Two Results ^A
Single-operator	0.53 % NHI	1.51 % NHI
Multilaboratory	0.93 % NHI	2.78 % NHI

^A These numbers represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. The precision is for samples covering a range from 4.0 to 29.0 % HI.

11. Keywords

11.1 asphaltenes; heptane insolubles



FIG. 1 Dispersing Apparatus

ASTM D 3279

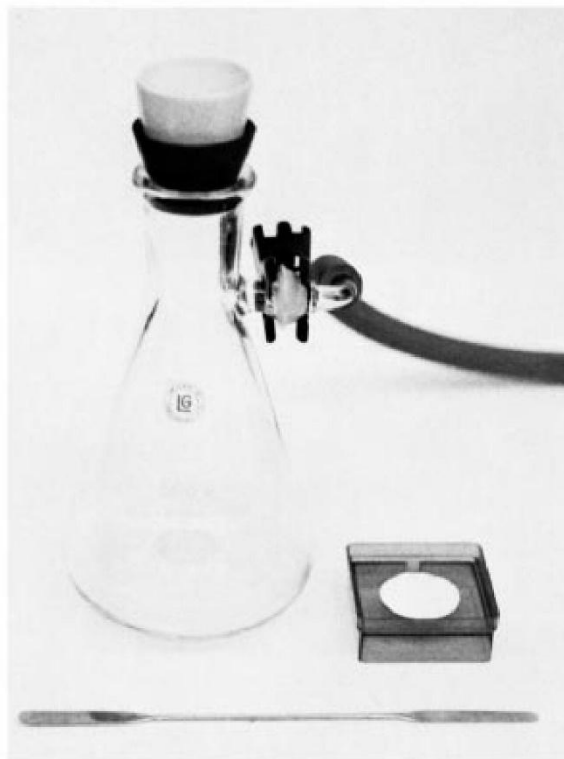


FIG. 2 Filtration Apparatus

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Anexo C

ASTM D4124-97



Designation: D 4124 – 97

Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions¹

This standard is issued under the fixed designation D 4124; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 These test methods cover the separation of four defined fractions from petroleum asphalts. The four fractions are defined as saturates, naphthene aromatics, polar aromatics, and nC_{7-} asphaltenes. These methods can also be used to isolate saturates, naphthene aromatics, and polar aromatics from distillate products such as vacuum gas oils, lubricating oils, and cycle stocks. These distillate products usually do not contain asphaltenes.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in Section 8 and 15.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²
- C 802 Practice for Conducting an Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of Test Methods for Construction Materials²
- D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials³
- D 3279 Test Method for n -Heptane Insolubles³

2.2 Other Documents:

Manual on Hydrocarbon Analysis⁴

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *asphaltenes or n -heptane insolubles*—insoluble matter that can be separated from asphalt following digestion of the asphalt in n -heptane under the specified conditions in these test methods.

3.1.2 *naphthene aromatics*—material that is adsorbed on calcined F-20 alumina in the presence of n -heptane, and

desorbed by toluene, after removal of the saturates under the conditions specified.

3.1.3 *petrolenes*—the n -heptane-soluble matter recovered following separation of the asphaltenes from the digested mixture under the specified conditions in these test methods.

3.1.4 *polar aromatics*—material desorbed from calcined F-20 alumina adsorbent, after the saturates and naphthene aromatics have been removed, using toluene and trichloroethylene eluants under the conditions specified.

3.1.5 *saturates*—material that, on percolation in a n -heptane eluant, is not absorbed on calcined F-20 alumina adsorbent under the conditions specified.

METHOD A

4. Summary of Test Method

4.1 The sample containing the four defined fractions is first separated into n -heptane-insoluble asphaltenes and the n -heptane-soluble petrolenes. Petrolenes are then adsorbed on calcined F-20 alumina and further fractionated into the saturate, naphthene aromatic and polar aromatic fractions by downward solvent elution in a glass chromatographic column. Eluted fractions are recovered by solvent removal prior to final weighing. The three eluted fractions plus the n -heptane-precipitated (nC_{7-}) asphaltenes comprise the four fractions defined in Section 3.

5. Significance and Use

5.1 This test method separates asphalts into four well-defined fractions. Analysis of these fractions can be used to evaluate asphalt composition. For example, one can compare the ratios of the fractions with other asphalt systems to evaluate processing and aging parameters that relate to performance properties of the asphalt.

6. Apparatus and Materials

6.1 *Glass Chromatographic Column*,⁵ 1000 mm long and 31 mm in inside diameter with features as specified in Fig. 1.

6.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source, and drying oven (Rotavapor solvent stripper and electric heating mantles optional).

6.3 *Beakers*, graduated; *Erlenmeyer flasks*, 400-mL; *Round-Bottom Flasks*, 500-mL, if Rotavapor is used for solvent removal.

⁵ Can be custom-made by any professional glassblower.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 on Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 4124 – 82. Last previous edition D 4124 – 91.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.03.

⁴ Available from ASTM as PCN 03-332030-12.

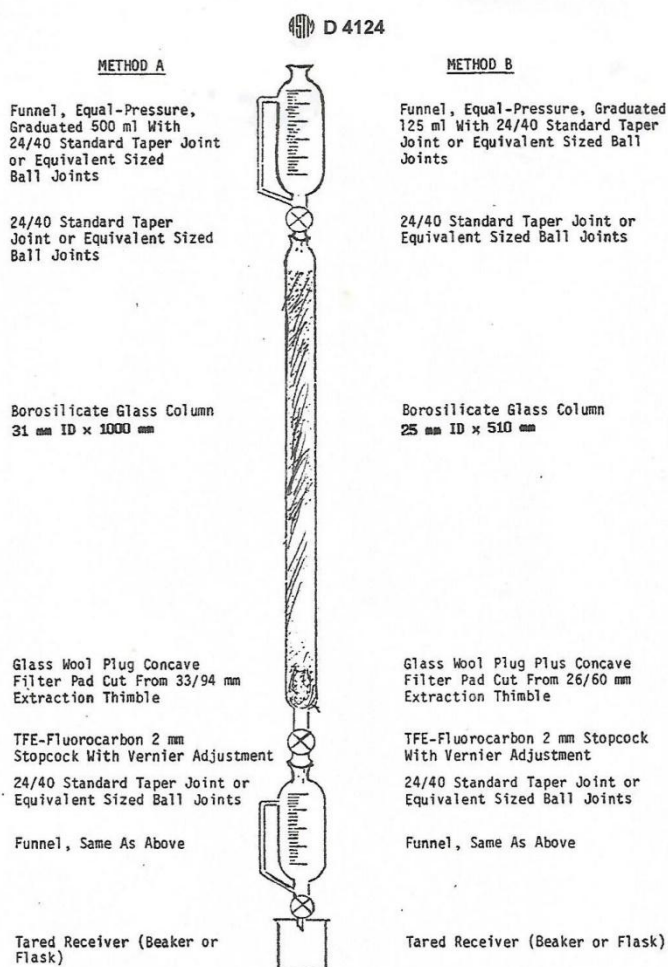


FIG. 1 Chromatographic Column for Separation of Asphalt by Elution-Adsorption (Method A or B)

- | | |
|---|--|
| 6.4 Funnels, two, pressure-equalizing, 500-mL. | 6.11 Analytical Balance. |
| 6.5 Funnel, Büchner, 12.5-cm. | 6.12 Filter Paper, slow to medium filter speed, qualitative grade, 12.5-cm diameter. |
| 6.6 Funnel, Separatory, 1-L, TFE-fluorocarbon stopcock preferred. | 6.13 Extraction Thimble, 33/94 mm. |
| 6.7 Flask, Suction, 2-L. | 6.14 Stirrer, air-powered. |
| 6.8 Flask, Erlenmeyer, 2-L, with foil-covered rubber stopper. | 6.15 Stirring Rod with suitable foil-covered rubber stopper to fit 2-L Erlenmeyer flask. |
| 6.9 Rinse Squeeze Bottle, 0.5 L size, polyethylene or TFE-fluorocarbon. | 6.16 Glass Wool, borosilicate. |
| 6.10 Evaporating Dishes, porcelain, 16 and 28-cm. | 6.17 Electric Heat Lamp or Hot Plate. |

 D 4124

7. Reagents and Absorbent

7.1 *Alumina*,⁶ F-20 chromatographic grade, calcined at 413°C for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

7.2 *n*-Heptane (Note 1), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 1—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

7.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

7.4 *Toluene*, reagent grade.

7.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

8. Safety Precautions

8.1 Most organic solvents used in these methods are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

9. Sampling and Sample Preparation

9.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

10. Procedure

10.1 *Separation of Asphaltenes and Petrolenes:*

10.1.1 Weigh to the nearest 0.01 g and place into a 2-L Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt (Note 2) so that it yields about 10 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample mass, g} = 1000/100 - \% \text{ asphaltenes} \quad (1)$$

For paving asphalts, this would be 11 to 13 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL of solvent per 1 g of sample.

NOTE 2—The quantity of asphalt required for 10 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

10.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain the solvent temperature near its boiling point and stir the contents of the flask at a moderate rate until there is no visual evidence of undispersed asphalt adhering to the sides of the flask. Begin timing and

continue stirring for an additional 1 h. Normally 1 h is sufficient time for straight reduced asphalts but for airblown or chemically modified asphalts the digestion time should be extended to 1.5 h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly as it is removed from the flask with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

10.1.3 Set up a 12.5-cm diameter Büchner funnel appropriately fitted with a slow to medium filter speed, qualitative-grade filter paper and a 2-L suction flask. The 1-L separatory funnel should be suspended about 25 mm above the center of the filter paper.

10.1.4 Decant as much of the clear heptane-petroleum solution as possible from the mixture prepared in 10.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

10.1.5 Wet the filter paper in the Büchner funnel with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to secure the filter paper firmly to the funnel surface before beginning the filtration step. Add petroleum solution from the separatory funnel at a closely controlled rate and in such a manner that all of the filtering takes place in the center of the paper. The filter paper should be wetted periodically from the squeeze bottle to ensure a tight seal with the funnel surface. After the filtering is completed, it is advisable to empty or replace the suction flask before proceeding with the final phase of filtration process.

10.1.6 Test the filtrate from 10.1.5 for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. Refilter if a ring appears.

10.1.7 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Büchner funnel, using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Take care to ensure that no insolubles creep over the edges of the filter paper into the filtrate. Next, transfer the filter paper and its contents to a 500-mL beaker and add 150 mL of *n*-heptane. Heat the contents in the beaker for about 30 min with occasional stirring to remove *n*-heptane-soluble materials entrained in the asphaltene cake. Filter the hot solution through the same Büchner funnel fitted with a tared, fresh piece of filter paper, using the prescribed procedures. Continue washing the asphaltene cake until the filtrate is colorless. Test the filtrate for insolubles as in 10.1.6 and repeat this task if a ring appears.

10.2 Solvent Evaporation:

10.2.1 Transfer the asphaltene cake on the filter papers (10.1.5 and 10.1.7) to a 16-cm evaporating dish and dry in a 104°C oven until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered and store if desired in a screw-cap bottle.

10.2.2 Heptane can be removed from filtrates containing petrolenes (10.1.5 and 10.1.7) using standard laboratory procedures. Concentrate the petroleum solution to about 50 mL and then transfer the concentrate to a 150-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petroleum concentrate to permit easy transfer of concentrate to a chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

⁶ Available from Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA.

D 4124

- 13.7 *Funnel, Erlenmeyer*, wide-mouth, 500-mL, with foil-covered rubber stopper.
- 13.8 *Flask*, suction, 500-mL.
- 13.9 *Evaporating Dish*, porcelain, 16-cm.
- 13.10 *Glass-Fibre Filter Pad*, 3.2-cm Diameter⁹.
- 13.11 *Extraction Thimble*, 26/60 mm.
- 13.12 *Stirring Rod*, with suitable foil-covered rubber stopper to fit a 500-mL Erlenmeyer flask.
- 13.13 *Glass Wool*, borsilicate.

14. Reagents and Absorbent

14.1 *Alumina*, ⁵ F-20 chromatographic grade, calcined at 775°F (413°C) for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

14.2 *n-Heptane* (Note 3), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 3—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

14.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

14.4 *Toluene*, reagent grade.

14.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

15. Safety Precautions

15.1 Most organic solvents used in this method are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

16. Sampling and Sample Preparation

16.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

17. Procedure

17.1 Separation of Asphaltenes and Petrolenes:

17.1.1 Weigh to the nearest 0.001 g and place into a 500-mL Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt so that it yields about 2 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample weight, g} = 200 / (100 - \% \text{ asphaltenes}) \quad (3)$$

17.1.1.1 For paving asphalts, this would be 2.3 to 2.5 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL solvent per 1 g of sample.

NOTE 4—The quantity of asphalt required for 2 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

⁹ Glass Filter Pads, No. 934AH, available from Reeve Angel and Co., Clifton, NJ.

17.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain solvent temperature near the boiling point and stir contents at a moderate rate for ½ h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly, as it is removed from the flask, with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

17.1.3 Set up a tared Gooch crucible appropriately fitted with a glass-fibre filter pad and a 500-mL suction flask. The 500-mL separatory funnel shall be suspended about 25 mm above the center of glass-fibre filter pad.

17.1.4 Decant as much of the clear heptane-petroleum solution as possible from the mixture prepared in 17.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

17.1.5 Wet the glass-fibre pad in the Gooch Crucible with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to firmly secure the filter pad to the crucible surface before commencing the filtration step. Add petroleum solution from separatory funnel at a closely controlled rate.

17.1.6 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Gooch Crucible using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Test the filtrate for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. If a ring appears, the filtrate must be refiltered.

17.1.7 Asphaltene components adhering to flask, stirrer, etc., can be recovered by dissolving residue in a solvent.

17.1.8 Remove the solvent using standard laboratory procedures, record net mass, and add to net mass determined in 17.2.1.

17.2 Solvent Evaporation:

17.2.1 Remove the crucible from the holder and allow it to stand at room temperature for about 10 min to allow most of the heptane to evaporate. Next, place the Gooch crucible containing the asphaltenes in an oven at 104°C and dry until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered.

17.2.2 Filtrates containing petrolenes (14.1.5) shall be transferred to a 160-mm evaporating dish and the solvent volume reduced using a steam bath and a light nitrogen sparge. Do not overfill the evaporating dish. Concentrate the petroleum solution to about 20 mL, then quantitatively transfer the concentrate to a 100-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petroleum concentrate to permit easy transfer of concentrate to chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

17.2.3 The column with appurtenances is set up as shown in Fig. 2. A concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (9.13), is placed on the bottom of the column followed by a 25-mm plug of glass-wool. Loosen the top clamp-holding column about 0.5 in., then add 150 g of calcined F-20 alumina while gently shaking the column. After alumina is added, gently tap the column with a rubber-coated

 D 4124

object if necessary to reduce the height of the alumina bed to 380 ± 10 mm. Place a glass-wool plug on top of the alumina bed.

17.2.4 Immediately prewet the column with 20 mL of *n*-heptane, then quantitatively transfer the petroleum concentrate with 17.2.2 to the column using a minimum amount of *n*-heptane. Start the addition of eluants with *n*-heptane (see Table 4) from the equal-pressure funnel at a drip rate of 2 to 3 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect the eluate at the rate of 2 to 3 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared 150-mL beakers (weighed to 0.001 g) in accordance with the schedule in Table 4.

17.2.5 Add the new eluant to the column before the final eluate, cut from the previous eluant, is taken. Based on earlier studies, such procedures regulate fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The eluate volume of the saturates may vary and the cut point should be made if a yellow color is present before the prescribed eluate volume is obtained. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red-color eluate, whereas the polar aromatics eluate is almost

black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the elution process and should be essentially colorless.

18. Calculation and Report

18.1 Calculate the mass percent of the fractions, F , as the percentage by mass of the original sample as follows:

$$\% F = (A/B) \times 100 \quad (4)$$

where:

A = mass of the fraction, and

B = mass of the sample.

18.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

19. Precision and Bias

19.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by Method B are provided in Table 5.

20. Keywords

20.1 asphaltenes; naphthene; aromatics; polar aromatics; saturates

TABLE 5 Acceptability Criteria for Method B

NOTE 1—The numbers represent the (1S and D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of the tests that are far outside the ranges studied may have different precision values.

Material and Range Covered	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results
Single Operator Precision:		
Asphaltenes	9 to 29 %	0.32
Saturates	8 to 16 %	0.44
Naphthene aromatics	27 to 41 %	1.03
Polar aromatics	20 to 41 %	0.78
Multilaboratory Precision:		
Asphaltenes	9 to 29 %	0.95
Saturates	8 to 16 %	0.70
Naphthene aromatics	21 to 41 %	2.26
Polar aromatics	20 to 41 %	2.37

TABLE 4 Separation Schedule

Column Feed Volumes	Fractions Received in Tared Containers of Eluate		
Eluant Solvent	mL	Fraction	Total mL ^A
<i>n</i> -Heptane	65		
Toluene	35	saturates (S)	100
Toluene	100		
Methanol/toluene 50/50	100	naphthene aromatics (N-A)	200
Trichloroethylene ^B	200		
Column hold-up		polar aromatics (P-A)	200 hold-up

^AApproximate eluate volumes since cut points may be adjusted (14.2.5) and hold-up can vary.

^BAsphalt components remaining on the column packing following the Trichloroethylene eluate can be removed by a 100-mL eluate of methanol.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Anexo D

ASTM D7042-04



Designation: D 7042 – 04

An American National Standard

Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)¹

This standard is issued under the fixed designation D 7042; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method specifies a procedure for the concurrent measurement of both the dynamic viscosity, η , and the density, ρ , of liquid petroleum products and crude oils, both transparent and opaque. The kinematic viscosity, ν , can be obtained by dividing the dynamic viscosity, η , by the density, ρ , obtained at the same test temperature.

1.2 The result obtained from this test method is dependent upon the behavior of the sample and is intended for application to liquids for which primarily the shear stress and shear rate are proportional (Newtonian flow behavior).

1.3 While the precision has only been determined for base oils in the viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C (see 15.4), the test method can be applied to a wider range of materials, viscosity, density, and temperature. For materials not listed in Precision and Bias (Section 15), the precision and bias may not be applicable.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. No other units of measurement are included in this standard. The accepted units of measure for density are grams per millilitre (g/mL) or kilograms per cubic metre (kg/m³).

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and to determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)
- D 2162 Test Method for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards

D 2270 Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C

D 4052 Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

D 6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

D 6300 Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants

D 6617 Practice for Laboratory Bias Detection Using Single Test Result from Standard Material

D 6708 Practice for Statistical Assessment and Improvement of the Expected Agreement Between Two Test Methods that Purport the Same Property of a Material

2.2 ISO Standards:³

ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories

2.3 Other Documents:⁴

NIST Technical Note 1297, Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *dynamic viscosity* (η), n —the ratio between the applied shear stress and rate of shear of a liquid.

3.1.1.1 *Discussion*—It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity or, simply, viscosity. Thus, dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or to deformation of a liquid under external shear forces.

3.1.1.2 *Discussion*—The term dynamic viscosity can also be used in a different context to denote a frequency-dependent quantity in which shear stress and shear rate have a sinusoidal time dependence.

3.1.2 *kinematic viscosity* (ν), n —the ratio of the dynamic viscosity (η) to the density (ρ) of a liquid.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved July 1, 2004. Published July 2004.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

⁴ Available from National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.

 D 7042 - 04

3.1.2.1 *Discussion*—For gravity flow under a given hydrostatic head, the pressure head of a liquid is proportional to its density (ρ). Therefore the kinematic viscosity (ν) is a measure of the resistance to flow of a liquid under gravity.

3.1.3 *density* (ρ), n —mass per unit volume.

3.1.4 *Relative density (also called specific gravity (SG))*, n —the ratio of the density of a material at a stated temperature to the density of a reference material (usually water) at a stated temperature.

4. Summary of Test Method

4.1 The test specimen is introduced into the measuring cells, which are at a closely controlled and known temperature. The measuring cells consist of a pair of rotating concentric cylinders and an oscillating U-tube. The dynamic viscosity is determined from the equilibrium rotational speed of the inner cylinder under the influence of the shear stress of the test specimen and an eddy current brake in conjunction with adjustment data. The density is determined by the oscillation frequency of the U-tube in conjunction with adjustment data. The kinematic viscosity is calculated by dividing the dynamic viscosity by the density.

5. Significance and Use

5.1 Many petroleum products, and some non-petroleum materials, are used as lubricants and the correct operation of the equipment depends upon the appropriate viscosity of the liquid being used. In addition, the viscosity of many petroleum fuels is important for the estimation of optimum storage, handling, and operational conditions. Thus, the accurate determination of viscosity is essential to many product specifications.

5.2 Density is a fundamental physical property that can be used in conjunction with other properties to characterize both the light and heavy fractions of petroleum and petroleum products.

5.3 Determination of the density or relative density of petroleum and its products is necessary for the conversion of measured volumes to volumes at the standard temperature of 15°C.

6. Apparatus

6.1 *Stabinger Viscometer*^{5,6}

6.1.1 *Viscosity measurement*—The Stabinger viscometer uses a rotational coaxial cylinder measuring system. The outer cylinder (tube) is driven by a motor at a constant and known rotational speed. The low-density inner cylinder (rotor) is held in the axis of rotation by the centrifugal forces of the higher density sample and in its longitudinal position by the magnet

and the soft iron ring. Consequently, the system works free of bearing friction as found in rotational viscometers. A permanent magnet in the inner cylinder induces eddy currents in the surrounding copper casing. The rotational speed of the inner cylinder establishes itself as the result of the equilibrium between the driving torque of the viscous forces and the retarding eddy current torque. This rotational speed is measured by an electronic system (Hall effect sensor) by counting the frequency of the rotating magnetic field (see Fig. 1 and Fig. 2, No. 2).

6.1.2 *Density Measurement*—The digital density analyzer uses a U-shaped oscillating sample tube and a system for electronic excitation and frequency counting (see Fig. 2, No. 3).

6.1.3 *Temperature Control*—The copper block surrounds both the viscosity and the density measuring cell in a way that both cells are held at the same temperature. A thermoelectric heating and cooling system (see Fig. 2, No. 1) ensures the temperature stability of the copper block within $\pm 0.005^\circ\text{C}$ from the set temperature at the position of the viscosity cell over the whole temperature range. The uncertainty ($k = 2$; 95 % confidence level) of the temperature calibration shall be no more than $\pm 0.03^\circ\text{C}$ over the range from 15 to 100°C . Outside this range the calibration uncertainty shall be no more than $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

6.1.4 The thermal equilibration time depends on the heat capacity and conductivity of the liquid and on the difference between injection temperature and test temperature. Adequate temperature equilibration of the test specimen is automatically determined when successive viscosity values are constant within $\pm 0.07\%$ over 1 min and successive density values are constant within $\pm 0.00003\text{ g/mL}$ over 1 min.

6.2 *Syringes*, commercially available, at least 5 mL in volume, with a Luer tip. All construction materials for syringes shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

6.3 *Flow-Through or Pressure Adapter*, for use as an alternative means of introducing the test specimen into the measuring cells either by pressure or by suction, provided that sufficient care and control is used to avoid any bubble formation in the test specimen. All construction materials for adapters shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

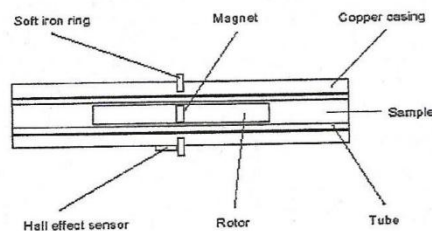


FIG. 1 Viscosity Cell

⁵ The Stabinger viscometer is covered by a patent. Interested parties are invited to submit information regarding the identification of an alternative to this patented item to the ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

⁶ The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, A-8054 Graz, Austria. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

D 7042 – 04

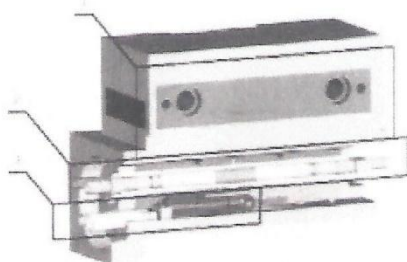


FIG. 2 Cell Block

6.4 Screen, with an aperture of 75 μm , to remove particles from the sample.

6.5 Magnet, strong enough to remove iron fillings from the sample. Magnetic stirring rods are suitable.

7. Reagents and Materials

7.1 Sample Solvent, completely miscible with the sample.

7.1.1 For most samples, a volatile petroleum spirit or naphtha is suitable. If the solvent dries up without residues in an applicable time frame, the use of a separate drying solvent is not required.

7.1.2 For residual fuels, a prewash with an aromatic solvent such as toluene or xylene may be necessary to remove asphaltic material.

7.2 Drying Solvent, a volatile solvent miscible with the sample solvent (see 7.1).

7.2.1 Highly concentrated ethanol (96 % or higher) is suitable.

7.3 Dry Air or Nitrogen, for blowing the measuring cells.

7.3.1 If the measuring cell temperature is below or near the dew point temperature of the ambient air, the use of an appropriate desiccator is required.

8. Sampling, Test Specimens, and Test Units

8.1 Sampling is defined as all the steps required to obtain an aliquot of the contents of any pipe, tank, or other system, and to place the sample into the laboratory test container. The laboratory test container and sample volume shall be of sufficient capacity to mix the sample and obtain a homogeneous sample for analysis.

8.2 Particles—For samples that are likely to contain particles (for example, used oils or crude oils) pass the sample through a 75- μm screen to remove the particles. For the removal of iron fillings the use of a magnet is appropriate. Waxy samples must be heated to dissolve the wax crystals prior to filtration and a preheated filter shall be used.

8.3 Test Specimen—A portion or volume of sample obtained from the laboratory sample and delivered to the measuring cells. The test specimen is obtained as follows:

8.3.1 Mix the sample, if required, to homogenize. Mixing at room temperature in an open container can result in the loss of

volatile material; mixing in closed, pressurized containers, or at sub-ambient temperatures is recommended.

8.3.2 Draw the test specimen from a properly mixed laboratory sample using an appropriate syringe. Alternatively, if the proper attachments and connecting tubes are used, the test specimen can be delivered directly to the measuring cells from the mixing container. For waxy or other samples with a high pour point, before drawing the test specimen, heat the laboratory sample to the desired test temperature, which has to be high enough to dissolve the wax crystals.

9. Calibration and Verification

9.1 Use only a calibrated apparatus as described in 6.1. The calibration shall be checked periodically using certified reference standards as described in 9.2 and 9.3. The recommended interval for viscosity and density calibration is once a month, for temperature control once a year. For the calibration procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

9.2 Certified Viscosity and Density Reference Standards—These are for use as confirmatory checks on the procedure in the laboratory. Certified viscosity and density reference standards shall be certified by a laboratory, which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. Viscosity standards shall be traceable to master viscometer procedures described in Test Method D 2162. Density standards shall have a certified uncertainty of the density values of 0.0001 g/mL. The uncertainty of the reference standards shall be stated for each certified value ($k = 2$; 95 % confidence level). See ISO 5725 or NIST 1297.

9.3 Thermometer—For calibration and adjustment of the temperature control, a digital thermometer with a probe diameter of 6.25 mm and a maximal length of 80 mm shall be used. For smaller probes the use of an adapter is suitable. The uncertainty ($k = 2$; 95 % confidence level) of this thermometer must be no more than $\pm 0.01^\circ\text{C}$ and has to be certified by a laboratory which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. A suitable thermometer is available from the manufacturer of the apparatus.

9.4 Acceptable Tolerance—If the determined values of a calibration check measurement do not agree within the acceptable tolerance band of the certified values, as calculated from Annex A1, re-check each step in the procedure, including the special cleaning procedure from 12.2, to locate the source of error.

NOTE 1—Values exceeding the acceptable tolerance are generally attributable to deposits in the measuring cells that are not removed by the routine flushing procedure.

10. Adjustment

10.1 An adjustment has to be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the Acceptable Tolerance Band as stated in 9.4 and the error cannot be located elsewhere. For the adjustment procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

10.2 For an adjustment, use only certified viscosity and density reference standards that fulfill the requirements as



D 7042 – 04

stated in 9.2. The reference standards have to be within the viscosity, density, and temperature range specified by the manufacturer of the apparatus.

10.3 After an adjustment procedure a calibration check measurement shall be performed.

11. Procedure

11.1 Standard procedure (rinsing and drying)

11.1.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.1.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.1.3 Load a minimum of 3 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to fill the entire syringe. Pour at least 2 mL of the test specimen into the measuring cells. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.1.4 Inject a further 1 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.1.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.1.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.1.5.1 For products not listed in the precision section, it is the responsibility of the user of this standard to establish a repeat precision by a series of tests.

11.1.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1 and repeat step 11.1.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.1.6 Remove the test specimen immediately, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1.

11.2 *Alternative Procedure (sample displacement)*—For a series of samples that are mutually soluble (for example, various diesel fuels). It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this procedure to each class of samples.

11.2.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.2.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.2.3 Load a minimum of 5 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to use a 10 mL or larger syringe and to fill the entire syringe. Pour slowly at least 3 mL of the test specimen into the measuring cells. A slow flow ensures that the new test specimen displaces the old one rather than merging with it. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.2.4 Inject slowly a further 2 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.2.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.2.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.2.5.1 For products not listed in the precision section it is the responsibility of the user of this standard to establish a reasonable repeat precision by a series of tests.

11.2.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination repeat step 11.2.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ($k = 2$; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.2.6 For the next sample of this series repeat the steps 11.2.3–11.2.5.

11.2.7 After the last sample of a series perform a cleaning procedure as described in 12.1.

12. Cleaning of the Measuring Cells

12.1 Fill the density cell with at least 3 mL of the sample solvent (see 7.1). Check if the density cell is filled completely by examining the displayed density value. Start the motor for at least 10 s. For poorly soluble samples, extend this time and repeat the procedure. Then rinse the measuring cells with the drying solvent (see 7.2) and pass through a stream of dry air or nitrogen until the last trace of solvent is removed. Make sure that the measuring cells are clean and dry by checking if the air density value is lower than 0.0020 g/mL. If the value exceeds this limit repeat the procedure or parts of it.

12.2 *Special Cleaning Procedure*—If necessary, clean the viscosity measuring cell by manually wiping and brushing the measuring rotors using a suitable sample solvent. If necessary clean the density oscillator using suitable cleaning agents. This procedure must be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the acceptable tolerance as stated in 9.4. Follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

13. Calculation of Results

13.1 The recorded values are the final results, expressed either as dynamic viscosity in mPa·s or as kinematic viscosity in mm²/s and as density in g/mL or kg/m³.

13.2 *Viscosity Index*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C the Viscosity Index (VI) can be calculated according to Test Method D 2270 from the kinematic viscosity results at the above temperatures.

13.3 *Density extrapolation*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C density values at other temperatures can be calculated by linear extrapolation from the density results at the above temperatures. The limit for this extrapolation temperature is given by the point where changes of state (for example, cloud point or gassing) of the involved sample occur. It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this calculation to each class of samples.



D 7042 – 04

TABLE 1 Repeatability (95 %)

NOTE—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00101 X (0.10 %)	0.0003516 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00094 X (0.09 %)	0.0003473 (X+5)
Density of base oils	0.00046 g/mL	0.00030 g/mL	0.00033 g/mL

TABLE 2 Reproducibility (95 %)

NOTE—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00540 X (0.54 %)	0.002563 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00564 X (0.56 %)	0.002889 (X+5)
Density of base oils	0.00177 g/mL	0.00147 g/mL	0.00131 g/mL

14. Report

Report the following information:

- 14.1 The type and identification of the product tested.
- 14.2 The reference to this test method.
- 14.3 Any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified.
- 14.4 The test results for the dynamic or kinematic viscosity, or both, to four significant figures, optionally also for the density to three decimal places in g/mL or integer in kg/m³ (example: 0.877 g/mL or 877 kg/m³), together with the test temperature to the second decimal place.
- 14.5 Date and time of the test.
- 14.6 Name and address of the test laboratory.

15. Precision and Bias

15.1 Comparison of Results

15.1.1 *Repeatability (r)*—The difference between successive results obtained by the same operator in the same laboratory with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 1).

15.1.2 *Reproducibility (R)*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on nominally identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 2).

15.2 *Bias*—No information can be presented on the bias of the procedure in this test method, because no material having an accepted reference value has been tested.

15.3 *Relative Bias*—No bias to Test Methods D 445 and D 4052 was found to exist (see Appendix X1 and Appendix X2).

15.4 *Interlaboratory Study*—These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results obtained by twelve laboratories from ten mineral oils (base oils without additive package) in the dynamic viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C. Density results at 15°C were calculated by linear extrapolation from the results obtained at 40 and 100°C. The number of replicates was two, obtained in the shortest possible time interval, typically ten minutes, using the standard procedure described in 11.1.

15.4.1 The interlaboratory study was performed according to Practices D 6300 and D 6708. For the determination of the bias the samples were also tested by kinematic viscometers according to Test Method D 445 and by digital density meters according to ASTM D 4052 in the same laboratories.

15.4.2 Precision data were first published in 2003.⁷

16. Keywords

16.1 density; dynamic viscosity; kinematic viscosity; Stabinger viscometer; viscosity; viscosity index

⁷ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1555.



D 7042 – 04

ANNEX

(Mandatory Information)

A1. CALCULATION OF ACCEPTABLE TOLERANCE ZONE⁸ (BAND) TO DETERMINE CONFORMANCE WITH A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

A1.1 Determine the standard deviation for site uncertainty,⁹ σ_{site} from a laboratory quality control program.

A1.1.1 If the standard deviation for site uncertainty, σ_{site} , is not known, use the value 0.30 % for viscosity and 0.0005 g/mL for density.

A1.2 Determine the combined extended uncertainty, CEU, of the accepted reference value (ARV) of the certified reference material (CRM) from the supplier's label or included documentation. If the density uncertainty is not known use the value 0.0005 g/mL for the CEU.

A1.3 Calculate the standard error of the accepted reference value, SE_{ARV} , by dividing the CEU by the coverage factor, k , listed on the supplier's label or included documentation.

A1.3.1 If the coverage factor, k , is not known, use the value 2.

A1.4 Construct the acceptable tolerance zone:

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{\sigma_{site}^2 + SE_{ARV}^2} \quad (A1.1)$$

A1.4.1 Worked out example for viscosity tolerance band:

$$\sigma_{site} = 0.30 \% \quad (A1.2)$$

$$CEU_{ARV} = 0.35 \%$$

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{0.30^2 + 0.175^2} = \pm 1.44 \sqrt{0.09 + 0.03} = \pm 0.50 \%$$

A1.4.2 Worked out example for density tolerance band:

$$\sigma_{site} = 0.0005 \text{ g/mL} \quad (A1.3)$$

$$CEU_{ARV} = 0.0005 \text{ g/mL}$$

$$\begin{aligned} TZ &= \pm 1.44 \sqrt{0.0005^2 + 0.00025^2} \\ &= \pm 1.44 \cdot 0.00056 \\ &= \pm 0.0008 \text{ g/mL} \end{aligned}$$

⁸ These calculations are based on Test Method D 6617.

⁹ See Test Method D 6299.

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. KINEMATIC VISCOSITY BIAS AT 100°C COMPARED TO TEST METHOD D 445

X1.1 The bias calculation according to Test Method D 6708 applied to the results of the interlaboratory study on base oils (see 15.4) suggested a bias correction of ($Y = 0.998 X$) at 100°C. This corresponds to a deviation of 0.2 % of the measured value. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of

both test methods over the whole viscosity range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X1.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X1.2 The kinematic viscosity bias at 40°C was found to be 1.000 X , corresponding to 0.0 %.

TABLE X1.1 Kinematic Viscosity Precision versus Bias (Base Oils at 100°C)

NOTE—X is the average of results being compared.			
	Test Method D 445	Test Method D 445 at this study	Test Method D 7042
Reproducibility, R (95 %)	0.0065 X (0.65 %)	0.008916 X (0.89 %)	0.002889 ($X+5$)
Repeatability, r (95 %)	0.0011 X (0.11 %)	0.002299 X (0.23 %)	0.000347 ($X+5$)
Bias against Test Method D 445			0.998 X (0.2 %)
Reference standard oil uncertainty		0.30 % to 0.32 % for the viscosity range of this study	