



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO**

SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



TESIS

**“DISEÑO DE INHIBIDORES DEL DEPÓSITO DE
ASFALTENOS EN ACERO AL CARBÓN UTILIZANDO PPy
Y PTh”**

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Oscar Edgardo Vázquez Noriega

Director de tesis

Dr. Ulises Páramo García

Co-director de tesis

Dr. Javier Guzmán Pantoja

Ciudad Madero, Tamps; a 20 de Marzo de 2013.

OFICIO No.: U1.257/13
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. OSCAR EDGARDO VÁZQUEZ NORIEGA
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“DISEÑO DE INHIBIDORES DEL DEPÓSITO DE ASFALTENOS
EN ACERO AL CARBON UTILIZANDO PPY Y PTH”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
“Por mi patria y por mi bien”



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

S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

c.c.p.- Minuta
Archivo

MYCHC JLRA jar



Índice general

	Páginas
Índice de Figuras	i
Índice de Tablas	v
Resumen	vi
Abstract	vii
Introducción	viii
Capítulo 1	
1. Antecedentes.	1
1.1. Depósitos de asfaltenos en tuberías.	1
1.1.1. Generalidades de asfaltenos.	1
1.1.2. Agregación y deposición de asfaltenos.	4
1.1.3. Factores que producen los depósitos de asfaltenos.	6
1.1.4. Mecanismos de deposición.	10
1.1.4. Problemas de depósitos.	14
1.1.5. Alternativas para el tratamiento y prevención de depósitos de asfaltenos.	16
1.2. Polímeros conductores.	18
1.2.1. Método de síntesis.	20
1.2.1.1. Síntesis electroquímica.	21
1.2.2. Aplicaciones de los polímeros conductores sintetizados electroquímicamente.	23
1.3. Inhibidores del depósito de asfaltenos utilizando polímeros conductores.	25
1.4. Ángulo de contacto.	27
1.5. Bibliografía	28
Capítulo 2	
2. Metodología	36

2.1. Preparación de la celda electroquímica.	36
2.1.1. Electrodo auxiliar.	36
2.1.2. Electrodo de referencia	37
2.1.3. Electrodo de trabajo.	38
2.1.4. Electrolitos soportes y monómero.	39
2.1.5. Potenciostato.	40
2.2. Mecanismos de polimerización.	41
2.3. Técnicas electroquímicas.	44
2.3.1. Voltamperometría cíclica.	44
2.3.2. Potencial constante (cronoamperometría).	47
2.4. Técnicas de caracterización.	48
2.4.1. Caracterización electroquímica de películas de PPy.	48
2.4.2. Estabilidad de PPy.	49
2.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	49
2.4.4. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).	49
2.4.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	49
2.4.6. Ángulo de contacto	50
2.5. Bibliografía.	51
Capítulo 3.	
3. Resultados y discusión	55
3.1. Diseño de experimentos.	55
3.2. Electrodepósitos de PPy por voltamperometría cíclica.	57
3.2.1. Electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.	63
3.2.1.1. Caracterización morfológica por SEM del AC-1018.	64
3.2.1.2. Caracterización morfológica por AFM del AC-1018.	65
3.2.1.3. Caracterización morfológica por SEM del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.	71
3.2.1.4. Caracterización morfológica por AFM del	

electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.	72
3.2.1.5. Caracterización electroquímica del electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.	73
3.2.1.6. Caracterización elemental por EDS del electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.	76
3.3. Electrodepósitos de PPy por potencial constante.	81
3.3.1. Electrodepósito de PPy en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	83
3.3.1.1. Caracterización morfológica por SEM del electrodepósito de PPy en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	84
3.3.1.2. Caracterización morfológica por AFM del electrodepósito de PPy en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	85
3.3.1.3. Caracterización electroquímica del electrodepósito de PPy en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	87
3.3.1.4. Caracterización elemental por EDS del electrodepósito de PPy en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	88
3.3.2. Electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante P.C.	91
3.3.2.1. Caracterización morfológica por SEM del electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante P.C.	92
3.3.2.2. Caracterización morfológica por AFM del electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante P.C.	93
3.3.2.3. Caracterización electroquímica del electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante P.C.	94

3.3.2.4. Caracterización elemental por EDS del electrodepósito de PPy en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante P.C.	96
3.4. Espesores de películas electrodepositadas en AC-1018.	99
3.5. Electrodepósitos de PTh por voltamperometría cíclica.	100
3.5.1. Caracterización morfológica por SEM del electrodepósito de PTh en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C.	102
3.5.2. Caracterización elemental por EDS del electrodepósito de PTh en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C.	103
3.6. Electrodepósitos de PTh por potencial constante.	105
3.7. Selección de depósitos para la aplicación de interés.	106
3.8. Caracterización interfacial por ángulo de contacto de los depósitos seleccionados.	108
3.8.1. Medición de ángulo de contacto con agua.	108
3.8.2. Medición de ángulo de contacto con crudo/asfaltenos.	110
3.9. Análisis de la rugosidad de la película con el ángulo de contacto de gota de crudo.	113
3.10. Análisis del área superficial de nódulo de la película con el ángulo de contacto de gota de crudo.	114
3.11. Bibliografía.	115
Conclusiones	118
Contribuciones	120
Propuesta de trabajo a futuro	120
Anexo 1	121
A1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	121
A1.1.1. Introducción de SEM.	121
A1.1.2. Principio de operación de SEM.	122
A1.1.5. Aplicaciones del SEM.	123

A1.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	124
A1.2.1. Introducción de AFM.	124
A1.2.2. Principio de operación.	124
A1.2.3. Evaluación cuantitativa de las propiedades morfológicas.	125
A1.2.4. Aplicaciones del AFM.	126
A1.3. Ángulo de contacto.	127
A1.3.1. Introducción de ángulo de contacto.	127
A1.3.2. Aplicaciones de ángulo de contacto.	129
A1.4. Bibliografía	130
Anexo 2	132
A2.1. Reconocimiento de la Academia Mexicana Multidisciplinaria.	132
A2.2. Reconocimiento de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química.	132
A2.3. Reconocimiento de la Sociedad Cubana de Química.	133
A2.4. Reconocimiento de la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.	134

Índice de Figuras

Figura		Páginas
1.1	Capas de incrustaciones en una tubería de acero.	2
1.2	Estructuras condensadas de una molécula de asfalto	3
1.3	Estructura dispersa de una molécula de asfalto	3
1.4	Representación esquemática de a) una molécula de asfalto en estado coloidal y b) formación de micela de asfaltos.	4
1.5	Fenómeno de agregación de asfaltos.	5
1.6	Composición del petróleo a nivel microscópico.	10
1.7	Fenómeno de agregación coloidal debido al incremento en la concentración de un solvente polar miscible (aromático).	11
1.8	Floculación y precipitación de asfaltos debido a la adición de un solvente no polar (parafina).	11
1.9	Fenómeno estérico coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas.	12
1.10	Migración de resinas de la superficie de los asfaltos	13
1.11	Deposición electrocinética.	13
1.12	Efecto de la conversión en la formación de sedimentos.	15
1.13	Polímeros conductores más comunes.	19
1.14	VARIABLES A CONSIDERAR EN REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.	22
2.1	Celda electroquímica.	36
2.2	Electrodo auxiliar.	37
2.3	Electrodo de referencia.	38
2.4	Electrodo de trabajo: a) sin tratamiento y b) con tratamiento en HNO ₃ al 10%.	39
2.5	Diagrama esquemático de un potenciostato de tres electrodos.	40
2.6	Etapas del mecanismo de polimerización electroquímica de polímeros conjugados.	42
2.7	Mecanismo propuesto para la obtención de PPy.	43
2.8	Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltamperometría cíclica.	45
2.9	Típico voltamperograma cíclico de un proceso redox reversible $O + ne^- \rightarrow R$.	46

2.10	Distribución de concentración de las formas oxidadas y reducidas del par redox a diferentes tiempos durante una voltamperometría cíclica correspondiente al valor inicial.	46
2.11	Experimento cronoamperométrico: a) curva potencial-tiempo, b) cambio en los perfiles de concentración conforme pasa el tiempo, c) respuesta resultante de corriente-tiempo.	48
2.12	Técnica de ángulo medio.	50
2.13	Proceso para la medición de ángulo de contacto mediante la técnica de ángulo medio.	51
3.1	Diseño de experimentos para la electrosíntesis de PPy.	56
3.2	Diseño de experimentos para la electrosíntesis de PTh.	56
3.3	Voltamperograma cíclico de solución de Py y KI 0.1 M en AC-1018 S/T, a 100 mV/s en AC-1018.	57
3.4	Voltamperograma cíclico de solución de Py y KI 0.1 M en AC-1018 C/T, a 100 mV/s en AC-1018.	58
3.5	Descomposición del medio: a) antes y b) después del experimento	58
3.6	Diagrama de Pourbaix de Fe: a) compuestos relacionados y b) regiones de corrosión, pasivación e inmunidad.	60
3.7	Voltamperograma cíclico de formación de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.	63
3.8	Voltamperograma cíclico de formación de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.	64
3.9	Imágenes de SEM de AC-1018, obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.	65
3.10	Imagen de AFM del AC-1018 S/T, a) en 2D y b) en 3D.	67
3.11	Análisis de sección transversal del AC-1018 S/T.	68
3.12	Imagen de AFM del AC-1018 S/T, a) en 2D y b) en 3D.	69
3.13	Análisis de sección transversal del AC-1018 C/T.	70
3.14	Imágenes de SEM de película de PPy en AC-1018, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.	71

3.15	Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.	72
3.16	Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.	73
3.17	Caracterización electroquímica de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	74
3.18	Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	75
3.19	Caracterización electroquímica de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	75
3.20	Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	76
3.21	EDS del AC-1018.	77
3.22	EDS de depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C. Antes y después de prueba de estabilidad.	79
3.23	EDS de depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO ₃ y Py 0.1 M, mediante V.C. Antes y después de prueba de estabilidad.	80
3.24	Cronoamperograma de solución de Py y KI a 1 V durante 300 seg, en AC-1018: a) S/T y b) C/T.	81
3.25	Cronoamperograma de formación de PPy en AC-1018, en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	83
3.26	Imágenes de SEM de película de PPy en AC-1018, en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.	84
3.27	Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	86
3.28	Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de K ₂ SO ₄ y Py 0.1 M, mediante P.C.	86

3.29	Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	87
3.30	Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	88
3.31	EDS de depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad	89
3.32	EDS de depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad.	90
3.33	Cronoamperograma de formación de PPy en AC-1018, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.	91
3.34	Imágenes de SEM del depósito de PPy en AC-1018, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.	92
3.35	Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.	93
3.36	Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.	94
3.37	Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	95
3.38	Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.	96
3.39	EDS de depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad.	97
3.40	EDS de depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad.	98
3.41	Espesores de depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T, antes y después de la prueba de estabilidad.	99
3.42	Voltamperograma cíclico de formación de PTh en AC-1018 S/T, en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.	100
3.43	Voltamperograma cíclico de formación de PTh en AC-1018 C/T, en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.	101

3.44	Imágenes de SEM de película de PTh en AC-1018, en solución de TBABF y PTh 0.1 M, mediante P.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.	103
3.45	EDS de depósito de PTh en AC-1018 S/T y C/T, en solución de TBABF y PTh 0.1 M, mediante P.C.	104
3.46	Descomposición de solución de Th y TBABF 0.1 M en acetonitrilo, a un potencial constante de 1.1 V vs SCE y 300 segundos.	106
3.47	Depósitos seleccionados para caracterizarlos interfacialmente con asfaltenos mediante la técnica de ángulo de contacto.	107
3.48	Medición de ángulo de contacto de una gota de agua con AC-1018 S/T.	108
3.49	Ángulo de contacto de agua con los depósitos seleccionados.	110
3.50	Medición de ángulo de contacto de una gota de crudo/asfaltenos con AC-1018 S/T.	111
3.51	Ángulo de contacto de crudo/asfaltenos con los depósitos seleccionados.	112
3.52	Relación del ángulo de contacto de crudo con la rugosidad de la película.	113
3.53	Relación del ángulo de contacto de crudo con el área superficial de nódulo de la película.	114

Índice de Tablas

Tabla		Páginas
1	Relación entre potenciales de NHE y SCE del par redox del Fe.	59
2	Depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T en diferentes electrolitos, mediante V.C.	62
3	Depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T en diferentes electrolitos, mediante P.C.	82
4	Depósitos de PTh en AC-1018 S/T y C/T en TBABF, mediante V.C.	102
5	Depósitos de PTh en AC-1018 S/T y C/T en TBABF, mediante P.C.	105
6	Valores de ángulo de contacto de agua con los depósitos seleccionados.	109
7	Valores de ángulo de contacto de crudo/asfaltenos con los depósitos seleccionados.	112

Resumen

Este proyecto de investigación se enfocó a inhibir o reducir los depósitos de asfaltenos en acero al carbón utilizando polímeros conductores como polipirrol (PPy) y politiofeno (PTh). Su efectividad se llevó a cabo mediante la interacción interfacial del crudo/asfaltenos con PPy y PTh respectivamente. Los polímeros se sintetizaron electroquímicamente formando depósitos en sustratos de acero al carbón 1018 (AC-1018).

La primera etapa del proyecto consistió en realizar los electrodepósitos en AC-1018, en medio acuoso y en medio orgánico. Los experimentos en medio acuoso (PPy) consistieron en sales de KI, KF, K₂SO₄ y KNO₃ 0.1 M utilizando PPy como monómero. Para los experimentos en medio orgánico (Acetonitrilo) se usó una sal cuaternaria de tetrafluorborato de tetrabutilamonio (TBABF) 0.1 M y PTh. Así también, se estudió la influencia de la técnica electroquímica con las propiedades físicas, químicas y electroquímicas del electrodepósito formado. Las técnicas utilizadas fueron voltamperometría cíclica y potencial constante.

La literatura muestra que un electrodepósito adquiere buena adherencia al sustrato y estabilidad electroquímica en una superficie rugosa, por lo que se realizaron los electrodepósitos en AC-1018 con un tratamiento de HNO₃ al 10% y en AC-1018 sin tratamiento. Los electrodepósitos formados se caracterizaron electroquímicamente, morfológicamente (SEM y AFM) y elementalmente (EDS). Este estudio permitió seleccionar los materiales con mejores características para la aplicación de interés.

La segunda etapa del proyecto consistió en llevar a cabo el contacto del crudo/asfaltenos con los electrodepósitos seleccionados, utilizando un equipo que mide la interacción (ángulo de contacto) entre una gota del crudo y la muestra sólida de polímero.

Se observó que cada variable modificada (electrolito, técnica electroquímica y tratamiento del AC-1018) formó un polímero con diferentes propiedades, las cuales influyeron en la interacción de la gota de crudo/asfaltenos con el depósito de polímero, lo que permitió identificar las mejores características de síntesis del material polimérico para la aplicación mencionada.

Abstract

To eliminate or to decrease asphaltene deposits on carbon steel using conducting polymers like polipyrrole (PPy) and polithiophene (PTh) was the goal of this research project. The effectiveness about these conducting polymers was carried out by interfacial interaction of the oil/asphaltenes with PPy and PTh, respectively. The polymers were electrosynthesized forming deposits on carbon steel 1018 electrodes (AC-1018).

During the first stage of the project were performed electrodeposits on AC-1018 through two ways, both aqueous and organic solution. Salts of KI, KF, K_2SO_4 and KNO_3 0.1 M, and Py as monomer were used in experiments in aqueous solution (water). A quaternary salt of tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF) 0.1 M and Th as monomer were used in experiments in organic solution (acetonitrile). The influence of the electrochemical technique with physical, chemical and electrochemical properties of the achieved polymers was investigated. The used electrochemical techniques were cyclic voltammetry and chronoamperometry.

The literature shows that an electrodeposit gain not only a good adherence to AC-1018 but also electrochemical stability in a rough surface. Considering this, electrodeposits on AC-1018 with treatment in HNO_3 to 10% and without treatment were made. The effect of surface treatments such as polishing and immersion in acid of PPy coated steel was investigated.

The electrodeposits were examined electrochemically, morphologically (SEM and AFM) and elementally (EDS). Through these examinations, the best polymeric materials to the final application were chosen.

During the second stage the contact of oil/asphaltenes with the chosen electrodeposits was carried out with equipment which measures the contact angle between a liquid droplet and a solid sample.

It was observed that every modified variable (electrolyte, electrochemistry technique and treatment of AC-1018) formed a polymer with different properties, which are responsible for the interfacial interaction between an oil/asphaltene droplet and PPy coated AC-1018. This allowed to identify the best features of the synthesis of polymeric material for the application in question.

Introducción

Un problema frecuente en la industria química y petroquímica principalmente es la formación de incrustaciones o depósitos de sólidos en las tuberías en donde fluye el líquido. Particularmente, en los procesos de extracción y refinación del petróleo, la fracción más pesada del petróleo (asfaltenos) es la responsable de los depósitos presentes en los ductos, ocasionando una serie de problemas como taponamiento de las tuberías y deficiencias en el intercambio de calor, principalmente.

El Capítulo 1 trata sobre las generalidades de los asfaltenos, el fenómeno de la agregación y depósito, los factores que producen los depósitos, mecanismos del depósito, las problemáticas de los depósitos, alternativas para el tratamiento y prevención de depósitos. La alternativa planteada en este proyecto es utilizar polímeros conductores, en donde se expone sus métodos electroquímicos de síntesis y sus aplicaciones. También se mencionan los estudios relacionados sobre polímeros conductores polimerizados electroquímicamente y su eficiencia en inhibir la corrosión, así como estudios relacionados con la inhibición de la precipitación de crudos usando sustancias químicas.

En el Capítulo 2 se indica la metodología para llevar a cabo el proyecto, en donde se explica la preparación de la celda electroquímica, la selección de los electrolitos y monómeros, el equipo y las técnicas electroquímicas utilizadas para realizar los electrodepósitos de polímero en el acero. Así también, se indica la caracterización electroquímica, morfológica, elemental e interfacial que se empleó para los electrodepósitos.

Los resultados son mostrados en el Capítulo 3, en donde se expone el diseño de experimentos para la formación de los electrodepósitos, la electrosíntesis de los polímeros con las diferentes técnicas electroquímicas y sus caracterizaciones electroquímicas, morfológicas y elementales. Se seleccionaron los depósitos con mejores propiedades para la aplicación de interés y se realizó el estudio interfacial de agua y crudo/asfaltenos con los depósitos seleccionados.

1. ANTECEDENTES

1.1. Depósitos de asfaltenos en tuberías.

Los depósitos acumulados en el interior de las tuberías son un problema frecuente en la industria petroquímica, específicamente. Un tipo de depósito es el mineral, el cual se trata de acumulaciones de sales como carbonatos y sulfatos que se forman debido a la inyección de agua como método para la recuperación del petróleo. Estos depósitos pueden presentarse como una capa espesa adherida a las paredes interiores de las tuberías. Con frecuencia tiene varios centímetros de espesor y presenta cristales de hasta 1 cm o más. El efecto primario de la formación de incrustaciones en las tuberías es la reducción de la tasa de producción al aumentar la rugosidad de la superficie del tubo y reducir el área de fluencia. Esto origina un aumento en la caída de presión y, en consecuencia, la producción disminuye. Si aumenta el crecimiento de minerales depositados, se hace imposible el acceso a secciones más profundas y finalmente las incrustaciones terminan por bloquear el flujo de producción.

Por otra parte, se encuentran los depósitos orgánicos, los cuales son incrustaciones que incluyen capas de asfaltenos o de cera y por debajo de las incrustaciones pueden aparecer signos de corrosión y picaduras sobre el acero, debido a la presencia de bacterias y gas sulfuroso, con lo cual se reduce la integridad del acero, como lo muestra la Figura 1.1.^{1.1}

Este trabajo estará enfocado específicamente a las incrustaciones de asfaltenos en tuberías, por lo que a continuación se abordará acerca de los asfaltenos.

1.1.1. Generalidades de asfaltenos.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos;^{1.2} este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos producción y conversión.

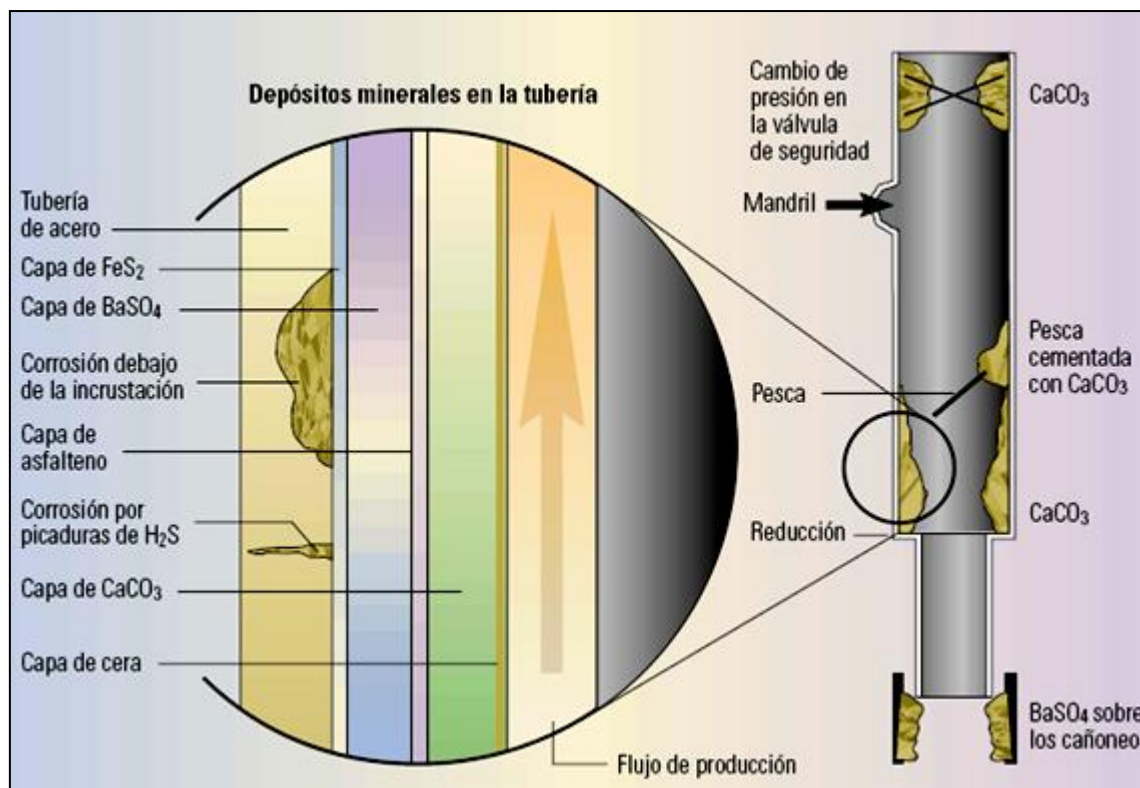


Figura 1.1. Capas de incrustaciones en una tubería de acero.

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a la conclusión de catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano).^{1,3,1.4} Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S, O y algunos restos de níquel, vanadio y otros elementos metálicos.^{1.5} Una molécula típica de asfalto puede contener azufre como tiofenos, tioles, sulfuros, disulfuro. El nitrógeno puede existir como estructuras de pirroles y piridinas. El oxígeno ha sido identificado en grupos carboxílicos, fenólicos y cetónicos y los metales (níquel y vanadio) en porfirinas.

Algunos estudios^{1.3} muestran que la relación C/H en los asfaltenos está por el orden de 1:1.1, así mismo aproximadamente el 40% del carbono presente, es aromático. Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático

condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos.^{1.6} Existe un debate considerable sobre la estructura de los asfaltenos, particularmente en el tamaño de los grupos aromáticos y del cómo están unidos a otros grupos de la estructura. Se discuten fundamentalmente en la literatura dos tipos diferentes de estructuras de asfaltenos: la estructura condensada (isla), Figura 1.2 y la estructura dispersa (archipiélago), Figura 1.3.

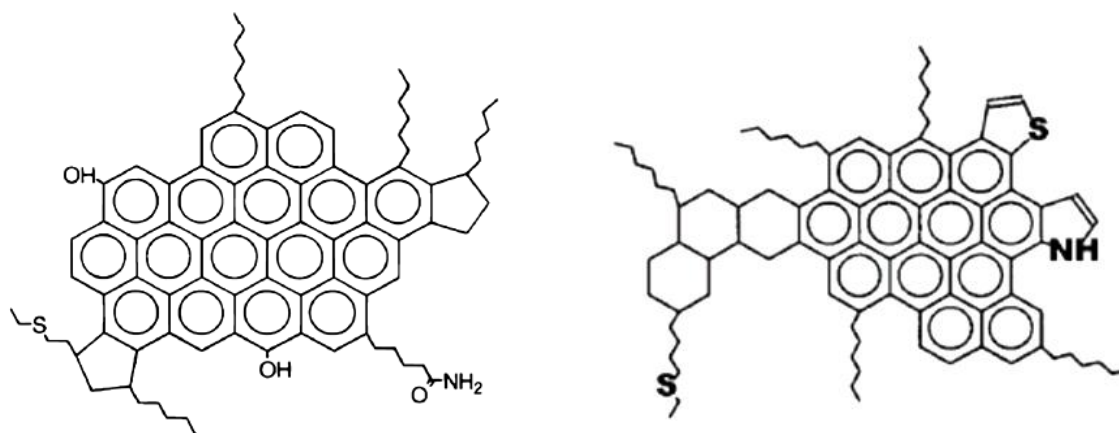


Figura 1.2. Estructuras condensadas de una molécula de asfalto.^{1.7}

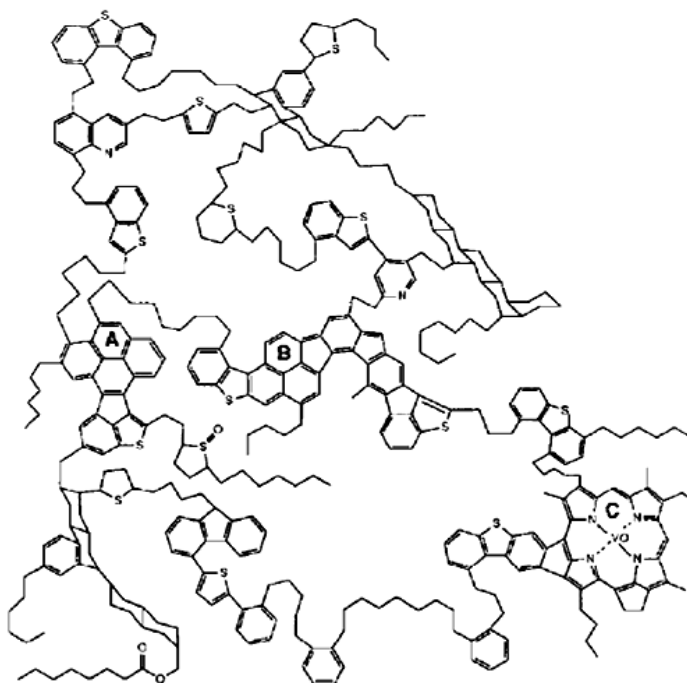


Figura 1.3. Estructura dispersa de una molécula de asfalto.^{1.8}

1.1.2. Agregación y deposición de asfaltenos.

Los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar, como se observa en la Figura 1.4.

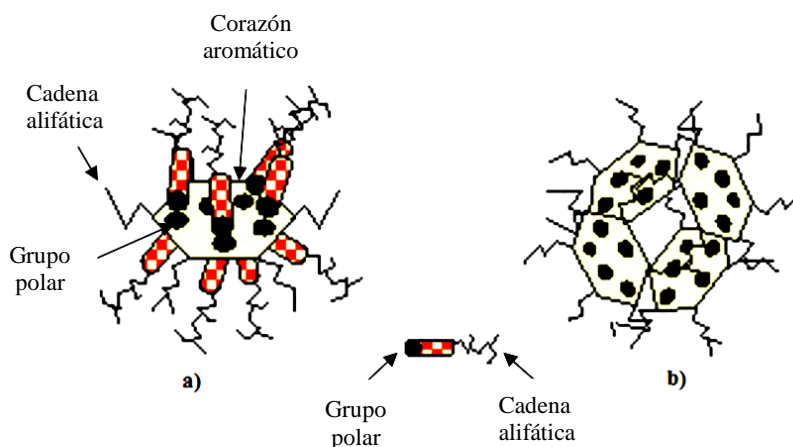


Figura 1.4. Representación esquemática de a) una molécula de asfalto en estado coloidal y b) formación de micela de asfaltenos.

Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento Browniano (movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido), Figura 1.5: (a) Asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas; (b) Después de inyectar un solvente ionizador, las resinas abandonan a los asfaltenos; (c) Si en su recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, entonces quedan pegados formando cúmulos y (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta se vuelven difusivos y pesados y tienden a depositarse en el fondo.^{1,9}

Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas

abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos.

Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite, como lo muestran las Figuras 1.5 b y 1.5 c. A este fenómeno se le conoce como *agregación*.

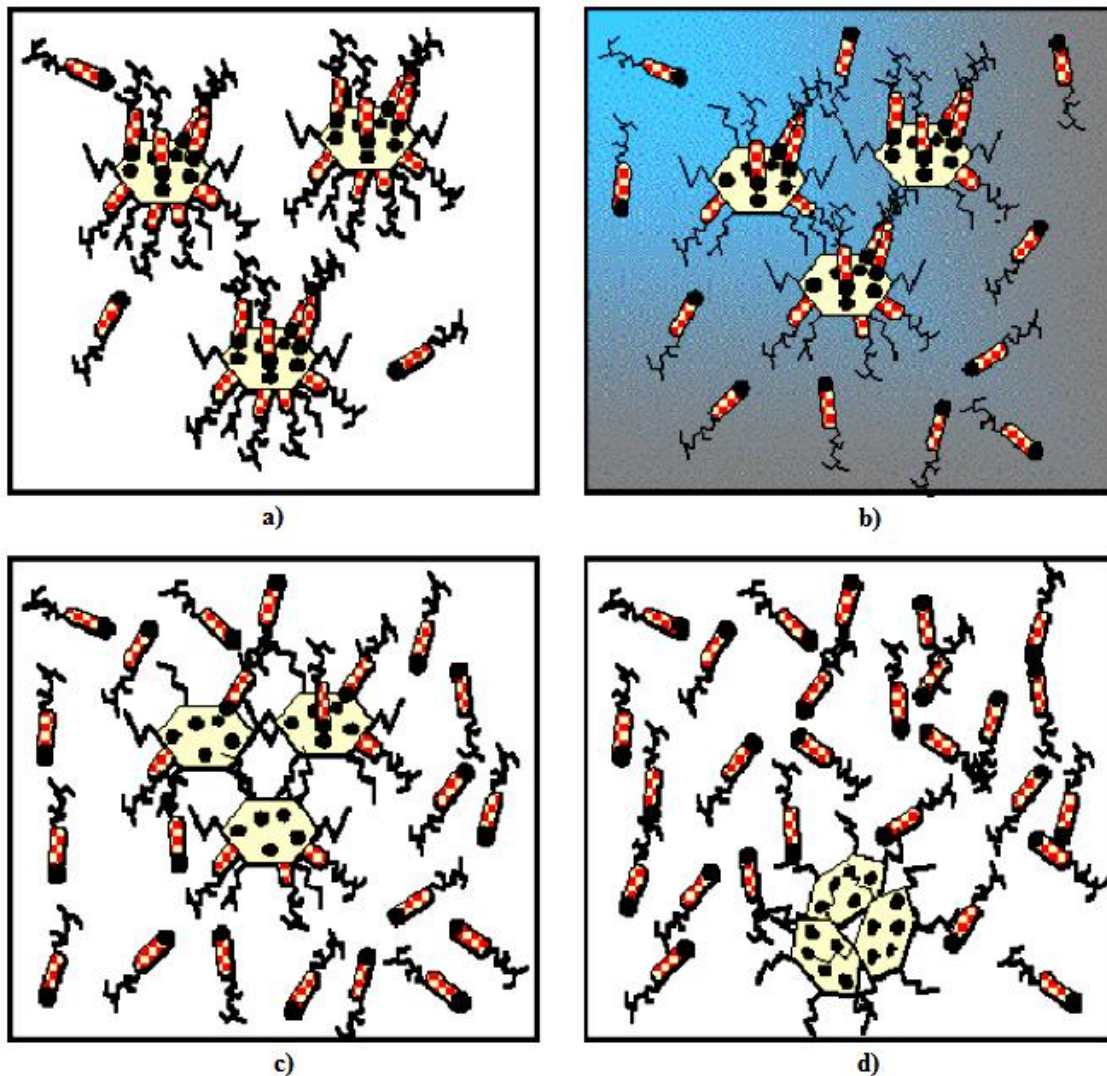


Figura 1.5. Fenómeno de agregación de asfaltenos.

En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan. Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como *deposición orgánica* o floculación y se puede observar en la Figura 1.5 d. El tamaño de los flóculos es probablemente un factor importante en la deposición porque las partículas por encima de un cierto tamaño de depositan^{1.10} Se han estudiado tamaños de flóculos de 300 nm a varios cientos de micras.^{1.11,1.12} El tamaño principal de partícula de asfaltenos de una mezcla de asfaltenos a solventes mezclados y crudos ligeros^{1.13,1.14} son al menos un orden de magnitud más pequeño que los flóculos de asfaltenos de crudos pesados.

1.1.3. Factores que producen los depósitos de asfaltenos.

Existen evidencias que la desestabilización de los asfaltenos, que causan la floculación y precipitación de asfaltenos, se deben a alteraciones del balance que mantiene a los coloides en solución. Las alteraciones se pueden dividir en varios tipos, termodinámico, químico, eléctrico, mecánicos entre otros. Los principales parámetros que controlan la estabilidad de los asfaltenos se componen de la presión, temperatura y la composición del crudo por lo tanto ante cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que modifique dichos parámetros se ocasiona la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo, como se enlistan a continuación:

- a) Factores termodinámicos. Los cambios graduales en las variables operacionales durante el proceso de producción como la presión y la temperatura influyen la solubilidad de los asfaltenos.

- i. Efecto de la presión. La presión^{1.15} se considera uno de los factores más importantes que influyen en la precipitación de asfaltenos. Durante los procesos operacionales la caída de presión del crudo hasta su punto de burbuja provoca que los componentes más livianos como las cadenas de n-alcanos se expandan más que los componentes pesados. El incremento del volumen molar de los compuestos livianos continúa mientras que la presión del crudo descienda. A través de la despresurización por debajo del punto de burbuja las cadenas livianas abandonan el fluido en forma de gas y se provoca una disminución en el volumen molar de los compuestos livianos y el consecuente descenso en la concentración de los n-alcanos en el crudo. La disminución^{1.16} de la presión y del volumen molar de los compuestos livianos en el crudo se traduce en un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente disminución de la solubilidad de los asfaltenos.

La separación entre moléculas de la fase líquida del crudo y las micelas de resina-asfalteno resulta mayor en densidades bajas cuando las interacciones resultan menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunas micelas de resina-asfalteno se agregan y forman grandes flóculos que pueden llegar a precipitarse. El problema de los depósitos de asfaltenos por cambios de presión se produce cuando la presión natural del pozo se agota o cuando existe alguna modificación en las condiciones operacionales y se manifiesta tanto en el yacimiento como en el pozo y facilidades de superficie. La cara de la formación constituye la zona más afectada por la despresurización, la cual mostrará un daño de formación asociado a los depósitos orgánicos.

- ii. Efecto de la temperatura. En general^{1.17}, la precipitación de asfaltenos se considera independiente de la temperatura sin embargo la temperatura puede afectar la solubilidad de los maltenos y las resinas o puede causar la precipitación de parafinas. Cuando la temperatura^{1.15} de la formación aumenta, la solubilidad de las resinas en los n-alcanos se aumenta también y provoca que los asfaltenos sean menos solubles en el crudo. Si el poder de solubilización de los componentes del petróleo disminuye, sin incluir a los asfaltenos, las micelas

resina-asfalteno se desestabilizan y se agregan entre ellas en forma de flóculos. Cuando ocurre una disminución en la temperatura, se desencadena la precipitación de parafinas, las cuales atrapan a los asfaltenos durante su solidificación. La temperatura^{1.15} de la cara de la formación puede cambiar por la inyección de líquidos y gases como agua caliente, vapor, dióxido de carbono u operaciones en el pozo. Los primeros estudios acerca del comportamiento de los asfaltenos con la temperatura corresponden a Hirschberg y col.^{1.18}, que notaron que ante un incremento de temperatura, la solubilidad de las resinas en los n-alcenos aumentan mientras que las solubilidad en asfaltenos disminuye.

- b) Factores químicos. Existen diferentes formas a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo y posterior floculación de los asfaltenos por alteración del equilibrio termodinámico del petróleo.^{1.16} Los distintos factores que producen la precipitación del asfaltenos se encuentran asociadas a los casos de contacto del petróleo con fluidos no involucrados en el proceso natural de producción, como en métodos de recuperación mejorada,^{1.15} estimulación del pozo, inyección química y en otras operaciones como control de arenas.
- i. Inyección de dióxido de carbono (CO₂). El dióxido de carbono es utilizado en procesos de recobro mejorado por su efecto positivo en la miscibilidad y en el hinchamiento del crudo. Sin embargo el CO₂ representa una de las causas más comunes de floculación de asfaltenos en pozos productores. El CO₂ produce una desestabilización en el equilibrio de la solución por disminución del pH, cambios de composición y formación de turbulencias.
 - ii. Inyección de gases ricos. La inyección de gases ricos desestabiliza a los asfaltenos porque disminuye la proporción de carbonos e hidrógenos. Los hidrocarburos livianos tienen una menor afinidad con las estructuras asfálticas comparado con el crudo que posee una proporción de carbono e hidrógeno alta.
 - iii. Alteración del pH. Los cambios en el pH se producen por la presencia de CO₂, ácido mineral o ácido orgánico ocasionado por bacterias. La alteración del equilibrio de la solución desencadenará los depósitos de asfaltenos.

- iv. Procesos de estimulación. El contacto del crudo con aditivos de estimulación incompatibles como el alcohol isopropílico, alcohol metílico, acetona e incluso glicol o solventes a base de surfactantes, que no poseen componentes aromáticos, pueden causar la floculación de los asfaltenos a partir de la solución. En procesos de acidificación con ácidos minerales fuertes se causa cambios bruscos en el equilibrio químico local por pH y por liberación de dióxido de carbono.
- c) Factores eléctricos. El estudio de los depósitos orgánicos en el yacimiento ha mostrado que una de las principales causas de desestabilización de los asfaltenos constituye la presencia de un campo eléctrico^{1.16} que se generaba por el flujo de partículas cargadas dentro del medio poroso y de la tubería. Los asfaltenos por su característica polar, poseen una carga eléctrica intrínseca, que se considera responsable en cierta forma de la estabilidad de la micela asfaltenos-resina, según el modelo coloidal. Las micelas se mantienen estabilizadas debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas de los núcleos cargados de igual signo. La generación de un potencial eléctrico debido al flujo de partículas cargadas o la aplicación de un potencial externo grande, puede llegar a neutralizar las cargas eléctricas, perturbar el balance de fuerzas entre las micelas y causar la floculación de asfaltenos.
- d) Factores mecánicos. Los factores mecánicos^{1.16} incluyen los esfuerzos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo como bombas de varilla y bombas electrosumergibles además de fuerzas de fricción y fuerzas de impacto entre partículas.
- e) Otros factores. Algunos sólidos^{1.16} suspendidos en el crudo como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Las pequeñas partículas suspendidas en el crudo pueden servir de núcleos que promueven la adhesión de los coloides de asfaltenos. Se forman así grandes cadenas de moléculas que tienden a precipitarse más rápido de la solución. Este efecto ocurre a nivel de las perforaciones y a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan sitios de nucleación para los depósitos orgánicos.

1.1.4. Mecanismos de deposición.

El tipo y la cantidad de depósitos de compuestos orgánicos pesados del petróleo varían dependiendo de los hidrocarburos presentes, y de la cantidad relativa de cada familia orgánica involucrada. En general la deposición de asfaltenos se puede explicar detalladamente con base en cuatro efectos o mecanismos:

- a) Efecto de la polidispersidad. El grado de dispersión de las fracciones pesadas en el crudo depende de la composición química del petróleo. La relación moléculas polares/moléculas no polares y partículas presentes son los factores responsables de la estabilidad de la polidispersión del crudo; cualquier perturbación que altere el balance de los factores mencionados dará origen a la deposición de fracciones pesadas. La Figura 1.6 muestra tal efecto de polidispersidad. Las líneas rectas y curvas representan las moléculas de parafina, las elipses solidas representan las moléculas aromáticas, las elipses huecas las moléculas de resina y las formas solidas representan las moléculas de asfaltenos.



Figura 1.6. Composición del petróleo a nivel microscópico.

Un cambio en la temperatura, presión, composición, así como la adición de un solvente miscible en el crudo puede desestabilizar el sistema. Estos cambios de variables se pueden observar en las Figuras 1.7 y 1.8. En donde se observa el fenómeno de agregación y floculación y precipitación respectivamente.



Figura 1.7. Fenómeno de agregación coloidal debido al incremento en la concentración de un solvente polar miscible (aromático).



Figura 1.8. Floculación y precipitación de asfaltenos debido a la adición de un solvente no polar (parafina).

- b) Efecto estérico coloidal. Es conocido que algunos de los constituyentes del petróleo, especialmente los asfaltenos tienen una fuerte tendencia a la autoasociación. Un incremento en el contenido de parafinas permite que una parte de los asfaltenos presentes en el crudo formen coloides, que se separan de la fase aceite en forma de agregados, en tanto que otra parte permanezca suspendida estabilizada por agentes peptizantes como resinas, que se adsorben en su superficie y evitan la agregación, como se muestra en la Figura 1.9.



Figura 1.9. Fenómeno estérico coloidal debido al incremento en la concentración de parafinas.

La estabilidad de los coloides estéricos se debe a la concentración de agente peptizante en solución, la fracción superficial de los agregados ocupada por el agente peptizante y las condiciones de equilibrio en solución entre éste y los agregados asfálticos.

- c) Efecto de agregación. Una variación en la concentración de agente peptizante (como las resinas) origina también un cambio en la cantidad que se absorbe de éste en la superficie de los asfaltenos. La concentración de las resinas puede caer a tal punto que la cantidad presente no sea suficiente para cubrir toda la superficie de los asfaltenos. Esto permite la agregación irreversible de partículas asfálticas y su posterior floculación. La Figura 1.10 muestra tal efecto.



Figura 1.10. Migración de resinas de la superficie de los asfaltenos.

- d) Efecto electrocinético. Cuando el crudo circula por un determinado conducto (medio poroso, tuberías), se genera una diferencia de potencial eléctrico debida al movimiento de partículas coloidales cargadas como lo ilustra la Figura 1.11. Esto constituye un factor determinante en la deposición de asfaltenos.

Los factores que influyen en este efecto son: el eléctrico, térmico y las características de mojabilidad del conducto, régimen de flujo, temperatura, presión, propiedades de transporte del crudo y características de las partículas coloidales.



Figura 1.11. Deposición electrocinética.

Uno o más de estos mecanismos puede describir la deposición de asfaltenos durante los procesos de producción, transporte o procesamiento de crudo.^{1.19}

1.1.5. Problemas de depósitos.

Dentro de la industria del petróleo, los sedimentos se pueden definir como el material originado por componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el aceite crudo en algunas de las siguientes formas:

- Material disuelto en el líquido
- Material precipitado
- Material emulsificado en el líquido

Dentro de la transportación del crudo a través de tuberías, puede haber depósito de lodos a lo largo de la línea y estos también se denominan sedimentos. Los depósitos asentados en el fondo de los tanques de almacenamiento o de las líneas de transporte de los crudos, están constituidos por agua, sales, arena e hidrocarburos pesados y su concentración promedio es de 25% de agua, 5% de compuestos inorgánicos y 70% vol. de hidrocarburos.^{1.20}

Los sedimentos ocasionan problemas de taponamientos en las líneas de procesos, deficiencia de intercambio de calor, pérdida de la eficiencia en las columnas de separación e incrustaciones en las tuberías donde circula la fracción del petróleo hasta producir el paro de la unidad de proceso.

La formación de sedimentos también origina accidentes de seguridad operacional cuando se deposita en válvulas de seguridad de superficie y de fondo. Además, una variedad de problemas como atascamiento de bombas eléctricas sumergibles.^{1.21}

La formación de los sedimentos no es totalmente entendible y no se tiene un mecanismo claro de su formación, sin embargo, se atribuye a un problema de degradación química de los asfaltenos presentes en la carga.

La transformación de los crudos pesados en productos más valiosos conduce a la necesidad de operar los procesos de hidrotratamiento catalítico a temperaturas más altas, con lo cual también se logran mayores conversiones.^{1.22} Sin embargo, a estas condiciones más severas se tienen problemas de formación de sedimentos,^{1.23-1.25} los cuales reducen el tiempo de corrida de dichos procesos como consecuencia del taponamiento de líneas y equipos de

proceso^{1.26} y conforme la severidad en las condiciones de reacción es mayor, se incrementa la conversión y también los sedimentos,^{1.27} como se puede apreciar en la Figura 1.12.

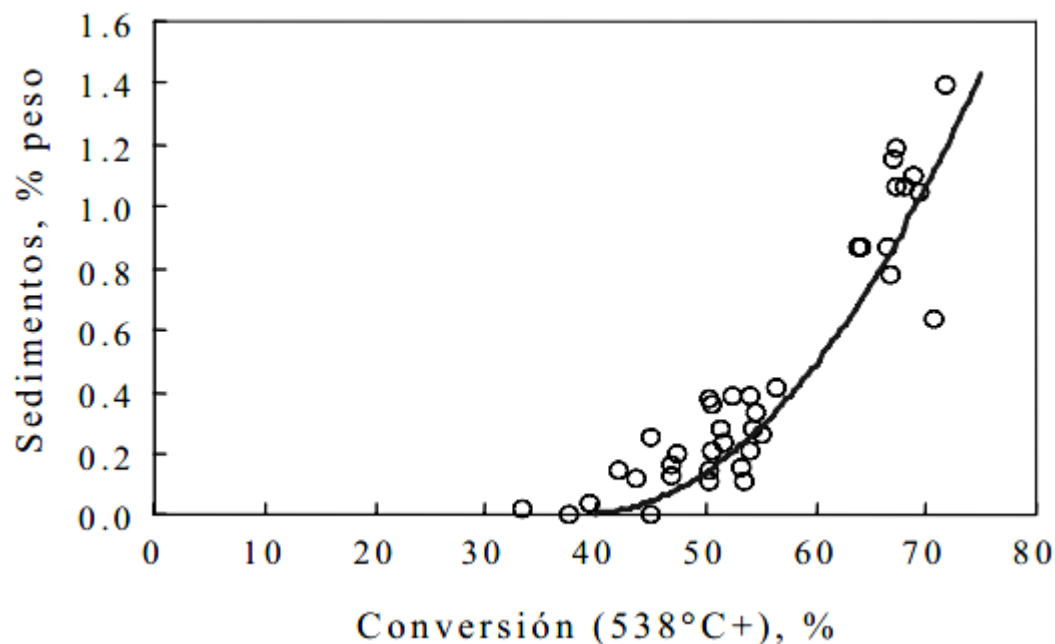


Figura 1.12. Efecto de la conversión en la formación de sedimentos.

En general, los depósitos de asfaltenos ocasionan problemas en cinco puntos: extracción, transporte, procesamiento, beneficio económico del crudo y contaminación ambiental.

- a) Extracción del crudo. Con respecto a la extracción, las parafinas y asfaltenos tienen gran capacidad de obstruir la matriz porosa del pozo, provocando una reducción de la permeabilidad y una disminución notable del flujo de la salida del petróleo crudo durante el tratamiento químico y de perforación.^{1.28}
- b) Transporte del crudo. Al transportar el petróleo a través de tuberías y equipos metálicos en general, los asfaltenos pueden precipitar por la presencia de iones férricos en condiciones ácidas, provocando así la formación de un sólido conocido como "lodo asfáltico" que se deposita en los conductos, bloqueando y obstruyendo el flujo libre del petróleo. Cuando este tipo de lodo se desarrolla, solventes, tales como

tolueno y xileno son aplicados para disolverlos, este proceso incrementa los costos de producción y genera residuos de alto grado de toxicidad.

- c) Procesamiento del crudo. En los procesos de separación, los asfaltenos afectan el proceso de refinación del petróleo, la formación de lodos asfálticos con alto contenido de azufre desactiva el proceso catalítico disminuyendo la eficiencia del proceso de eliminación de azufre en el crudo.
- d) Beneficio económico del crudo. Referente al beneficio económico, el crudo con alto contenido de asfaltenos (18-22%), es clasificado como pesado y de baja calidad sus productos. Además que presenta mayores dificultades en su extracción y refino disminuyendo notablemente su beneficio económico.
- e) Contaminación ambiental. Los derrames de crudo y por ende los asfaltenos contenidos en éste pueden tener severas consecuencias en el medio ambiente; por la siguiente razón, los asfaltenos por su complejidad molecular son difíciles degradarlos mediante el uso de microorganismos.^{1,29}

1.1.6. Alternativas para el tratamiento y prevención de depósitos de asfaltenos.

Aunque los operadores tratan de evitar las condiciones en donde ocurre la deposición de asfaltenos, en algunos casos, la precipitación y la acumulación de los depósitos de asfaltenos es inevitable. Por lo tanto, los operadores deben contar con métodos químicos y mecánicos de remediación para mitigar la deposición.^{1,30} Estos métodos son caros y son parcialmente efectivos. Consecuentemente, el entendimiento de los mecanismos de la precipitación de asfaltenos y la deposición es vital para la aplicación de estos métodos de mitigación

Existen varios métodos para prevenir y/o eliminar los depósitos de asfaltenos desde los pozos. Los principales métodos son los siguientes:

- a) Métodos mecánicos. Estos métodos involucran raspado y limpieza de los depósitos dentro de los pozos. Un método común es por medio de un alambre el cual es un método particularmente lento y costoso si el tapón de asfaltenos es largo y duro. Otra

técnica es la perforación del tapón usando una unidad de tubo enroscada. Otro método es la aplicación de presión y crear un diferencial de presión a través del tapón para desalojar los depósitos.^{1.31}

- b) Limpieza química. Cuando las técnicas de remoción mecánicas son insatisfactorias o no factibles, los métodos de limpieza química puede ser usados. Solventes de hidrocarburos por ejemplo, tolueno, xileno y otros solventes como piridina y disulfuro de carbono son efectivos en la disolución de asfaltenos. También ellos son un peligro de fuego y explosión pudiendo además ocasionar problemas de corrosión. Estos pueden ser un problema grande especialmente a lo largo de los pozos donde la solución crudo/asfalteno/solvente requiere disposición final. El procedimiento de limpieza es generalmente diseñado para un pozo en particular. En muchos casos una inyección de solvente químico (para ablandar el depósito) puede ser seguido por raspado mecánico. En cualquier caso la limpieza de depósitos de asfaltenos es invariablemente cara e implica numerosos problemas. El método más deseable es emprender esta operación de limpieza de manera sistemática y periódica para prevenir taponamientos completos.^{1.32,1.33}
- c) Manipulaciones de presión, temperatura y velocidad de flujos. Una de las maneras para prevenir o reducir el depósito de asfaltenos dentro del pozo es monitorear la presión, temperatura y/o velocidades de producción de operación para evitar condiciones en donde pueden precipitarse los asfaltenos. Un método es usar fluidos aislantes para evitar las pérdidas excesivas de calor y mantener las temperaturas de los fluidos.
- d) Aditivos resinosos. En algunos casos los aditivos resinosos han sido utilizados para prevenir o reducir la precipitación de asfaltenos. Sin embargo, este método no es común.^{1.34}
- e) Inhibidores. La inhibición se logra agregando productos químicos a una solución electrolítica cerca de la superficie del metal a proteger. Los inhibidores, son productos que actúan ya sea formando películas sobre la superficie metálica, tales como los molibdatos, fosfatos o etanolaminas, o bien entregando sus electrones al medio. Por lo general, los inhibidores de este tipo son azoles modificados que actúan sinérgicamente con otros inhibidores tales como nitritos, fosfatos y silicatos. Durante los últimos 30 años se han realizado estudios sobre inhibidores de corrosión y factores que gobiernan su eficiencia como una alternativa viable para reducir la velocidad de corrosión en la

industria.^{1.35,1.36} Es importante mencionar que también existen diferentes tipos de inhibidores: a la incrustación de sales inorgánicas (principalmente en intercambiadores de calor o torres de enfriamiento), inhibidores al crecimiento bacteriano y algas, incluso a la incrustación de moluscos en plataformas marinas, etc. En nuestro conocimiento, no existe investigación sobre polímeros conductores aplicados como inhibidores de precipitación o dispersantes de asfaltenos.

1.2. Polímeros conductores.

Los polímeros probablemente son los materiales orgánicos más versátiles y más ampliamente usados en las últimas décadas; con ellos se fabrica ropa, muebles ligeros, aditamentos para autos e inclusive tarjetas de crédito, además de que son muy utilizados en la industria de la electrónica como materiales aislantes con los que se recubren usualmente los alambres de cobre para impedir el paso de la electricidad; sin embargo, los avances en la investigación hecha en este campo durante las últimas tres décadas ha dado origen a una nueva clase de polímeros capaces de conducir electricidad, lo que ha abierto nuevas e increíbles perspectivas en la ciencia de materiales.^{1.37} A este tipo de polímeros se les conoce como polímeros conductores.

Los polímeros conductores son aquellos polímeros sintéticos que son capaces de conducir la corriente eléctrica. Estos polímeros pueden deber su conductividad a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones.

Los polímeros conductores tienen un amplio rango de aplicaciones debido a sus características fisicoquímicas. Muchas de estas propiedades incluyen: conductividad eléctrica, electroactividad, electrocromismo, estabilidad ambiental, estabilidad química, entre otras.^{1.38} También se les conoce como metales sintéticos, ya que poseen características electrónicas de los metales y tienen la ventaja de que pueden conservar las características de los polímeros convencionales. Adquieren una alta conductividad debido a la incorporación de una concentración pequeña de especies dopantes en la matriz polimérica. Los polímeros conductores atraen la atención de investigadores en una alta variedad de campos de la ciencia y tecnología.^{1.39}

El desarrollo científico y tecnológico ha dado lugar a dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los polímeros intrínsecamente conductores y los polímeros extrínsecamente conductores.^{1,40}

Los polímeros intrínsecamente conductores son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. En la Figura 1.13 se puede observar los polímeros conductores más comunes, que poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2 . Esta hibridación crea enlaces σ covalentes entre los carbonos de la cadena principal y los de las cadenas ramificadas. La hibridación sp^2 deja un orbital p no enlazado (generalmente p_z); estos orbitales se solapan y forman un enlace π , con una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena.

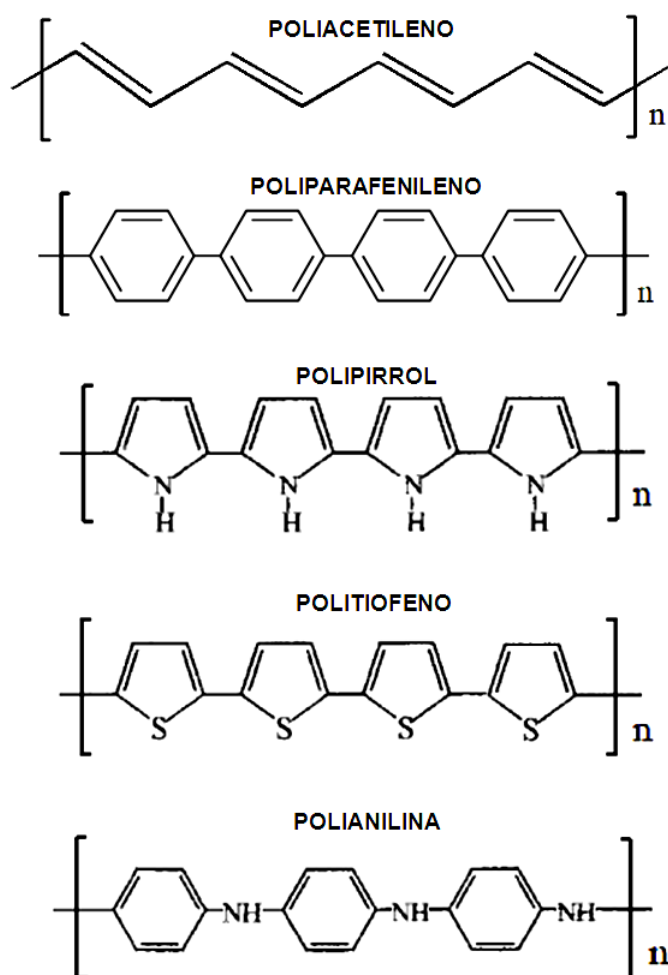


Figura 1.13. Polímeros conductores más comunes.

Los polimeros extrinsecamente conductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusion de materiales conductores tales como metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimerica, generalmente termoplastica. En este caso por encima de la concentracion de percolacion los caminos conductores existentes a lo largo del material le confieren conductividad electronica, mientras que la matriz polimerica permite procesar el material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados.^{1.41} Los polímeros conductores se forman a partir de monómeros adecuados, y se pueden obtener tanto por síntesis química como por métodos electroquímicos.

1.2.1. Método de síntesis.

Los métodos de síntesis más habituales de polímeros conductores son:^{1.40}

- 1) Por síntesis directa. La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de monómero da lugar a una película brillante de polímero.
- 2) Por oxidación química del monómero. En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero (por ejemplo: sales de Fe^{3+}).
- 3) Por oxidación en plasma: La generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.
- 4) A partir de precursores: Un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.
- 5) Por oxidación electroquímica: Análoga a la oxidación química. Ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una célula electroquímica que contiene un disolvente y una sal. Esta permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero.
- 6) Otros métodos: Pirólisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación, etc.

Dentro de estos métodos la polimerización electroquímica presenta ventajas sobre la polimerización química. Ya que se obtiene un producto más puro, se pueden controlar mejor las variables que afectan el crecimiento, es fácil de sintetizar, permite obtener películas poliméricas homogéneas, reproducibles y con un espesor determinado y genera superficies más conductoras, al tener un mejor control sobre la formación de las especies intermediarias (radical-catión).^{1,42}

1.2.1.1. Síntesis electroquímica

La polimerización electroquímica es un área interdisciplinaria que integra las ciencias de los materiales, la electroquímica y los polímeros, sus aplicaciones y las de sus productos. Los métodos electroquímicos han mostrado ser una herramienta poderosa en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales y en algunos casos, herramientas únicas e insustituibles.

La síntesis electroquímica de un polímero conductor tiene sus particularidades, sin embargo, hay un elevado número de factores comunes en su síntesis que han sido expuestos y que deben ser tomados en cuenta al momento de su preparación. En principio se asume que, excepto por el paso de iniciación, la polimerización electroquímica procederá por el mismo mecanismo que la polimerización térmica para el mismo monómero en un medio ambiente similar.

Los aparatos y las técnicas son idénticos a aquellos utilizados en otras síntesis electroorgánicas. La experimentación normalmente se inicia con una evaluación voltamétrica en el medio electrolítico seleccionado, que permitirá definir los parámetros electroquímicos para la electrólisis posterior. Tanto en esta etapa, como en la síntesis misma, se requiere un estricto control de variables electroquímicas, como lo muestra la Figura 1.14 y de aspectos tales como pureza del medio, presencia o no de agentes protonantes, oxígeno, atmósfera inerte, etc.^{1,42} A nivel de laboratorio, se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) La celda incorpora un electrodo de referencia para un estricto control del potencial del electrodo.
- b) Una selección adecuada de electrodos de trabajo y referencia.

- c) El medio de reacción (solvente y electrólito soporte, debe ser de alta pureza, conductividad apropiada y compatible químicamente con el resto del sistema).
- d) La experimentación debe ser realizada bajo atmósfera inerte.
- e) Encontrar una adecuada relación entre el electrodo/volumen de solución.
- f) Polaridad y propiedades del solvente.
- g) Presencia o no de otros agentes químicos.^{1,43}

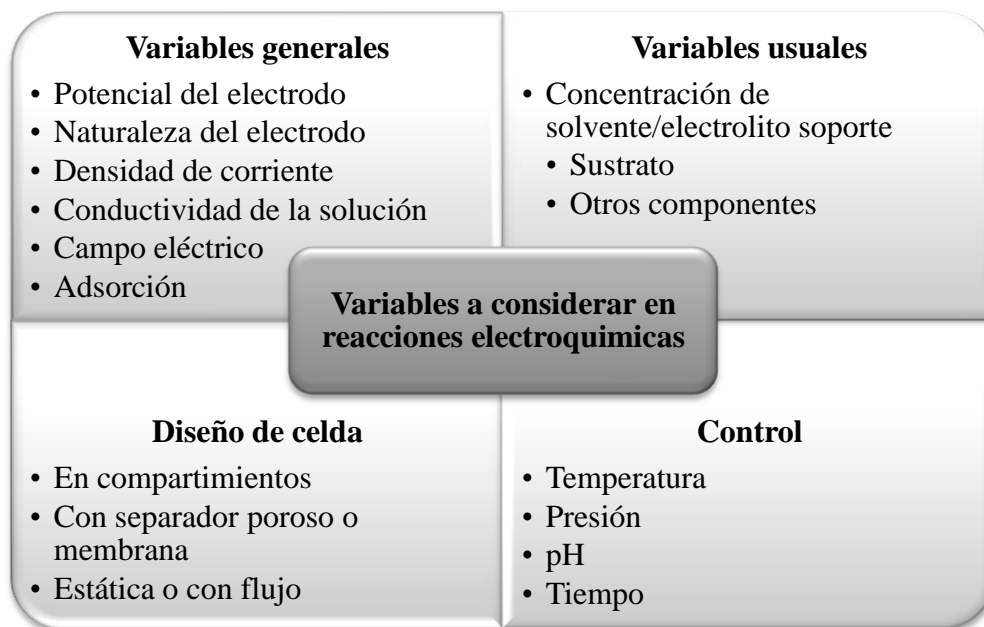


Figura 1.14. Variables a considerar en reacciones electroquímicas.

Desde un punto de vista científico el flujo de una corriente anódica a través de un sistema electroquímico formado por: un monómero, un disolvente y un electrolito puede iniciar las siguientes reacciones:

- Formación de una capa de óxidos sobre el metal
- Oxidación del monómero sobre el metal
- Oxidación del disolvente
- Oxidación del electrolito

Pero como este proceso desarrolla una polimerización con recubrimiento del electrodo, la naturaleza química del electrodo cambia después de unos segundos de polimerización de un electrodo metálico a un electrodo polimérico. Las reacciones *a-d* ocurrirán a diferentes potenciales sobre el nuevo electrodo. Aparece una nueva interfase metal-polímero, además de la del polímero en crecimiento-disolución y entonces se producirán nuevas reacciones:

- e) Oxidación del polímero.
- f) Degradación del polímero.^{1.40}

1.2.2. Aplicaciones de los polímeros conductores sintetizados electroquímicamente.

Los polímeros conductores han sido ampliamente usados en los campos de electroquímica, electroanálisis, electrocatálisis, baterías y capacitores, etc.^{1.44}

En estas aplicaciones la actividad electroquímica y la conductividad, las dos únicas propiedades de los polímeros conductores, juegan roles importantes. Además, los iones pequeños y moléculas son hábiles para difundirse en las matrices de polímeros conductores, proporcionando otras ventajas con respecto a los materiales de electrodos convencionales. Esta propiedad intrínseca permite reacciones electroquímicas para tomar lugar a lo largo de las matrices de los polímeros conductores y así incrementar los sitios activos para los procesos electroquímicos usando un electrodo 3D. Sin embargo, para utilizar eficientemente todos los sitios activos y mejorar el transporte másico durante el proceso del electrodo, el espesor de la película del polímero conductor debería ser reducido para facilitar la difusión del ion en las matrices. Considerando estos factores, los nanomateriales de polímero conductor muestran diferentes características que le pueden proporcionar ventajas sobre otros materiales. Además, las nanoestructuras pueden producir polímeros conductores con nuevas propiedades de superficie y nuevas funciones.^{1.44} A continuación se muestran las principales aplicaciones de nanomateriales de polímeros conductores preparados por técnicas electroquímicas.

- a) *Sensores*. Es sabido que los polímeros conductores tienen actividades electrocatalíticas hacia varios sustratos,^{1.45} incluyendo iones y compuestos orgánicos. Los polímeros conductores son considerados para ser matrices adecuadas para la inmovilización de

enzimas y otras moléculas biológicas, formando varios electrodos selectivos.^{1.46} Por eso, se ha mostrado el interés en la preparación de electrodos modificados de polímeros conductores como quimi y bio-sensores en los últimos años.^{1.47}

- b) *Capacitores electroquímicos.* Los polímeros conductores han sido ampliamente investigados como materiales de almacenamiento de energía en capacitores electroquímicos debido a sus grandes pseudocapacitancias, la cual refiere a las cargas almacenadas durante los procesos redox. Desde que las cargas están almacenadas, los capacitores basados de polímero conductor pueden lograr una densidad específica mucho más alta en comparación con los materiales de carbón.^{1.48}
- c) *Electrodo de celda de combustible.* La celda de combustible de metanol es una de las más importantes, pero la oxidación del metanol es difícil debido a que se requieren catalizadores. Para lograr una dispersión uniforme, alta eficiencia y buena estabilidad de catalizador, las partículas de metal necesitan depositarse apropiadamente en un sustrato de soporte, frecuentemente soportes de carbón.^{1.49} Sin embargo, la fabricación y procesamiento de electrodos de materiales de carbón son difíciles. Por lo tanto, los polímeros conductores fueron desarrollados como soportes de alternativa para la dispersión de catalizadores de partículas metálicas.
- d) *Baterías.-* Las aplicaciones de polímeros conductores como electrodos de batería recargable han sido estudiados en los 80's. Aunque los polímeros conductores pueden ser usados como materiales anódicos y catódicos en baterías, los polímeros conductores han sido usualmente investigados como un material catódico en combinación con ánodo metálico. Los polímeros conductores tienen algunas ventajas, tales como bajo costo, buena procesabilidad y modificación conveniente de las estructuras químicas.^{1.50,1.51}
- e) *Dispositivos electrocrómicos.* Polímeros conductores como poli(3,4-ethylendioxitiofeno), polianilina y politiofeno, cambian su color durante los procesos redox, y así pueden ser usados en dispositivos electrocrómicos.^{1.52}
- f) *Actuadores electroquímicos.* Por medio de electroquímica es posible fabricar actuadores de polímeros conductores blandos.^{1.53-1.55} Una capa de polímero conductor nanoestructurada puede también ser combinada en un actuador de polímero conductor a través de un recorrido electroquímico.

1.3. Inhibidores del depósito de asfaltenos utilizando polímeros conductores.

Estudios sobre la inhibición de depósitos de asfaltenos usando polímeros conductores aun no han sido desarrollados, sin embargo existen experimentaciones relacionadas con la estabilidad de los polímeros conductores sobre el acero, la inhibición de la corrosión y sustancias que inhiben la precipitación de asfaltenos. A continuación se mencionan algunos:

El polipirrol (PPy) y el politiofeno (PTh) son polímeros conductores que se han utilizado y tienen la característica de que pueden recubrir el acero,^{1.56} este proceso se puede llevar a cabo mediante electropolimerización en soluciones acuosas. Además, el PPy exhibe buenas características mecánicas, estabilidad térmica y alta conductividad.^{1.57}

Por ejemplo, Kowalski y col.^{1.58} utilizaron una película de PPy dopada con iones de molibdofosfato para proteger aceros de la corrosión. La capa de polímero mantuvo el estado pasivo del acero en una solución ácida y una neutra del NaCl por varios días.

Warren y col.^{1.59} divulgaron que los dopantes que contienen sulfonatos, tales como ácido dodecibencenosulfónico (DBSA), se pueden utilizar para formar películas de PPy con altas conductividades, con buena estabilidad y características mecánicas. Desafortunadamente, la adhesión entre la capa de PPy y el sustrato del metal es generalmente pobre debido a la semejanza de estructuras químicas y físicas en la interface.

Beck y col.^{1.60} divulgaron la formación de capas fuertemente adherentes y lisas de PPy sobre un electrodo de acero, mediante la electropolimerización en medio acuoso usando el ácido oxálico como electrolito soporte. Su y col.^{1.61} han investigado sistemáticamente la formación de capas de PPy en acero al carbón en medios acuosos de oxalato, encontrando que una interfase pasiva se formó en el acero antes de la electropolimerización.

Tüken y col.^{1.62} concluyeron que la síntesis electroquímica de películas de PTh estables y homogéneas no se logró en el electrodo de cobre bajo las condiciones del estudio. El cual consistió en la oxidación directa de Th en acetonitrilo-LiClO₄, ya que la superficie no se pasivó lo suficiente.

Otro estudio efectuado por los mismos autores consistió en el recubrimiento de cobre con una mezcla de polímeros (PPy/PTh), y observaron una mejor protección hacia la corrosión del material por un periodo de inmersión en solución de NaCl 3.5%.

Por otro lado, Nuran y col.^{1.63} demostraron que la síntesis electroquímica de un polibitiofeno (PBTh) en acero inoxidable es factible, y obtuvieron películas de PBTh fuertemente adheridas al sustrato de trabajo.

Rocha Junior y col.^{1.64} realizaron un estudio sobre la inhibición de precipitación de asfaltenos del crudo de Brasil usando sustancias anfifílicas como nonilfenoles etoxilados de bajo peso molecular, aceites vegetales (aceite de coco esencial, la almendra dulce, andiroba y el aceite de sándalo) y ácidos orgánicos (ácido linoleico, caprílico y palmítico). Estos compuestos mostraron bastante eficiencia en la inhibición de la precipitación de asfáltenos, dirigiéndose hacia un mecanismo de estabilización de asfáltenos en función de su capacidad de surfactante.

Castellano y col.^{1.65} realizaron un estudio teórico de las interacciones σ - π y π - π en dímeros de benceno, piridina y tiofeno, observaron la influencia de estas interacciones con la estabilidad del asfalteno en el crudo y concluyeron que las interacciones químicas entre especies de polaridad opuestas conducen a una asociación intermolecular en los asfaltenos, los cuales son los responsables para el fenómeno de la agregación. Este estudio fue con la finalidad de dar un mayor conocimiento del porque estos compuestos tienden a agregarse y después flocularse en los procesos de operación del petróleo.

Las aplicaciones de los polímeros conductores son muy variables y dependen de las condiciones de síntesis.^{1.66,1.67} Por lo tanto, es necesario llevar a cabo estudios electroquímicos para entender algunas de las variables que afectan las características del electrodeposito de PPy y PTh sobre la superficie de acero (estabilidad, dureza, tamaño de película, etc.).^{1.68}

Cuando el polímero es adherido a la superficie de un electrodo, este puede servir como capa permeable selectiva, la cual deja pasar ciertos iones y moléculas, dependiendo del grado de entrecruzamiento de las películas y moléculas soportadas en el monómero. Por lo cual se justifica un estudio de las propiedades superficiales de los materiales poliméricos, y la forma en que las especies presentes en el sistema puedan producir el desgastamiento del material. Por lo cual, considerando los estudios presentados en la literatura, se diseñarán inhibidores del depósito de asfaltenos utilizando PPy y PTh electrodepositados en acero al carbón, lo cual es una aplicación novedosa de este tipo de materiales, en la literatura no se encuentra aún resultados en esta línea de investigación.

1.4. Ángulo de contacto.

La interacción interfacial se estudia por medio de las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Este contacto de líquido con el sólido se denomina “mojabilidad”. La mojabilidad de películas de polímeros conductores depositadas electroquímicamente depende en gran medida de varios parámetros, tales como, las condiciones de depósito (voltaje aplicado, carga transferida, etc.), el dopante y la rugosidad de electrodo de trabajo.^{1.69} Mecerreyes y col.^{1.70} realizaron un estudio en donde obtuvieron una película de PPy hidrofóbica (ángulo de contacto con agua, $>90^\circ$) utilizando un anión dopante perfluorado, y una película hidrofílica utilizando un anión dopante de ClO_4^- . Controlar la mojabilidad de una superficie sólida es importante en muchas aplicaciones, por ejemplo, en superficies autolimpiables, lentes líquidos, telas inteligentes y en biomedicina.^{1.71-1.73}

Estudios han demostrado que una superficie rugosa aumenta la hidrofobicidad de una superficie incrementando el área superficial con la cual una gota interactúa.^{1.74,1.75} Es importante observar que la superficie debe tener rugosidad de la superficie en dos escalas de longitud para imitar el “efecto Loto”, el cual es la característica de la hoja de loto en tener una superficie superhidrofóbica.^{1.76} Un método para controlar la mojabilidad de la superficie es oxidando o reduciendo la película de polímero, modificando la morfología de la superficie. Varios grupos de investigación han producido películas de polímeros conductores superhidrofóbicas, creando superficies micro y nano estructuradas mediante métodos de templado^{1.77-1.80} Sin embargo estos métodos tienen desventaja por la complejidad de los procesos de fabricación.^{1.81}

Tanto para la recuperación mejorada del petróleo como para el transporte de crudo es necesario desarrollar productos químicos que eviten que el crudo moje la roca (también conocida como núcleo), con la finalidad de facilitar la extracción del crudo, o bien evitar que moje la pared interna del ducto, para permitir que el crudo se desplace fácilmente a través del ducto.^{1.82} El fenómeno de acumulación de sólidos en los ductos/tuberías se asocia con la actividad interfacial de componentes polares del crudo. Los asfaltenos es la fracción del crudo más polar y contiene grandes cantidades de especies activas^{1.83} y debido a eso, los asfaltenos son señalados como las principales especies responsables de alterar la mojabilidad superficial a través de la interacción de grupos funcionales polares con los sitios polares de la

superficie.^{1.84,1.85} Un estudio mostrado por Kaminsky y col.^{1.86} señala que la presencia de una capa delgada acuosa debería actuar como un medio de prevención de contacto entre el crudo y la superficie sólida y que la ruptura de esta capa acuosa seguida por la deposición del crudo es el origen de la mojabilidad en la roca del pozo.

1.5. Bibliografía

1.1.- S.M. Richardson, H.Y. McSween, *Geochemistry: Pathways and Processes*, Prentice-Hall, 1989.

1.2.- D.C. Filho, J.B.V. Ramalho, L.S. Spinelli, E.F. Lucas, “Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 396, No. 20, pp. 208-21, 2012.

1.3.- H. Groenzin, O. Mullins, “Asphaltene Molecular Size and Structure”, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 103, No. 50, pp. 11237-11245, 1999.

1.4.- H.W. Yarranton, H. Alboudwarej, R. Jakher, “Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, No. 8, pp 2916–2924, 2000.

1.5.- P. Luo, X. Wang, Y. Gu, “Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 291, No. 2, pp. 103-110, 2010.

1.6.- J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, 1980.

1.7.- J.G. Delgado, “Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación”, *Cuaderno FIRP S369-A*, Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela, 2006.

1.8.- O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown, “The molecular structure of asphaltene: an unfolding story”, *Fuel*, Vol. 71, No. 12, pp. 1355-1363, 1992.

1.9.- G. Eslava, “Análisis de la fractalidad de agregados asfálticos vía simulación por computadora en ambientes paralelos”, *Tesis de maestría*, Instituto Politécnico Nacional, México, 2000.

- 1.10.- D. Eskin, J. Ratulowski, K. Akbarzadeh, S. Pan, "Modelling asphaltene deposition in turbulent pipeline flows", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 89, No. 3, pp. 421-441, 2011.
- 1.11.- K. Rastegari, W.Y. Svrcek, H.W. Yarranton, "Kinetics of asphaltene flocculation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, No. 21, pp. 6861-6870, 2004.
- 1.12.- O.C. Mullins, "The modified Yen model", *Energy Fuels*, Vol. 24, No. 4, pp. 2179-2207, 2010.
- 1.13.- S.F. Alkafeef,., "An investigation of the stability of colloidal asphaltene in petroleum reservoirs", *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, TX, EUA., 2001.
- 1.14.- Y.G. Burya, I.K. Yudin, V.A. Dechabo, V.I. Kosov, M.A. Anisimov, "Light-scattering study of petroleum asphaltene aggregation", *Applied Optics*, Vol. 40, No. 24, pp. 4028-4035, 2001.
- 1.15.- B. Ju, Z. Luan, Z. Wu, G. Lu, "A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches", *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, Yakarta, Indonesia, 2001.
- 1.16.- M. Alayon, "Asfaltenos: Ocurrencia y floculación", *Cuaderno FIRP S369-PP*, Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela, 2004.
- 1.17.- M.G. Trbovich, G.E. King, "Asphaltene Deposit Removal: Long Lasting Treatment with a Co-Solvent", *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, California, EUA, 1991.
- 1.18.- A. Hirschberg, L.N.J. De Jong, B.A. Schipper, J.G. Meijer, "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation", *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, 1984.
- 1.19.- G.A. Mansoori, "Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 17, No. 1-2, pp. 101-111, 1997.
- 1.20.- I. Osorio, "Efecto de las condiciones de reacción en la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento de crudo pesado", *Tesis profesional*, Instituto Politécnico Nacional, México, 2005.
- 1.21.- A. Larrea, K. Malave, "Estudio de problemas de incrustaciones y evaluación de químicos anti-incrustanes en núcleos seleccionados para diseños de tratamientos tipo Squeeze a las areniscas U Y T del campo Shushufindi", *Tesis profesional*, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador, 2009.

- 1.22.- E. Furimsky, "Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 171, No. 2, pp. 177-206, 1998.
- 1.23.- J. Bartholdy, S.I. Andersen, "Changes in Asphaltene Stability during Hydrotreating", *Energy Fuels*, Vol. 14, No. 1, pp. 52-55, 2000.
- 1.24.- J. Bartholdy, R. Lauridsen, M. Mejilhom, S.I. Andersen, "Effect of Hydrotreatment on Product Sludge Stability", *Energy Fuels*, Vol. 15, No. 5, pp. 1059-1062, 2001.
- 1.25.- H. Seki, F. Kumata, "Structural Change of Petroleum Asphaltenes and Resins by Hydrodemetallization", *Energy Fuels*, Vol. 14, No. 5, pp 980-985, 2000.
- 1.26.- A. Saniere, I. Hénaut, J.F. Argiller, "Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge", *Oil & Gas: Science and Technology*, Vol. 59, No. 5, pp. 455-466, 2004.
- 1.27.- M.T. Gómez, J. Ancheyta, G. Marroquín, F. Alonso, G. Betancourt, G. Centeno. *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 47, No. 3, pp. 260-266, 2003.
- 1.28.- P. Luo, X. Wan, Y. Gu, H. Zhang, "Moghadam, S., "Asphaltene precipitation and its effects on the vapour extraction (VAPEX) heavy oil recovery process", *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, Alberta, Canadá, 2008.
- 1.29.- G. Pineda, A.M. Mesta-Howard, "Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms", *Revista Latinoamericana de Microbiología*, Vol. 43, No. 3, pp. 143-150, 2001.
- 1.30.- T.A. Al-Sahhaf, M.A. Fahim, A.S. Elkilani, "Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 194-197, pp. 1047-1057, 2002.
- 1.31.- A.C. Afghoul, S. Amaravadi, A. Boumali, J.C.N. Calmeto, J. Lima, J. Lovell, S. Tinkham, K. Zemlak, T. Stall, "Coil tubing: the next generation", *Schlumberger Oilfield Review*, Vol. 16, No.1, pp 38-57, 2004.
- 1.32.- P.S. Kumar, S. Van Gisberger, J. Harris, E. Ferdiansyah, M. Brady, S.A. Harthy, A. Pandey, "Eliminating multiple interventions using a single rig-up coiled-tubing solution", *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, Vol. 23, No. 2, pp. 119-124, 2008.
- 1.33.- W.W. Frenier, M. Ziauddin, R. Venkatesan, J.L. Creek, "Organic Deposits in Oil and Gas Production", *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, Texas, E.U.A., 2010.

- 1.34.- K.J. Leontaritis, G.A. Mansoori, "Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 1, No. 3, pp. 229-239, 1988.
- 1.35.- P. Fuentealba, O. Reyes, "Correcting the atomic highest occupied orbital energy within an hybrid density functional model", *Journal of the Chilean Chemical Society*, Vol. 48, No. 4, pp. 115-118, 2003.
- 1.36.- J.M. Costa, J.M. Lluch, "The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors", *Corrosion Science*, Vol. 24, No. 11-12, pp. 929-933, 1984.
- 1.37.- Z. Domínguez, S. Cruz, O. García, R. Ramos, "Un afortunado error: los polímeros conductores de electricidad", *La ciencia y el hombre*, Vol. 17, No. 2, pp. 29-32, 2004
- 1.38.- R. Rajagopalan, J.O. Iroh, "Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study", *Applied Surface Science*, Vol. 218, No. 1-4, pp. 58-69, 2003.
- 1.39.- T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov, "Polypirrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 66, No. 5, pp. 443-457, 1997.
- 1.40.- T. Fernández, "Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 4 No. 4, pp. 1-32, 2003.
- 1.41.- J. Arias, "Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocátalisis". *Tesis doctoral*, Universidad de Alicante, España, 2007.
- 1.42.- D.J. Gravert y K.D. Janda, "Organic synthesis on soluble polymer supports: liquid-phase methodologies", *Chemical Reviews*, Vol. 97. No. 2, pp. 489-510, 1997.
- 1.43.- N. Alonso-Vante, *Electroquímica y electrocátalisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*, Vol 1^a, pp. 246-247, 2002.
- 1.44.- L. Chun, B. Hua, S. Gaoquan, "Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications", *Chemical Society Reviews*, Vol. 38, No. 8, pp. 2149-2496, 2009.
- 1.45.- L. Dai, P. Soundarrajan, T. Kim, "Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 74, No. 9, pp. 1753-1772, 2002.

- 1.46.- P.N. Barlett, J.M. Cooper, "A review of the immobilization of enzymes in electropolymerized films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 362, No. 1-2, pp. 1-12, 1993.
- 1.47.- H. Peng, L. Zhang, C. Soeller, J. Travas-Sejdic, "Conducting polymers for electrochemical DNA sensing", *Biomaterials*, Vol. 30, No. 11, pp. 2132-2148, 2009.
- 1.48.- E. Frackowiak, F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, Vol. 39, No. 6, pp. 937-950, 2001.
- 1.49.- H.S. Liu, C.J. Song, L. Zhang, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 155, No. 2, pp. 95-110, 2006.
- 1.50.- S.R. Sivakkumar, D.W. Kim, "Polyaniline/Carbon Nanotube Composite Cathode for Rechargeable Lithium Polymer Batteries Assembled with Gel Polymer Electrolyte Batteries and Energy Storage", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 2, pp. A134-A139, 2007.
- 1.51.- X.H. Huang, J.P. Tu, X.H. Xia, X.L. Wang, J.Y. Xiang, "Nickel foam-supported porous NiO/polyaniline film as anode for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, No. 9, pp. 1288-1290, 2008.
- 1.52.- S.I. Cho, S.B. Lee, "Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 41, No. 6, pp. 699-707, 2008.
- 1.53.- E. Smela, "Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications", *Advanced Materials*, Vol. 15, No. 6, pp. 481-494, 2003.
- 1.54.- Y. Bar-Cohen, "Artificial muscles based on electroactive polymers as an enabling tool in biomimetics", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Vol. 221, No. 10, pp. 1149-1156, 2007.
- 1.55.- T.F. Otero, "Soft, wet, and reactive polymers. Sensing artificial muscles and conformational energy", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, No. 6, pp. 681-689, 2009.
- 1.56.- J. Hu, H. Zhu, Y. Ma, T. Yi, X. Mao, A. Lin, F. Gan, "Corrosion protection of stainless steel by separate polypyrrole electrode in acid solutions", *Materials and Corrosion*, Vol. 62, No. 1, pp. 68-73, 2011.

- 1.57.- D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, "Corrosion protection of steel by bilayered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions", *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 3, pp. 1635-1644, 2007.
- 1.58.- D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, "The effect of counter-anions on corrosion resistance of steel covered by bi-layered polypyrrole film", *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 8, pp. 3442-3452, 2007.
- 1.59.- L.F. Warren, D.P. Anderson, "Polypyrrole films from aqueous electrolytes: The effect of anions upon order", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 134, No. 1, pp. 101, 1987.
- 1.60.- F. Beck, R. Michaelis, "Strongly adherent, smooth coatings of polypyrrole oxalate on iron", *The Journal of Coatings Technology*, Vol. 64, No. 808, pp. 59, 1992.
- 1.61.- W. Su, J.O. Iroh, "Electrodeposition mechanism of polypyrrole coatings on steel substrates from aqueous oxalate solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, No. 1, pp. 1-8, 2000.
- 1.62.- T. Tüken, B. Yazıcı, M. Erbil, "Polypyrrole/polythiophene coating for copper protection", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 53, No. 1, pp. 38-45, 2005.
- 1.63.- Ö.P. Nuran, A. Elif, C. Kübra, Y. Aziz, "Polybithiophene and its bilayers with polyaniline coatings on stainless steel by electropolymerization in aqueous medium", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 65, No. 4, pp. 462-468, 2009.
- 1.64.- L.C. Rocha, M. Silva, A.C. da Silva, "Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 51, No. 1-2, pp. 26-36, 2006.
- 1.65.- O. Castellano, R. Gimón, H. Soscun, "Theoretical Study of the σ - π and π - π Interactions in Heteroaromatic Monocyclic Molecular Complexes of Benzene, Pyridine, and Thiophene Dimers: Implications on the Resin-Asphaltene Stability in Crude Oil", *Energy & fuels*, Vol. 25, No. 6, pp. 2526-2541, 2011.
- 1.66.- D.E. Tallman, G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, "Electroactive conducting polymers for corrosion control", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 6, No. 2, pp. 73-84, 2002.
- 1.67.- G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, "Electroactive conducting polymers for corrosion control", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 6, No. 2, pp. 85-100, 2002.

- 1.68.- M. Rohwerder, L.M. Duc, A. Michalik, "In situ investigation of corrosion localised at the buried interface between metal and conducting polymer based composite coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 25, pp. 6075-6081, 2009.
- 1.69.- J.H. Chang, I.W. Hunter, "Characterization and Control of the Wettability of Conducting Polymer Thin Films", *Materials Research Society*, Vol. 1228, 2010.
- 1.70.- D. Mecerreyes, V. Alvaro, I. Cantero, M. Bengoetxea, P.A. Calvo, H. Grande, J. Rodriguez, J.A. Pomposo, "Low Surface Energy Conducting Polypyrrole Doped with a Fluorinated Counterion", *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 10, pp. 749-752, 2002.
- 1.71.- T. P. Russell, "Responsive Materials", *Science*, Vol. 297, No. 5583, pp. 964-967, 2002
- 1.72.- R. Langer, D.A. Tirrell, "Designing materials for biology and medicine", *Nature*, Vol. 428, No. 6982, pp. 487-492, 2004.
- 1.73.- I. Luzinov, S. Minko, V.V. Tsukruk, "Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers", *Progress in Polymer Science*, Vol. 29, No. 7, pp. 635-698, 2004.
- 1.74.-A. Lafuma, D. Quéré, "Superhydrophobic states", *Nature Materials*, Vol. 2, pp. 457-460, 2003.
- 1.75.- L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial", *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 24, pp. 1857-1860, 2002.
- 1.76.- L. Gao and T.J. McCarthy, "The Lotus Effect Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important", *Langmuir*, Vol. 22, No. 7, pp. 2966-2967, 2006.
- 1.77.- X. Wang, M. Berggren, O. Inganäs, "Dynamic Control of Surface Energy and Topography of Microstructured Conducting Polymer Films", *Langmuir*, Vol. 24, No. 11, pp. 5942-5948, 2008.
- 1.78.- X. Wang, K. Tvingstedt, O. Inganäs, "Single- and bilayer submicron arrays of fluorescent polymer on conducting polymer surface with surface energy controlled dewetting", *Nanotechnology*, Vol. 16, No. 4, pp. 437, 2005.
- 1.79.- W. Lee, M.K. Jin, W.C. Yoo, J.K. Lee, "Nanostructuring of a Polymeric Substrate with Well-Defined Nanometer-Scale Topography and Tailored Surface Wettability", *Langmuir*, Vol. 20, No.18, pp. 7665-7669, 2004.

- 1.80.- L. Xu, J. Wang, Y. Song, L. Jiang, “Electrically Tunable Polypyrrole Inverse Opals with Switchable Stopband, Conductivity, and Wettability”, *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 11, pp. 3554-3556, 2008.
- 1.81.- L. Xu, W. Chen, A. Mulchandani, Y. Yan, “Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic”, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, pp. 6009-6012, 2005.
- 1.82.- G. Vargas, J. Santillán, R. Rincón, A. Trejo, A. Romero, “Determinación experimental del efecto de la temperatura sobre el ángulo de contacto de un crudo de 15° API sobre un núcleo de yacimiento”, Memoria en extenso, *XXVI Congreso Nacional de Termodinámica*, pp. 751-759, 2011.
- 1.83.- S.I. Andersen, S.D. Christensen, “The critical micelle concentration of asphaltenes as measured by calorimetry”, *Energy Fuels*, Vol. 14, No. 1, pp. 38-42, 2000.
- 1.84.- Liu, L., J.S. Buckley, “Alteration of wetting of mica surfaces”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 24, No. 2-4, pp. 75-83, 1999.
- 1.85.- S. Standal, J. Haavik, A.M. Blokhus, A. Skauge, “Effect of polar organic components on wettability as studied by adsorption and contact angles”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 24, No. 2-4, pp. 131-144, 1999.
- 1.86.- R. Kaminsky, C.J. Radke, “Asphaltenes, water films and wettability reversal”, *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, Vol. 2, pp. 458-493, 1997.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de la celda electroquímica.

Los electrodepositos de polipirrol (PPy) y politiofeno (PTh) en el electrodo de trabajo se llevó a cabo en una celda electroquímica, la cual consta de un líquido conductor, llamado electrolito, y además de tres electrodos (de trabajo, auxiliar y referencia) como se muestra en la Figura 2.1. Este tipo de celda, a comparación de una celda galvánica, necesita una fuente externa de energía eléctrica, o sea, la aplicación de un potencial.^{2.1} Cuando la corriente fluye, se producen reacciones electroquímicas a través de los procesos de electrolisis y el polímero se deposita en la superficie del cátodo. La electrolisis se usa en los procesos electroquímicos en donde la reacción redox es forzada para que ocurra el transporte de una corriente directa mediante el electrolito.^{2.2}



Figura 2.1. Celda electroquímica.

2.1.1. Electrodo auxiliar.

El electrodo auxiliar, también llamado contraelectrodo, pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo. Para lograr esta corriente, el

auxiliar a menudo oscila a los potenciales extremos en los bordes de la ventana de disolvente, donde se oxida o reduce el electrolito. Tiene un área superficial de por lo menos 10 veces más grande que la del electrodo de trabajo para asegurarse de que las reacciones que ocurran en él no sean de área superficial limitada. Este electrodo debe estar hecho de un material inerte y conductor, como el grafito, Figura 2.2.



Figura 2.2. Electrodo auxiliar.

2.1.2. Electrodo de referencia.

El electrodo de referencia se caracteriza por poseer un valor de potencial fijo, por lo tanto, permite conocer el potencial en el cual ocurre el proceso de oxidación o reducción estudiado. Un electrodo de referencia requiere tener un potencial que sea estable con el tiempo y temperatura; y que no sea alterado por pequeñas perturbaciones en el sistema.^{2.1} El electrodo de referencia que se utilizó fue el electrodo saturado de calomel (SCE). En la Figura 2.3 se observa el electrodo de referencia utilizado.



Figura 2.3. Electrodo de referencia.

2.1.3. Electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo que se usó es el acero al carbón 1018 (AC-1018). En este electrodo es en donde estará ocurriendo el electrodeposición. El AC-1018 fue pulido manualmente con lijas de diferente granulometría para eliminar cualquier capa de óxido y posteriormente fue llevado a una tina ultrasónica (Branson, 2510) para separar contaminantes e impurezas superficiales.

Se ha estudiado que la adhesión en polímeros conductores en acero depende de la naturaleza del anión dopante utilizado, en algunos casos ésta se ve favorecida por un tratamiento previo aplicado al sustrato de acero antes de llevar a cabo la electropolimerización (obtención de una capa mordiente). Algunos autores corroen la superficie en soluciones ácidas como $\text{HCl}^{2,3}$ o $\text{HNO}_3^{2,4}$. Por lo tanto se realizaron los depósitos en AC-1018 con y sin

tratamiento. En la Figura 2.4 se observan las imágenes obtenidas con una cámara digital del AC-1018 sin tratamiento (S/T) y con tratamiento (C/T) en HNO_3 al 10%,^{2,4} durante un tiempo de inmersión en el ácido de 2 minutos.

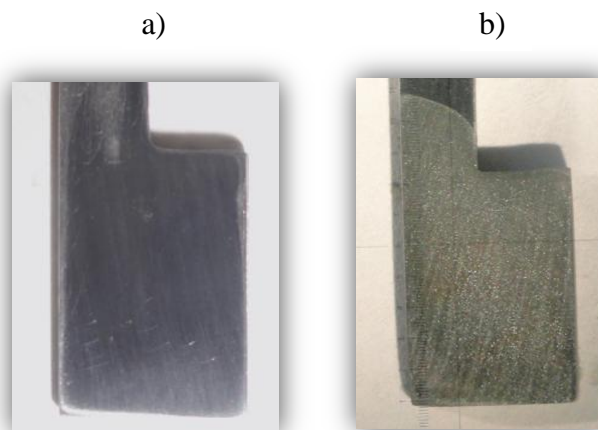


Figura 2.4. Electrodo de trabajo: a) sin tratamiento y b) con tratamiento en HNO_3 al 10%.

2.1.4. Electrolitos soportes y monómero.

La elección del solvente es hecha principalmente por la solubilidad del analito y su actividad redox, y por las propiedades del solvente, tales como la conductividad eléctrica, actividad electroquímica y reactividad química. El solvente no debe reaccionar con el analito (o productos) ni someterse a reacciones electroquímicas en un amplio rango de potencial. Los electrolitos soportes se requieren en experimentos de potencial controlado para disminuir la resistencia de la solución, eliminar los efectos de electromigración y mantener una fuerza iónica constante.^{2,5,2,6} Dicha naturaleza del solvente y el electrolito causan efectos en las propiedades mecánicas y eléctricas del polímero.^{2,7,2,8} El electrolito soporte inerte puede ser una sal inorgánica, un ácido mineral o un buffer. Mientras el cloruro de potasio o nitrato, cloruro de amonio, hidróxido de sodio o ácido clorhídrico son ampliamente usados cuando el agua es manejada como solvente, sales de tetraalquilamonio frecuentemente se ocupan en medios orgánicos.

Para la electrosíntesis de películas de PPy se utilizaron 4 electrolitos en medio acuoso, los cuales fueron KI, KF, K₂SO₄, y KNO₃ 0.1 M (reactivos grado analítico, Aldrich) y para las películas de PTh, se usó un medio orgánico de tetrafluorborato de tetrabutilamonio (TBABF) 0.1 M en acetonitrilo (Reactivos grado analítico, Aldrich). Esto con la finalidad de realizar estudios comparando la efectividad de cada electrolito en función de la estabilidad, adherencia, dureza y espesor de cada película de polímero. El Py y Th se prepararon a 0.1 M con cada electrolito ocupado.^{2.9,2.10}

2.1.5. Potenciostato.

El potenciostato (Gamry, reference 600) fue el dispositivo electrónico requerido para controlar esta celda de tres electrodos y el cual es utilizado para la mayoría de los experimentos electroanalíticos.^{2.11,2.12}

El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar, como lo muestra la Figura 2.5.

Así mismo se utilizó otro potenciostato (BAS CV-27) para validar y reproducir los resultados obtenidos con el anterior potenciostato.

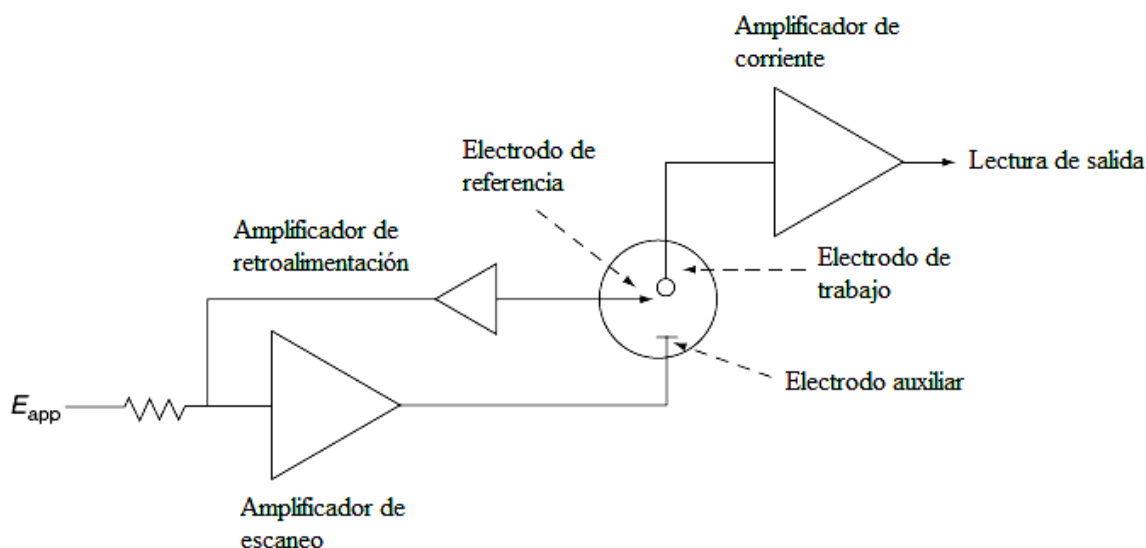


Figura 2.5. Diagrama esquemático de un potenciostato de tres electrodos.

Así mismo, en la celda electroquímica se mantuvo una atmósfera inerte burbujeando con N₂ de alta pureza (Praxair 4.8) dentro de la solución y después manteniendo el flujo en la superficie del líquido. Esto es con la finalidad de desplazar el oxígeno presente en el medio de reacción,^{2,13} ya que la presencia de oxígeno en el medio provoca la oxidación del material polimérico formado.

2.2. Mecanismos de polimerización.

Los poliheterocíclicos, entre ellos el Py y el Th constituyen en la actualidad compuestos representativos que sirven como modelo en el campo de los polímeros conductores. La historia de la mayoría de los polímeros conjugados está íntimamente ligada a la de la electroquímica, dado que muchos de estos polímeros fueron sintetizados por primera vez mediante oxidación electroquímica. El mecanismo de polimerización electroquímica fue inicialmente propuesto por Génies y col.^{2,14} y demostrado por Andrieux y col.^{2,15} ocho años más tarde. El primer paso de este proceso consiste en la oxidación del monómero para generar un catión radical que puede acoplarse con otro de su misma especie para, después de una desprotonación, generar un dímero (Figura 2.6). Este dímero se oxida más fácilmente que el monómero y puede experimentar el mismo tipo de procesos que el monómero para generar cadenas con mayor número de unidades.

El pirrol fue exitosamente electropolimerizado por Díaz^{2,16} y son numerosos los trabajos posteriores sobre la generación de nuevos materiales y películas con diversos usos y aplicaciones, con este compuesto como precursor.

Actualmente se conoce que el PPy puede ser sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico y que la naturaleza del medio electrolítico, así como su acidez,^{2,9,2,17} afectan las propiedades eléctricas y mecánicas del polímero.^{2,7} El PPy puede ser preparado mediante barridos de potencial, experimentos potencioestáticos/galvanostáticos y de pulsos en medios ácidos, neutros y básicos. El mecanismo propuesto por Díaz, comparado con el mecanismo propuesto por Andrieux y col., agrega otra ruta después de la oxidación del monómero.

El mecanismo de formación del PPy es el siguiente: (1) oxidación del monómero, (2) seguido por dos rutas posibles: a) unión entre dos cationes o b) reacción entre un catión y una

molécula neutra, con la posterior sobreoxidación de la molécula para obtener la molécula dicatiónica, (3) desprotonación de la molécula para obtener el dímero, (4) oxidación sucesiva del dímero bajo las mismas etapas, para la obtención del trímero, y así sucesivamente hasta la formación del polímero. El mecanismo se puede observar en la Figura 2.7.

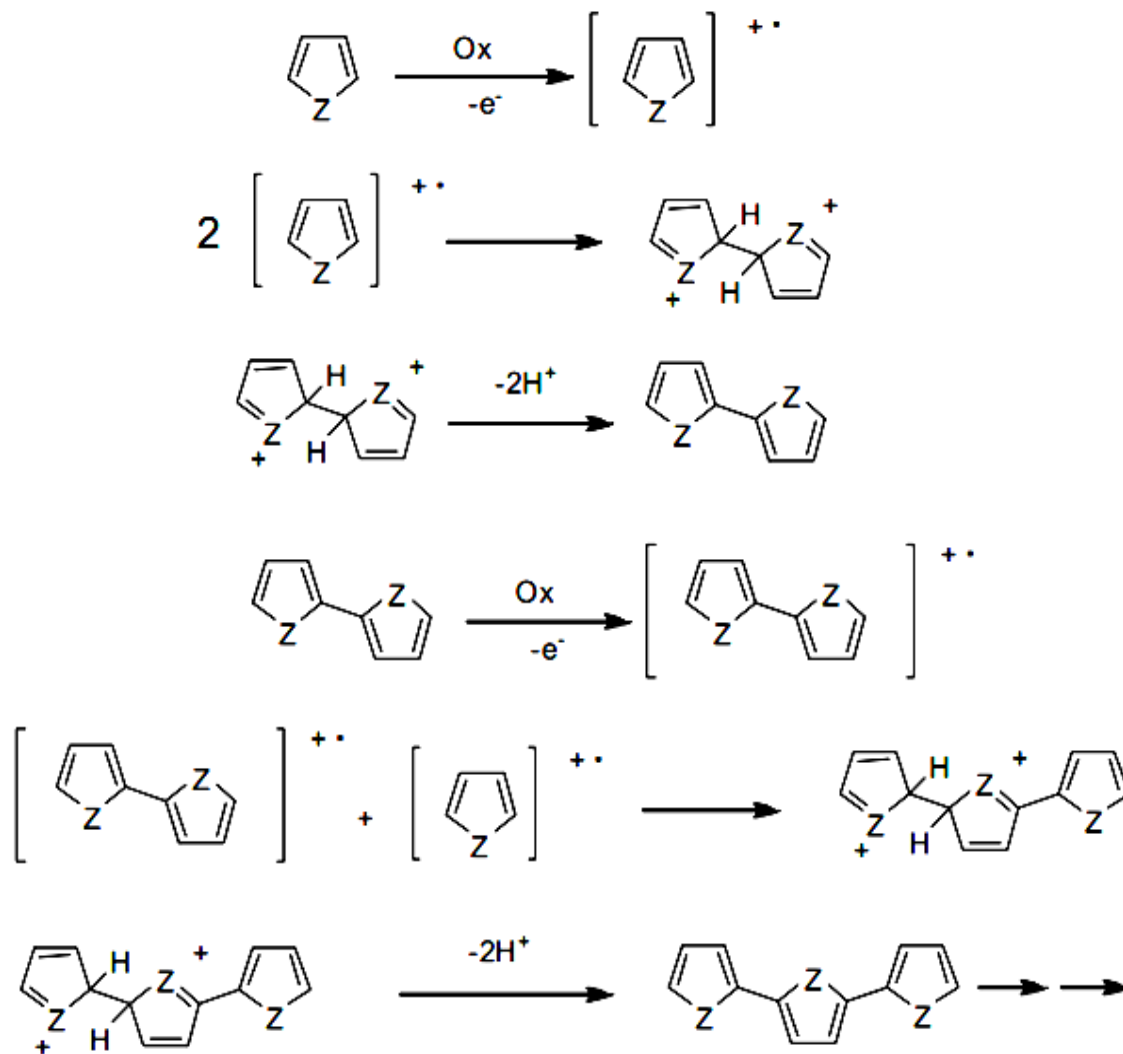
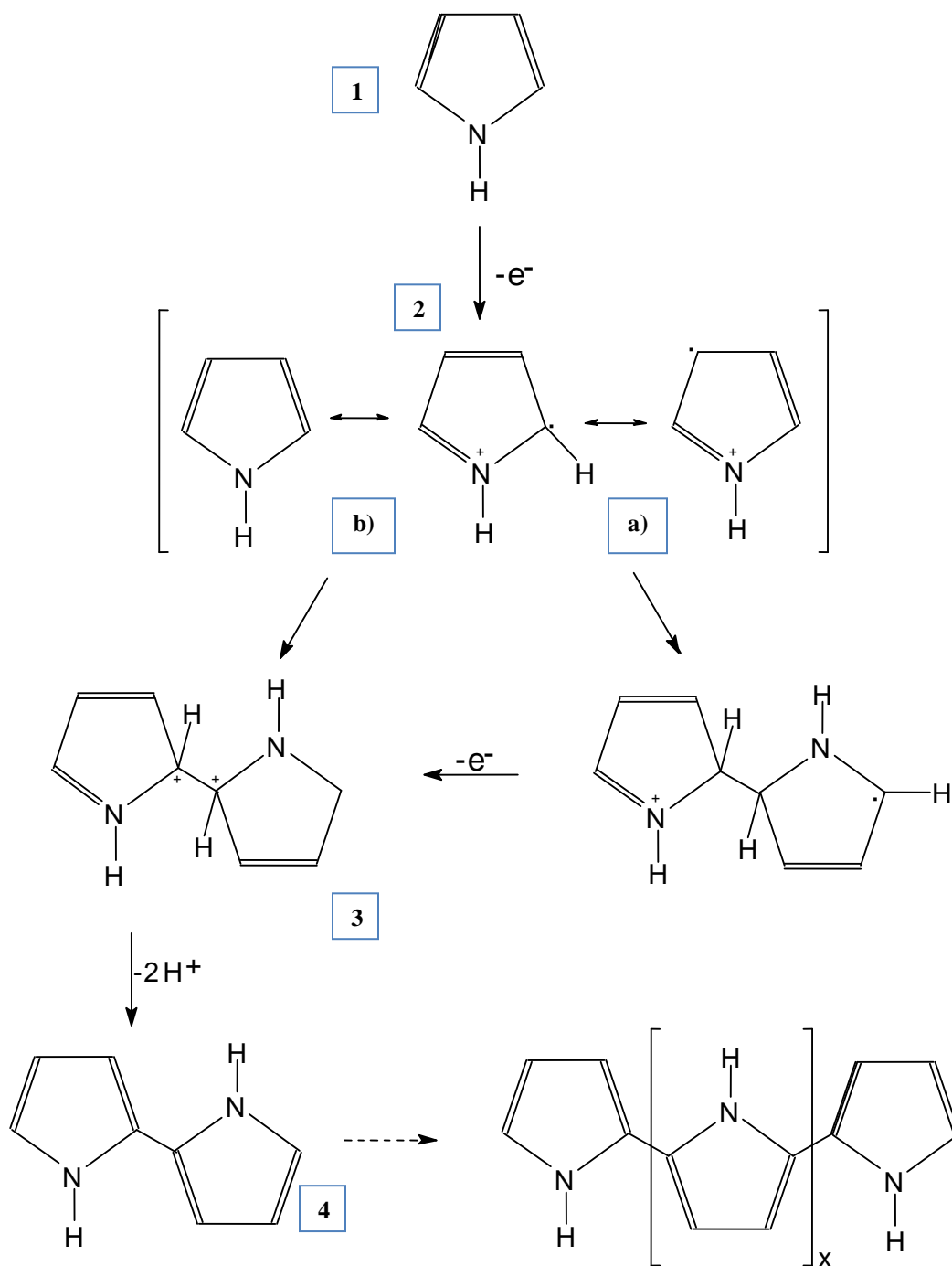


Figura 2.6. Etapas del mecanismo de polimerización electroquímica de polímeros conjugados.



2.7. Mecanismo propuesto para la obtención de PPy.

2.3. Técnicas electroquímicas.

Estudios más recientes^{2,18} indican que el nacimiento del polímero sobre la superficie del electrodo ocurre luego de la saturación de la solución en su vecindad con oligómeros mientras que el crecimiento continúa a través de la adición sucesiva de unidades monoméricas a las cadenas poliméricas depositadas. Fermín y col.^{2,7} encontraron que la velocidad de expansión de la fase polimérica está controlada por su resistencia óhmica durante el crecimiento, sugiriendo que el crecimiento ocurre mediante la oxidación lenta del polímero depositado, seguida por la rápida adición de monómeros. En este trabajo, los electrodepósitos serán hechos por dos técnicas: voltamperometría cíclica y potencial constante.

2.3.1. Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica (V.C.) es la comúnmente usada para investigar la polimerización de un nuevo monómero, obtener información cualitativa acerca de los procesos redox que se involucran en la primera etapa de la polimerización.^{2,19} Ésta técnica permite, además de la síntesis del polímero, un rearrreglo de las cadenas poliméricas que facilitan el movimiento de iones en el interior de la película y mejoran su adherencia al electrodo.^{2,20} La polimerización y el depósito de película son caracterizadas por el incremento de los picos de corriente por la oxidación del monómero en ciclos sucesivos y el desarrollo de las curvas redox por el polímero en el comienzo de la oxidación del monómero.^{2,21} El poder de la V.C. es por la capacidad de dar información rápida sobre la termodinámica de las reacciones redox y reacciones químicas acopladas o procesos de absorción. La V.C. es frecuentemente el primer experimento que se hace en un estudio electroanalítico. En particular, ofrece una rápida ubicación de los potenciales redox de las especies electroactivas y evaluación conveniente del efecto del medio en los procesos redox.

Esta técnica consiste en efectuar un barrido lineal de potencial, lo cual se representa como una onda en forma triangular de potencial (Figura 2.8) y representa un ciclo sencillo o múltiple. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante del potencial aplicado. La grafica resultante corriente-potencial se llama voltamperograma cíclico.

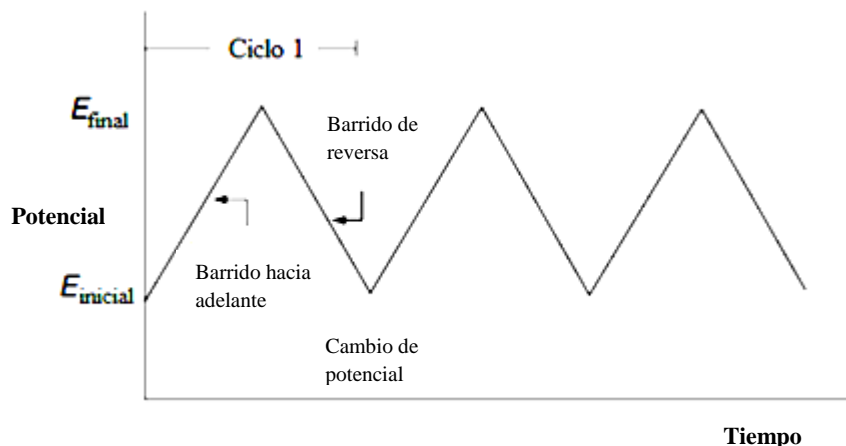


Figura 2.8. Señal de tiempo-potencial en un experimento de voltamperometría cíclica.

La Figura 2.9 ilustra la respuesta esperada de un par redox reversible durante un ciclo sencillo de potencial. Se asume que solamente la forma O oxidada está presente inicialmente. Así, el barrido de potencial negativo se escoge por el primer medio ciclo, empezando desde un valor donde no ocurre la reducción. Mientras el potencial aplicado se enfoca en la E° característica para el proceso redox, una corriente catódica empieza a aumentar, hasta un pico máximo. Después de cruzar la región de potencial en la cual toma lugar el proceso de reducción, la dirección del barrido de potencial es reversible. Durante el barrido de reversa, moléculas R (generadas en medio ciclo hacia adelante) se reoxidan a O, resultando un pico anódico. Los picos anódicos en los voltamperogramas cíclicos son causados por la formación de la capa de difusión cerca de la superficie del electrodo.

Esto se puede entender mejor analizando cuidadosamente los perfiles de concentración-distancia durante el barrido de potencial. Por ejemplo, la Figura 2.10 muestra cuatro gradientes de concentración para el reactante y producto a diferentes tiempos: a) valor inicial de potencial, b) y c) el potencial formal del par (durante los escaneos hacia adelante y hacia atrás, respectivamente) y c) el logro de una concentración superficial de reactante cero. Los picos de corriente resultante refleja el cambio continuo del gradiente de la concentración con el tiempo. Por lo tanto, el aumento en la corriente de pico corresponde al logro del control de difusión, mientras la caída de corriente (además del pico) muestra una dependencia de $t^{-1/2}$ (independiente del potencial aplicado). Por estas razones, la corriente de inversión tiene la misma forma como la tiene hacia adelante.^{2.22}

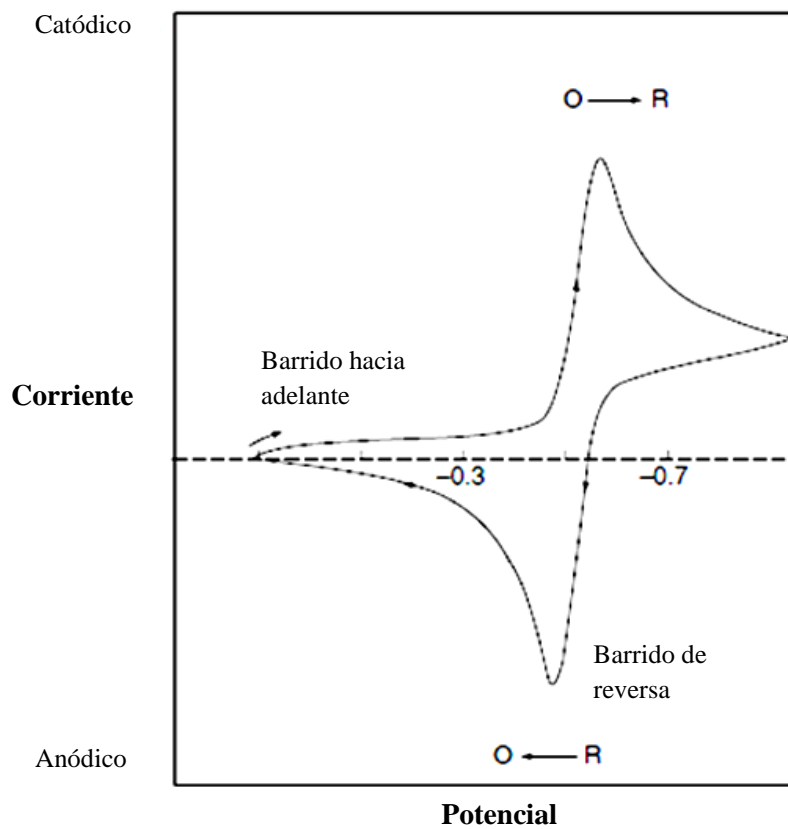


Figura 2.9. Típico voltamperograma cíclico de un proceso redox reversible $O + ne^- \rightarrow R$.

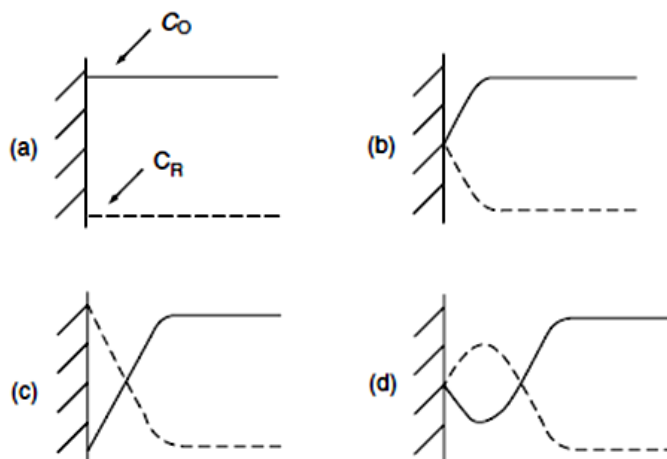


Figura 2.10. Distribución de concentración de las formas oxidadas y reducidas del par redox a diferentes tiempos durante una voltamperometría cíclica correspondiente al valor inicial.

2.3.2. Potencial constante (cronoamperometría).

La técnica de potencial constante (P.C.) es elegida para la electropolimerización de polímeros conductores cuyos potenciales de sobreoxidación están cercanos al potencial de oxidación del monómero, por lo que se reduce el tiempo necesario para oxidar el monómero y permitir la electropolimerización. La técnica de P.C. implica pasar el potencial del electrodo de trabajo de un valor en el cual no ocurren reacciones farádicas a un potencial en el cual la concentración superficial de las especies electroactivas es efectivamente cero, como se muestra en la Figura 2.11.

Un electrodo de trabajo estacionario y una solución sin agitación (en reposo) se usan en esta técnica y se monitorea la dependencia de la corriente con respecto al tiempo. Mientras el transporte de masa bajo estas condiciones es solamente por difusión, la curva de corriente-tiempo refleja el cambio en el gradiente de concentración en la vecindad de la superficie. Esto implica una expansión gradual de la capa de difusión asociada con la reducción del reactante, por consiguiente la pendiente del perfil de concentración disminuye mientras el tiempo transcurre (Figura 2.11 b)) y en consecuencia, la corriente (en un electrodo plano) decae con el tiempo (Figura 2.11 c)).^{2,22}

Por otra parte, la técnica de P.C. ha sido utilizada para investigar el mecanismo de crecimiento de los polímeros conductores, para determinar el coeficiente de difusión de transporte de carga y también para estudiar la formación y transición de fases.¹⁹ La oxidación del monómero y la migración del ion compensador de la carga son realizadas simultáneamente.^{2,23} Los electrodepositos de PPy,^{2,24} PTh^{2,25} y polinalinina (PANI)^{2,26}, involucran un mecanismo de nucleación y crecimiento.

Durante la formación del PPy, los cronoamperogramas muestran una caída inicial de corriente, la cual es típica en la formación de polímeros conductores. Esto se puede atribuir a la electroabsorción oxidativa y pasivación del sustrato.^{2,27} Seguido de la caída inicial de corriente, la corriente crece lentamente a un valor máximo antes de caer otra vez. Los mecanismos de nucleación y crecimiento se estudian comparando y ajustando la máxima densidad de corriente desde las curvas cronoamperométricas con las curvas teóricas desarrolladas por Harrison y Thirsk.^{2,28} El potencial de polimerización se puede determinar por el potencial inicial de los voltamperogramas cíclicos o por el potencial más bajo.^{2,29}

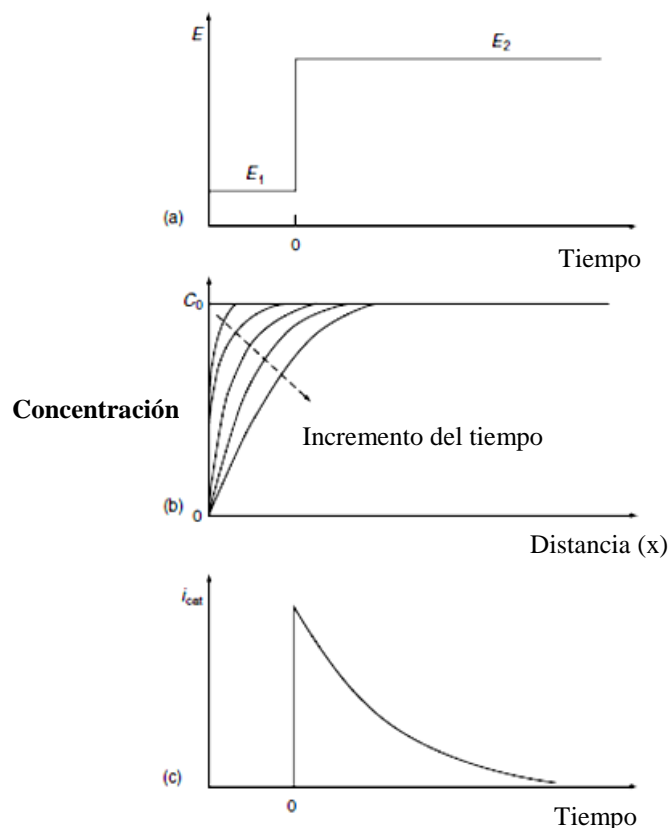


Figura 2.11. Experimento cronoamperométrico: a) curva potencial-tiempo, b) cambio en los perfiles de concentración conforme pasa el tiempo, c) respuesta resultante de corriente-tiempo.

2.4. Técnicas de caracterización.

2.4.1. Caracterización electroquímica de películas de PPy.

Un método para conocer la cantidad de material depositado en AC-1018 es mediante una caracterización electroquímica.^{2.30} Esta caracterización consiste en realizar a cada depósito un ciclo de carga/descarga a 100 mV/s en solución de KCl 0.1 M y por medio del área bajo la curva se podrá cuantificar el PPy depositado en AC-1018.^{2.31}

2.4.2. Estabilidad de PPy.

Se realizará una prueba de estabilidad^{2.32} a cada depósito de PPy y PTh que consiste de 500 ciclos de carga/descarga a 500 mV/s, esto con la finalidad de conocer cuantitativamente la estabilidad del depósito de PPy en AC-1018. Antes y después de esta prueba se realizará una caracterización electroquímica. De tal manera que, al comparar ambas curvas, se pueda observar la diferencia de área y cuantificar el material que se desprendió del AC-1018 después de esta prueba.

2.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para conocer las propiedades morfológicas de los depósitos de PPy^{2.33} y PTh,^{2.34} en el AC-1018 se realizarán caracterizaciones de microscopía electrónica de barrido con el microscopio JEOL JSM-6390LV, ver Anexo A1.1.

2.4.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS).

Esta técnica espectroscópica se realizará en un EDS (Microanalizador de rayos X INCAx-sight, Oxford Instruments) para conocer los elementos presentes en la muestra de forma cualitativa y cuantitativa.^{2.35} De esta forma, se comprobará la existencia del PPy identificando los elementos característicos que son el carbono y nitrógeno y del PTh que son el carbono y azufre. La cantidad en el porcentaje en peso arrojará información sobre la uniformidad del depósito de PPy y PTh en el AC-1018.

2.4.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

El microscopio de fuerza atómica (Veeco di Innova, Bruker) dará información sobre la topografía de los depósitos,^{2.34} se obtendrán datos de rugosidad, así como el análisis de sección transversal^{2.17}. Esta información se relacionará con la caracterización del ángulo de contacto de la gota del crudo/asfalteno con el depósito de PPy y PTh. Ver anexo A1.2.

2.4.6. Ángulo de contacto.

La interacción interfacial del PPy y el crudo/asfalteno es de importante interés ya que estudia las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. En este proyecto se estudió la interacción interfacial de la película de polímero (PPy y PTh) con crudo/asfaltenos con un equipo de ángulo de contacto (CAM-plus, ChemInstruments), proporcionando información sobre la mojabilidad del crudo/asfaltenos con respecto a la película de PPy^{2,36}, así como, tensión superficial e interfacial. Para la medición de ángulo de contacto se utilizara la técnica de “ángulo medio”, como lo muestra la Figura 2.12. Ver Anexo A1.3.

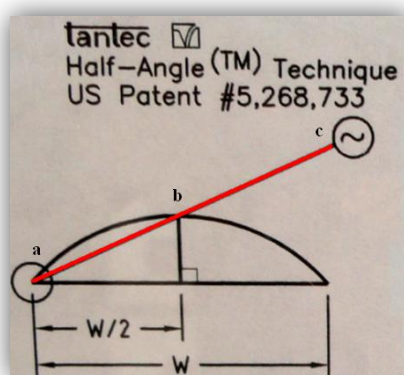


Figura 2.12. Técnica de ángulo medio.

El método de realizar la medición mediante esta técnica se muestra en la Figura 2.13. A continuación se explica a detalle:

- Formar la gota en una jeringa
- Subir la plataforma en donde está colocada la muestra hasta hacer un ligero contacto con la gota.
- Bajar la plataforma (muestra con gota) hasta el eje horizontal (0°) y deslizarla de forma que el inicio de la gota (lado izquierdo) esté colocada en el eje central “a”.
- Medir el ancho de la gota por medio de la cuadrícula mostrada en la pantalla de visualización (W).

- e) Dividir entre 2 el ancho medido ($W/2$).
- f) Girar el accesorio frontal de la pantalla de visualización, colocando la línea roja desde “a”, haciendo intersección con “b” hasta obtener el valor de ángulo contacto “c”.

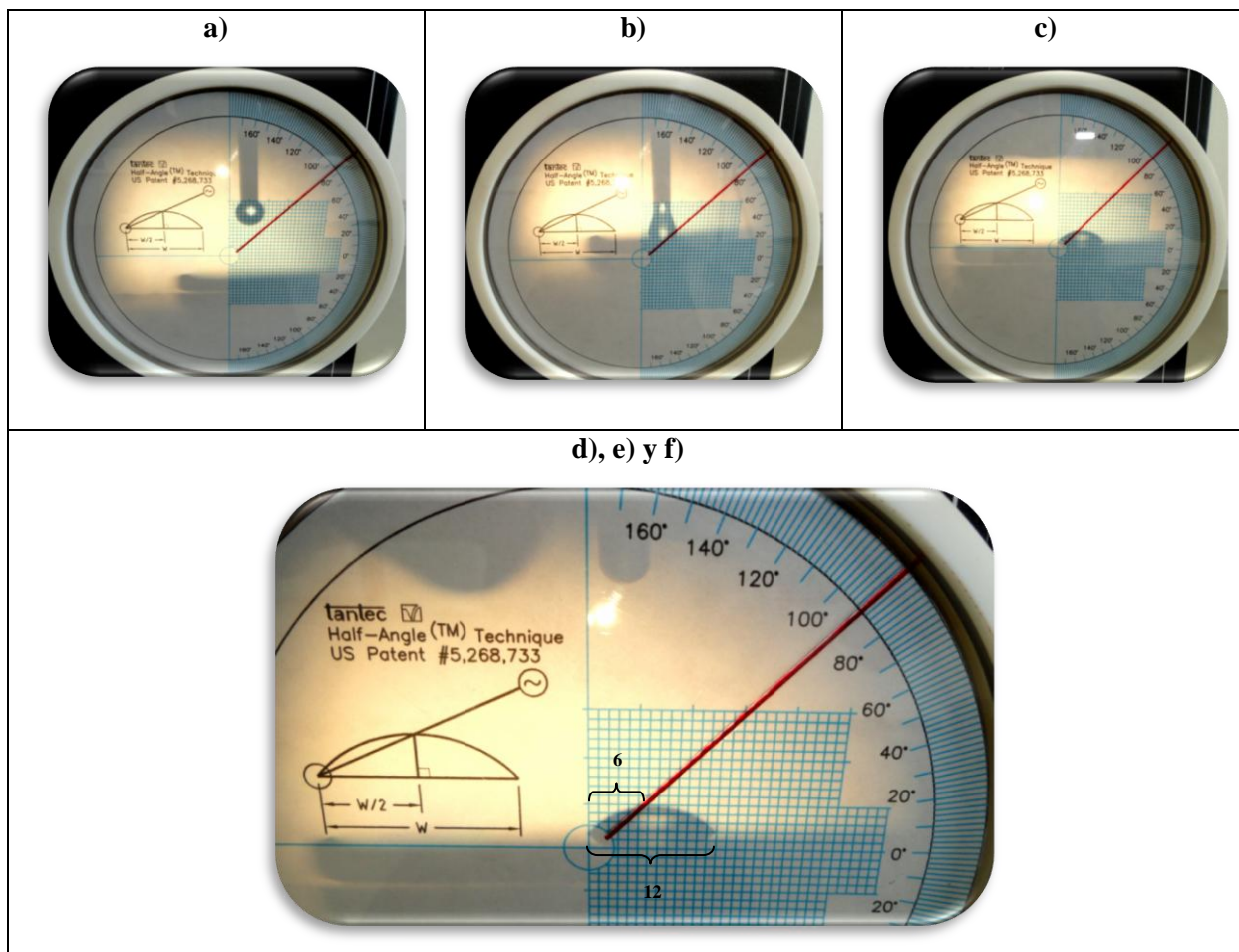


Figura 2.13. Proceso para la medición de ángulo de contacto mediante la técnica de ángulo medio.

2.5. Bibliografía.

- 2.1.- C.M. Brett, A.M. Brett, Electrochemistry, principles, methods, and applications, Oxford University Press, pp. 20, 1994.
- 2.2.- N. Pérez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers, pp. 33, 2004.

- 2.3.- M.G. Hosseini, M. Sabouri y T. Shahrabi, "Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 60, No.3, pp. 178-185, 2007.
- 2.4.- J.I. Martins, M. Bazzaoui, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, L. Martins, "Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure", *Synthetic Metals*, Vol. 129, No. 3, pp. 221-228, 2002.
- 2.5.- D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic and Professional, pp. 51, 1993.
- 2.6.- S.M. Silva, A.M. Bond, "Contribution of migration current to the voltammetric deposition and stripping of lead with and without added supporting electrolyte at a mercury-free carbon fibre microdisc electrode", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 500, No. 1-2, pp. 307-321, 2003.
- 2.7.- D.J. Fermin., J. Mostany, B.R. Scharifker, "Electronically conducting polymers: Synthesis and electrochemical properties of polypyrrole", *Current topics in Electrochemistry*, Vol. 2, No. 131, pp. 2147, 1993.
- 2.8.- T. Silk, J. Tamm, "Voltammetric study of the influence of cations on the redox-switching process of halogenide-doped polypyrrole", *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 11-12, pp. 1883-1885, 1996.
- 2.9.- U. Páramo, J.G. Ibanez, N. Batina, "Electrochemical Modulation of the Thickness of Polypyrrole Films by Using Different Anionic Dopants", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, pp. 5172-5188, 2011.
- 2.10.- O. Vázquez, J. Guzmán, U Páramo, "Caracterización de películas de PPy en acero al carbón (1018)", memoria en extenso, *XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ*, pp. 4156-4161, 2012.
- 2.11.- A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, Wiley, 2001.
- 2.12.- C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, pp. 20, 2007.
- 2.13.- K.M. Ziadán, K.A. Haykaz, A.Q. Abudalla, "Some Electrical Properties of Soluble Conducting Polymer Polyhexylthiophene (PHT) Prepared by Electrochemical Polymerization", *Energy Procedia*, Vol. 18, pp. 1059-1067, 2012.

- 2.14.- E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 149, No.1-2, pp. 101-113, 1983.
- 2.15.- C.P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J.M. Saveant, "Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques", *Journal of physical chemistry*, Vol.95, No. 24, pp. 10158-10164, 1991.
- 2.16.- A.F. Diaz., J. Bargon, Handbook of conducting polymers, M. Decker, pp. 82, 1986.
- 2.17.- U. Páramo, N. Batina, J.G. Ibanez, "The Effect of pH on the Morphology of Electrochemically-grown Polypyrrole Films: An AFM Study", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 12316-12325, 2012.
- 2.18.- R. John, G.G. Wallace, "The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 306, No. 1-2, pp. 157-167, 1991.
- 2.19.- G. Inzelt, Conducting Polymers, Springer, pp. 68, 2008.
- 2.20.- S. Gutierrez, F. Bedioui, J. Devynck, "Electroanalytical study of the activation of dioxygen in acetonitrile solution by manganese porphyrin films deposited onto carbon electrodes", *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 13, pp. 1747-1751, 1993.
- 2.21.- S. Cosnier, A. Karyakin, "Electropolymerization, concepts, materials and applications", Wiley, pp. 216, 2010.
- 2.22.- J. Wang, Analytical Electrochemistry, Wiley, pp. 29, 2006.
- 2.23.- J.M. Costa, Fundamentos de Electróica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones, Alhambra, 1981.
- 2.24.- B.J. Hwang, R. Santhanam, Y.L. Lin, "Nucleation and growth mechanism of electroformation of polypyrrole on a heat-treated gold/highly oriented pyrolytic graphite", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, No. 18, pp. 2843-2853, 2001.
- 2.25.- J.P. Soto, F.R. Díaz, M.A. del Valle, J.H. Vélez, G.A. East, "Nucleation and growth mechanisms during electropolymerization of substituted 3-alkylthiophenes", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 11, pp. 3489-3496, 2008.
- 2.26.- B.J. Hwang, R. Santhanam, C.R. Wu, Y.W. Tsai, "Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline on highly oriented pyrolytic graphite at higher potentials", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 5, No. 4, pp. 280-286, 2001.

- 2.27.- B. Scharifker, G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation", *Electrochimica Acta*, Vol. 28, No. 7, pp. 879-889, 1983.
- 2.28.- J.A. Harrison, H.R. Thirsk, The fundamentals of metal deposition in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, pp. 67, 1971.
- 2.29.- Y. Gofer, J.G Killian, H. Sarker, T.O. Poehler, P.C. Searson, "The electrochemistry of fluorine-substituted polyphenylthiophenes for charge storage applications", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 443, No. 1, pp. 103-115, 1998.
- 2.30.- P.A. Mabrouk, "Oxidative electropolymerization of pyrrole from neat monomer solution", *Synthetic Metals*, Vol. 150, No. 1, pp. 101-105, 2005.
- 2.31.- Y. Wang, K. Rajeshwar, "Electrocatalytic reduction of Cr(VI) by polypyrrole modified glassy. Carbon electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 425, No. 1-2, pp. 183-189, 1997.
- 2.32.- M.P. Gurrola, I.L. Escalante García, S.M. Durón Torres, L.G. Arriaga Hurtado, "Evaluación electroquímica de diversos soportes para su uso en electrodos de oxígeno en celdas de combustible regenerativas unificadas", *XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, pp. 113-123, 2010
- 2.33.- S.U. Rahman, Corrosion protection of steel by catalyzed polypyrrole films, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 8-9, pp. 3035-3042, 2011.
- 2.34.- H.B. Yildiz, S. Kiralp, L. Toppare, Y. Yagci, K. Ito, "Synthesis of conducting copolymers of thiophene capped poly(ethylene oxide) with pyrrole and thiophene", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 100, No. 1, pp. 124-127, 2006.
- 2.35.- T.M. Restrepo, J.A. Calderón, F. Jaramillo, "Estudio de películas compuestas de polipirrol/platino", *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*, No. 54, pp. 49-56, 2010.
- 2.36.- J.H. Chang, I.W. Hunter, "Characterization and Control of the Wettability of Conducting Polymer Thin Films", *Materials Research Society*, Vol. 1228, 2010.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Diseño de experimentos.

Basándose en estudios previos efectuados en el grupo de trabajo^{3.1,3.2} para la electrosíntesis de PPy, se utilizó una ventana de potencial en voltamperometría cíclica de -0.8 a 1 V vs SCE, 40 ciclos, 100 mV/seg y en potencial constante, un potencial de 1 V vs SCE y 300 seg. Para la electrosíntesis de PTh la ventana de potencial en voltamperometría cíclica es de -1.0 a 1.1 V vs SCE, 40 ciclos, 100 mV/seg y en potencial constante, un potencial de 1.1 V y 300 segundos.

Los electrodepósitos de PPy en AC-1018 se llevaron a cabo mediante dos técnicas electroquímicas (voltamperometría cíclica y potencial constante) utilizando 4 electrolitos diferentes (KI, KF, K₂SO₄, y KNO₃ 0.1 M) en un medio acuoso y con un tratamiento previo al AC-1018 sumergiéndolo durante 2 minutos en HNO₃ al 10%, (AC-1018 S/T y C/T). El total de experimentos para la electrosíntesis de PPy son 16, la Figura 3.1 muestra el diseño de experimentos para el PPy.

Los electrodepósitos de PTh se realizaron por medio de voltamperometría cíclica y potencial constante, utilizando un solo electrolito, el cual es tetrafluorborato de tetrabutilamonio 0.1 M en acetonitrilo en un medio orgánico, como se observa en la Figura 3.2. Para la electrosíntesis de PTh, el uso de agua limita la formación del polímero debido a que el agua no es soluble en el monómero de Th. Se utilizó un solo electrolito porque éste tipo de sales cuaternarias tienen un precio elevado y por lo tanto, esta parte del proyecto sería costosa. Los experimentos totales para la electrosíntesis de PTh fueron 4.

Las variables que se modificaron (técnica electroquímica, electrolito y tratamiento con ácido de AC-1018) se escogieron debido a que éstas influyen en las características morfológicas, electroquímicas y de adherencia del polímero formado.^{3.3,3.4}

Cada depósito formado se caracterizó morfológicamente (SEM y AFM), electroquímicamente y elementalmente (EDS) para realizar una selección de los depósitos con mejores propiedades y caracterizarlos con la técnica de ángulo de contacto con agua y crudo/asfaltenos.

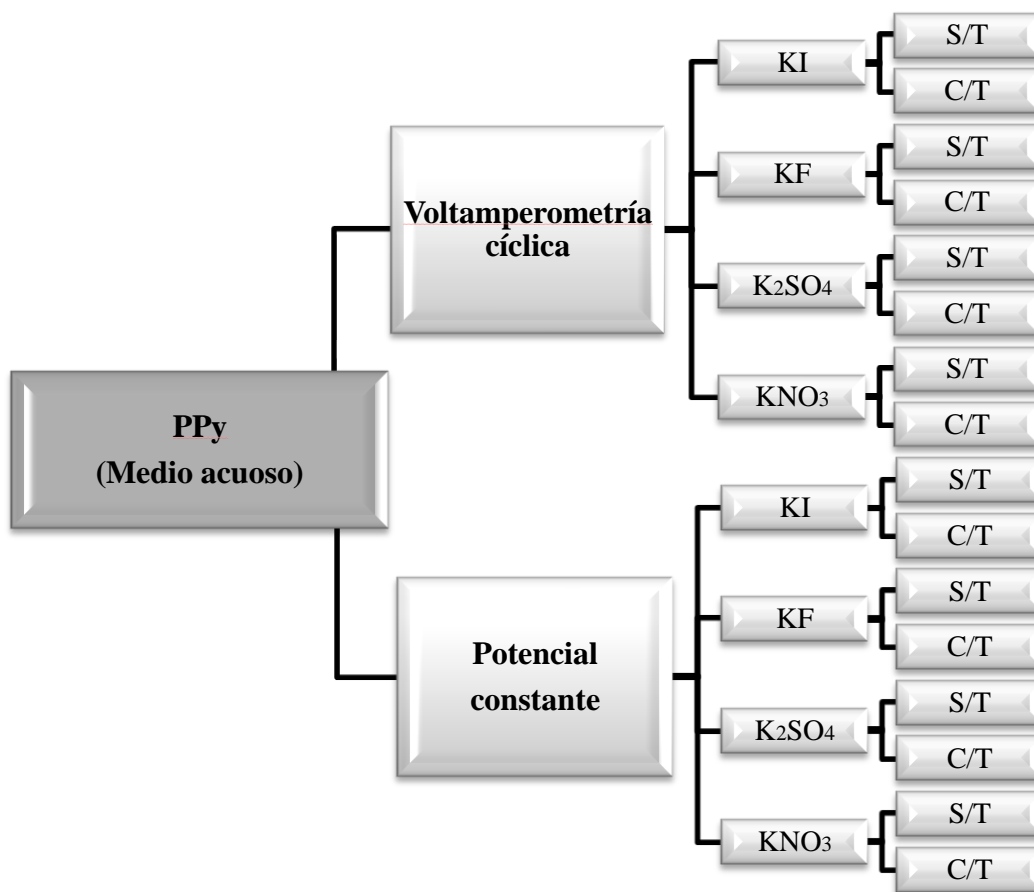


Figura 3.1. Diseño de experimentos para la electrosíntesis de PPy.

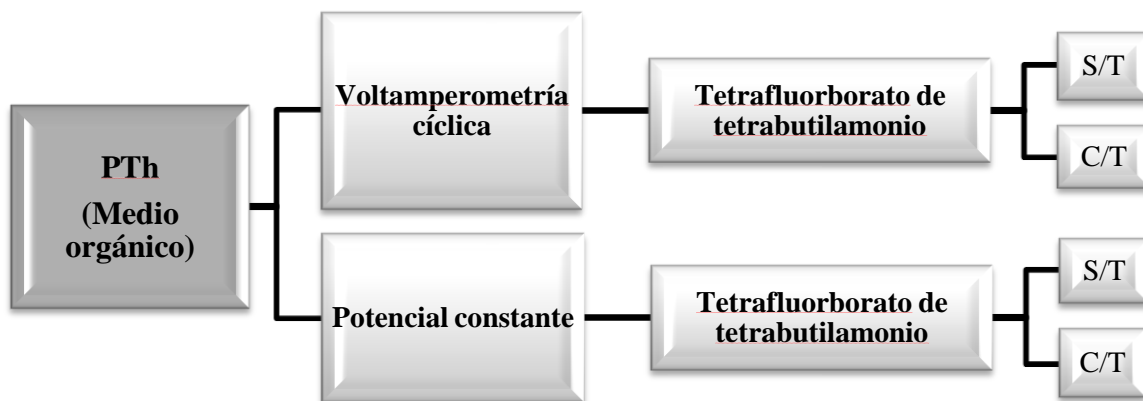


Figura 3.2. Diseño de experimentos para la electrosíntesis de PTh.

3.2. Electrodepósitos de PPy por voltamperometría cíclica.

Los depósitos se realizaron usando 4 electrolitos diferentes, iniciando con KI y la técnica de voltamperometría cíclica. La Figura 3.3 muestra el voltamperograma cíclico de la solución de Py y KI en AC-1018 S/T, en donde se observa una zona de oxidación desde 0.15 V vs SCE y no se logra distinguir el depósito de PPy en el sustrato. El voltamperograma cíclico de Py y KI en AC-1018 C/T, Figura 3.4, muestra la señal característica de la oxidación irreversible del monómero de Py a un potencial de oxidación de 0.9 V vs SCE, y la zona de carga/descarga del PPy. También se observa una señal irregular a potencial de oxidación de -0.2 a 0.2 V vs SCE, debido a que el anión compensa la carga de Py^+ , sin embargo, el depósito de PPy en el AC-1018 C/T fue muy poco. En ambos experimentos, la solución se empezó a descomponer adquiriendo una coloración naranja-café, como se observa en la Figura 3.5.

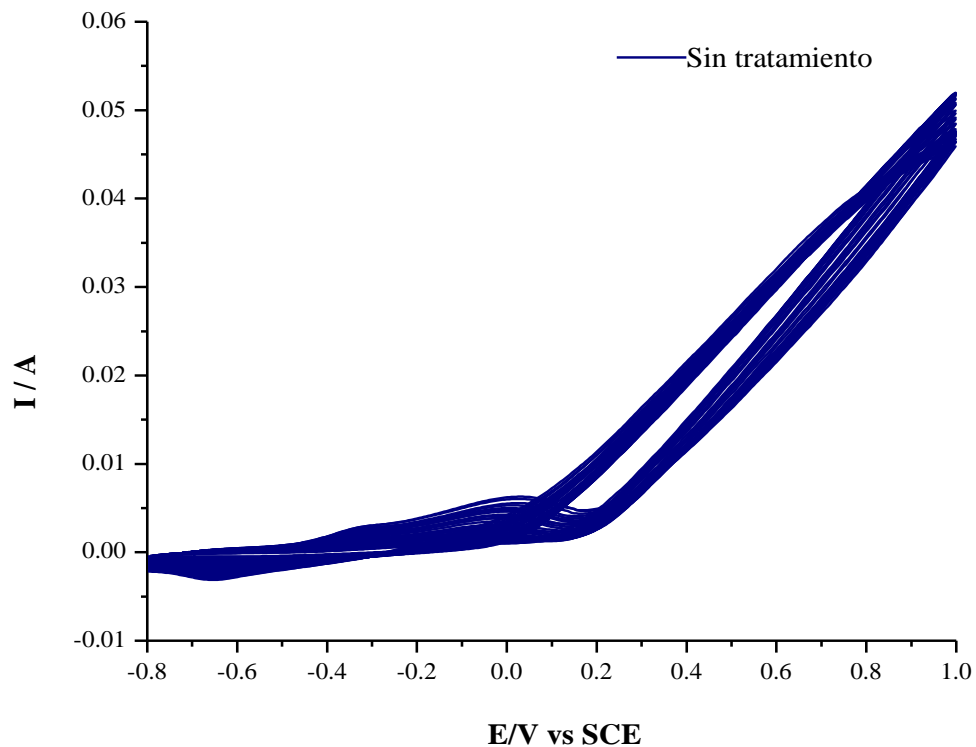


Figura 3.3. Voltamperograma cíclico de solución de Py y KI 0.1 M en AC-1018 S/T, a 100 mV/s en AC-1018.

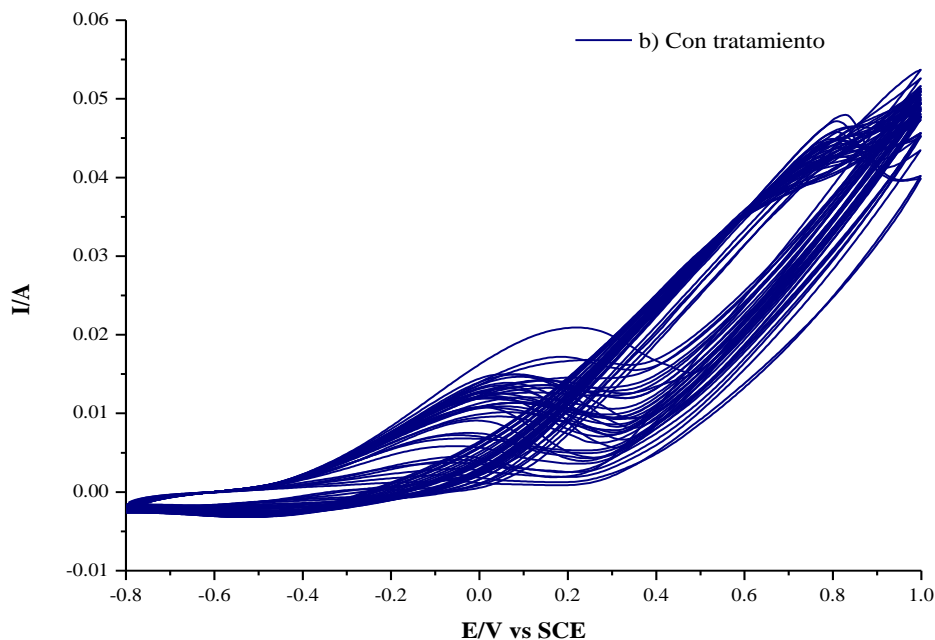


Figura 3.4. Voltamperograma cíclico de solución de Py y KI 0.1 M en AC-1018 C/T, a 100 mV/s en AC-1018.

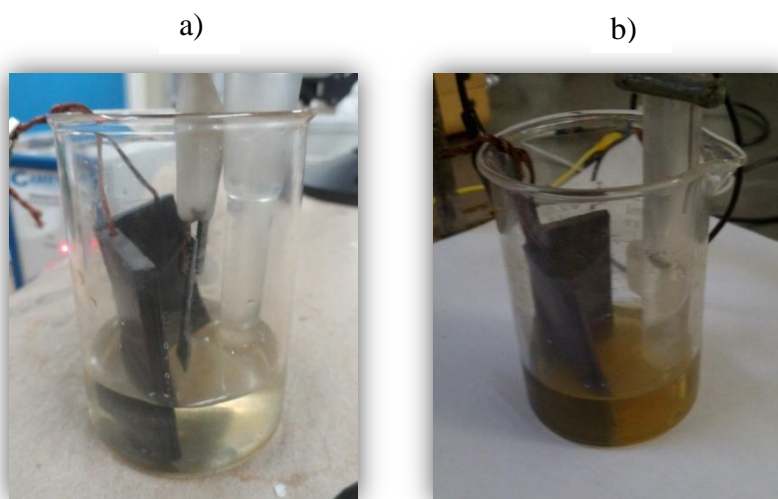


Figura 3.5. Descomposición del medio: a) antes y b) después del experimento.

Uno de los motivos del porque no se logró la electropolimerización puede ser por la migración de los iones en la solución y por el bajo control del proceso de difusión de la misma.^{3,5} Este proceso de difusión es estudiado por medio de la técnica de disco rotatorio, la cual da información sobre los patrones de flujo imperantes en el disco y las ecuaciones

que gobiernan la transferencia de masa. Las aplicaciones de la técnica de disco rotatorio incluyen: estudios cinéticos y evaluación de especies electroactivas en solución. Otra razón es por las reacciones redox en competencia que existen en el sistema, ya que el par redox del Fe vs electrodo estándar de hidrógeno (SHE)^{3,6} es el que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Relación entre potenciales de SHE y SCE del par redox del Fe.

Reacciones	Potencial (V) vs	
	SHE	SCE
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$	0.77	0.528
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$	-0.44	-0.682

Se observa que el par redox del Fe se localiza dentro de la ventana de potencial seleccionada para la electropolimerización del PPy (-0.8 a 1 V vs SCE) y que además de polimerizar el Py (0.9 V vs SCE) también se generan las reacciones redox del Fe.

En la Figura 3.6 se observa el *Diagrama de Pourbaix del Fe*^{3,7}, el cual es una representación gráfica del potencial (eje y) en función del pH (eje x) para el metal bajo condiciones termodinámicas. El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrolito (normalmente agua), el hierro y los compuestos relacionados. Este diagrama muestra el sistema Fe-H₂O en donde se observan las regiones de estabilidad en soluciones acuosas para el hierro (Fe), iones ferrosos (Fe⁺²), iones férricos (Fe⁺³), oxihidróxidos (FeOOH) y magnetita (Fe₃O₄). Se observan dos diagonales punteadas paralelas (a y b), las cuales por encima de la línea “a” (condiciones oxidantes) el agua se descompone por desprenderse oxígeno en forma de gas y por debajo de la línea “b” (condiciones reductoras) el agua se descompone en forma de hidrógeno gaseoso.

La zona de pasividad, se aplica para cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión. En la zona de corrosión, el hierro se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles. En cambio en la zona de inmunidad, el hierro se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones de potencial y de pH.

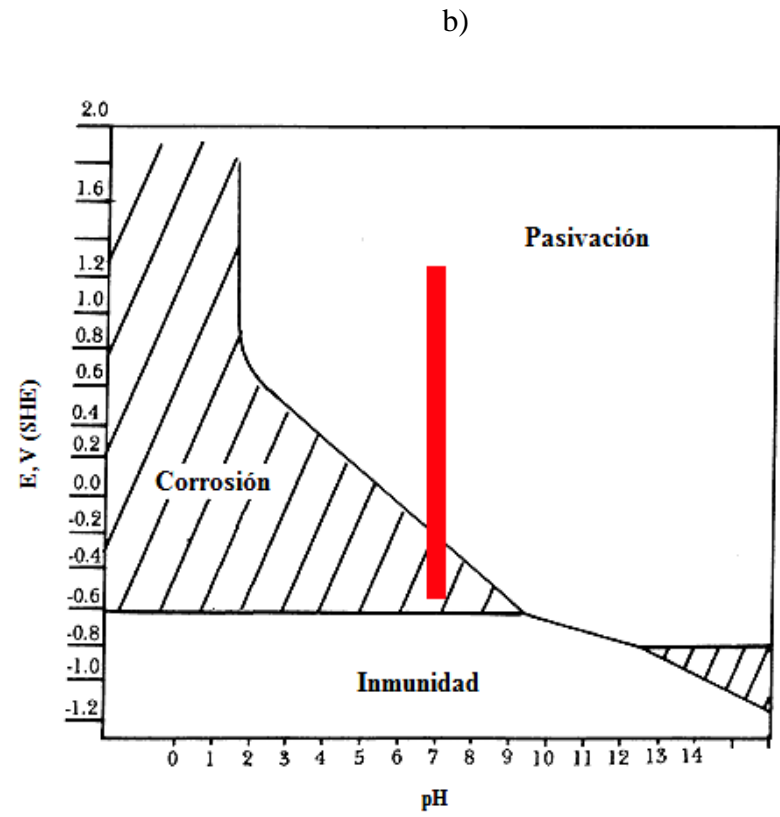
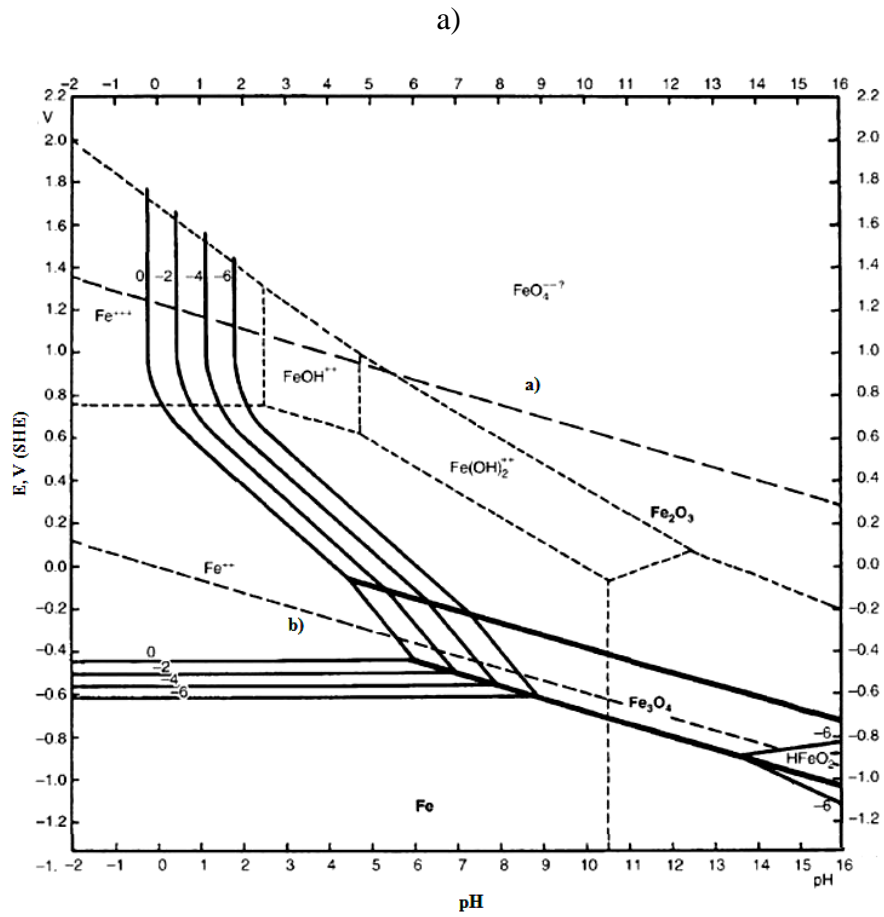


Figura 3.6. Diagrama de Pourbaix de Fe:^{3,7} a) compuestos relacionados y b) regiones de corrosión, pasivación e inmunidad.

El rectángulo rojo es la región en la cual se encuentra la ventana de potencial (-0.558 a 1.242 vs SHE) y el pH neutro utilizado, en donde se observa que bajo este valor se encuentran las reacciones redox del Fe que son las que probablemente dominan el sistema no permitiendo que el Py^0 pase a Py^+ , o sea, el depósito no se lleva a cabo debido a que en el rango de potenciales de trabajo existe también la oxidación del AC-1018, que en su mayoría es Fe, por lo tanto ésta oxidación dificulta la polimerización del Py.

Esta electropolimerización usando como electrodo de trabajo acero al carbón es complicada debido a lo anteriormente presentado, no obstante, existen trabajos usando como electrodos de trabajo platino^{3.8}, ITO^{3.9}, acero inoxidable^{3.10} y oro^{3.11}, pero no tienen esta problemática porque estos materiales son estables y como consecuencia muy poco oxidables y poseen altos valores de conductividad eléctrica.


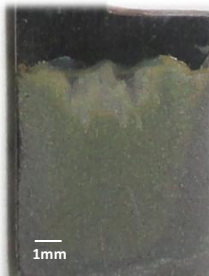





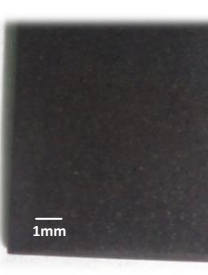
En general un buen recubrimiento requiere de una buena adherencia al sustrato metálico. Sin embargo, la adhesión interfacial entre el polímero y la superficie es usualmente pobre,^{3.12} por lo que es necesario encontrar y mejorar esta característica. Se ha estudiado que la adhesión en polímeros conductores en acero, depende de la naturaleza del pasivador (anión dopante utilizado) y en algunos casos esta se ve favorecida por un tratamiento previo aplicado al sustrato de acero, antes de llevar a cabo la electropolimerización.^{3.12}

Otros autores mencionan que la protección del acero por polímeros conductores, se debe en parte, a la formación de una capa de óxido pasiva (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en la interfase metal/polímero conductor. La capa de óxido es densa y actúa como una barrera física que protege la superficie del metal. De la misma forma, se puede decir que esta capa de polímero conductor tiene la habilidad de interceptar los electrones hacia la superficie del metal y limitar el transporte de especies corrosivas.^{3.13} Por lo que se llevó a cabo un estudio comparativo modificando la superficie del AC-1018 con HNO_3 al 10%^{3.14} y la técnica de polimerización (voltamperometría cíclica y potencial constante).

La Tabla 2 muestra los depósitos de PPy en el AC-1018 sin tratamiento y con tratamiento (S/T y C/T), manejando los cuatro diferentes electrolitos y mediante la técnica de voltamperometría cíclica. El AC-1018 S/T es lijado mecánicamente con lijas de diferente granulometría y el AC-1018 C/T es sumergido durante 2 minutos en HNO_3 al 10% .

Utilizando KI y AC-1018 S/T se observa una capa gris delgada rugosa debido al daño que sufrió el acero y en el AC-1018 C/T se alcanza a observar pequeñas zonas negras, aparentemente de PPy, pero poco definidas. En KF y AC-1018 S/T se nota una película grisácea-amarillenta que cubre el acero uniformemente, sin embargo, se descarta la presencia de PPy. De igual manera, en el AC-1018 C/T, no se logra el depósito de PPy, formando en vez de éste, una capa rugosa gris-amarilla. Con K_2SO_4 y AC-1018 S/T se formó una capa gris con pequeñas zonas negras definidas, de esta misma forma sucede con el AC-1018 C/T pero con zonas negras un poco más grandes.

Tabla 2. Depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T en diferentes electrolitos, mediante V.C.

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA				
	KI	KF	K_2SO_4	KNO_3
Sin tratamiento (S/T)				
Con tratamiento (C/T)				

Se puede ver que en los tres primeros electrolitos se formaron solamente capas delgadas, esto debido a lo anteriormente explicado sobre las reacciones del par redox del Fe que son dominantes en estos sistemas. Sin embargo con KNO_3 ^{3,15} y el AC-1018 S/T y C/T si se logra observar claramente PPy. Ambos depósitos (S/T y C/T) cubren el acero uniformemente y poseen aparentemente buenas propiedades de estabilidad y adherencia, por

lo que se decidió estudiar a profundidad el electrodepósito de PPy en AC-1018 S/T y C/T utilizando KNO_3 como electrolito.

3.2.1. Electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.

Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran los voltamperogramas cíclicos de la polimerización del PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, en AC-1018 S/T y C/T respectivamente. Ambos voltamperogramas muestran la señal característica de la oxidación irreversible del monómero de Py a un potencial de oxidación de 0.9 V vs SCE, así como la zona de carga/descarga del PPy.^{3,16} Se observa una señal irregular a potenciales de reducción desde -0.1 V vs SCE, la cual puede ser atribuida a algún proceso de absorción del anión dopante sobre la superficie del acero, de acuerdo con lo que se reporta en la literatura,^{3,16,3,17} lo que podría indicar una competencia por anión, tanto por el material de electrodo como por el PPy^+ .

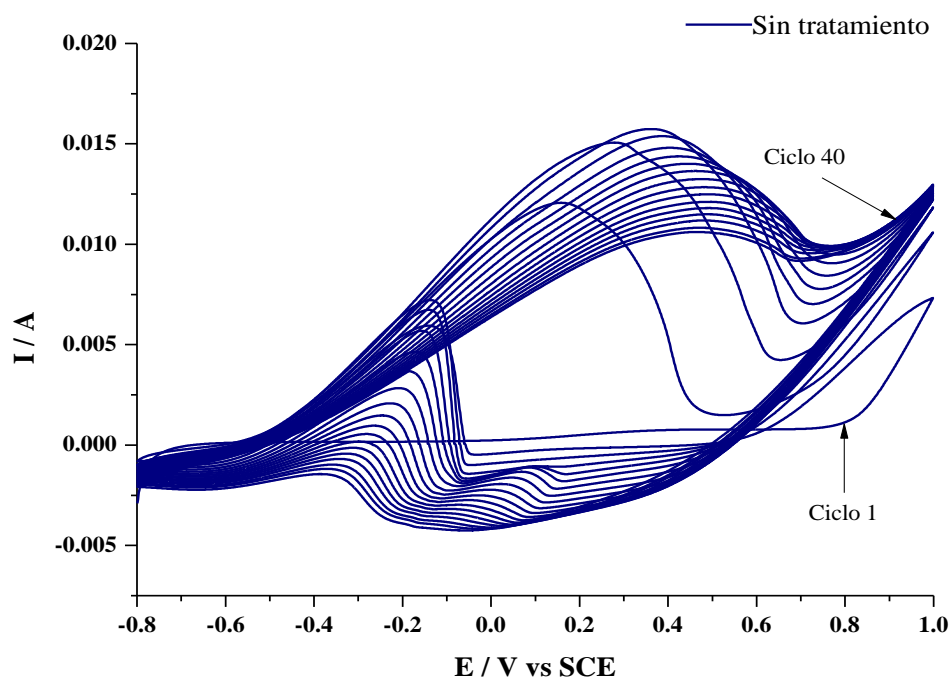


Figura 3.7. Voltamperograma cíclico de formación de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.

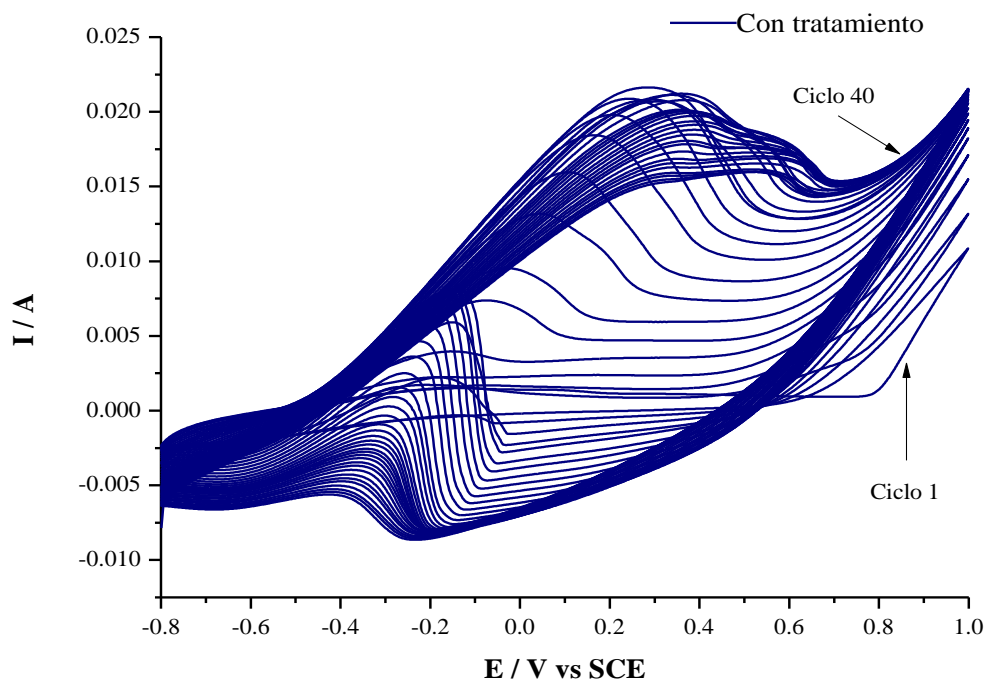


Figura 3.8. Voltamperograma cíclico de formación de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.

3.2.1.1. Caracterización morfológica por SEM del AC-1018.

Para observar la morfología del PPy fue necesario obtener imágenes del sustrato (AC-1018) y en base a esto poder identificar la presencia de película en la superficie del sustrato. La Figura 3.9 muestra la imagen de SEM del AC-1018 S/T y C/T, en la cual, en a) se observan líneas atribuidas al pulido mecánico y en b) se ve el daño que sufre la superficie del AC-1018 debido al contacto con HNO_3 al 10%. En estas dos superficies (lisa y rugosa) se realizaron los depósitos de PPy para conocer la influencia del tratamiento previo al AC-1018^{3,18} con el depósito.

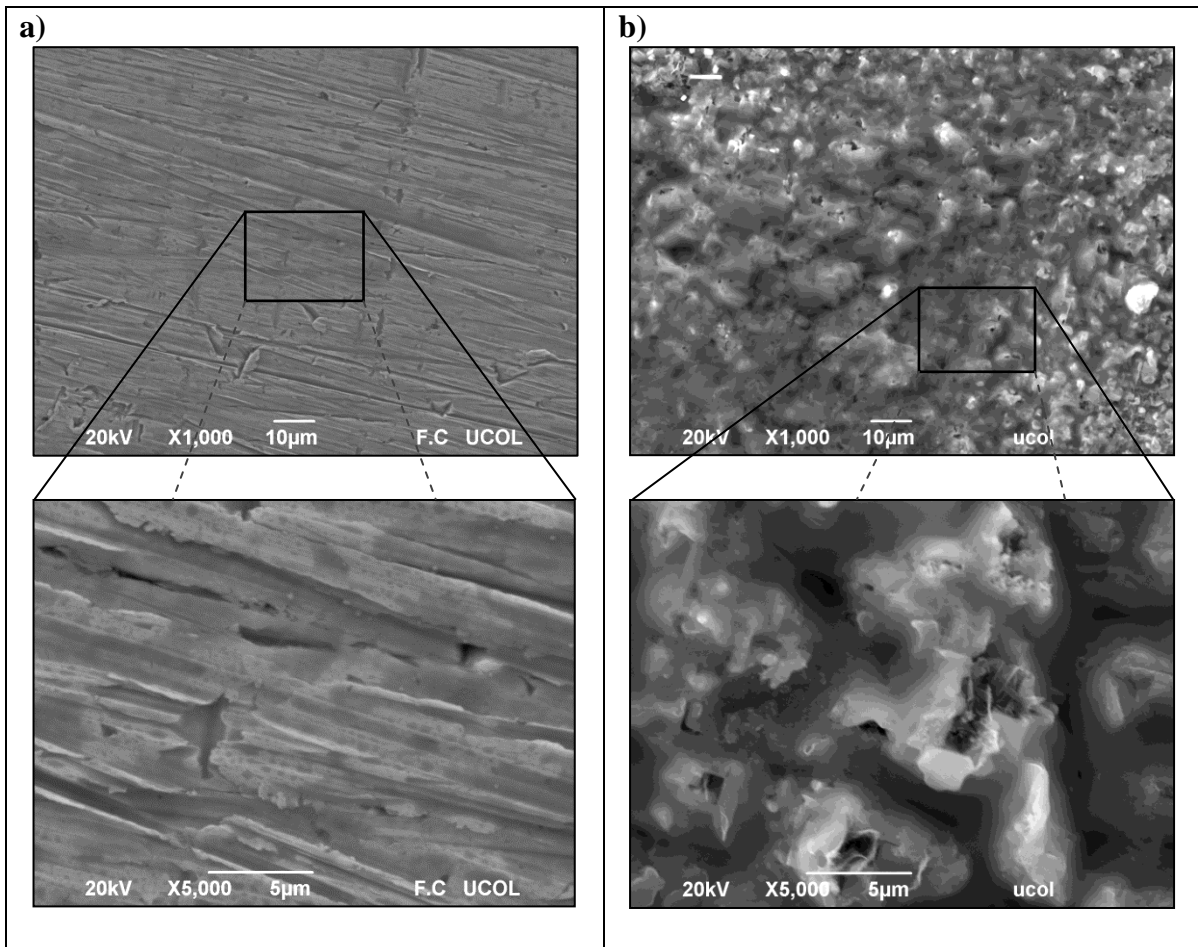


Figura 3.9.- Imágenes de SEM de AC-1018, obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.

3.2.1.2. Caracterización morfológica por AFM del AC-1018.

Los materiales también fueron caracterizados en un microscopio de fuerza atómica, para obtener información sobre la topografía de la superficie, análisis de sección transversal y rugosidad (R_q). La Figura 3.10a) muestra una imagen de AFM en dos dimensiones (2D) de la superficie del AC-1018 S/T ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$). Se pueden observar líneas atribuidas al pulido mecánico, siendo las zonas con mayor altitud, las más claras y las zonas con menor altitud, las más oscuras. En la Figura 3.10b) se muestra la misma imagen que en el caso 3.10a), pero con una vista tridimensional (3D). El software del AFM permite obtener una imagen en distintos ángulos y contrastes de colores de la superficie a analizar para visualizar de mejor manera las zonas con mayor y menor altitud. Así también, se puede obtener la rugosidad de la superficie.

En la Figura 3.11 se muestra un análisis de sección transversal en la zona en donde se presentan las líneas características del pulido mecánico. Se observa en la parte superior la imagen del AC-1018 S/T con las secciones que se seleccionaron para el análisis y sus valores de distancias horizontales y verticales y en la parte inferior se muestra el perfil de las secciones transversales correspondientes. Se evaluó una distancia horizontal de $13.822 \mu\text{m}$ (línea azul) con la finalidad de observar la diferencia de la altura mínima y máxima, la cual fue de $0.2205 \mu\text{m}$. Así mismo, se escogió una línea atribuida al pulido que sea representativa y se cuantificó su altura, obteniendo una distancia vertical de $0.1445 \mu\text{m}$ (línea verde) y una distancia horizontal de $1.096 \mu\text{m}$ (línea roja). La rugosidad del AC-1018 S/T en esa misma zona es de $0.0509 \mu\text{m}$. Estos valores servirán para relacionarlos con la morfología del polímero depositado en este sustrato.

La imagen del AC-1018 C/T ($20\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) se muestra en la Figura 3.12, en donde se observan zonas semicirculares con diferencias considerables en altitud, comparadas con las de la Figura 3.10, debido al tratamiento con HNO_3 al que fue sometido el AC-1018, creando una superficie rugosa, la cual está directamente relacionada con su hidrofobicidad, ya que estudios demuestran que una superficie rugosa posee mayor hidrofobicidad que una superficie lisa.^{3.19} Se analizaron tres zonas para evaluar las distancias horizontales y verticales, como se observa en la Figura 3.13. Tomando como base una superficie plana, se estudió el nódulo más alto, dando una distancia horizontal de $5.558 \mu\text{m}$ (línea verde) y una altura de $2.580 \mu\text{m}$ (línea roja). De igual forma se escogió la zona más profunda y se midió dando una altura de $1.687 \mu\text{m}$ (línea azul). Utilizando la herramienta de sección transversal es posible obtener las dimensiones aproximadas de las formas geométricas observadas. La dimensión del nódulo más alto presenta un área de $20.87 \mu\text{m}^2$. Los datos de dimensiones de los nódulos ayudaron a relacionar sus tamaños con la interacción del crudo. La rugosidad del AC-1018 C/T es de $0.739 \mu\text{m}$.

La forma como se determinan las áreas es por medio de las distancias obtenidas y por medio de las ecuaciones para el cálculo del área de una figura geométrica. Por ejemplo, si se observa un nódulo con tendencia circular, el área corresponde al multiplicar π y el radio elevado al cuadrado. La medición de estos nódulos en el AC-1018 permitió comparar la cantidad de polímero depositado, el tamaño que presentan los nódulos o aglomerados, las formas en que se deposita el polímero, o en su caso, si existe polímero en el AC-1018.

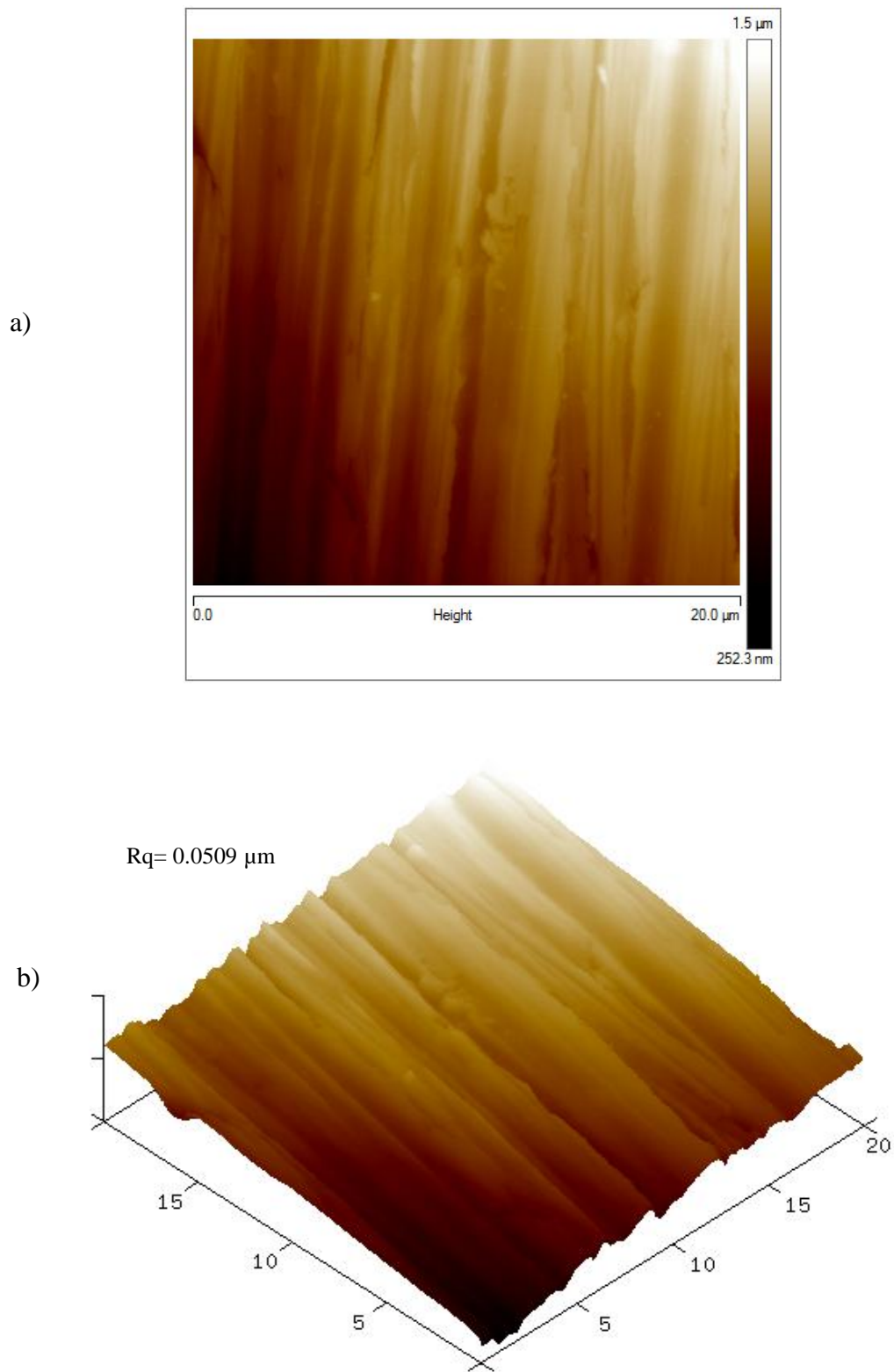


Figura 3.10. Imagen de AFM del AC-1018 S/T, a) en 2D y b) en 3D.

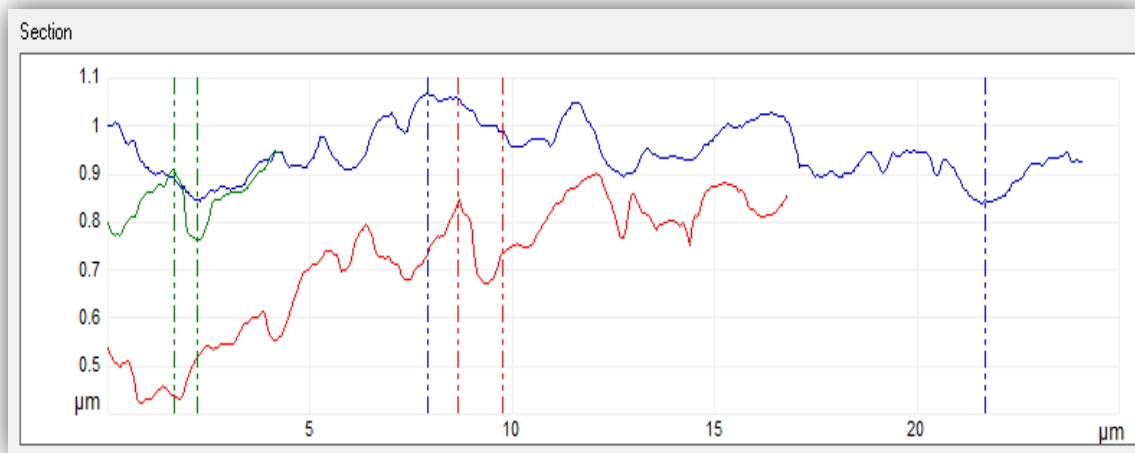
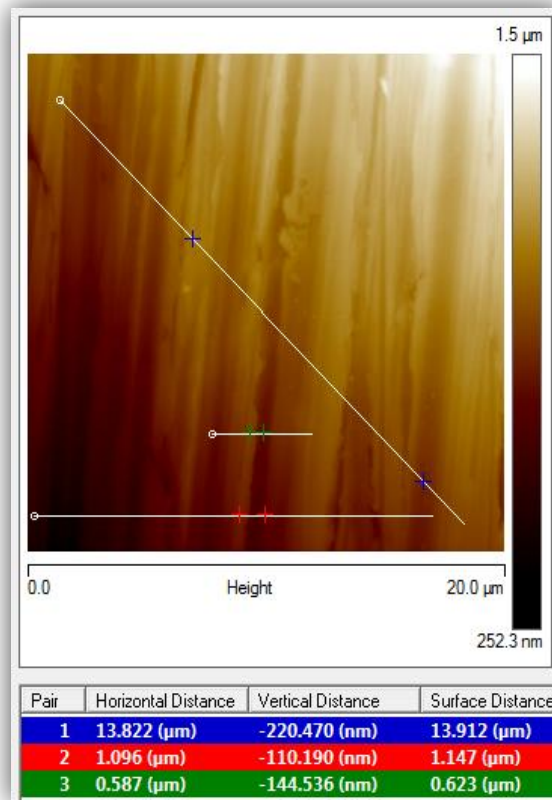


Figura 3.11. Análisis de sección transversal del AC-1018 S/T.

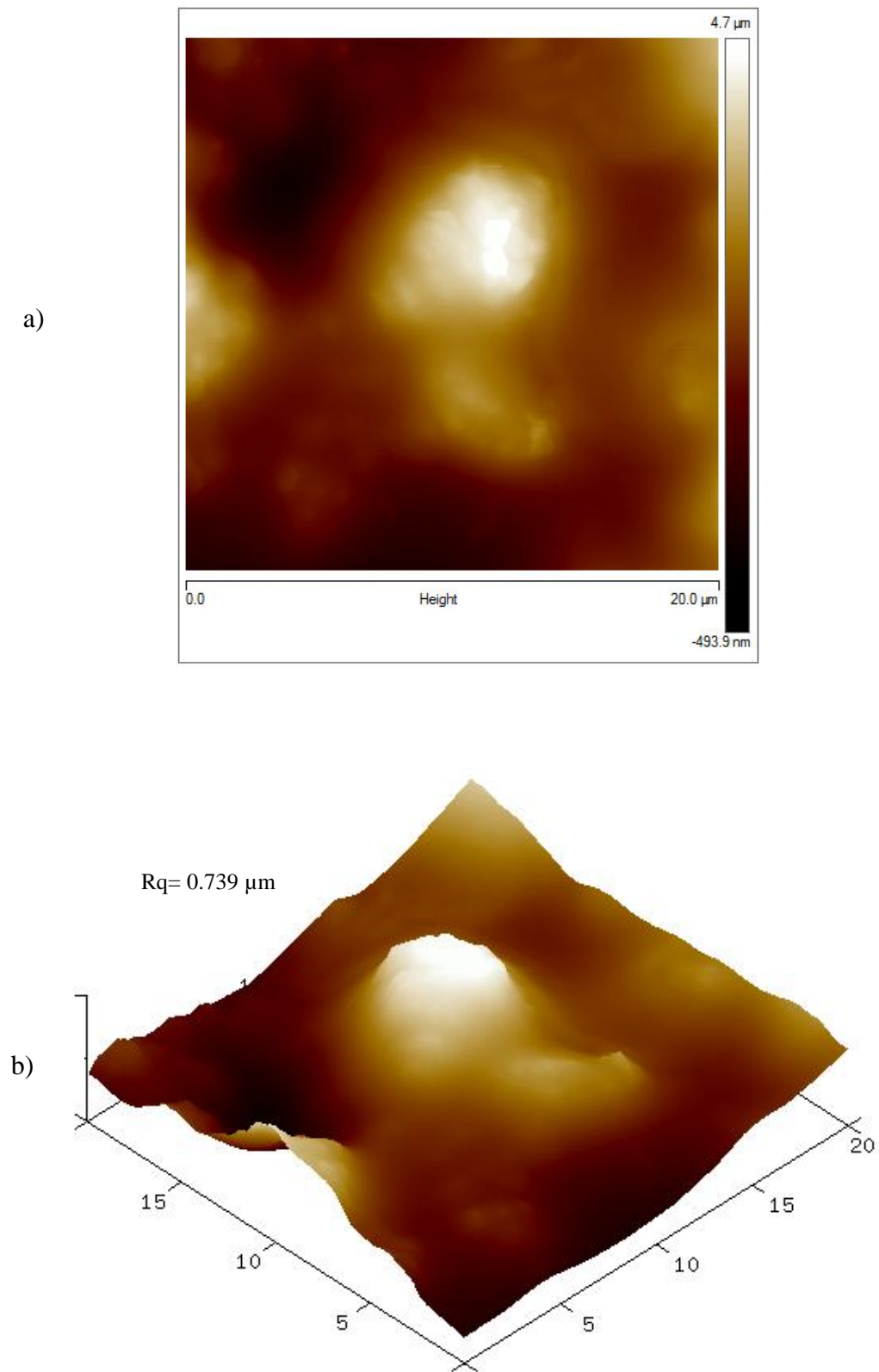


Figura 3.12. Imagen de AFM del AC-1018 S/T, a) en 2D y b) en 3D.

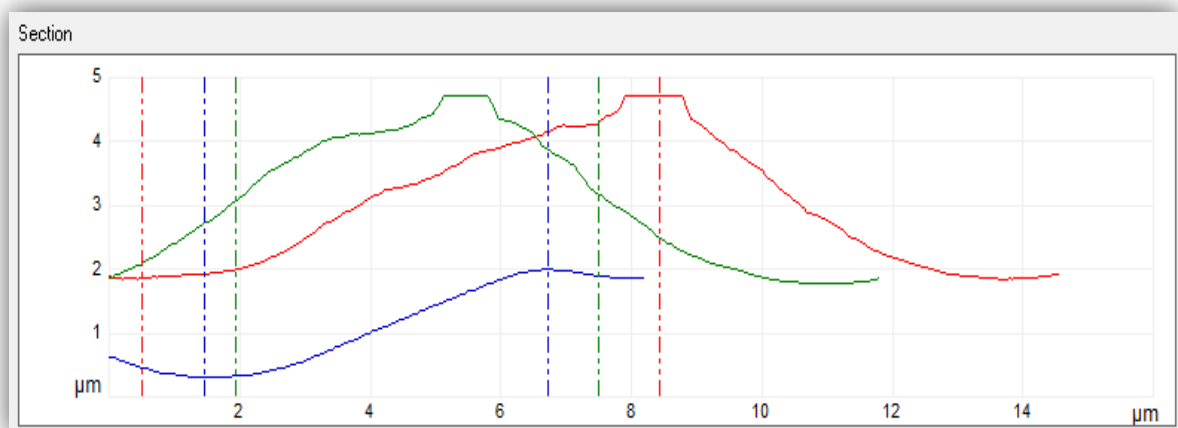
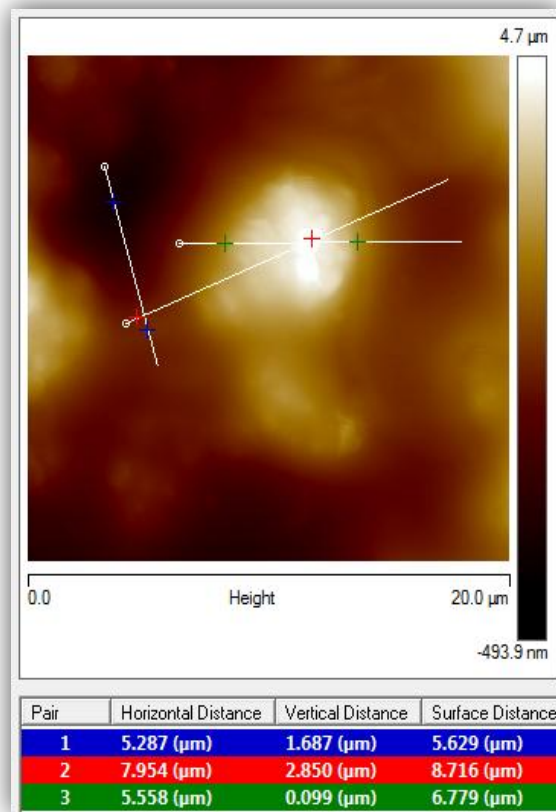


Figura 3.13. Análisis de sección transversal del AC-1018 C/T.

3.2.1.3. Caracterización morfológica por SEM del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.

Una vez conocida la morfología del AC-1018 S/T y C/T, se caracterizaron los depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T, utilizando KNO_3 y Py 0.1 M, mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -0.8 a 1 V vs SCE durante 40 ciclos de carga/descarga. En la Figura 3.14 a) se observa el depósito de PPy que cubre totalmente la superficie del AC-1018. Su morfología muestra aglomeraciones circulares o globulares, como es reportada en varios estudios.^{3,20} En la Figura 3.14 b) se puede ver un depósito no uniforme y con una estructura irregular debido a que la superficie del AC-1018 fue tratado con HNO_3 al 10% por lo que afectó la morfología del polímero formado.

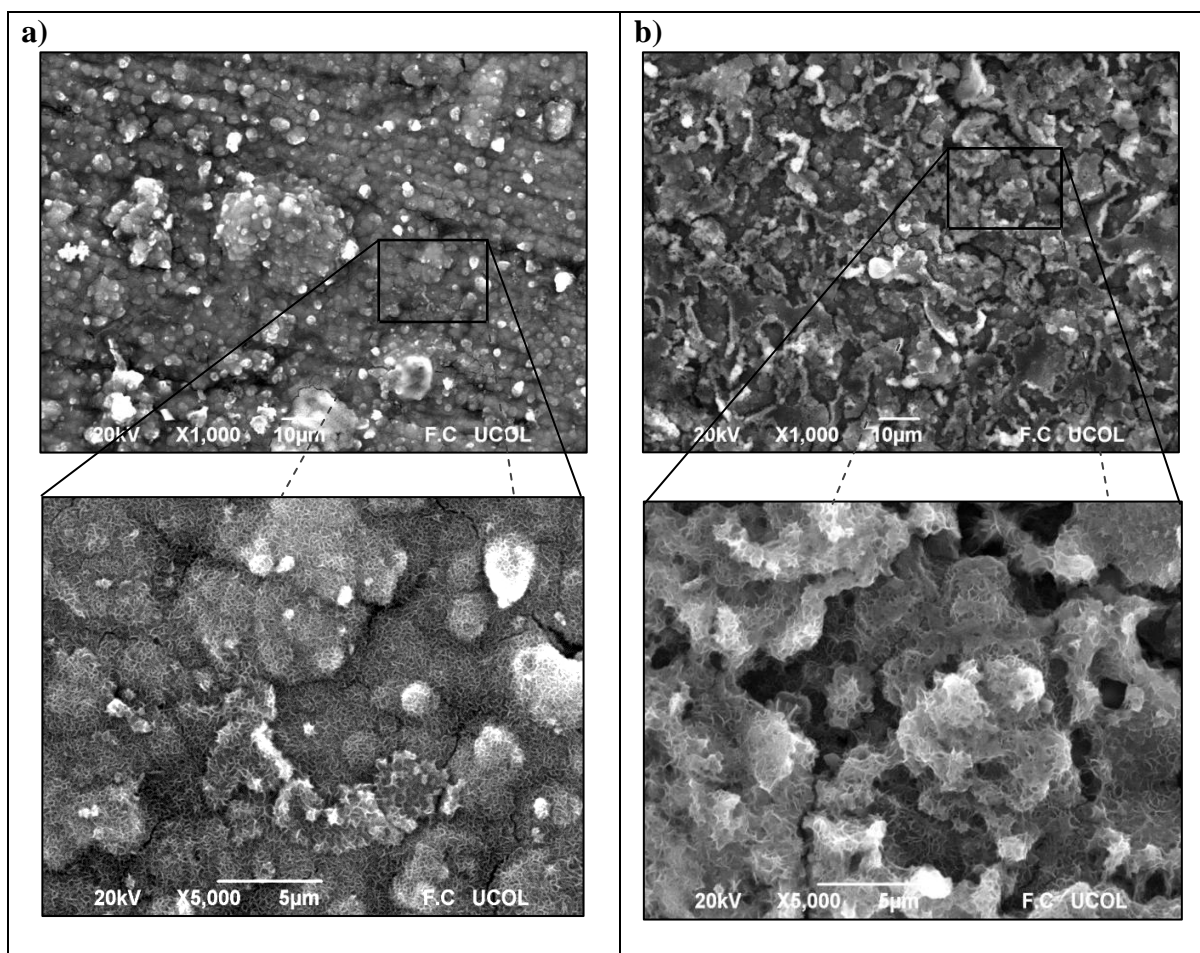


Figura 3.14. Imágenes de SEM de película de PPy en AC-1018, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.

3.2.1.4. Caracterización morfológica por AFM del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.

La Figura 3.15 muestra la imagen de AFM en 3D del depósito del PPy en el AC-1018 S/T en donde se observa una película irregular, alcanzando 7.62 μm de diferencia entre la zona más alta y la zona más profunda. El depósito presenta una tendencia geométrica nodular (semicircular) con dimensiones de áreas superficiales que oscilan entre 2.23 μm^2 y 5.41 μm^2 . Se observa también un acomodamiento lineal del depósito, el cual se puede deber a la topografía (líneas) que tiene el AC-1018 S/T. Éste depósito posee una rugosidad de 1.343 μm . En la Figura 3.16 se muestra el depósito de PPy en AC-1018 C/T, en donde la película no es homogénea, presentando un acomodo irregular debido a la morfología de la superficie del AC-1018 C/T (rugosa). Posee nódulos con formas circulares que tienen un área superficial que va desde 2.43 μm^2 a 6.07 μm^2 . En resumen, estas dos últimas Figuras 3.15 y 3.16 presentan la topografía característica de los polímeros conductores^{3,20}, por lo que se confirma el depósito de PPy. El depósito en el AC-1018 S/T es un poco más regular que C/T y las dimensiones de los nódulos varían, siendo más grandes en el AC-1018 C/T, el cual tiene una rugosidad superficial de 1.292 μm .

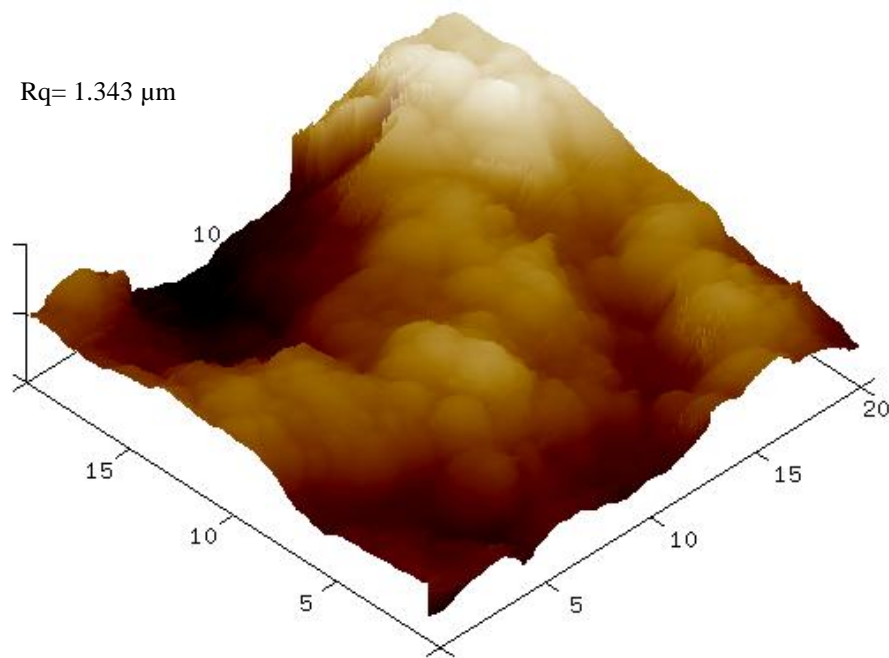


Figura 3.15. Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.

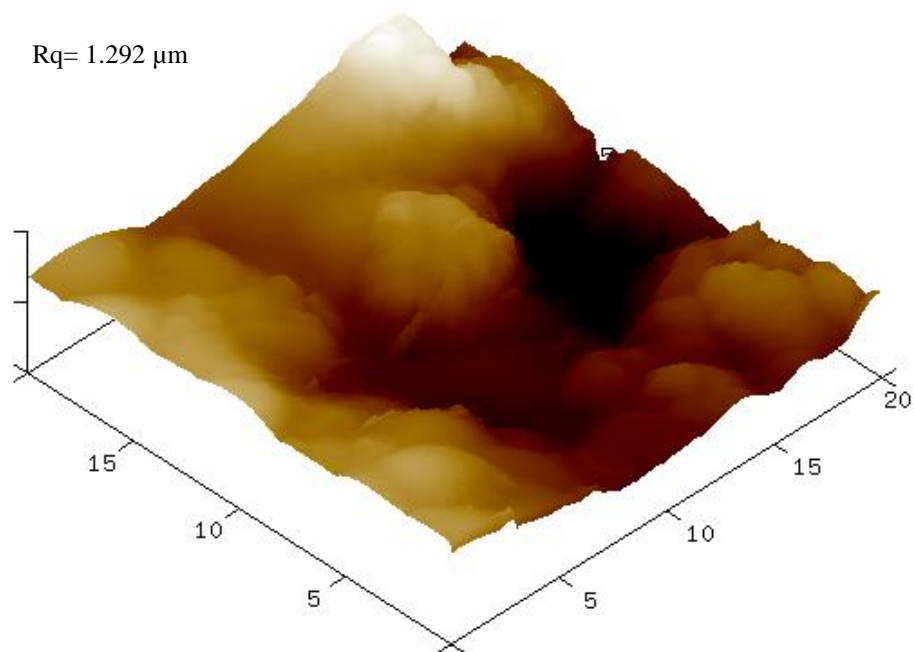


Figura 3.16. Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.

3.2.1.5. Caracterización electroquímica del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.

Después de la caracterización por SEM y AFM, se procedió a conocer la estabilidad del PPy sobre el AC-1018. La prueba de estabilidad consistió en poner en contacto el depósito de PPy en una solución de KCl 0.1 M contenida en una celda electroquímica aplicando un potencial de 0.8 a 1 V vs SCE a 500 mV/seg. durante 500 ciclos de carga/descarga.^{3.1} La caracterización de esta película consistió en efectuar un voltamperograma cíclico antes y después de la prueba de estabilidad comparándolas cuantificando el área bajo la curva, la cual está relacionada con el polímero depositado. Esta caracterización se realizó en una solución nueva de KCl 0.1 M a 100 mV/seg. durante 2 ciclos de carga/descarga.

El proceso de carga/descarga que sufre el depósito genera un movimiento de contracción/expansión del polímero depositado, degradándolo afectando sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas.^{3.21} La Figura 3.17 muestra la caracterización del PPy antes y después de la prueba de estabilidad en el AC-1018 S/T. El depósito de PPy en el AC-1018

S/T mostró buena adherencia al AC-1018 debido a que no hubo diferencia de área significativa del polímero depositado con respecto al polímero desprendido, Sección 3.4. Sin embargo, se observa un aumento en al área después de la prueba de estabilidad.

Esto se puede deber a que existió una variación en el área superficial de contacto de la película polimérica con la solución electrolítica durante la prueba de estabilidad y la caracterización. En la Figura 3.18 se observa una imagen de SEM del depósito de PPy en AC-1018 S/T a) antes y b) después de la prueba de estabilidad. Se percibe en b) una capa irregular agrietada y poco uniforme, esto es por el proceso de carga/descarga en el cual fue sometido dicho depósito, lo cual se deduce que existe un desgaste y/o desprendimiento del depósito.

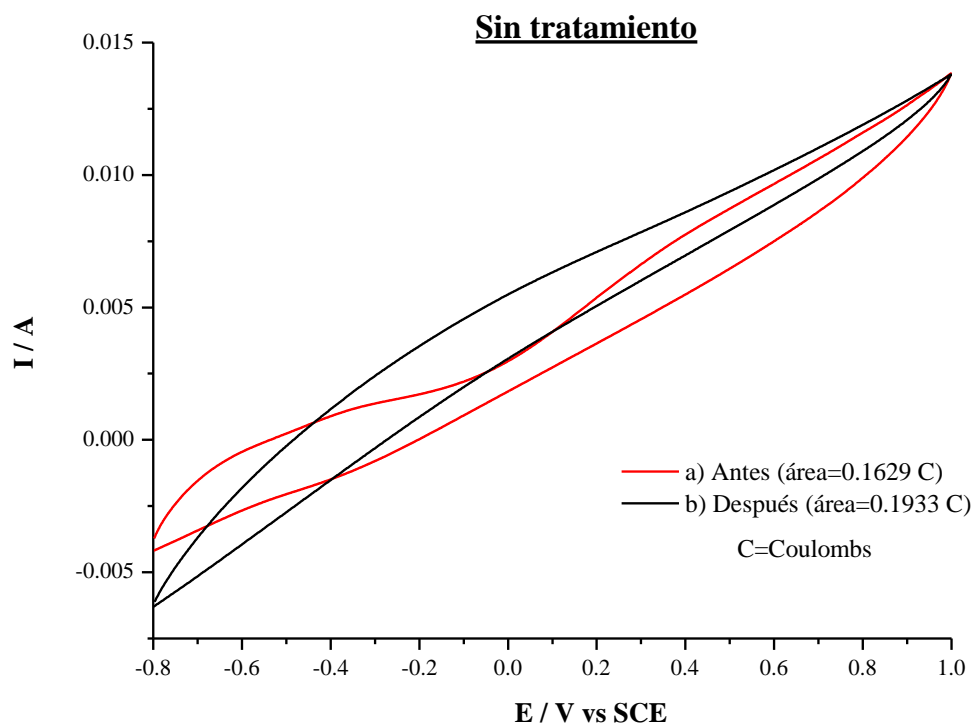


Figura 3.17. Caracterización electroquímica de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

La caracterización electroquímica del PPy depositado en el AC-1018 C/T se observa en la Figura 3.19, en donde se percibe una pequeña diferencia en la cantidad de material desprendido después de la prueba de estabilidad.

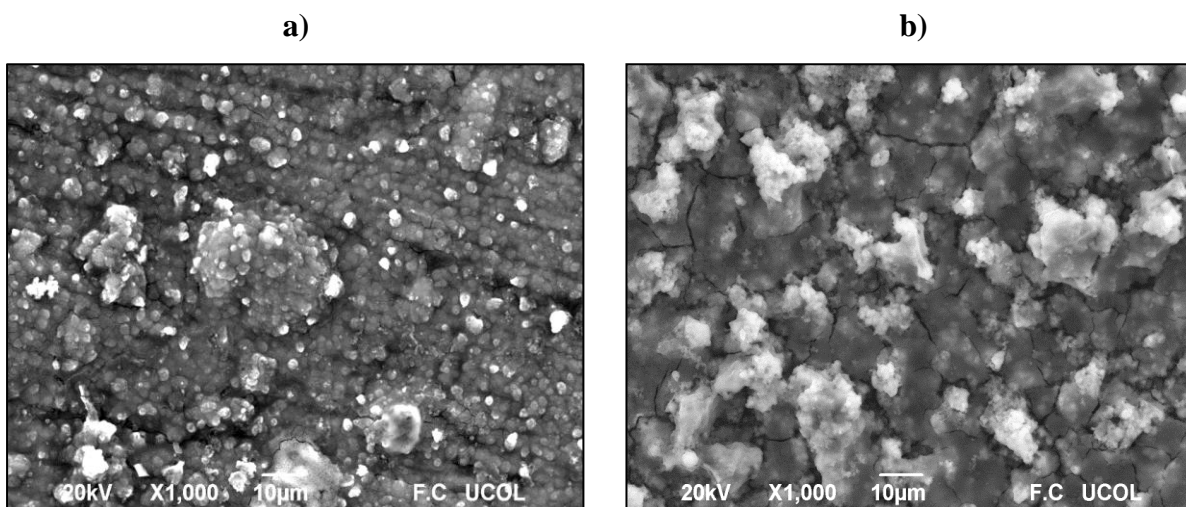


Figura 3.18. Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

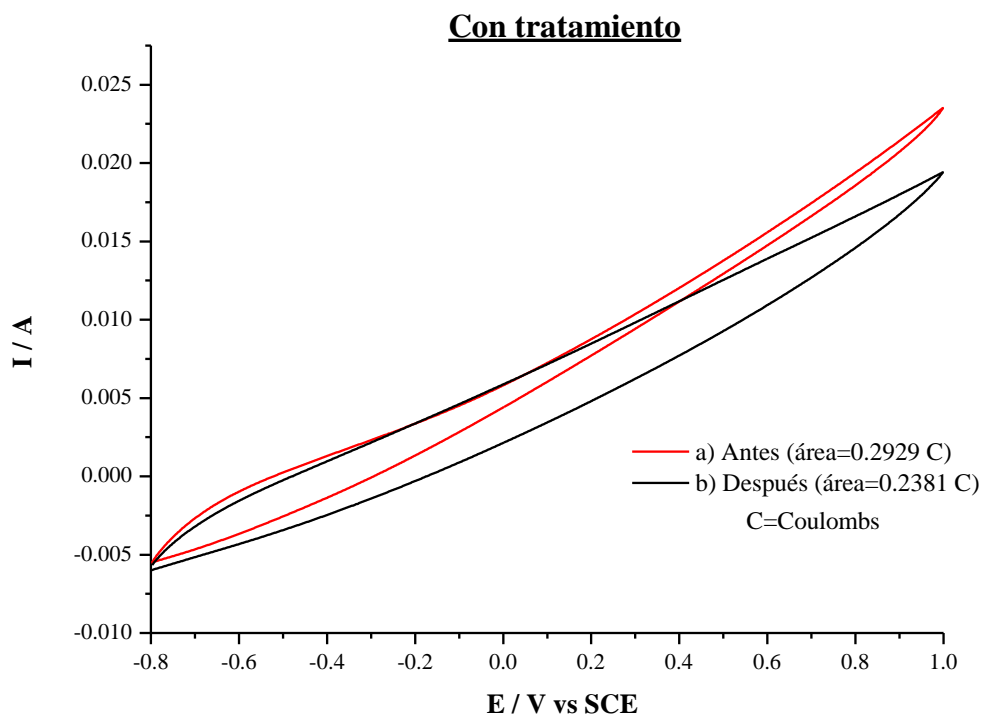


Figura 3.19. Caracterización electroquímica de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

La Figura 3.20 muestra la imagen de SEM del depósito de PPy en AC-1018 C/T a) antes y b) después de la prueba de estabilidad, en donde se observa en b) una película con cierta uniformidad en comparación con el depósito antes de la prueba de estabilidad, a). En esta película no se observa agrietamiento como se percibió en el depósito en AC-1018 S/T, o sea, la película adquirió mejores propiedades de adherencia y estabilidad que el depósito en AC-1018 S/T.

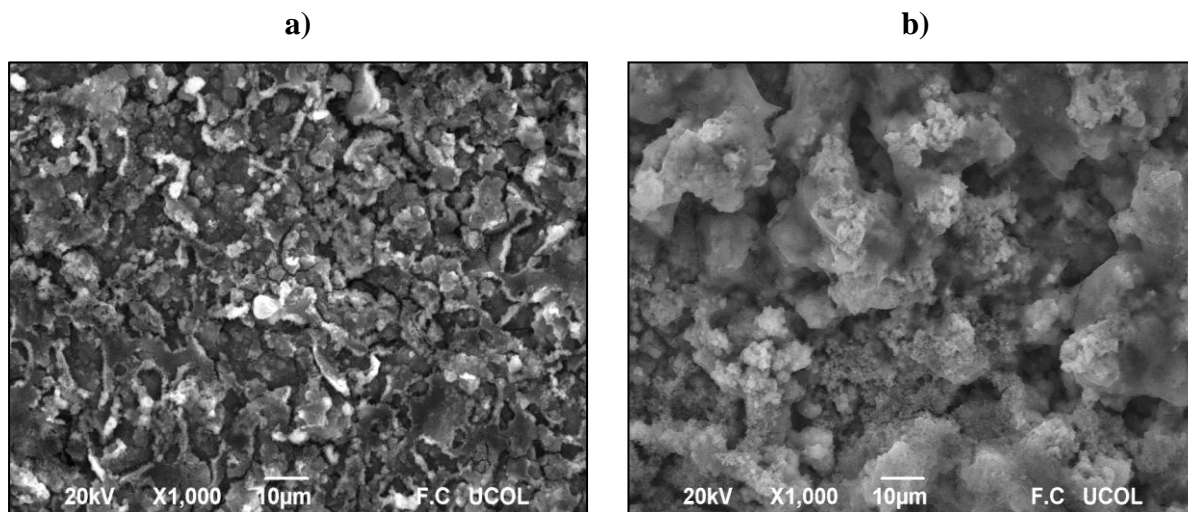


Figura 3.20. Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

3.2.1.6. Caracterización elemental por EDS del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C.

Se efectuó una Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) para analizar y comprobar cuantitativa y cualitativamente los elementos característicos del PPy, como son, el carbono (C) y nitrógeno (N). Se realizó un EDS del AC-1018 como referencia para patrón de comparación, como se muestra en la Figura 3.21, en donde se observa el espectro con las señales características del hierro (0.70, 6.39 y 7 keV) y el carbono (0.27 keV). La altura o intensidad de cada pico está relacionada con el porcentaje en peso de cada elemento, el cual en la gráfica se observa que AC-1018 contiene un 8% en peso de carbono y un 92% en peso de hierro. Los EDS de todas las muestras se efectuaron en las mismas zonas en donde se obtuvieron las imágenes de SEM de las muestras correspondientes.

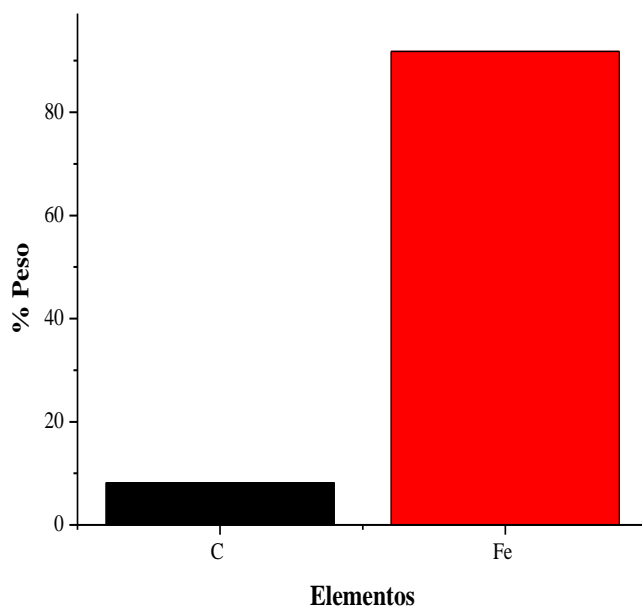
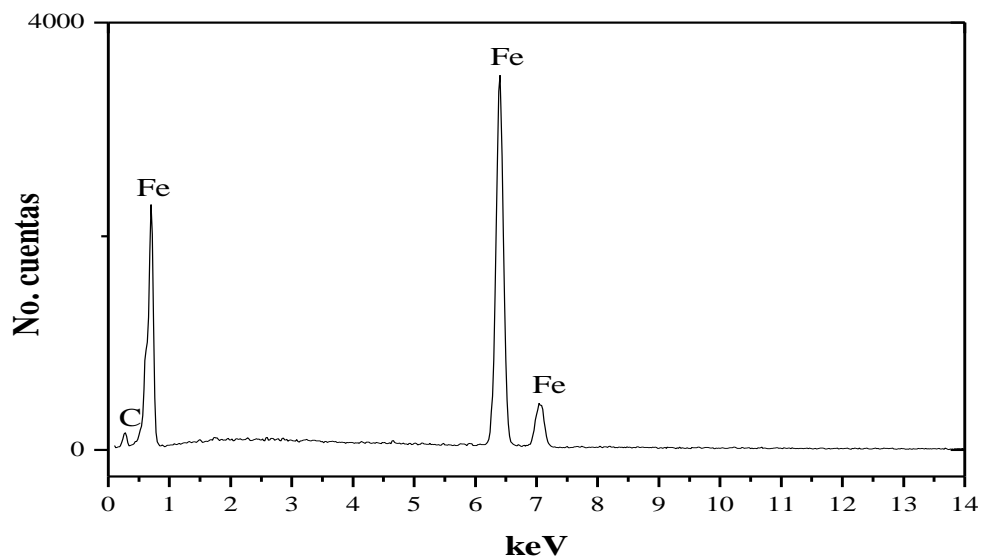


Figura 3.21. EDS del AC-1018.

El EDS del PPy depositado en el AC-1018 S/T se observa en la Figura 3.22. El espectro muestra los picos característicos de los elementos presentes en la muestra, en donde la intensidad de los picos son mayores después de la prueba de estabilidad excepto el del carbono y nitrógeno (elementos de la cadena polimérica).

La intensidad de cada pico está en función de las intensidades de los demás picos de la misma muestra, o sea, la intensidad mayor de los picos después de la prueba de estabilidad en comparación con antes de la prueba de estabilidad no significa que existe mayor cantidad de porcentaje en peso de los elementos después de la prueba de estabilidad. Para visualizar de mejor forma la cantidad en porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra antes y después de la prueba de estabilidad se realizó la gráfica mostrada en la Figura 3.22.

En la gráfica se observa el aumento considerable de carbono antes de la prueba de estabilidad en comparación al AC-1018 sin depósito polimérico, debido a la capa de polímero formada confirmado por la presencia de nitrógeno.

El porcentaje en peso de hierro disminuyó por la capa de polímero que cubrió el AC-1018, sin embargo, se detectó un alto porcentaje en peso de oxígeno (esto podría provocar un polímero con propiedades oxidativas). Después de la prueba de estabilidad, el polímero sufrió un proceso de desgaste y acomodo en su estructura, este proceso de degradación/oxidación se nota en la disminución de porcentaje en peso del carbono, del nitrógeno y el aumento del oxígeno y hierro.

En la Figura 3.23, la cual muestra el EDS del PPy depositado en el AC-1018 C/T, se observa un comportamiento similar al depósito formado en el AC-1018 S/T. Solamente existió una ligera disminución de porcentaje en peso de carbono y un aumento de hierro en comparación al depósito en AC-1018 S/T.

Los elementos K y Cl presentes en las muestras se deben a la solución de KCl usada en la caracterización electroquímica. Los demás elementos como Al, Si y P pueden ser contaminantes de la muestra debido a la lija usada para el pulido del AC-1018. Cabe señalar que el haz de electrones emitidos a la muestra por el SEM alcanza un rango de profundidad de hasta $5 \mu\text{m}$,^{3,22} por lo que el EDS probablemente detecta el hierro del AC-1018 debido a que el espesor del polímero depositado es menor a esta dimensión, Sección 3.4.

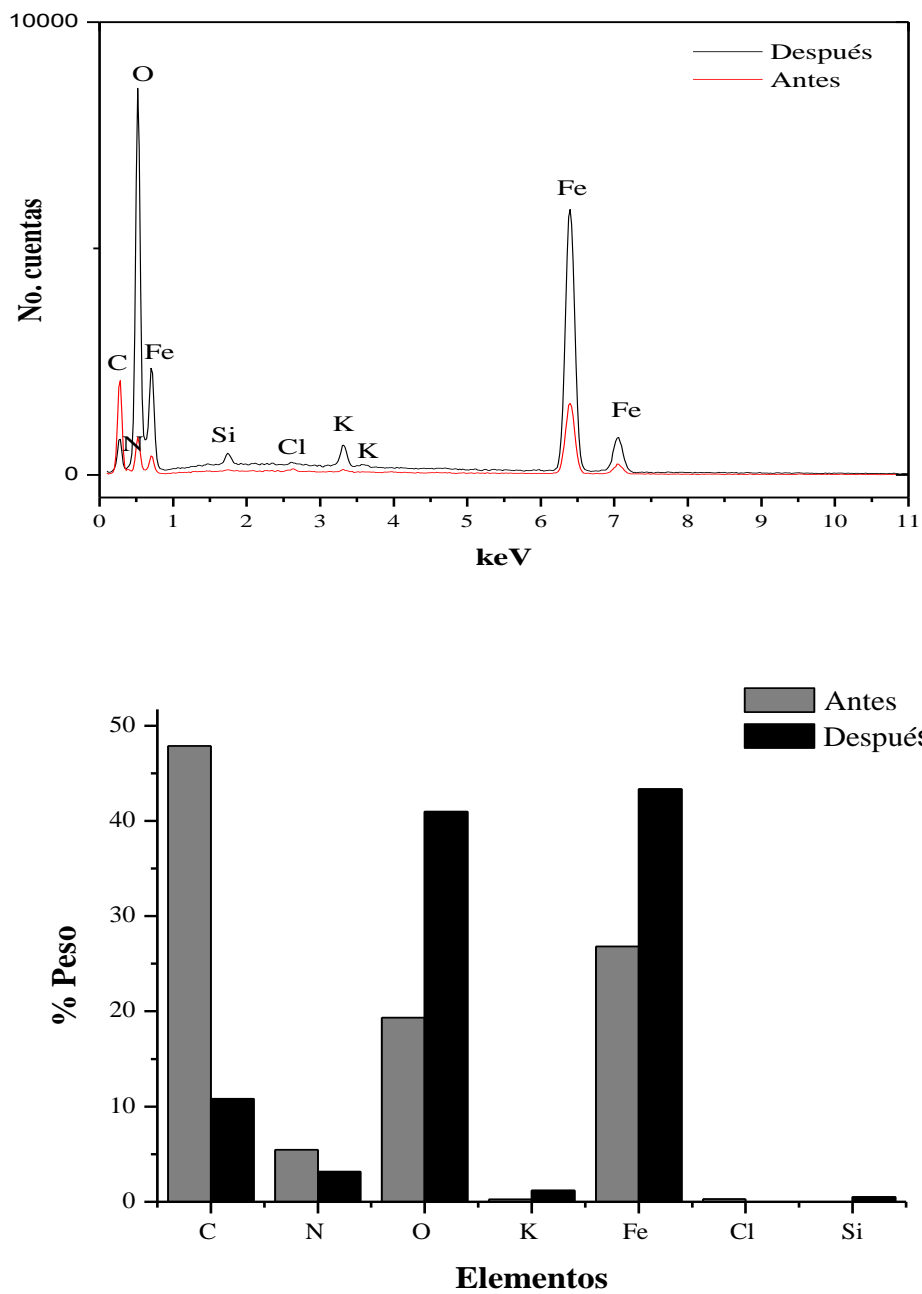


Figura 3.22. EDS de depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C. Antes y después de prueba de estabilidad.

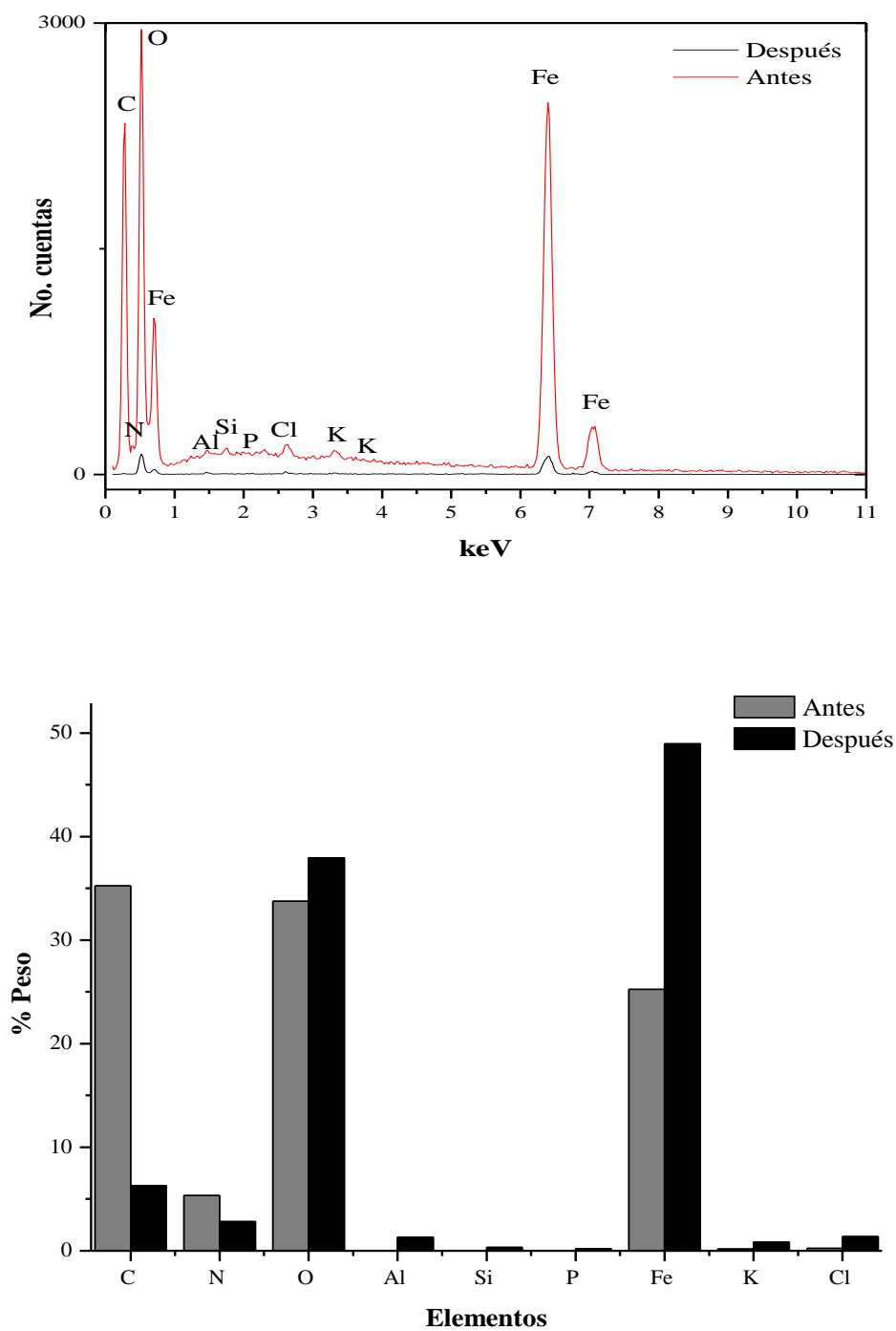


Figura 3.23. EDS de depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante V.C. Antes y después de prueba de estabilidad.

Se observa en ambas figuras que el carbono y nitrógeno disminuyen en su porcentaje en peso después de la prueba de estabilidad debido a que la muestra sufre una probable oxidación por la presencia del oxígeno y hierro. Si la cantidad de hierro en la muestra fuera mínima, significaría que el PPy cubre más la superficie del AC-1018, por lo tanto el polímero formado poseería mejores propiedades fisicoquímicas. Estos resultados muestran que el contraíón dopante no solamente afecta la electroactividad y conductividad del polímero sino también gobierna propiedades generales del polímero final como propiedades morfológicas, químicas, así como la estabilidad electroquímica y ambiental.^{3,23}

3.3. Electrodepósitos de PPy por potencial constante.

Con la finalidad de conocer la influencia de la técnica electroquímica con las características finales del polímero, se realizaron los depósitos de PPy en AC-1018 mediante la técnica de potencial constante. La Figura 3.24 muestra el cronoamperograma que se obtiene del sistema electroquímico que contiene una solución de Py y KI a un potencial de 1 V durante 300 segundos.

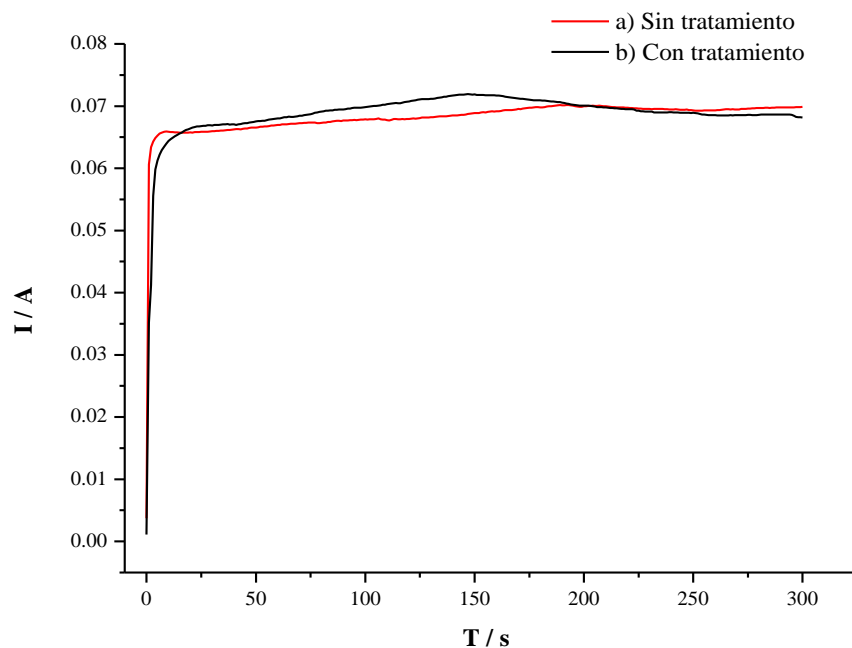
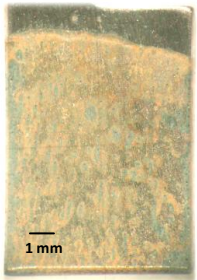


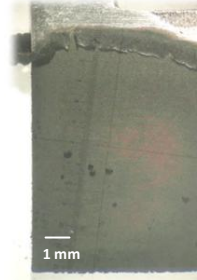
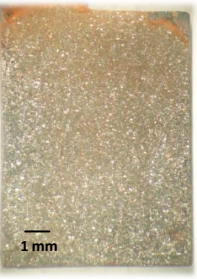





Figura 3.24. Cronoamperograma de solución de Py y KI a 1 V durante 300 seg, en AC-1018:
a) S/T y b) C/T.

La Tabla 3 muestra los depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T, en los cuatro diferentes electrolitos. En solución de Py+KI y con el AC-1018 S/T se logró una capa no uniforme con zonas de color amarillo-naranja con zonas gris oscuras. Esta coloración se puede deber a la oxidación del Fe. Con AC-1018 C/T se observa una capa delgada poco uniforme de color amarillo-naranja, se ve claramente detrás de esta capa, la rugosidad del AC-1018 debido al tratamiento. Con KF y AC-1018 S/T se observa una película uniforme amarilla con cierta opacidad, en contraste con el AC-1018 C/T que no se ve ésta capa sino una más delgada ya que se alcanza a observar el AC-1018 tratado.

Tabla 3. Depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T en diferentes electrolitos, mediante P.C.

		POTENCIAL CONSTANTE			
		KI	KF	K₂SO₄	KNO₃
Sin tratamiento (S/T)					
Con tratamiento (C/T)					

Utilizando K₂SO₄ y el AC-1018 S/T se puede observar un depósito uniforme de PPy cubriendo totalmente al AC-1018, en la parte superior del depósito se alcanza a ver un desprendimiento de él. Con AC-1018 C/T se percibe el depósito de PPy mas adherido a la superficie del AC-1018, sin embargo se ve también el desprendimiento del depósito en la parte superior, exactamente en donde termina la solución.

En KNO_3 y el AC-1018 S/T se logra un depósito de PPy uniforme pero se observa desprendimiento en varias zonas de la capa. Con el AC-1018 C/T se observa un depósito más uniforme pero con poca estabilidad.

Con lo anterior, se concluye que el utilizar electrolitos de KI y KF no se logró un depósito de PPy en AC-1018 mediante la técnica de potencial constante, y que en electrolitos de K_2SO_4 y KNO_3 si se obtuvo la formación del PPy. Por lo tanto, se estudiarán los depósitos de PPy en donde se usaron como electrolitos K_2SO_4 y KNO_3 en la técnica de potencial constante.

3.3.1. Electrodeposición de PPy en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

El cronoamperograma del depósito de PPy en solución de K_2SO_4 utilizando la técnica de potencial constante se representa en la Figura 3.25. Se observa un valor mayor de corriente de pico anódico en el depósito en AC-1018 C/T en comparación con AC-1018 S/T, esto significa que con C/T se logró una mayor cantidad de película depositada en el AC-1018^{3,24} debido a que el área bajo la curva es mayor que S/T.

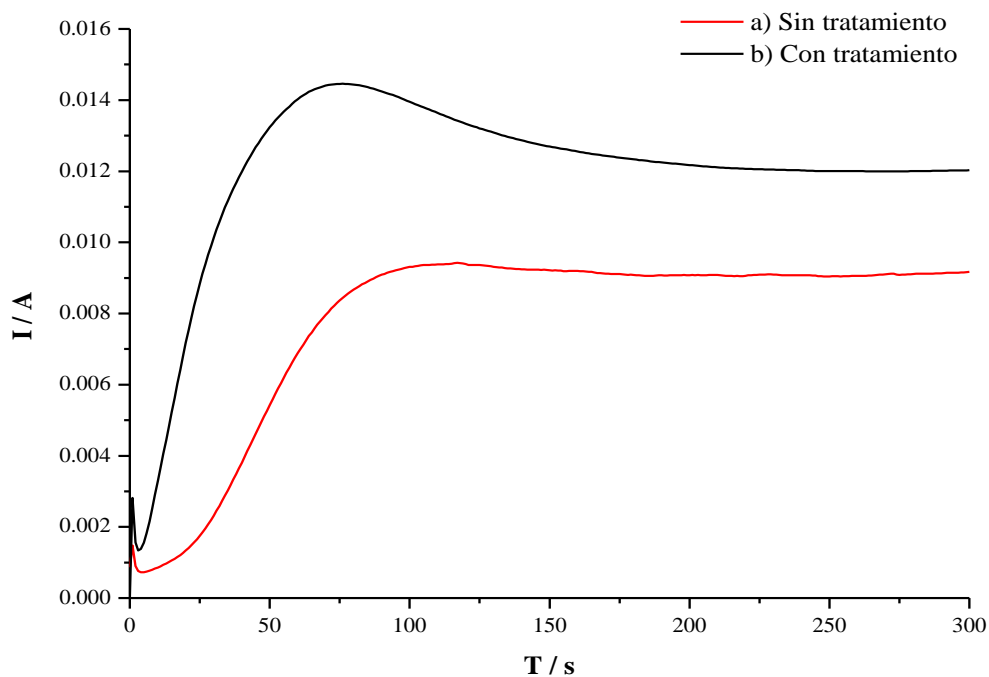


Figura 3.25. Cronoamperograma de formación de PPy en AC-1018, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

3.3.1.1. Caracterización morfológica por SEM del electrodepósito de PPy en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

En la Figura 3.26 a) se muestra la imagen de SEM del depósito de PPy en AC-1018 S/T en el cual se observa una película homogénea que cubre completamente la superficie del acero, sin embargo se alcanza a ver líneas en dicha película debido al proceso de pulido del acero, lo cual indica que la película depositada es delgada. En contraste con el depósito en AC-1018 C/T en donde se observan aglomerados circulares no uniformes con escamas en forma de aguja,^{3,25} como se puede apreciar en la Figura 3.26 b). Por lo que se puede decir que el tratamiento previo al acero afectó la morfología del polímero depositado.

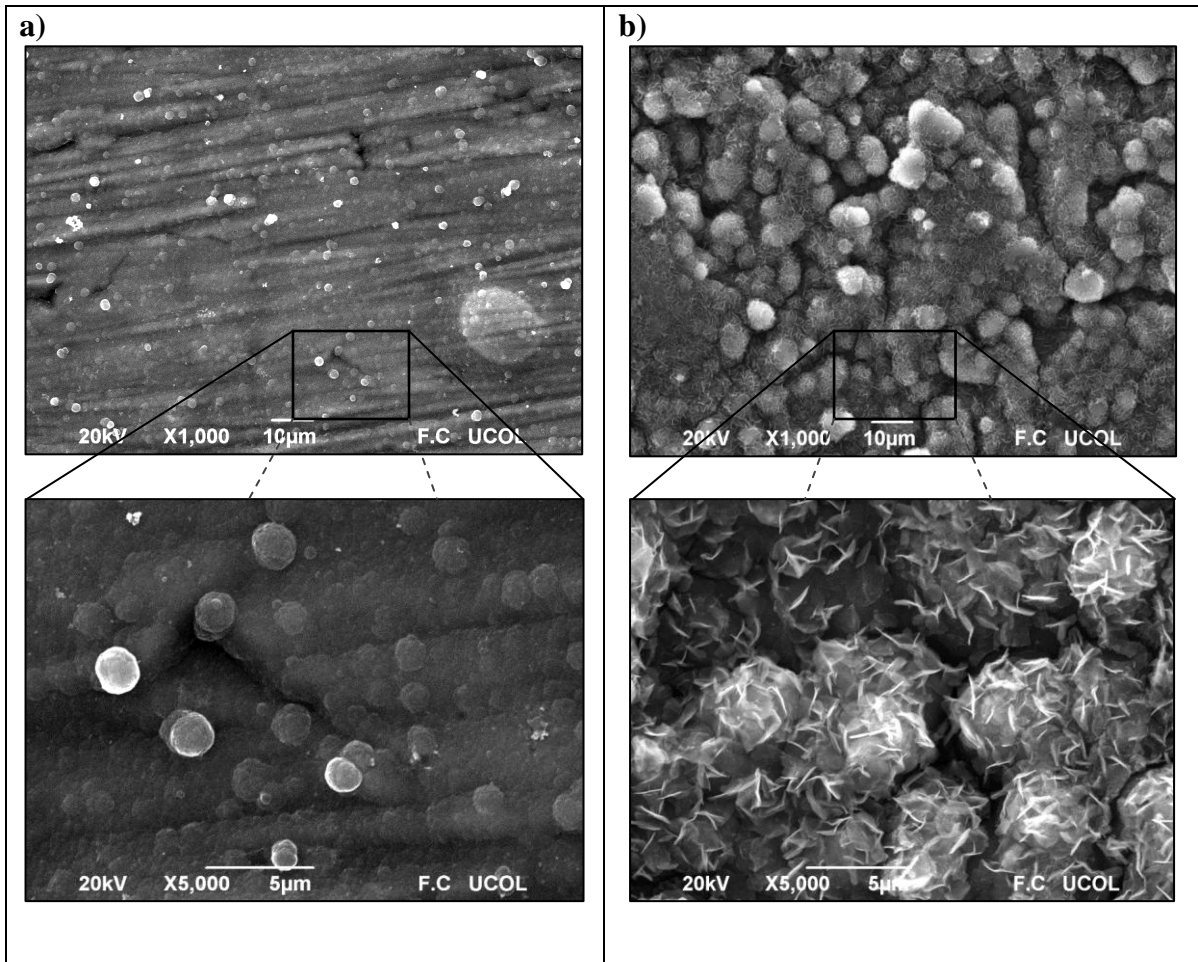


Figura 3.26. Imágenes de SEM de película de PPy en AC-1018, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.

3.3.1.2. Caracterización morfológica por AFM del electrodepósito de PPy en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

Siguiendo con el análisis superficial del depósito, se realizaron caracterizaciones las cuales se llevaron a cabo en un AFM. La Figura 3.27 muestra la imagen de AFM en 3D del depósito del PPy en el AC-1018 S/T en donde se observa un depósito con una rugosidad de $0.174 \mu\text{m}$, con nódulos o aglomerados alineados con áreas superficiales que oscilan entre $0.22 \mu\text{m}^2$ y $0.47 \mu\text{m}^2$. Así también existen nódulos más grandes de aproximadamente $5.23 \mu\text{m}^2$ de área superficial, pero estos son pocos. Se tiene una diferencia de $0.77 \mu\text{m}$ entre la zona más profunda y la zona más alta.

El ancho del acomodo lineal de aglomerados miden aproximadamente $1.2 \mu\text{m}$ de longitud, lo que se confirma que estos aglomerados se formaron en las líneas que tiene el AC-1018 por el pulido, las cuales miden $1.096 \mu\text{m}$, ver Figura 3.11.

El depósito de PPy en el AC-1018 C/T, Figura 3.28, no tiene este mismo comportamiento debido a que la superficie del AC-1018 tiene una rugosidad mayor, llegando a un valor de $0.369 \mu\text{m}$. Se observan una superficie con nódulos con mayor área superficial entre $2.99 \mu\text{m}^2$ y $8.36 \mu\text{m}^2$.

Feng y col.^{3.26} reportaron un nuevo hallazgo de micro y nanoestructuras en formas ramificadas en la parte superior de los nódulos de la hoja de loto. Estas estructuras pueden inducir superficies superhidrofóbicas con un ángulo de contacto grande. Muchos nódulos se encontraron con diámetros en un rango de 5 a $9 \mu\text{m}$ con un ángulo de contacto de 161° aproximadamente, por lo que esta propiedad de la superficie previene la atracción de una gota de agua.

En algunos casos se busca que la superficie de la película presente un mínimo de rugosidad, ya que esto le da brillo, mejor apariencia y disminuye la fricción de la superficie al estar en contacto con otra, reduciendo el fenómeno de desgaste y la corrosión o erosión de dichos materiales,^{3.27} en caso particular y de acuerdo a la literatura, una superficie mas rugosa genera una superficie con mayor hidrofobicidad debido al número de nódulos presentes en la superficie y las estructuras ramificadas en la parte superior de dichos nódulos. Entre más estructuras ramificaciones tenga el nódulo, mayor será su hidrofobicidad.^{3.19}

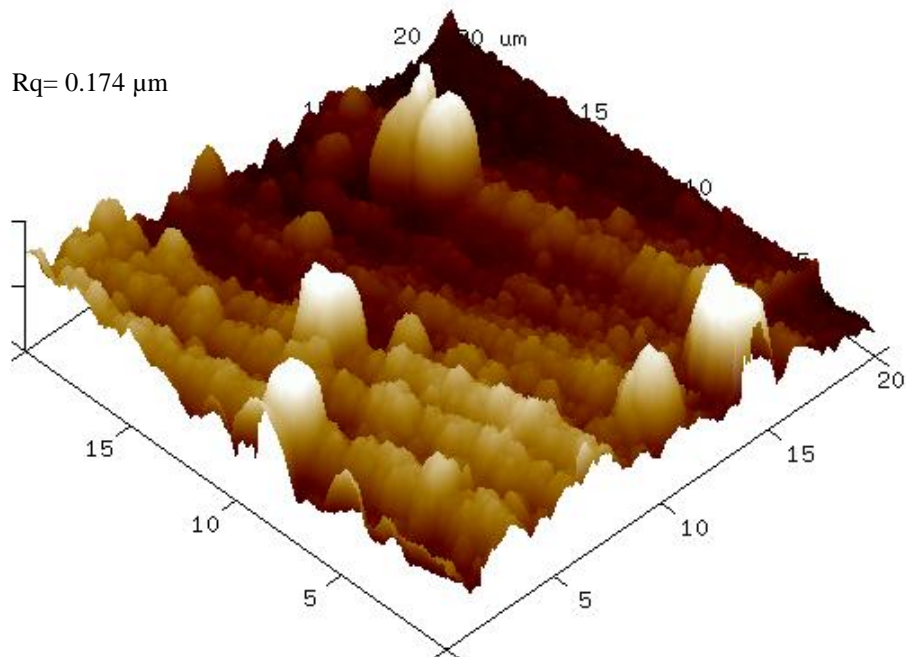


Figura 3.27. Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

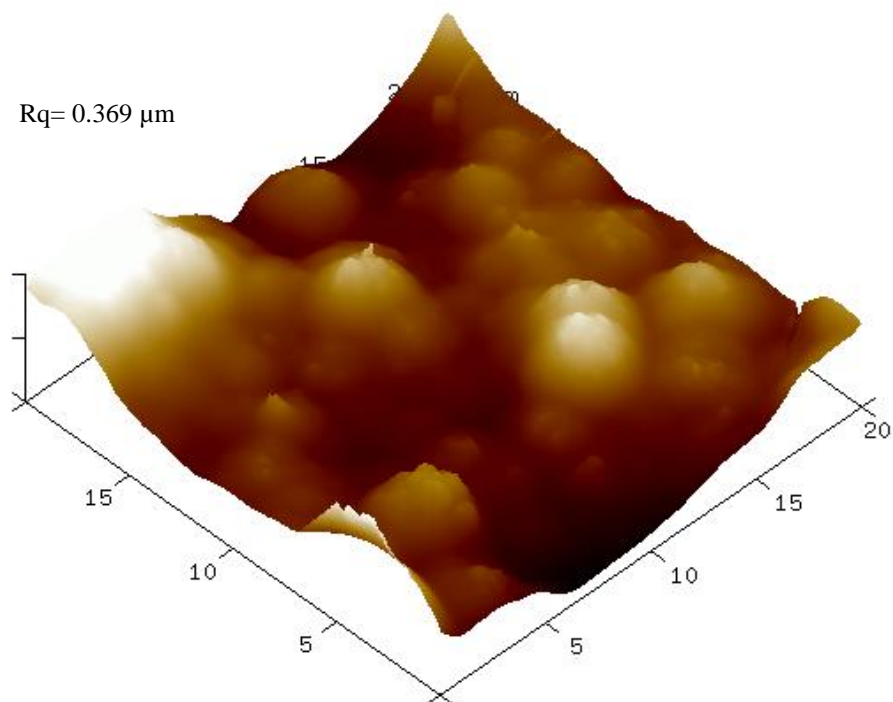


Figura 3.28. Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

3.3.1.3. Caracterización electroquímica del electrodepósito de PPy en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

De la misma forma en que se realizaron las caracterizaciones electroquímicas (pruebas de estabilidad) a los depósitos con la técnica de V.C., así también se les hicieron a los depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T con la técnica de P.C. El depósito de PPy en AC-1018 S/T manifestó inestabilidad debido a que mostró una disminución de área de alrededor de un 68% en el área bajo la curva después de la prueba de estabilidad (área antes de la prueba de estabilidad=0.0320 C y área después de la prueba de estabilidad=0.0105 C), Sección 3.4.

La Figura 3.29 muestra la imagen de SEM de la película de PPy en AC-1018 S/T a) antes y b) después de la prueba de estabilidad. Se observa en b) un depósito uniforme con pequeñas aglomeración sin daño y con una morfología similar al depósito antes de la prueba de estabilidad, a). La morfología muestra que el depósito de polímero no fue afectado aparentemente por el proceso de carga/descarga durante la prueba de estabilidad.

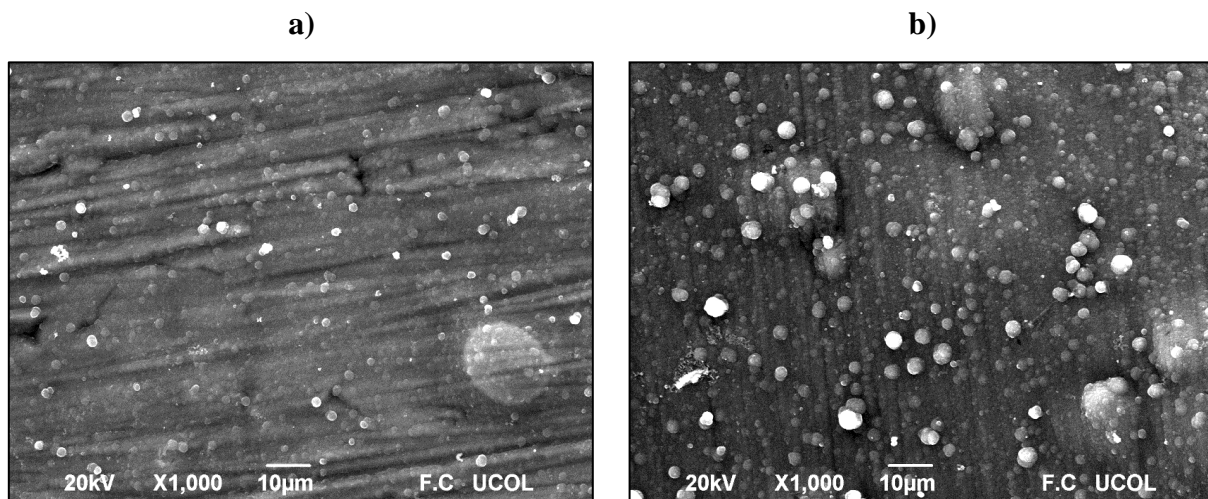


Figura 3.29. Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

El depósito de PPy en el AC-1018 C/T mostró una mayor estabilidad comparada con el AC-1018 S/T, con una disminución de área de un 38% después de la prueba de estabilidad (área antes de la prueba de estabilidad=0.045 C y área después de la prueba de estabilidad=0.0279 C). En la Figura 3.30 se observa el depósito de PPy en el AC-1018 C/T después de la prueba de estabilidad, en donde el polímero tampoco sufrió cambio significativo en su morfología comparado con el depósito antes de la prueba de estabilidad. Con esto se puede concluir que ambos depósitos muestran propiedades fisicoquímicas estables ya que no sufrieron cambios en su morfología. Para soportar esta conclusión se llevaron a cabo las caracterizaciones de EDS.

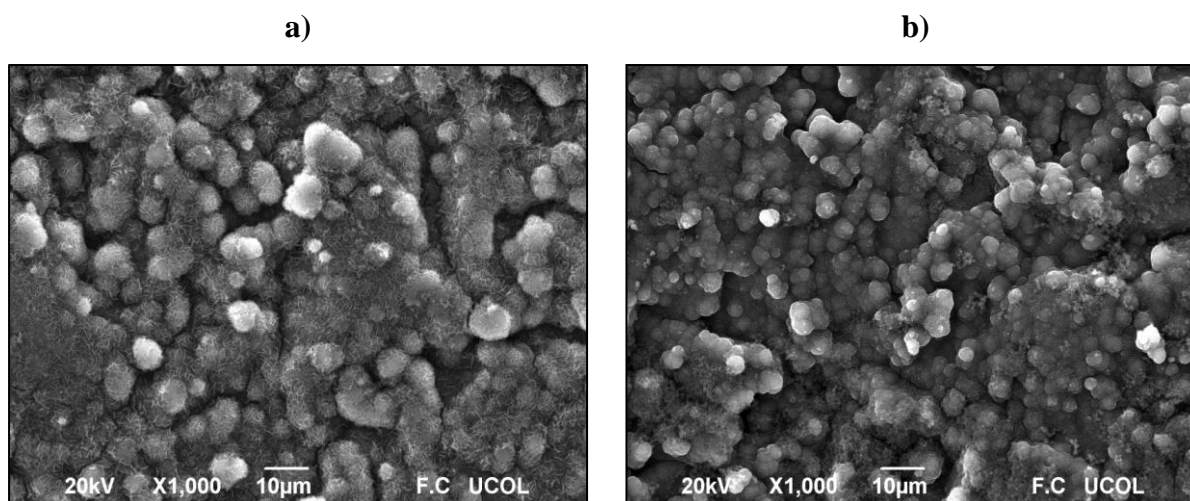


Figura 3.30. Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

3.3.1.4. Caracterización elemental por EDS del electrodepósito de PPy en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C.

En la Figura 3.31 se observa la caracterización elemental del PPy depositado en AC-1018 S/T. Esta caracterización muestra en el espectro las señales características del nitrógeno, carbono (elementos del polímero), cloro, potasio, azufre, hierro y oxígeno. Existe un crecimiento en el porcentaje en peso de carbono en la muestra después de la prueba de estabilidad, esto puede ser debido a que probablemente se analizó un área en donde la capa de polímero fue más gruesa comparada con antes de la prueba de estabilidad por lo que el EDS

detectó un mayor porcentaje en peso de carbono en esa zona. Este hecho se relaciona con la disminución en el porcentaje en peso del hierro en comparación con el AC-1018 sin depósito, esto significa que el depósito de PPy cubrió gran parte del AC-1018. En la caracterización elemental del depósito de PPy en AC-1018 C/T se presentó similar tendencia como en el AC-1018 S/T, como se muestra en la Figura 3.32. Se observa una pequeña disminución del porcentaje en peso del oxígeno y poco aumento de hierro después de la prueba de estabilidad. Los elementos K y Cl fueron detectados por la solución de KCl que se utilizó en la caracterización electroquímica de los materiales y el S puede ser un contaminante presente en la muestra o puede provenir como anión del sulfato del medio.

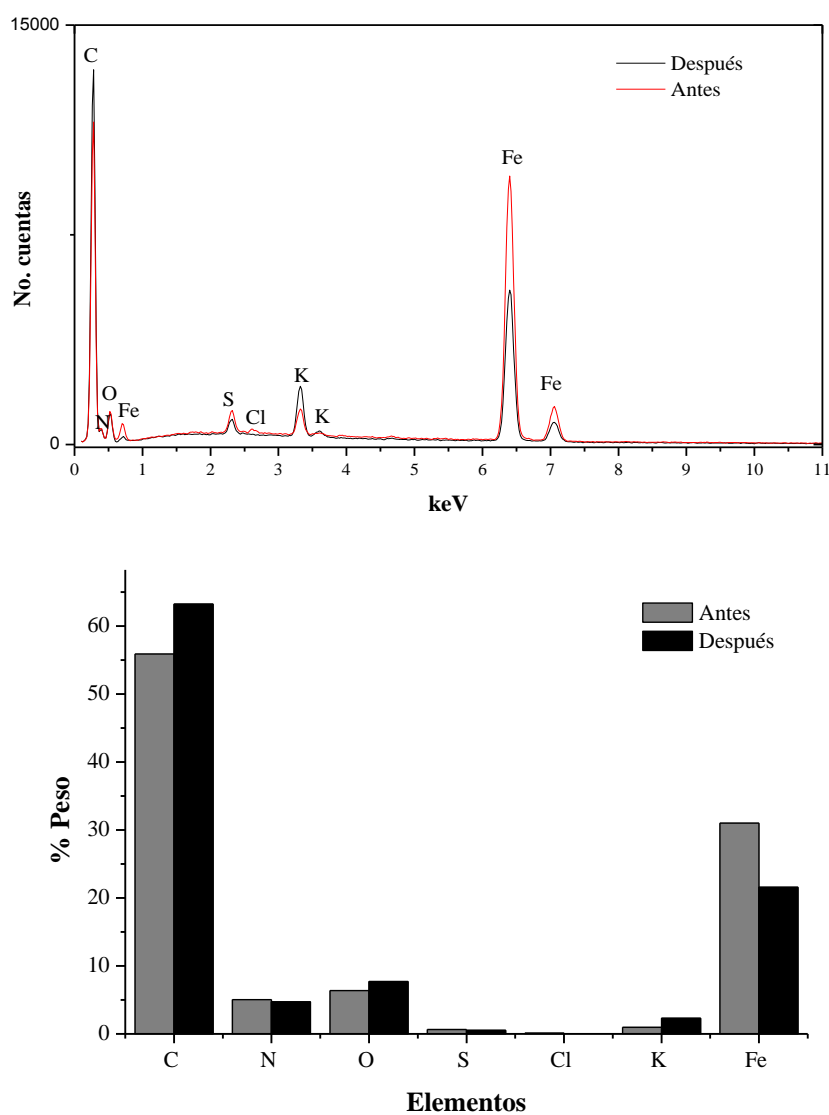


Figura 3.31. EDS de depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad.

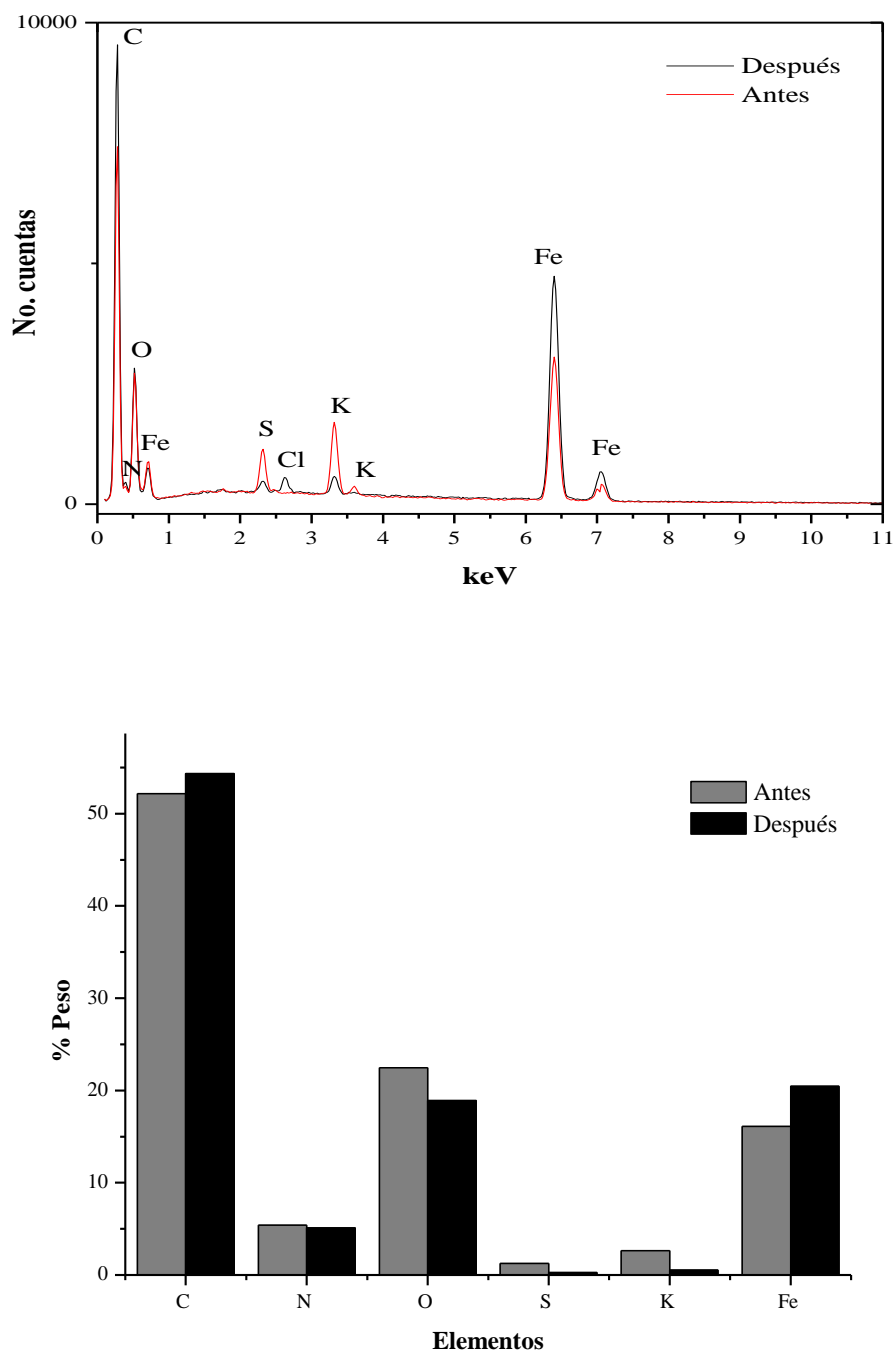


Figura 3.32. EDS de depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de K_2SO_4 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad.

En general, estos depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T mostraron un buen recubrimiento en el acero, buenas características morfológicas y cierta estabilidad electroquímica, por lo que se espera que estos depósitos sean eficientes para la aplicación de interés.

3.3.2. Electrodeposición de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

Otro electrolito que fue capaz de lograr el depósito de PPy en AC-1018 fue el KNO_3 . La Figura 3.33 muestra el cronoamperograma del electrodeposito del PPy en el AC-1018 S/T y C/T. El depósito se logró aplicando potencial constante de 1 V vs SCE durante 300 segundos.

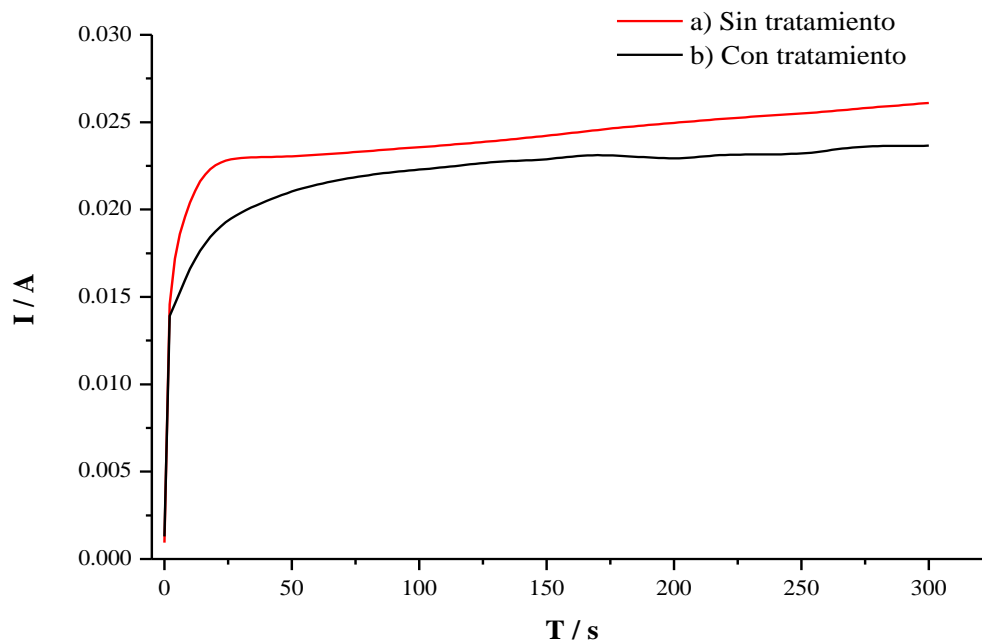


Figura 3.33. Cronoamperograma de formación de PPy en AC-1018, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

3.3.2.1. Caracterización morfológica por SEM del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

El depósito de PPy en el AC-1018 S/T fue muy irregular, con pequeñas zonas agrietadas y desprendidas, Figura 3.34 a). Probablemente este desprendimiento fue debido al alto vacío generado por el SEM en el momento de la caracterización, ya que antes de caracterizarlo por SEM, el depósito no mostraba desprendimiento aparentemente. El depósito de PPy en el AC-1018 C/T, Figura 3.34 b), mostró una mayor inestabilidad, identificada por las zonas de PPy claramente desprendidas.

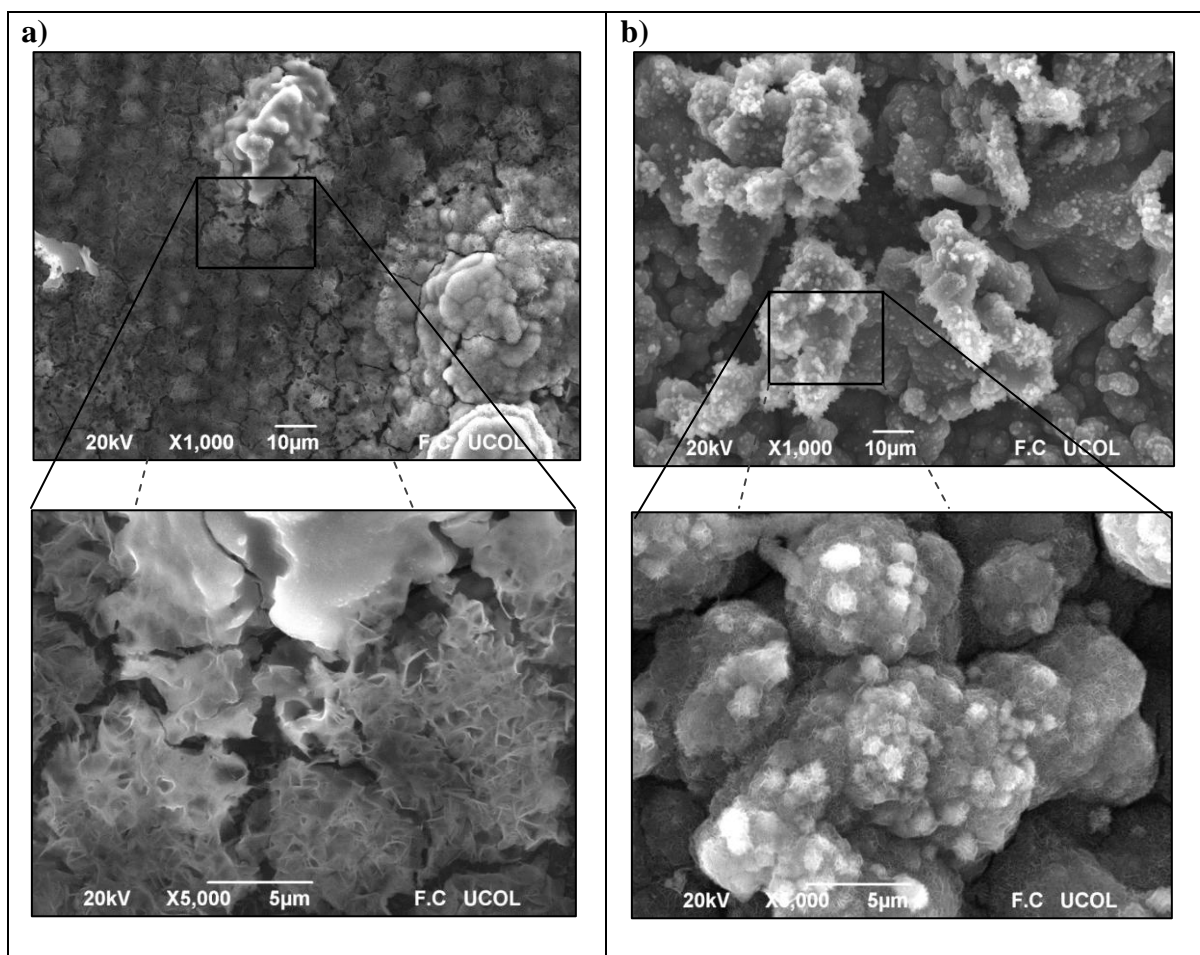


Figura 3.34.- Imágenes de SEM del depósito de PPy en AC-1018, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.

3.3.2.2. Caracterización morfológica por AFM del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

La imagen de AFM en 3D del depósito de PPy en solución de Py y KNO_3 en AC-1018 S/T utilizando la técnica de potencial constante se muestra en la Figura 3.35. Se observa una película irregular, alcanzando un valor de $3.95 \mu\text{m}$ de diferencia entre la zona con mayor altitud y la zona con mayor profundidad. La película presenta aglomeraciones circulares, sin un arreglo o acomodamiento notorio, con dimensiones de áreas superficiales que van desde $1.738 \mu\text{m}^2$ a $6.65 \mu\text{m}^2$. De acuerdo al tamaño de las aglomeraciones se puede decir que es una capa gruesa depositada en el sustrato, presentando una rugosidad de $0.691 \mu\text{m}$. El depósito de PPy en AC-1018 C/T se muestra en la Figura 3.36 en donde se observa, de igual forma al anterior, una película irregular con aglomeraciones más pronunciadas con nódulos de áreas superficiales que oscilan entre $5.77 \mu\text{m}^2$ y $19.88 \mu\text{m}^2$, con una diferencia entre la región más alta y la región más profunda de $5.63 \mu\text{m}$ y con una rugosidad de $0.871 \mu\text{m}$.

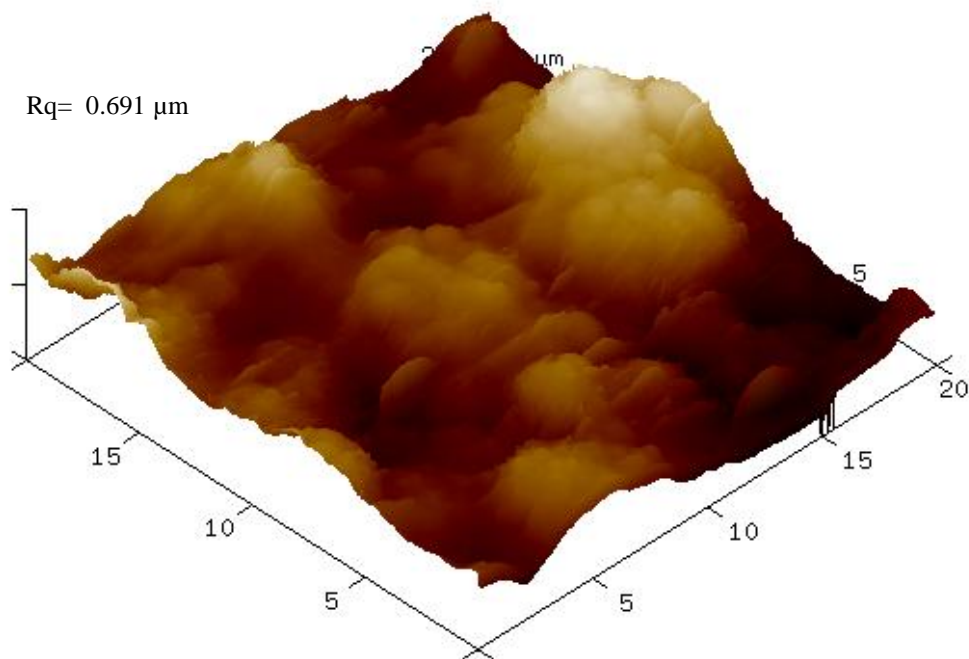


Figura 3.35. Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

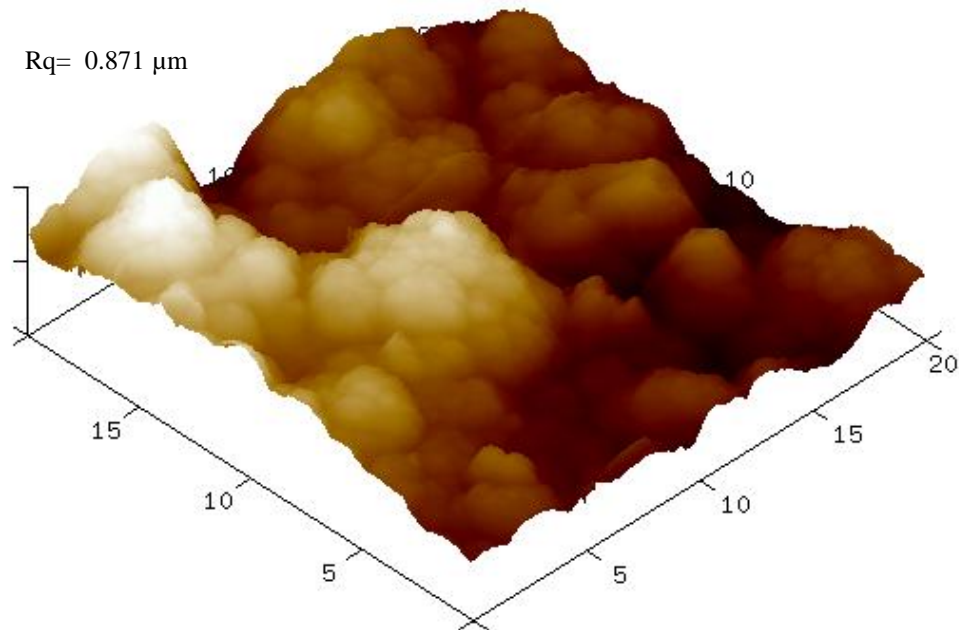


Figura 3.36. Imagen de AFM del depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

3.3.2.3. Caracterización electroquímica del electrodeósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

La caracterización electroquímica del PPy depositado en el AC-1018 S/T mostró un buen comportamiento electroquímico con una disminución de un 2.7% después de la prueba de estabilidad (área antes de la prueba de estabilidad=0.2164 C y área después de la prueba de estabilidad=0.2105 C), Sección 3.4. Sin embargo no fue adherente al AC-1018 S/T por lo mostrado en las imágenes de SEM de la Figura 3.37, en la cual se observan las diferencias morfológicas de a) antes y b) después de la prueba de estabilidad. En b) se perciben más zonas irregulares con desprendimiento y agrietamiento que en a). La poca diferencia en las áreas bajo la curva de la caracterización antes y después de la prueba de estabilidad es porque en ambas caracterizaciones no se estandarizó el área superficial del depósito sumergido en la solución electrolítica de KCl, lo que provoca un cierto margen de error en la cuantificación de material polimérico desprendido y/o depositado.

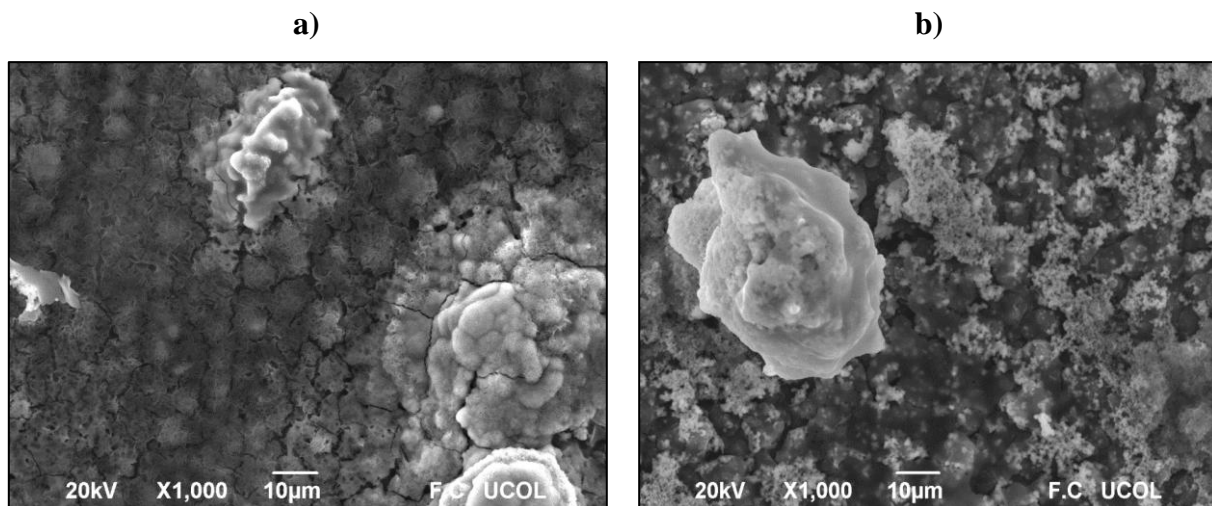


Figura 3.37. Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

La caracterización del PPy en el AC-1018 C/T después de la prueba de estabilidad mostró un aumento apreciable de aproximadamente un 42% en el área bajo de la curva con respecto a antes de la prueba (área antes de la prueba de estabilidad=0.6016 C y área después de la prueba de estabilidad=0.8593 C), Sección 3.4.

Probablemente este aumento de área es debido a que no se estandarizó el área superficial de contacto de la película polimérica con la solución electrolítica durante la prueba de estabilidad y la caracterización. En la Figura 3.38 se observa el depósito de PPy en AC-1018 C/T a) antes y b) después de la prueba de estabilidad. En b) se observa un depósito no homogéneo con pequeñas aglomeraciones poco definidas y zonas desprendidas. Aunque en a) existe también inestabilidad de la película, en b) es más evidente.

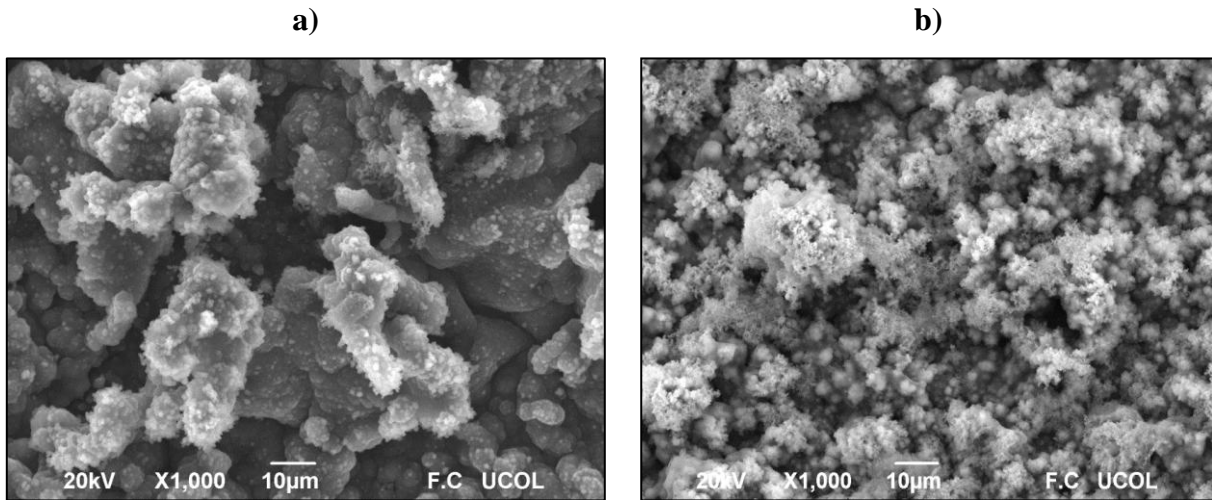


Figura 3.38. Imagen de SEM de película de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.: a) antes y b) después de la prueba de estabilidad.

3.3.2.4. Caracterización elemental por EDS del electrodepósito de PPy en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C.

El EDS, Figura 3.39, del depósito de PPy en el AC-1018 S/T utilizando KNO_3 como electrolito muestra el espectro con las señales de los picos característicos de los elementos presentes en la muestra. Se observa un menor porcentaje en peso de carbono de todos los depósitos mencionados anteriormente, el cual disminuye considerablemente después de la prueba de estabilidad. Se observa también la presencia de nitrógeno que de igual forma disminuye pero en menor porcentaje que el carbono. Se detectó la presencia de oxígeno y hierro con valores altos que aumentaron después de la prueba de estabilidad. Esto hace una película poco estable electroquímicamente por el proceso de desgaste y acomodo en su estructura. La Figura 3.40 muestra el EDS del depósito de PPy en el AC-1018 C/T en donde se observa un comportamiento similar que en el AC-1018 S/T pero con diferencias más pronunciadas de porcentaje en peso del carbono y hierro antes y después de la prueba de estabilidad. La presencia de K y Cl en la muestra se debe a la solución de KCl usada en la caracterización electroquímica y el Si puede ser un contaminante debido a la lija usada en el AC-1018.

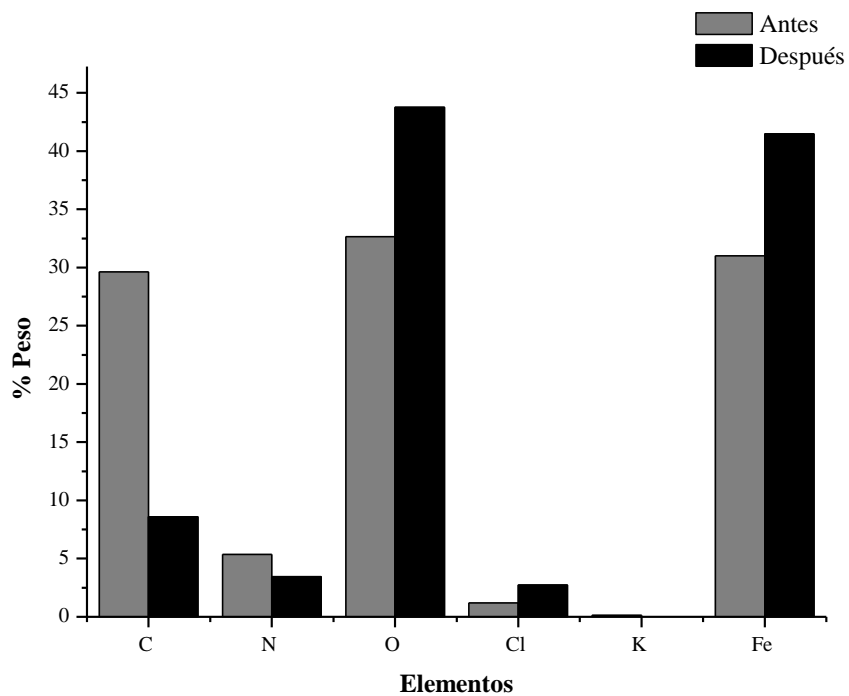
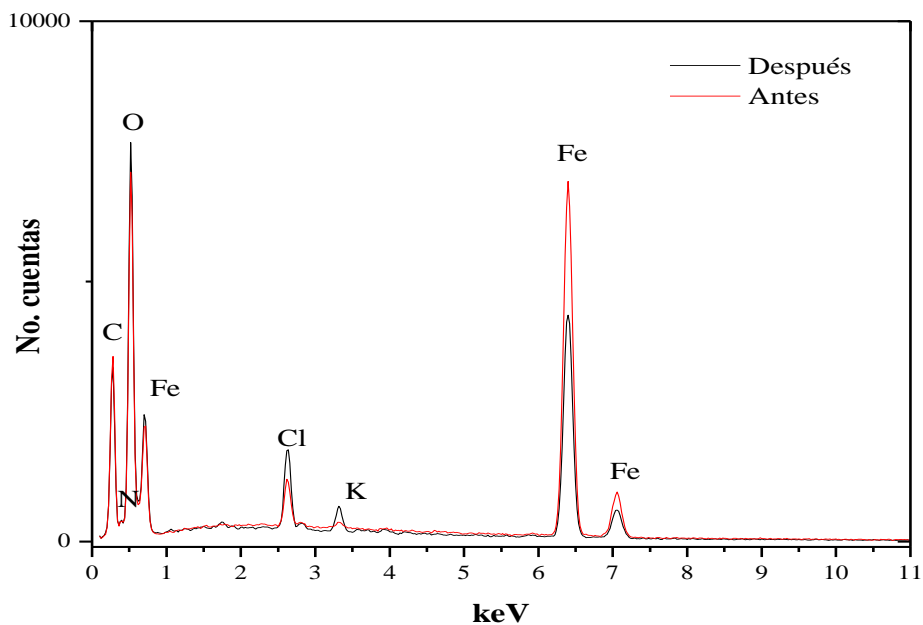


Figura 3.39.- EDS de depósito de PPy en AC-1018 S/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad.

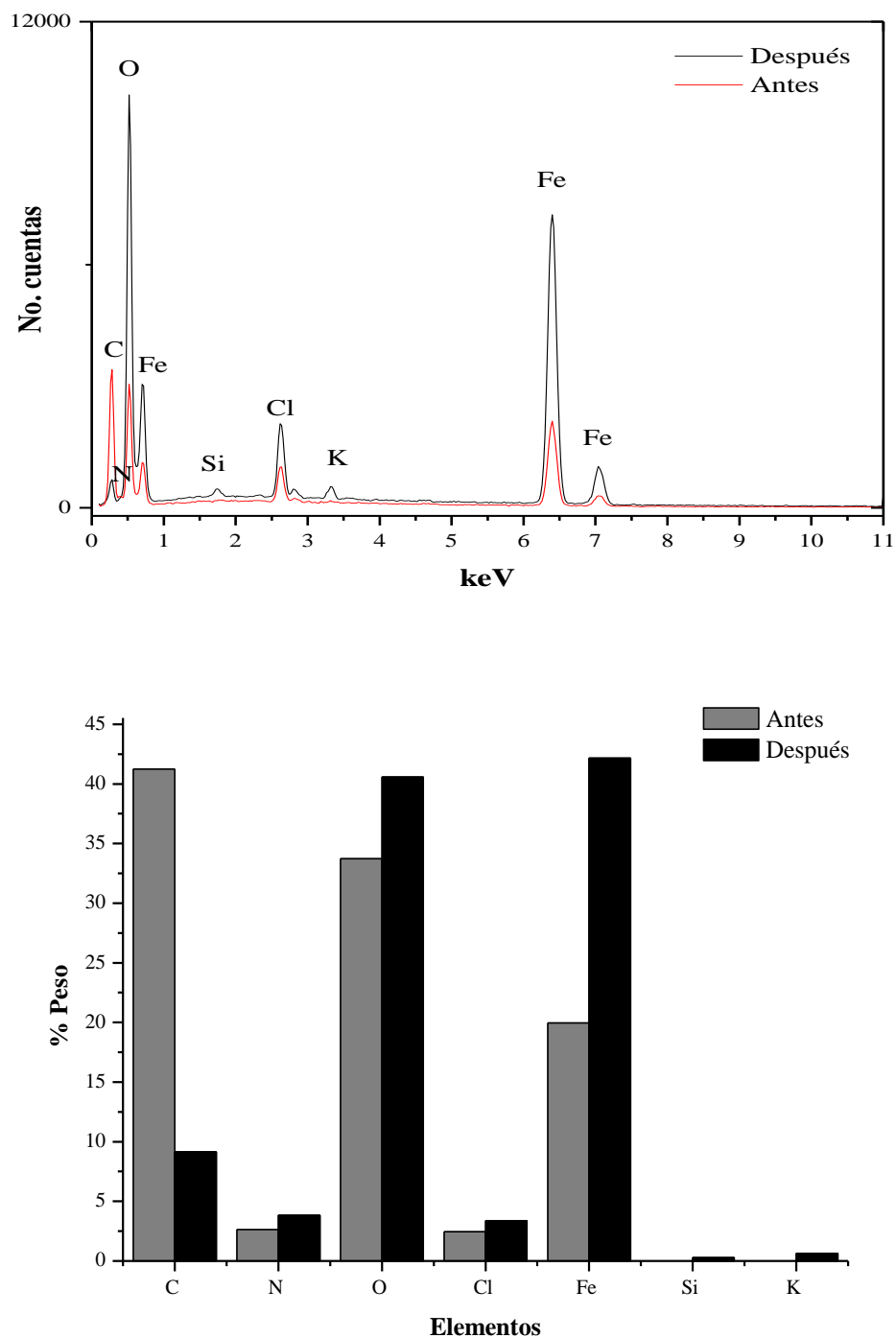


Figura 3.40.- EDS de depósito de PPy en AC-1018 C/T, en solución de KNO_3 y Py 0.1 M, mediante P.C. Antes y después de prueba de estabilidad.

3.4. Espesores de películas de PPy electrodepositadas en AC-1018.

Mediante los datos de carga obtenidos durante la formación de la película de PPy en el AC-1018 (ver Secciones 3.2.1.5, 3.3.1.3, 3.3.2.3) y por medio de la relación que proporciona la literatura de que $1\text{C}/\text{cm}^2$ equivalen a $2.5\ \mu\text{m}$ de espesor de película^{3,24} (o $410\ \text{mC}/\text{cm}^2$ equivale a $1\ \mu\text{m}$ de espesor), se puede estimar el espesor de la película de PPy.

En la Figura 3.41 se aprecia la variación del espesor de la película con respecto al electrolito, a la técnica electroquímica, al tratamiento previo del AC-1018 y a la prueba de estabilidad. En general se observa como la capa de PPy depositada en AC-1018 sufre una degradación (disminución de espesor) después de la prueba de estabilidad y como el tratamiento previo al AC-1018 con HNO_3 favorece a la formación de una capa más gruesa que sin éste tratamiento. Aunque se esperaba que los depósitos mostraran una disminución de sus espesores después de la prueba de estabilidad, no todos los depósitos tuvieron este comportamiento. Como se mencionó anteriormente, esto pudo haber ocurrido porque no se estandarizó el área superficial de contacto de la película polimérica con la solución electrolítica durante la prueba de estabilidad y la caracterización.

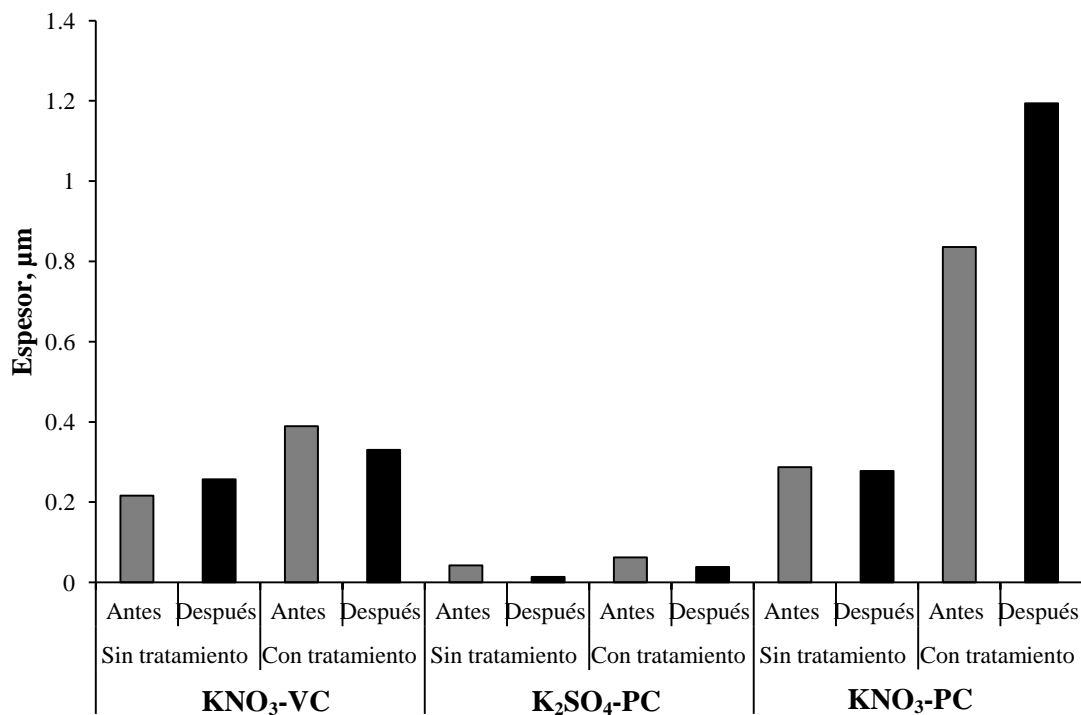


Figura 3.41. Espesores de depósitos de PPy en AC-1018 S/T y C/T, antes y después de la prueba de estabilidad.

3.5. Electrodepósitos de PTh por voltamperometría cíclica.

Una vez hecho los electrodepósitos de PPy, se hicieron con PTh para estudiar las propiedades de un polímero diferente. Las Figuras 3.42 y 3.43 muestran los voltamperogramas cíclicos del electrodepósito de PTh en AC-1018 S/T y C/T respectivamente, utilizando una ventana de potencial de -1 a 1.1 V vs SCE, el monómero de Th 0.1 M y un medio orgánico de tetrafluorborato de tetrabutilamonio (TBABF) 0.1 M en acetonitrilo. En ambos voltamperogramas se observan cómo el primer ciclo alcanza un valor de corriente más alto que el ciclo 40, lo que indica que en el ciclo 1 la capa alcanzó un máximo de corriente y conforme transcurre el número de ciclos, este máximo de corriente anódico disminuye lo que se traduce en una pasivación o inactivación del material.

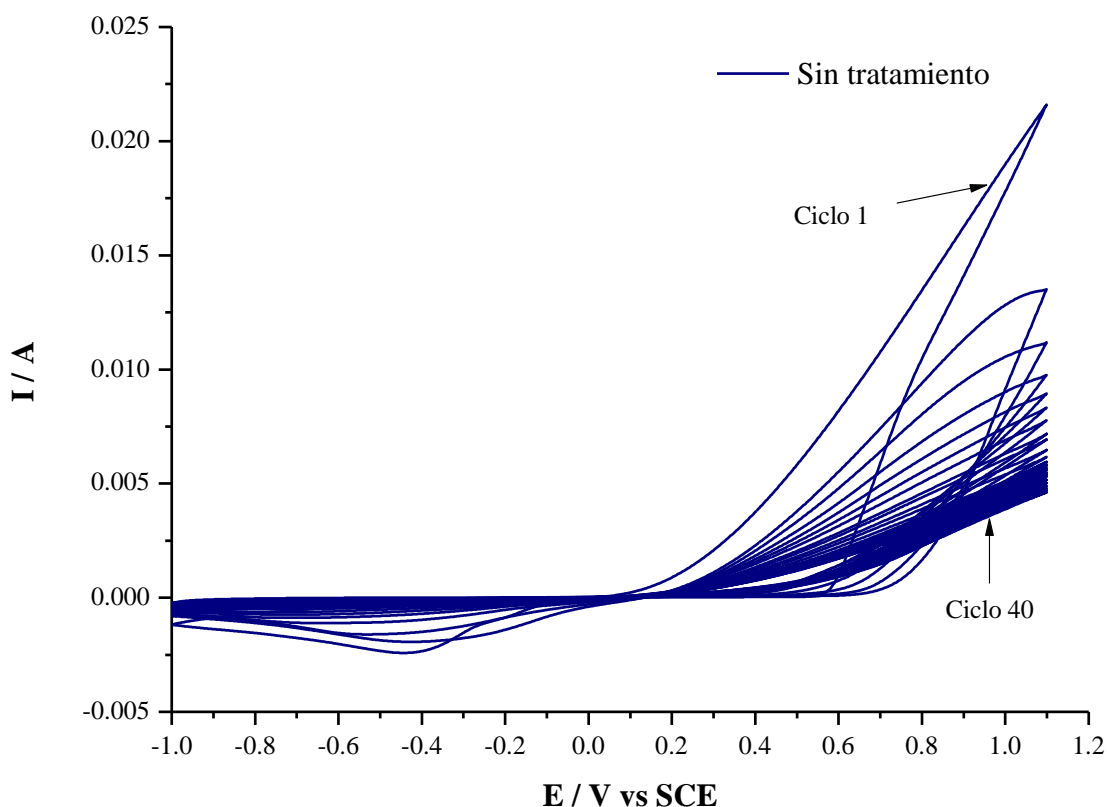


Figura 3.42. Voltamperograma cíclico de formación de PTh en AC-1018 S/T, en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.

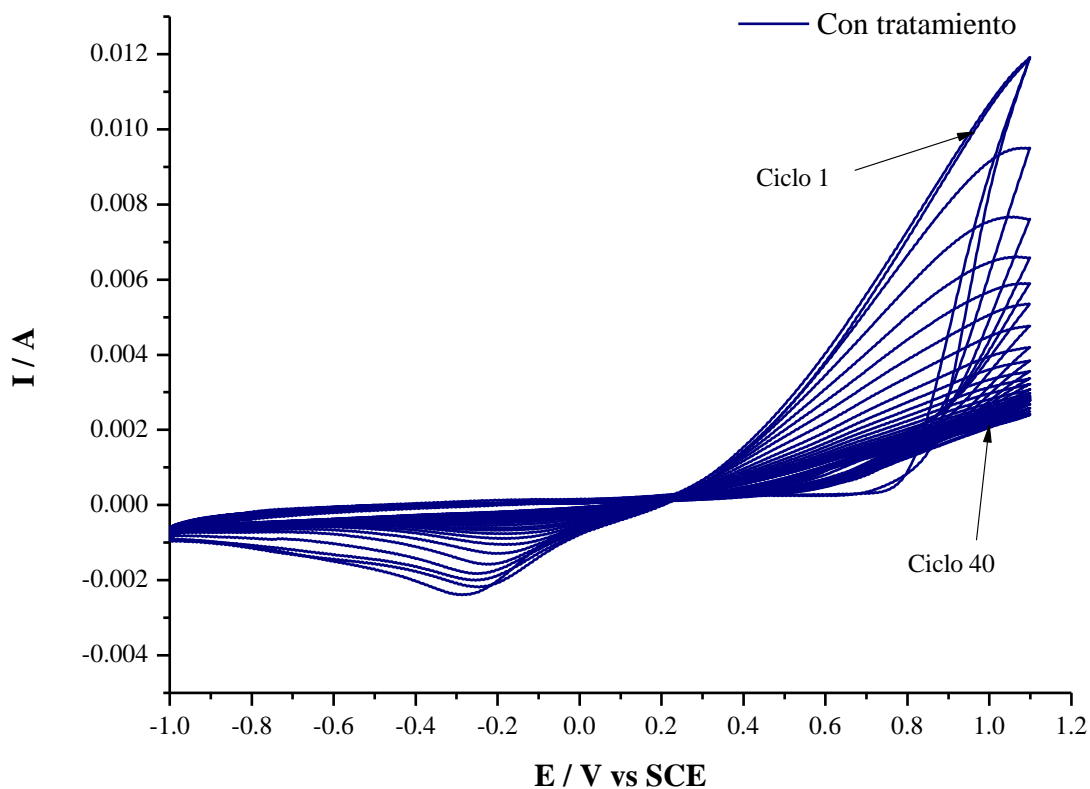
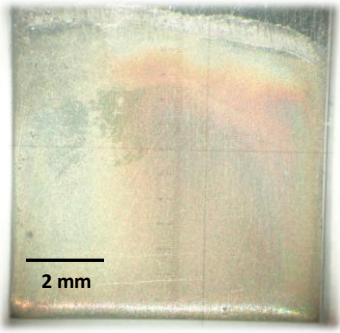
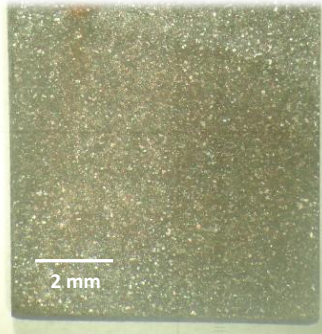


Figura 3.43. Voltamperograma cíclico de formación de PTh en AC-1018 C/T, en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C., 40 ciclos a 100 mV/s.

Los depósitos formados se muestran en la Tabla 4, en donde se observa un depósito delgado de color café-tornasol^{3,28} en el AC-1018 S/T, el cual no cubre totalmente la superficie del acero, formando un depósito no uniforme. El depósito en el AC-1018 C/T es muy delgado de color amarillo-café, detrás del depósito se observa claramente la superficie rugosa del AC-1018 por el tratamiento con ácido, por lo que este último depósito no cumple con las características necesarias para la aplicación de estudio.

Tabla 4. Depósitos de PTh en AC-1018 S/T y C/T en TBABF, mediante V.C.

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	
Sin tratamiento (S/T)	Con tratamiento (C/T)
	

3.5.1. Caracterización morfológica por SEM del electrodeposito de PTh en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C.

La Figura 3.44 muestra los depósitos de PTh en AC-1018 S/T y C/T. En el depósito en el AC-1018 S/T, Figura 3.44 a), se aprecia unas aglomeraciones circulares que cubre una parte pequeña de la zona analizada. Se observa claramente la superficie metálica del acero en las zonas en donde no hay aglomeraciones, incluso se alcanza a apreciar las líneas del acero atribuidas al lijado manual.

La imagen de SEM del depósito de PTh en AC-1018 C/T, Figura 3.44 b), muestra una morfología muy rugosa debido al tratamiento del acero con ácido. En la capa rugosa se aprecian pequeñas formas rectangulares y cuadradas con cierta uniformidad en sus tamaños.

En ambos depósitos se observa en gran proporción la morfología característica del AC-1018, así que se tienen que modificar las condiciones de electrodeposito de PTh para generar películas adecuadas para el objetivo de este proyecto.

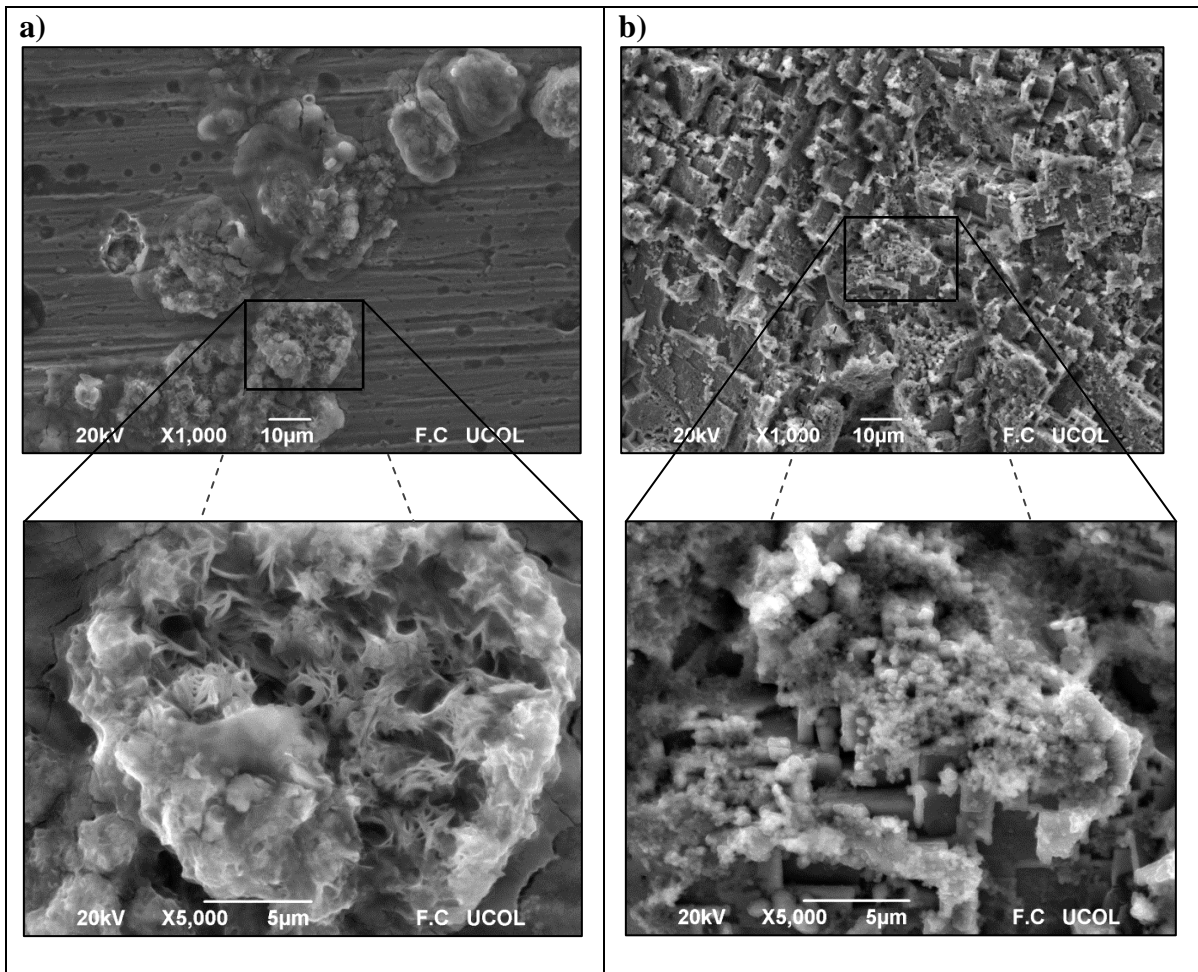


Figura 3.44. Imágenes de SEM de película de PTh en AC-1018, en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante P.C., obtenidas a diferentes aumentos: a) S/T y b) C/T.

3.5.2. Caracterización elemental por EDS del electrodeposito de PTh en solución de TBABF y Th 0.1 M, mediante V.C.

Posteriormente se realizaron las caracterizaciones de EDS a los depósitos formados, como se muestra en la Figura 3.45, en donde se observa en el depósito en AC-1018 S/T las señales características de los elementos presentes como el carbono, azufre (elementos del polímero), hierro y oxígeno. El depósito posee un porcentaje en peso del carbono similar al obtenido en el acero sin depósito, ver Figura 3.21, como también la ausencia o mínima presencia del azufre, elemento presente en la cadena polimérica del PTh, lo que significa que no hubo polímero depositado en el AC-1018 o es demasiado delgada la capa debido al gran

porcentaje en peso del hierro, así como la presencia del oxígeno. En AC-1018 C/T, el depósito muestra un mayor porcentaje en peso del carbono y hierro pero una disminución de oxígeno comparado con el AC-1018 S/T.

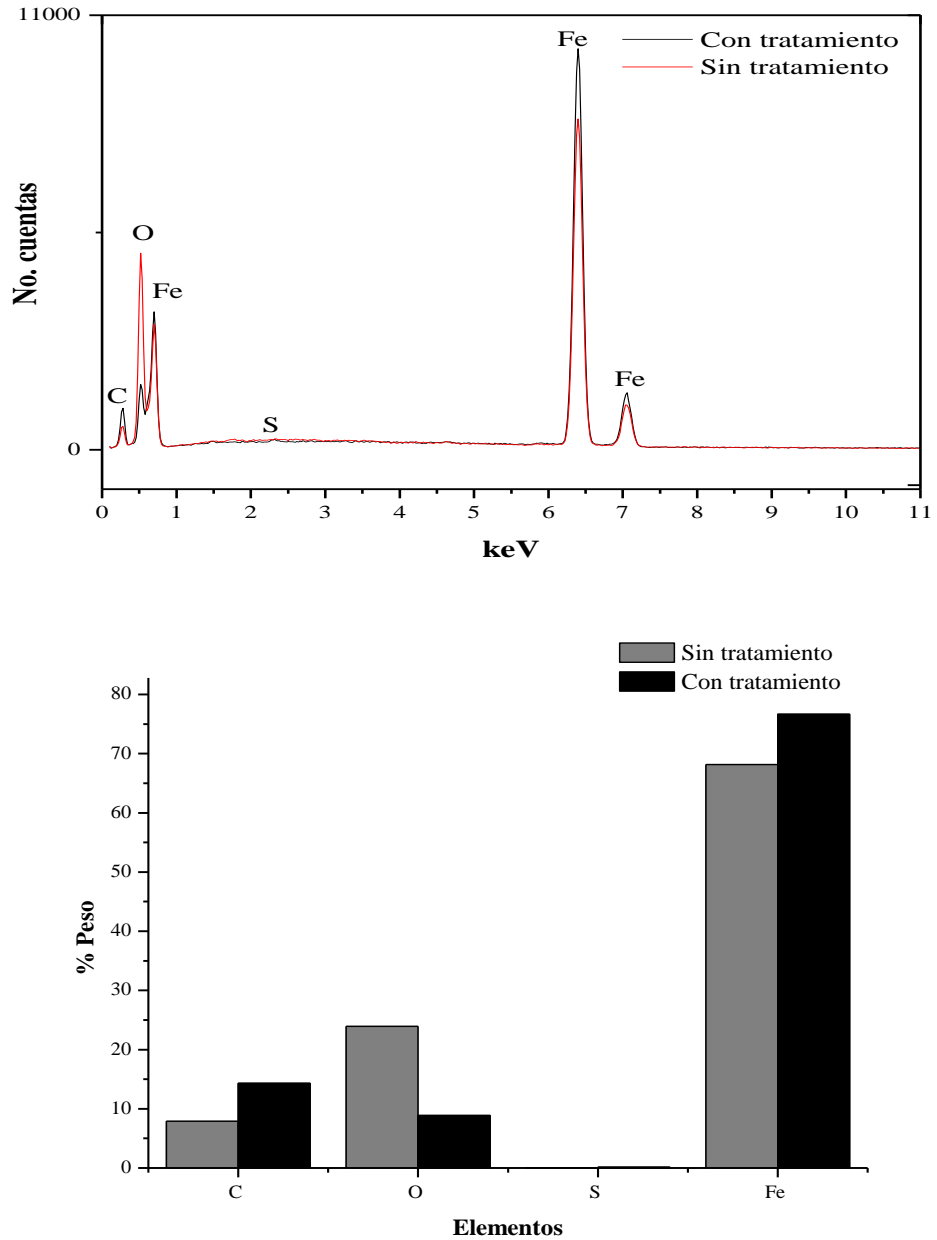


Figura 3.45. EDS de depósito de PTh en AC-1018 S/T y C/T, en solución de TBABF y PTh 0.1 M, mediante V.C.

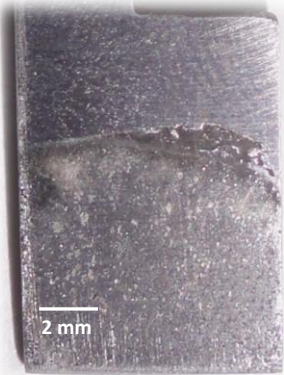
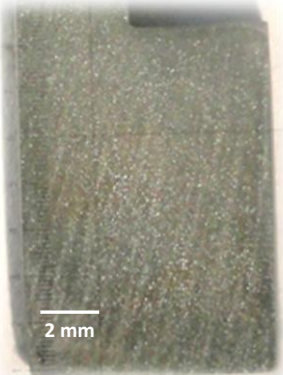
Los resultados de EDS señalan que es nula o es demasiado delgada la capa de PTh, y esto probablemente favorecerá la adsorción de los asfaltenos^{3,29} en el AC-1018 por el alto porcentaje en peso del hierro encontrado en la muestra analizada.

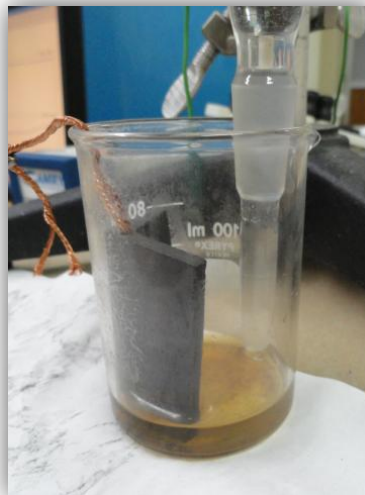
3.6. Electrodepósitos de PTh por potencial constante.

Los electrodepósitos de PTh en AC-1018 mediante la técnica de potencial constante fueron llevados a cabo bajo las condiciones de un potencial fijo de 1.1 V vs SCE durante 300 segundos, sin embargo, no se logró depósito en AC-1018 S/T ni C/T, como se observa en la Tabla 5. El acero sufrió daño en su superficie con apariencia de rasgados por la energía suministrada y el medio electrolítico se descompuso como se muestra en la Figura 3.46.

Por lo que estos resultados no son relevantes y no tiene sentido efectuar las caracterizaciones morfológicas, electroquímicas y espectroscópicas de los materiales.

Tabla 5. Depósitos de PTh en AC-1018 S/T y C/T en TBABF, mediante P.C.

POTENCIAL CONSTANTE	
Sin tratamiento (S/T)	Con tratamiento (C/T)
	



3.46. Descomposición de solución de Th y TBABF 0.1 M en acetonitrilo, a un potencial constante de 1.1 V vs SCE y 300 segundos.

3.7. Selección de depósitos para la aplicación de interés.

La selección de los mejores materiales poliméricos formados sobre el AC-1018 se realizó en base a las caracterizaciones de SEM, EDS, prueba de estabilidad electroquímica y AFM. La Figura 3.47 muestra el diseño de experimentos hecho para los electrodepositos de PPy, los cuadros en color gris-oscuro son los experimentos seleccionados, que son los depósitos que mostraron mejores características para su estudio en la interacción interfacial con los asfaltenos por medio del ángulo de contacto.

Las condiciones físicas, químicas y electroquímicas de los depósitos seleccionados son las siguientes:

a) Voltamperometría cíclica

- Py 0.1 M
- KNO₃ 0.1 M
- C/T y S/T
- pH=7
- T= 21-25°C

b) Potencial constante

- Py 0.1 M
- K₂SO₄ 0.1 M
- C/T y S/T
- pH=7
- T= 21-25°C

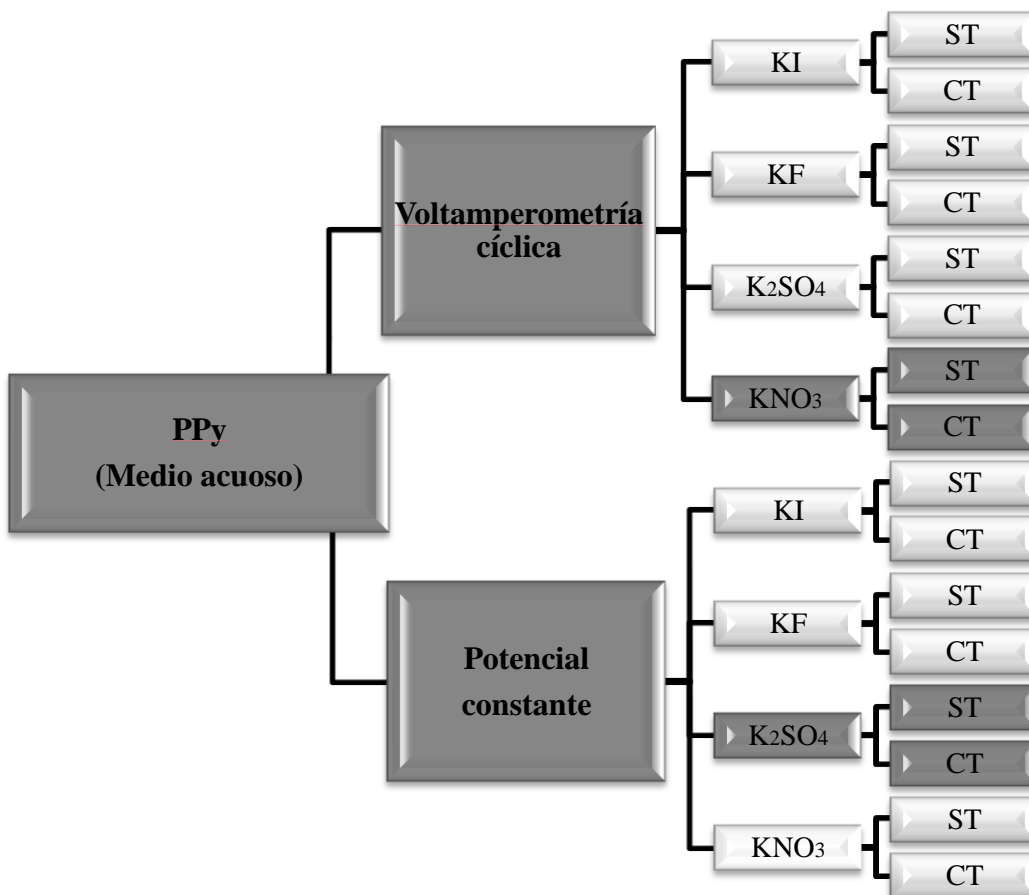


Figura 3.47. Depósitos seleccionados para caracterizarlos interfacialmente con asfaltenos mediante la técnica de ángulo de contacto.

Las leyendas que tendrán los depósitos seleccionados para la posterior caracterización de ángulo de contacto serán:

Para voltamperometría cíclica { PPy-KNO₃, S/T, V.C.
PPy-KNO₃, C/T, V.C.

Para potencial constante { PPy-K₂SO₄, S/T, P.C.
PPy-K₂SO₄, C/T, P.C.

3.8. Caracterización interfacial por ángulo de contacto de los depósitos seleccionados.

3.8.1. Medición de ángulo de contacto con agua.

La primera parte del estudio consistió en medir el ángulo de contacto con agua destilada de las muestras de AC-1018 S/T y C/T, así también con los depósitos seleccionados. Las mediciones se realizaron en 2 zonas de la muestra y en cada zona se tomaron 3 mediciones cada 2 minutos. Para la obtención de valores de ángulo de contacto se obtuvieron los promedios de las mediciones. En la Figura 3.48 se observa la gota de agua que hace contacto con la muestra de AC-1018 S/T y cómo ésta se proyecta por medio de la luz en la pantalla de visualización para medir el ángulo de contacto.



Figura 3.48. Medición de ángulo de contacto de una gota de agua con AC-1018 S/T.

La Tabla 6 muestra los valores de ángulo de contacto de agua con los depósitos seleccionados. Si el ángulo es menor de 90° , la muestra tiene un comportamiento hidrofílico y

si el ángulo es mayor de 90° , la muestra es hidrofóbica. Para una mejor visualización de los resultados de la Tabla 6, se graficaron los valores, como se muestra en la Figura 3.49. El ángulo de contacto con el AC-1018 S/T es menor de 90° , o sea, es una superficie hidrofílica y con el AC-1018 C/T es mayor de 90° , o sea, es una superficie hidrofóbica. Se observa que con una superficie rugosa (AC-1018 C/T), la muestra actúa hidrofóticamente, confirmando lo mencionado en la literatura.^{3.26, 3.30}

Se observa que los depósitos con AC-1018 S/T tienen un ángulo de contacto menor que con AC-1018 C/T. Cabe señalar que los depósitos realizados con AC-1018 C/T generan superficies más rugosas que con AC-1018 S/T. Sin embargo, la mayoría de los depósitos adquieren un comportamiento hidrofílico, excepto el depósito de PPy-KNO₃, C/T, V.C, que alcanzó un valor de 125° (mayor de 90°) y funciona hidrofóticamente.

Los depósitos de PPy-K₂SO₄, S/T, P.C. y PPy-K₂SO₄, C/T, P.C presentaron el mismo comportamiento que el AC-1018 S/T y C/T respectivamente, lo que muestra que el polímero depositado no influye en la hidrofobicidad del AC-1018 con respecto al agua.

Tabla 6. Valores de ángulo de contacto de agua con los depósitos seleccionados.

Muestra	Angulo de contacto, °
AC-1018 S/T	70
AC-1018 C/T	110
PPy-KNO ₃ , S/T, V.C.	80
PPy-KNO ₃ , C/T, V.C.	125
PPy-K ₂ SO ₄ , S/T, P.C.	70
PPy-K ₂ SO ₄ , C/T, P.C.	90

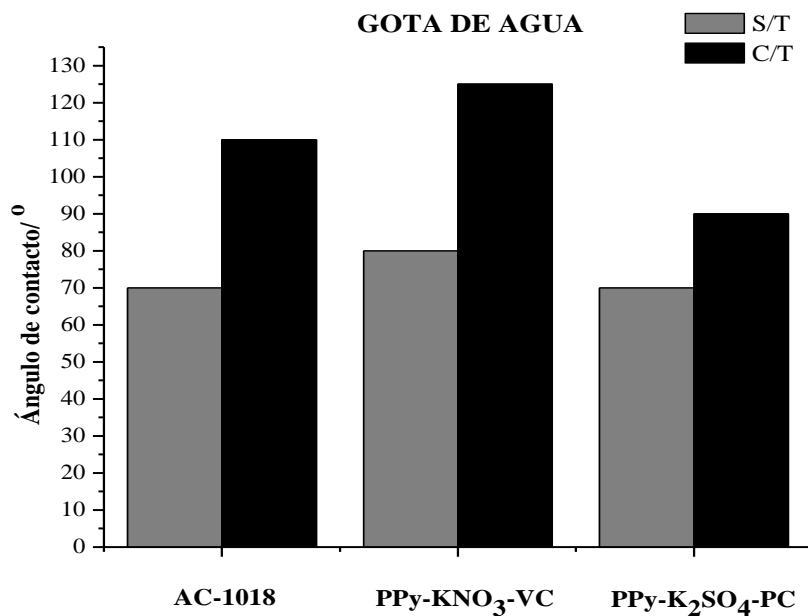


Figura 3.49. Ángulo de contacto de agua con los depósitos seleccionados.

Los resultados obtenidos con agua en las muestras de acero sin y con depósito manifiestan una tendencia similar a lo publicado en artículos con respecto al aumento de la hidrofobicidad en superficies rugosas. De acuerdo a los resultados obtenidos, se realizó la medición de ángulo de contacto con crudo para conocer si existe el mismo efecto de oleofobicidad con la película de polímero.

3.8.2. Medición de ángulo de contacto con crudo/asfaltenos.

El crudo usado para la caracterización de ángulo de contacto tiene las siguientes propiedades:

- 15.3 °API
- 25.3 % masa de asfaltenos
- Densidad de 0.9647 g/cm³
- Viscosidad cinemática de 1,697 mPa.s

La medición de ángulo de contacto de crudo/asfaltenos con las películas de polímero depositadas en AC-1018, se observa en la Figura 3.50. Los valores de los ángulos se enlistan en la Tabla 7 y en forma gráfica en la Figura 3.51.

Los valores muestran que el ángulo con el acero tratado con ácido forma un ángulo mayor que con el acero sin tratamiento, lo que permite reducir la interacción de AC-1018 con el crudo. Los demás valores de ángulos con el depósito de PPy en AC-1018 muestran un comportamiento similar, formando un ángulo mayor en donde el acero fue tratado con ácido, o sea, en una superficie rugosa.

La gráfica muestra que el depósito de PPy-KNO₃, C/T, V.C. posee el valor más alto de ángulo de contacto, el cual cumple con las características suficientes para aumentar la oleofobicidad del AC-1018 con respecto al crudo.

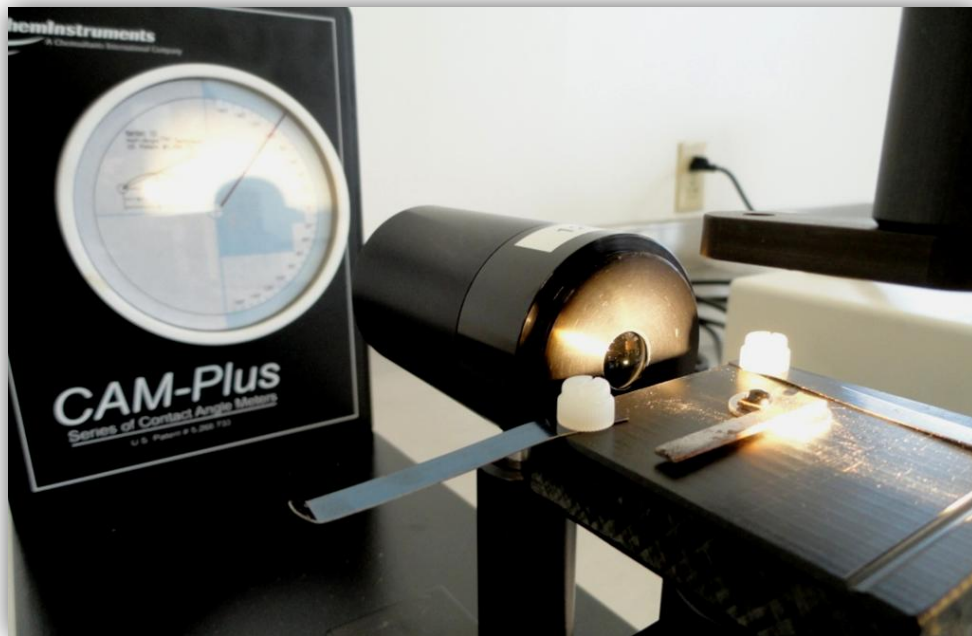


Figura 3.50. Medición de ángulo de contacto de una gota de crudo/asfaltenos con AC-1018 S/T.

Tabla 7. Valores de ángulo de contacto de crudo/asfaltenos con los depósitos seleccionados.

Muestra	Angulo de contacto, °
AC-1018 S/T	70
AC-1018 C/T	85
PPy-KNO ₃ , S/T, V.C.	83
PPy-KNO ₃ , C/T, V.C.	90
PPy-K ₂ SO ₄ , S/T, P.C.	70
PPy-K ₂ SO ₄ , C/T, P.C.	80

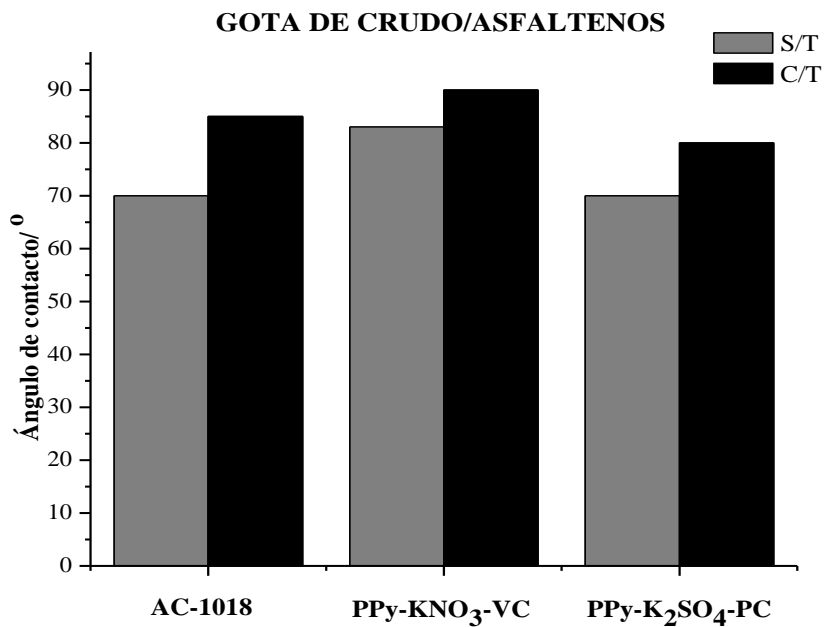


Figura 3.51. Ángulo de contacto de crudo/asfaltenos con los depósitos seleccionados.

Estos resultados permiten concluir que una superficie rugosa cambia el ángulo de contacto, aumentándolo. Los resultados con gota de agua tienen una relación con los resultados obtenidos con crudo/asfaltenos, ya que con una superficie rugosa, el ángulo de interacción entre el líquido y el sólido aumenta.

3.9. Análisis de la rugosidad de la película con el ángulo de contacto de gota de crudo.

La rugosidad juega un papel importante para la hidrofobicidad del depósito polimérico. De acuerdo a la literatura^{3.19}, la hidrofobicidad incrementa conforme aumenta la rugosidad del material. En la Figura 3.52 se muestra la variación del ángulo de contacto de gota de crudo con la rugosidad de los depósitos. Los materiales con mayor rugosidad presentaron mayor ángulo de contacto (d, e y f) que los que tienen rugosidades bajas (a, b y c). Se observa que el ángulo de contacto del depósito de PPy-KNO₃, C/T, V.C. aumentó 20° con respecto al AC-1018 S/T., por lo tanto, este resultado muestra que tal polímero bajo ciertas condiciones es eficiente para reducir el contacto de asfaltenos con el AC-1018.

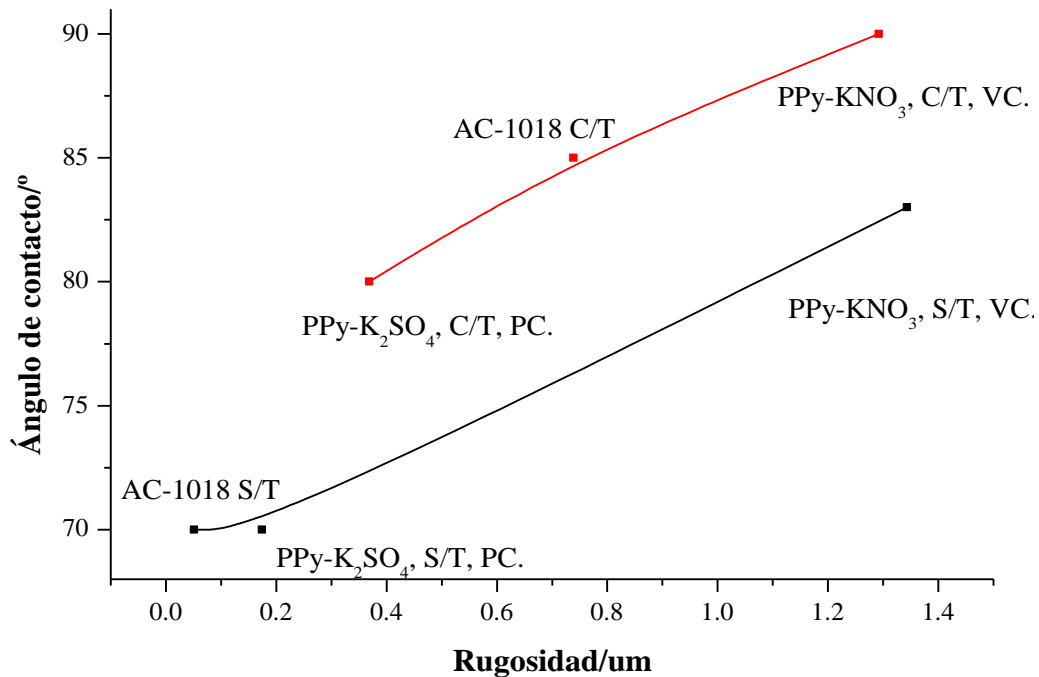


Figura 3.52. Relación del ángulo de contacto de crudo con la rugosidad de la película.

3.10. Análisis del área superficial de nódulo de la película con el ángulo de contacto de gota de crudo.

Los tamaños de los aglomerados con figuras geométricas en forma de nódulos formados en la película depositada en AC-1018 variaron dependiendo el electrolito y técnica utilizada. Los valores del área superficial del nódulo de cada película depositada fueron obtenidos por promedio. La Figura 3.53 muestra la variación del ángulo de contacto con respecto al área superficial del nódulo promedio de la película de polímero. Se observa que el ángulo de contacto aumenta conforme incrementa el área de los nódulos, sin embargo, existe una disminución del ángulo de contacto con las películas con mayor área superficial de los nódulos. El comportamiento del ángulo de contacto con respecto al área superficial del nódulo no mostró una tendencia, por lo que es necesario hacer más reproducible este análisis. La película que presentó mayor ángulo de contacto es el depósito de PPy-KNO₃, C/T, V.C.

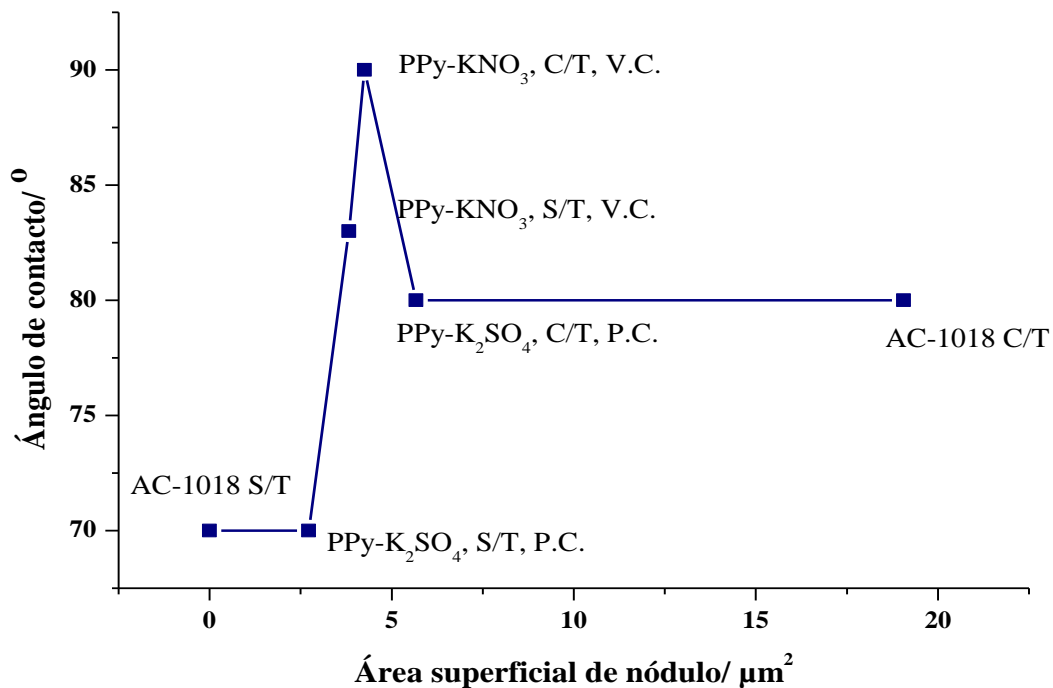


Figura 3.53. Relación del ángulo de contacto de crudo con el área superficial de nódulo de la película.

3.11. Bibliografía.

- 3.1.- U. Páramo, N. Batina, M. Ángeles, “Preparación de películas de polipirrol depositadas en electrodos de acero para su aplicación como películas inhibidoras de la corrosión”, *XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, 2011.
- 3.2.- O.E. Vázquez, J. Guzmán, U. Páramo, “Estudio del electrodeposición de PPy en sustrato de acero al carbón 1018”, *4º Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria*, pp. 74, 2012.
- 3.3.- O.E. Vázquez, J. Guzmán, U. Páramo, “Caracterización de películas de PPy en acero al carbón (1018)”, *XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ*, pp. 4156-4161, 2012.
- 3.4.- O.E. Vázquez, J.L. Rivera, M.Y. Chávez, A.M. Mendoza, U. Páramo, J. Guzmán, “Estudio de la interacción entre asfalto y acero al carbón con película de polipirrol”, *VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica QUIMICUBA 2012*, pp. 277, 2012.
- 3.5.- B.B. Damaskín, O.A. Petri, Fundamentos de la electroquímica teórica I, MIR, 1981.
- 3.6.- A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods, fundamentals and applications, Wiley, 2001.
- 3.7.- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, 1966.
- 3.8.- S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet, “Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors”, *Synthetic Metals*, Vol. 158, No. 11, pp. 453-461, 2008.
- 3.9.- X. Hu, G. Wang, T.K.S. Wong, “Effect of aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions”, *Synthetic Metals*, Vol. 106, No. 3, pp. 145-150, 1999.
- 3.10.- C. Mendoza, L.A. Bahena, M.A. Meléndez, C. Velasquillo, “Diseño, construcción y aplicación de un sistema de electrodeposición química: películas de quitosan sobre acero inoxidable”, *Revista Mexicana de Física*, Vol. 52, No. 2, pp. 244-250, 2006.
- 3.11.- W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, L. Duc, “The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers”, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 11, pp. 2366-2372, 2006.

- 3.12.- M.G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, "Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 60, No.3, pp. 178-185, 2007.
- 3.13.- E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán, "Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint", *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 3, pp. 721-728, 2008.
- 3.14.- J.I. Martins, M. Bazzaoui, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, L. Martins, "Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure", *Synthetic Metals*, Vol. 129, No. 3, pp. 221-228, 2002.
- 3.15.- S. Biallozor, A. Kupniewska, "Conducting polymers electrodeposited on active metals", *Synthetic Metals*, Vol. 155, No. 3, pp. 443-449, 2005.
- 3.16.- G.K. Gomma, "Corrosion of low-carbon steel in sulphuric acid solution in presence of pyrazole-halides mixture", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 55, No. 3, pp. 241-246, 1998.
- 3.17.- Y. Wang, D.O. Northwood, "An investigation into the nucleation and growth of an electropolymerized polypyrrole coating on a 316L stainless steel surface", *Thin Solid Films*, Vol. 516, No.21, pp. 7427-7432, 2008.
- 3.18.- J.I. Martins, M. Bazzaoui, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, L. Martins, "Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure", *Synthetic Metals*, Vol. 129, No. 3, pp. 221-228, 2002.
- 3.19.- P. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls and Waves*, Springer, 2004.
- 3.20.- I.L. Lehr, S.B. Saidman, "Morphology and properties of polypyrrole electrosynthesized onto iron from a surfactant solution", *Synthetic Metals*, Vol. 159, No. 15-16, pp. 522-528, 2009.
- 3.21.- M.P. Gurrola, I.L. Escalante García, S.M. Durón Torres, L.G. Arriaga Hurtado, "Evaluación electroquímica de diversos soportes para su uso en electrodos de oxígeno en celdas de combustible regenerativas unificadas", *XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, pp. 113-123, 2010.
- 3.22.- J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, third edition, Springer, 2002.

- 3.23.- R.A. Khalkhali, W.E. Price, G.G. Wallace, "Quartz crystal microbalance studies of the effect of solution temperature on the ion-exchange properties of polypyrrole conducting electroactive polymers", *Reactive and Functional polymers*, Vol. 56, No. 3, pp. 141-146, 2003.
- 3.24.- Y. Wang, K. Rajeshwar, "Electrocatalytic reduction of Cr(VI) by polypyrrole modified glassy. Carbon electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 425, No. 1-2, pp. 183-189, 1997.
- 3.25.- D. Kowalski, M. Ueda, y T. Ohtsuka, "The effect of counter-anions on corrosion resistance of steel covered by bi-layered polypyrrole film", *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 8, pp. 3442-3452, 2007.
- 3.26.- L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial", *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 24, pp. 1857-1860, 2002.
- 3.27.- M. Hinojosa, M.E. Reyes, "La rugosidad de las superficies: Topometría", *Ingenierías*, Vol. 4, No. 11, pp. 27-33, 2001.
- 3.28.- S.I. Cho, S.B. Lee, "Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 41, No. 6, pp. 699-707, 2008.
- 3.29.- A. Saniere, I. Hénaut, J.F. Argiller, "Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, Vol. 59, No. 5, pp. 455-466, 2004.
- 3.30.- A. Lafuma, D. Quéré, "Superhydrophobic states", *Nature Materials*, Vol. 2, pp. 457-460, 2003.

CONCLUSIONES

Los depósitos de PPy en AC-1018 dependieron principalmente del electrolito y de la técnica electroquímica utilizada, bajo las condiciones de electrosíntesis y electrodos manejados. Los depósitos formados mediante voltamperometría cíclica se lograron solamente en electrolito de KNO_3 . Sin embargo, con la técnica de potencial constante se lograron los depósitos en electrolitos de K_2SO_4 y KNO_3 .

La caracterización por SEM de los depósitos en AC-1018 mostraron la morfología característica de los polímeros conductores. El tratamiento previo del AC-1018 con HNO_3 al 10% no influyó en el depósito de PPy en AC-1018 S/T y C/T, sin embargo, si influyó en la morfología del PPy formado, creando superficies poco uniformes. En la caracterización por AFM, los depósitos manifestaron rugosidad alta en comparación con la rugosidad del AC-1018 S/T. Se observaron mayor cantidad de polímero en los depósitos en AC-1018 C/T, por la rugosidad superficial de anclaje que generó el ácido.

Respecto a la estabilidad y adherencia de los depósitos en el AC-1018, los depósitos de PPy no mostraron una variación significativa antes y después de la prueba de estabilidad. Se esperaba que los espesores de las películas disminuyeran después de la prueba de estabilidad debido al desprendimiento/daño que sufre el depósito por los procesos de carga y descarga, pero sucedió lo contrario en el depósito de PPy en AC-1018 S/T en KNO_3 con la técnica de voltamperometría cíclica y en el depósito de PPy en AC-1018 C/T en KNO_3 con la técnica de potencial constante.

La caracterización electroquímica del depósito de PPy con KNO_3 en AC-1018 S/T con la técnica de potencial constante mostró la menor diferencia entre el espesor antes de la prueba y el espesor después de la prueba de estabilidad, o sea, el polímero depositado no sufrió mucho desgaste/desprendimiento del AC-1018. El depósito de PPy con KNO_3 AC-1018 C/T con la técnica de voltamperometría cíclica mostró el mayor cambio entre el espesor antes de la prueba y el espesor después de la prueba de estabilidad, por lo que este depósito obtuvo la menor capacidad de adherencia en el AC-1018.

La mayoría de los EDS mostraron una disminución del carbono y nitrógeno y un aumento de hierro y oxígeno después de la prueba de estabilidad en AC-1018 S/T y C/T debido al proceso de degradación del polímero. Este comportamiento fue diferente en los

depósitos en K_2SO_4 en AC-1018 S/T y C/T con la técnica de potencial constante, los cuales manifestaron un incremento de carbono después de la prueba de estabilidad.

Así mismo, se efectuaron los depósitos utilizando el PTh. La caracterización de SEM de las películas de PTh en AC-1018 S/T y C/T con la técnica de voltamperometría cíclica mostró una formación de película delgada de color café-tornasol en AC-1018 S/T, la cual no cubrió totalmente la superficie del acero. El depósito en el AC-1018 C/T fue muy delgado de color amarillo-café, detrás del depósito se observó claramente la superficie rugosa del AC-1018 que se obtuvo por el tratamiento con ácido.

El EDS de AC-1018 S/T y C/T demostró que existió una cantidad pequeña o nula de polímero, ya que el porcentaje en peso del carbono fue muy parecido a la cantidad de carbono presente en el AC-1018 sin depósito. Con la técnica de potencial constante, los depósitos de PTh no se lograron en AC-1018 S/T y C/T. Por lo tanto, los depósitos realizados con PTh no cumplieron con las características necesarias para la aplicación de estudio.

Los materiales que presentaron mejores propiedades electroquímicas, morfológicas y espectroscópicas para la aplicación de interés fueron los depósitos de PPy con KNO_3 en AC-1018 S/T y C/T con la técnica de voltamperometría cíclica y con K_2SO_4 en AC-1018 S/T y C/T con la técnica de potencial constante.

El ángulo de contacto de agua con el AC-1018 S/T fue menor de 90° , o sea, fue una superficie hidrofílica y con el AC-1018 C/T fue mayor de 90° , o sea, fue una superficie hidrofóbica. Los ángulos de contacto de agua con los depósitos en AC-1018 S/T fueron menores que los depósitos en AC-1018 C/T. La mayoría de los depósitos adquirieron un comportamiento hidrofílico, excepto el depósito de PPy- KNO_3 , C/T, V.C. que alcanzó un valor de 125° . El ángulo de contacto del crudo con el AC-1018 fue influenciado por la rugosidad de la película polimérica. Conforme aumentó la rugosidad, aumentó el ángulo de contacto.

El material con mayor eficiencia para inhibir el depósito de asfaltenos fue el depósito PPy- KNO_3 , C/T, V.C, formando un ángulo de 90° entre la película de PPy y la gota de crudo.

CONTRIBUCIONES

Los resultados mostrados en este proyecto de investigación fueron presentados en diversos congresos nacionales e internacionales, como son:

- 4° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria “Innovaciones multidisciplinares”. Tampico, Tam, México. 2012. (Anexo A2.1).
- XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ “La ingeniería química y la sustentabilidad”. San José del Cabo, BCS, México. 2012. (Anexo A2.2).
- VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica “QUIMICUBA 2012”. La Habana, Cuba. 2012. (Anexo A2.3).
- XI Encuentro de Investigadores de Posgrado de Ingeniería Química en el ITCM. Cd. Madero, Tam, México. 2012. (Anexo A2.4).
- XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la AMIDIQ “La ingeniería química en la biotecnología y energía”. Mazatlán, Sinaloa, México. 2013.

PROPUESTA DE TRABAJO A FUTURO

El PPy depositado en AC-1018 mostró una cierta repulsión al crudo/asfaltenos, sin embargo es necesario hacer más eficiente esta capa polimérica para la inhibición, ya sea añadiendo otras cadenas o grupos funcionales a la matriz polimérica de PPy, como por ejemplo, un ácido orgánico. Existen estudios en donde utilizan ácidos orgánicos para inhibir la precipitación de asfaltenos, por lo que sería interesante funcionalizar el PPy con algún ácido como el caprílico o palmítico y estudiar su eficiencia en la inhibición de crudo/asfaltenos en AC-1018.

ANEXO 1

A1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

A1.1.1. Introducción de SEM.

La microscopia electrónica de barrido nació en 1958 por Manfred Von Arden cuando basándose en estudios experimentales construyó un prototipo de microscopia de esta índole. Sin embargo, no alcanzó un completo desarrollo hasta los años 60. En comparación con la microscopia electrónica convencional, la microscopia electrónica de barrido presenta dos ventajas:

- ✓ Permite observar áreas mayores sobre la superficie de los objetos.
- ✓ Puede proporcionar más información sobre la estructura y composición del objeto debido a la gran cantidad de interacciones que realizan los electrones del haz de observación entre sí y con el propio objeto de estudio.^{A1.1}

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.^{A1.2} En el SEM la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

A1.1.2. Principio de operación de SEM.

Los componentes básicos del SEM son los siguientes:

- ✓ Cañón de electrones
- ✓ Lentes magnéticas
- ✓ Sistema de vacío
- ✓ Placa fotográfica
- ✓ Sistema de registro

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional ó muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Podemos también adquirir la señal de rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.^{A1.3} La Figura A1.1 muestra el SEM ocupado en éste proyecto: a) SEM y b) EDS.

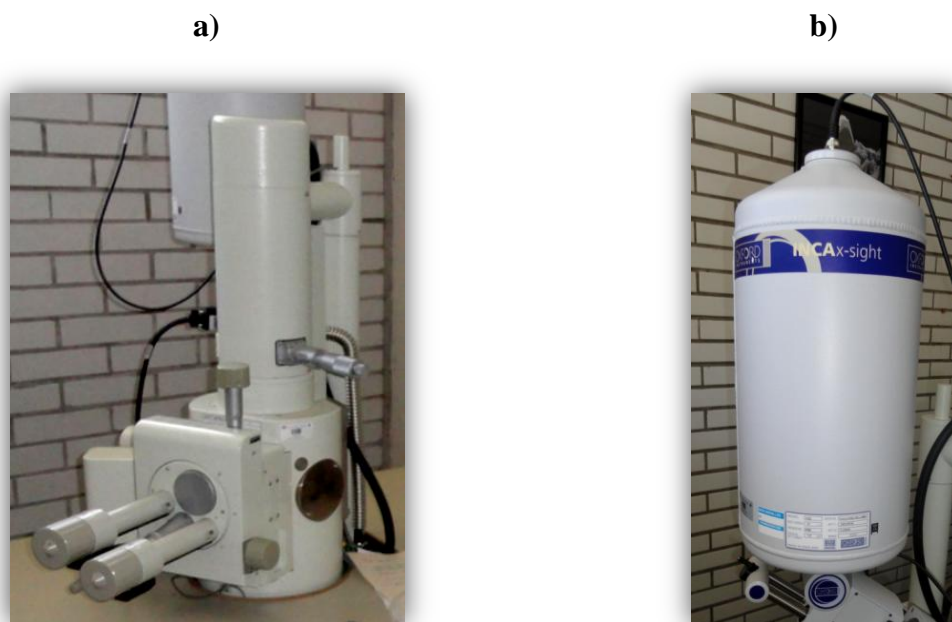


Figura A1.1. a) Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6390LV y b) Microanalizador de rayos X INCAx-sight, Oxford Instruments.

Las muestras destinadas al SEM han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. En caso de que las muestras necesiten ser conductoras, existen técnicas para hacer las muestras conductoras. Las técnicas son: recubrimiento de muestras en bajo vacío y en alto vacío.

A1.1.3. Aplicaciones del SEM.

En general, tiene aplicaciones en todas aquellas ramas de la ciencia que tienen por objeto de estudio la morfoestructura de muestras, como en paleontología, cristalografía, microelectrónica, arte y ciencias de materiales, botánica, microbiología, parasitología, histología y citología. El SEM es utilizado para conocer la morfología de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Permite incorporar sistemas de detección de energía dispersiva de rayos X y electrones lo cual es útil para la detección cualitativa y cuantitativa de distintos elementos químicos.^{A1.1}

A1.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

A1.2.1. Introducción de AFM.

Desde su aparición en los 80's, el microscopio de fuerza atómica o AFM (Atomic Force Microscope), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas. El AFM trabaja en diferentes modos de operación como tapping, contacto e imagen de fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética. La Figura A1.2 muestra el AFM utilizado durante este proyecto.



Figura A1.2. Microscopio de fuerza atómica, Veeco di Innova, Bruker.

A1.2.2. Principio de operación de AFM.

La técnica SPM (Scanning Probe Microscope) proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada para obtener las propiedades físicas de los materiales simultáneamente.^{A1.4} Todos los SPM's tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración como se muestra en la Figura A1.3.^{A1.5-7} La punta se selecciona de acuerdo al tipo de

muestra y a las propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos. También se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado. El mayor intervalo de operación de un escáner es de 100 micras en movimiento lateral y 10 micras en movimiento vertical. Los sistemas de control y aislamiento de vibración son similares para la mayoría de SPM's.^{A1.8}

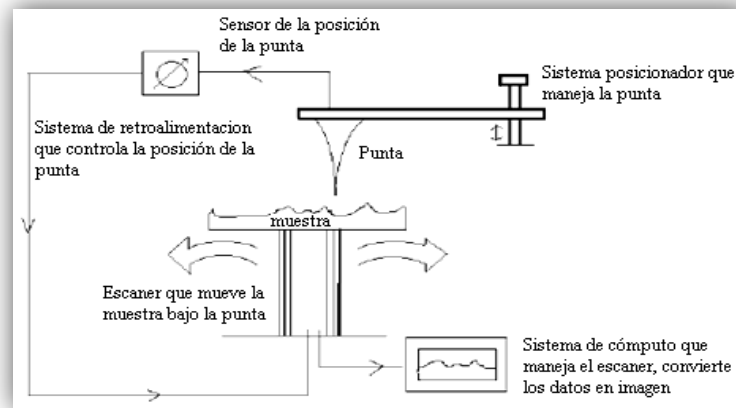


Figura A1.3. Diagrama general de un SPM.

El AFM monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

A1.2.3. Evaluación cuantitativa de las propiedades morfológicas.

La rugosidad de la superficie de los materiales es expresada por el factor Rq (media aritmética de las desviaciones del perfil). Se han estudiado de manera especial imágenes en

tercera dimensión obtenidas mediante AFM para evaluar cuantitativamente la morfología superficial de películas.^{A1.9-11}

El análisis de la rugosidad permite encontrar parámetros de desigualdad (rugosidad) en toda la imagen (superficie) y evalúa variaciones en la altura “z”. El método para la estimación de la rugosidad se basa en el siguiente planteamiento: en un terreno uniforme (poco rugoso), los vectores perpendiculares a la superficie del mismo serán aproximadamente paralelos y, en consecuencia, presentarán una dispersión baja (mide variaciones en la dimensión z). Al contrario, en un terreno rugoso, los cambios de pendiente y orientación harán que dichos vectores presenten una dispersión mayor.^{A1.12}

Así también, se tiene que la varianza esférica^{A1.13} es un valor estadístico que mide la dispersión de una muestra formada por vectores, es decir, por elementos definidos por una longitud (modulo) y un sentido en un espacio tridimensional. Este valor estadístico puede ser utilizado como indicador de la rugosidad mediante métodos matemáticos que parten de modelos digitales de pendientes y orientaciones.^{A1.14}

La rugosidad está representada por Rq y está dada por la ecuación:

$$Rq = R \left\{ f \left[\sum (Z_i - Z_{ave})^2, N \right] \right\}$$

en donde:

Zave= cálculo del valor promedio en “Z” dentro de un área.

Zi= valor corriente de “Z”.

N= número de puntos en el área dada.

A1.2.4. Aplicaciones del AFM.

La aplicación de las técnicas de SPM en la investigación de las propiedades (viscoelasticidad y dureza) y la microestructura de los materiales permite obtener imágenes con resolución del orden de los nanómetros. Además, estas técnicas proporcionan imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras. Por ejemplo, una micrografía de un polímero depositado en un sustrato de vidrio proporciona información topográfica de la superficie y las mediciones de altura del depósito.

A1.3. Ángulo de contacto.

A1.3.1. Introducción de ángulo de contacto.

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90 grados (ángulo interno de la gota), teniendo como resultado que el líquido moja la superficie.^{A1.15} En la Figura A1.4 se muestra tres tipos de comportamiento de mojabilidad de una gota en una superficie solida.

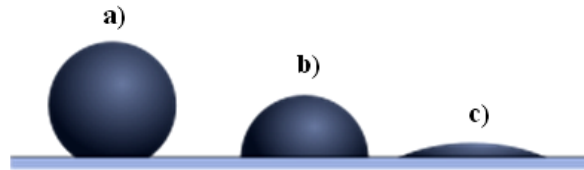


Figura A1.4. La gota a) está sobre una superficie hidrofóbica mientras que la gota c) está sobre una superficie hidrofílica.

Cuando un volumen pequeño de líquido se coloca en una superficie solida en aire, el estado de equilibrio entre los dos materiales y el vapor que rodea, corresponde a la figura de una gota líquida. La energía de la superficie solida en el vapor rodeante se denota como γ_{sv} , la tensión superficial del líquido γ_{lv} y la energía interfacial del solido-líquido como γ_{sl} , las cuales se muestran en la Figura A1.5.

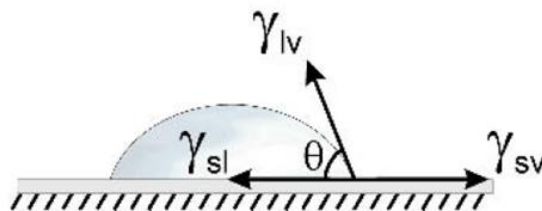


Figura A1.5. Tensiones superficiales (γ) y el ángulo de contacto (θ) cuando una gota de líquido se coloca en una superficie solida en la atmosfera de vapor.

El ángulo entre la superficie sólida y la tangente de la gota se llama ángulo de contacto, θ , y es una medida directa del cómo un líquido moja un sólido. La relación entre las tensiones superficiales y el ángulo de contacto se expresa en la ecuación de Young-Dupré.^{A1.16,17}

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

Las mediciones del ángulo de contacto se bastan simples, pero debido a que la técnica es muy sensible, la limpieza es extremadamente importante. El instrumento más comúnmente usado para determinar el ángulo de contacto se llama goniómetro.

En muchos casos, el agua se usa como líquido estándar cuando se mide los ángulos de contacto. Una superficie que el agua moja (ángulo de contacto bajo) se llama hidrofílica, mientras los materiales con ángulo de contacto alto son hidrofóbicos.

Un líquido en una superficie sólida debería encontrarla energéticamente favorable para mover desde una área con mojabilidad más baja (ángulo de contacto alto) hacia una mojabilidad más alta.^{A1.18,19} Por lo tanto, las transiciones de las regiones mojadas a no mojadas son muy importantes en aplicaciones microfluidicas para guiar y regular el flujo de líquido en la superficie. Varias publicaciones se han presentado en los últimos años sobre cómo cambiar el ángulo de contacto de una superficie. Los estímulos externos pueden ser, por ejemplo, la temperatura,^{A1.20} la luz,^{A1.21} los campos eléctricos,^{A1.21} o la electroquímica.^{A1.23}

Aparte de la energía superficial del material sólido, la topografía superficial también puede afectar el comportamiento de mojabilidad. Una superficie estructurada con rugosidad alta disminuirá los ángulos de contacto del agua comparada con un material liso si el ángulo de contacto original es menor de 90°. La topografía de la superficie forma capilares pequeños para el agua. El líquido puede penetrar los microcanales y por lo tanto mojar rápidamente la superficie. Si el ángulo es más grande de 90°, la superficie irregular resultará en un ángulo mucho más grande. En este caso el agua no puede entrar a los capilares y tiene que formar ángulos más grandes a la superficie sólida disponible.

La creación de la superficie rugosa es una técnica común para lograr superficies superhidrofilicas y suoperhidrofobicas, artificialmente como también en la naturaleza. Sun y colaboradores^{A1.24} han logrado un cambio térmico reversible del ángulo de contacto de la gota entre ~ 0 y 150° . Un ejemplo famoso de una superficie superhidrofóbica en la naturaleza es la hoja de la planta de lotus. Esta estructura ingeniosa raramente esta mojada cuando llueve y también se limpia por sí misma, ya que el agua forma ángulos de contacto grandes y simplemente resbala de la superficie cerosa de las hojas.^{A1.25,26} La Figura A1.6 muestra el equipo de ángulo de contacto ocupado en este proyecto de investigación.



Figura A1.6. Ángulo de contacto, CAM-plus, ChemInstruments.

A1.3.2. Aplicaciones de ángulo de contacto.

Los ángulos de contacto son parámetro de interés en problemas donde la interfaz es importante: detergencia, flotación, mojado de superficies, tensión superficial o interfacial de sólidos, análisis de superficies de materiales para uso médico y problemas de adhesión de superficies poliméricas o de otra naturaleza. Los parámetros tensión superficial e interfacial también tienen interés en los procesos indicados anteriormente.

La adsorción de tensioactivos u otro tipo de sustancias en la interfaz aceite-agua o aire-agua resulta de gran utilidad en diversas tecnologías relacionadas con la agricultura, como el uso de pesticidas, problemas de medio ambiente, productos como pinturas, tintas, petróleo, aditivos, en procesos de emulsificación y solubilización etc.^{A1.27}

A1.4. Bibliografía

- A1.1.- <http://html.rincondelvago.com/microscopia-electronica-de-barrido.html>, 2012.
- A1.2.- L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F. Meyers, Polymer microscopy, Springer, 3th ed, 2008.
- A1.3.- http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido, 2012.
- A1.4.- D.A. Bonnell, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Wiley-VCH, 2nd ed, 2001.
- A1.5.- J.D. Jacson, Classical Electrodynamics, John Wiley and sons, 1998.
- A1.6.- S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and sons, 1981.
- A1.7.- A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Prees, 1988.
- A1.8.- H.J. Guentherodt, R. Wiesendanger, Scanning Tunneling Microscopy I, Springer-Verlag, 1992.
- A1.9.- A. Kaynak, "Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films", *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, No. 3, pp. 271-285, 1997.
- A1.10.- T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R.G. Compton, "AFM studies of polypyrrole film surface morphology I. The influence of film thickness and dopant nature", *Synthetic Metals*, Vol. 93, No. 1, pp. 59-64, 1998.
- A1.11.- T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R.G. Compton, "AFM studies of polypyrrole film surface morphology II. Roughness characterization by the fractal dimension analysis", *Synthetic Metals*, Vol. 93, No. 1, pp. 65-71, 1998.
- A1.12.- L.E. Band, "Spatial Aggregation of Complex Terrain", *Geographical Analysis*, Vol. 21, No. 4, pp. 279-293, 1989.
- A1.13.- K.V. Mardia, Statistics of Directional Data, Academic Press, 1972.
- A1.14.- L.G. Upton, J.G. Graham, Fingleton y Bernard, Spatial Data Analysis by Example, John Wiley & Sons, 1989.
- A1.15.- http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81ngulo_de_contacto, 2012.
- A1.16.- F. MacRitchie, Chemistry at Interfaces, Academic Press, 1990.
- A1.17.- A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley and sons, 1990.
- A1.18.- H. Suda, S. Yamada, "Force measurements for the movement of a water drop on a surface with a surface tension gradient", *Langmuir*, Vol. 19, No. 3, pp. 529-531, 2003.

-
- A1.19.- S. Daniel, M.K. Chaudhury, “Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration”, *Langmuir*, Vol. 18, No. 9, pp. 3404-3407, 2002.
- A1.20.- L. Liang, P.C. Rieke, J. Liu, G.E. Fryxell, J.S. Young, M.H. Engelhard, K.L. Alford, “Surfaces with reversible hydrophilic/hydrophobic characteristics on cross-linked poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels”, *Langmuir*, Vol. 16, No. 21, pp. 8016-8023, 2000.
- A1.21.- K. Ichimura, S.K. Oh, M. Nakagawa, “Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface”, *Science*, Vol. 288, No. 5471, pp. 1624-1626, 2000.
- A1.22.- M.W.J. Prins, W.J.J. Welters, J.W. Weekamp, “Fluid Control in Multichannel Structures by Electrocapillary Pressure”, *Science*, Vol. 291, No. 5502, pp. 277-280, 2001.
- A1.23.- B.S. Gallardo, V.K. Gupta, F.D. Eagerton, L.I. Jong, V.S. Craig, R.R. Shah, N.L. Abbott, “Electrochemical Principles for Active Control of Liquids on Submillimeter Scales”, *Science*, Vol. 283, No. 5398, pp. 57-60, 1999.
- A1.24.- T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, D. Zhu, “Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity”, *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 43, No. 3, pp. 357-360, 2004.
- A1.25.- http://www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/en/lotus_effect_multimedia.html, 2012.
- A1.26.- L. Feng, S. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, “Superhydrophobic surfaces: From natural to artificial”, *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 24, pp. 1857-1860, 2002.
- A1.27.- http://www.ucm.es/info/otri/complutecno/fichas/tec_pagalera1.htm, 2012.

ANEXO 2


A2.1. Reconocimiento de la Academia Mexicana Multidisciplinaria.



A2.2. Reconocimiento de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química.



A2.3. Reconocimiento de la Sociedad Cubana de Química.



Sociedad Cubana de
Química

QUIMICUBA'2012

**VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA,
INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA**

**8TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY,
CHEMICAL ENGINEERING AND BIOCHEMISTRY**

LA HABANA/HAVANA, CUBA, OCTUBRE/OCTOBER, 9-12, 2012
HOTEL MELIA HABANA

La Sociedad Cubana de Química (SCQ) y el Comité Organizador se complacen en reconocer a: Excmo. Edgardo Vázquez Noriega

por su participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica de la SCQ, que se efectuó del 9 al 12 de octubre del 2012 en las instalaciones del Hotel Meliá-Habana, La Habana, Cuba, con el trabajo titulado:

Estudio de la interacción entre asfalto y acero al carbón con película de polipirrol

Presentado en la temática:

- QUÍMICA: ENSEÑANZA E HISTORIA
- QUÍMICA: ORGÁNICA
- QUÍMICA: INORGÁNICA Y ANALÍTICA
- QUÍMICA: FÍSICA Y COMPUTACIONAL
- QUÍMICA: MATERIALES Y NANOCIENCIAS
- QUÍMICA: INDUSTRIAL, INGENIERÍA Y AMBIENTAL
- QUÍMICA: PRODUCTOS NATURALES, MEDICINAL Y FARMACÉUTICA
- SIMPOSIO BIOQUÍMICA Y BIOLOGÍA MOLECULAR

En la condición de:

Delegado Conferencista Presentación Oral Póster

Participante Acompañante

Dra. Abián Díaz

Secretario Científico de la Temática
Sociedad Cubana de Química

A2.4. Reconocimiento de la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.

SEP
Institutos Tecnológicos

DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

SEP

Otorga el presente
Reconocimiento
a

Vázquez N. Oscar Edgardo, Rivera A. José L., Chávez C. Ma. Yolanda, Páramo G. Ulises y G. Pantoja Javier
por haber participado con la Ponencia:
Electrosíntesis y caracterización morfológica de PPy depositado en acero al carbón.
en el XI Encuentro de Investigadores de Posgrado de Ingeniería Química dentro del marco del VI Encuentro de Investigadores de Posgrado efectuado en nuestro instituto del 10 al 14 de diciembre del presente

Cd. Madero, Tam, a 10 de diciembre de 2012

"Por mi patria y por mi bien"

M.P. Ma. Yolanda Chávez Cinco
Jefa de la DEPI

S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION
ITCM

Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván
Presidente del Comité Organizador

ITCM-AD-PO-009-03

Rev. 0