



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ÁNGULO DE CONTACTO DE
DISOLUCIONES ACUOSAS DE
TENSOACTIVOS ETOXILADOS EN
SUPERFICIES DE ASFALTENO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA
PRESENTA

Ana Laura Pacheco Martínez



MÉXICO, D.F.

AÑO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL: Profesor: CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
SECRETARIO: Profesor: JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES
1º SUPLENTE: Profesora: GUADALUPE LEMUS BARAJAS
2º SUPLENTE: Profesor: FEDERICO DANIEL SANDOVAL IBARRA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de superficies, Edificio F Laboratorio 310, Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

SUSTENTANTE:

ANA LAURA PACHECO MARTÍNEZ

Agradecimientos

El proceso de titulación para convertirme académicamente en química ha sido extenuante, pues para mí representa mucho más que un título. A todas aquellas personas que han contribuido, mis sinceros agradecimientos.

A mi madre y mi padre: **Yolanda Martínez Torres** y **José Luis Pacheco Reyes**, con mucho amor y gratitud. Parece sencillo a la distancia pero no lo ha sido en lo absoluto, gracias por la vida misma, las cuidados, el gran amor, las enseñanzas, por apoyarme siempre... aunque en ocasiones no estén de acuerdo, por mostrarme el valor de la libertad. Mis primeras experiencias de aprendizaje y conocimientos vinieron de ustedes, de ustedes aprendí también a nunca dejar de aprender.

A mis hermanos: *Fernando Pacheco Martínez* y *Leonardo Pacheco Martínez*, porque crecer juntos implica muchas cosas, que a veces no se dicen, pero que se sienten. Los quiero.

A quién desde que llegue al laboratorio de superficies llame "sensei", la persona que me asesoró y guió en el presente trabajo y de quién efectivamente he aprendido mucho, no sólo de fisicoquímica. A mi asesor, amigo y compañero de lucha *José Luis López Cervantes*.

A *Andreia* Trejo, porque podemos compartir toda nuestra inmundicia y seguiremos siendo amigas, o mejor dicho y por eso somos amigas.

A *Alicia* García, *Sheila* Francisco, *Gabriela* Gómez y *Yázmin* Arenas, gracias por tantas experiencias y aventuras, por aprender y crecer juntas, porque no sería quién soy sin ustedes, porque a pesar de que la vida nos lleve por caminos distintos, seguiremos siendo y estando juntas; las quiero.

A Pedro López, Astrid Vázquez y Luis Hernández (*Peter*, *Jacks* y *Channels*), mis amigos químicos, mis compañeros de aventuras, mis *homes*.

A mis amigos y compañeros del Curso Popular ¡Zapata Vive...!: Alfredo Fernández, Ángel García, Mariana Romero, Daniel Rodríguez, Daniel Cobos, juntos somos esa otra sociedad por la que luchamos.

Al "Doc", el Dr. Jesús Gracia Fadrique, por aceptarme como parte de su equipo de trabajo en el laboratorio de superficies, los consejos y aportaciones al presente trabajo así como por las experiencias durante el desarrollo del mismo.

A mis amigos y compañeros de superficie, de todos he aprendido no sólo del trabajo en laboratorio sino de la vida, a todos los aprecio: Esteban, Caro, Federico, Alberto Collado, Mario Martínez, la maestra Miriam, Viky, Andrés, Gerardo, Mario Alanis.

A Arturo García (*R2D2*) por nerdear juntos, aprender juntos, narcisear juntos...

A Esther, quién sin duda ha sido parte del proceso, dentro de otro más grande, que aún no concluye.

Al proyecto SENER-CONACyT 144156 Convenio DON-IE-005, al proyecto CONACyT convenio IE3292 y al CoNaCyT programa PAPITT clave IN114015 por el financiamiento otorgado.

Dedicatoria

A Angélica Martínez Torres[†], mi tía Angel.
Con cariño infinito que trasciende dimensiones.

Nomenclatura

η_D	Índice de refracción
μ_i	Potencial químico
Φ	Porción de área superficial sólido-líquido
π	Presión superficial
\mathfrak{R}	Factor de rugosidad
θ	Ángulo de contacto
a	Área
C_s	Coefficiente de extensión normalizado
F	Energía de Helmholtz del sistema
F^*	Energía de Helmholtz de superficie
G	Energía de Gibbs del sistema
G^*	Energía de Gibbs de superficie
H	Entalpía del sistema
H^*	Entalpía de superficie
n_m^*	Número de moles de los componentes del sistema de superficie
P	Presión
q	Calor
S	Entropía
S^*	Entropía de superficie
T	Temperatura
U	Energía interna
U^*	Energía interna de superficie

V	Volumen
V^*	Volumen de superficie
W	Trabajo superficial
w	Trabajo
W^a	Trabajo de adhesión
W^c	Trabajo de cohesión
Γ_i	Concentración de superficie
\mathcal{S}	Coefficiente de extensión
σ^o	Tensión superficial de componente puro
θ^*	Ángulo de contacto aparente
n_i	Número de moles
$NF - m$	Familia homóloga de nonil fenol con m número de óxidos de etileno
x_{cmc}	Concentración micelar crítica en fracción mol
HLB	Balance hidrofílico-lipofílico
MM	Masa molar
s / H_2O	Solubilidad en agua
W/O	Emulsión de agua en aceite (Water/Oil)

Índice general

1. Antecedentes	15
2. Termodinámica de equilibrio de fases	22
2.1. Potenciales termodinámicos	22
2.2. Ecuación de Gibbs-Duhem	27
2.3. Equilibrio sólido-líquido	29
3. Termodinámica de interfases	31
3.1. Tensión superficial y energía de superficie	32
3.1.1. Anfifilos	34
3.1.2. Interfase líquido-vapor	35
3.1.3. Interfase líquido-líquido	36
3.1.4. Interfase sólido-vapor	36
3.1.5. Interfase sólido-líquido	38
3.2. Potenciales termodinámicos de superficie	38
3.3. Ecuación de Gibbs-Duhem de una superficie	40
3.4. Ecuación de adsorción de Gibbs	40
3.5. Tensoactivos etoxilados en disolución acuosa	41
3.5.1. Parámetros termodinámicos de los NF-m en la superficie	42
4. Mojado	43
4.1. Ángulo de contacto	44
4.1.1. Histéresis del ángulo de contacto.	47
4.1.2. Factores que afectan el ángulo de contacto	47
4.1.3. Aplicaciones del ángulo de contacto	50
4.2. Trabajo de cohesión y adhesión	50
4.3. Coeficiente de extensión	52
5. Asfaltenos	55
5.1. Composición química y propiedades fisicoquímicas	55
5.2. La función de los asfaltenos en las emulsiones de petróleo	57
5.3. Adsorción de asfaltenos sobre superficies de sílice	59
5.3.1. Formación de películas delgadas de asfaltenos	60

6. Protocolo experimental	61
6.1. Equipo	61
6.2. Formación de recubrimientos de asfalteno	64
6.2.1. Lavados de las placas de vidrio	64
6.2.2. Tamaño de la gota	65
6.2.3. Técnica de formación de recubrimiento de asfaltenos	65
6.2.4. Tiempo de inmersión y tiempo de evaporación del disolvente	67
6.2.5. Concentración de las disoluciones de asfaltenos y tamaño de partícula	67
6.3. Caracterización de los recubrimientos de asfaltenos	67
6.3.1. Tiempo de contacto entre las gotas de líquido y el vidrio recubierto	68
6.3.2. Ángulo de contacto de gotas de glicerina y distintos sólidos	68
6.4. Interacción de los recubrimientos de asfaltenos con disoluciones acuosas de $NF - m$	70
6.4.1. Análisis de la forma de la gota en un eje simétrico.	71
7. Resultados y análisis de resultados	72
7.1. Formación de recubrimientos de asfalteno	72
7.1.1. Lavados de las placas de vidrio	72
7.1.2. Tamaño de la gota	73
7.1.3. Tiempo de inmersión	73
7.1.4. Tiempo de evaporación del disolvente	74
7.1.5. Concentración de la disolución de asfaltenos en xileno y tamaño de partícula	75
7.2. Caracterización de los recubrimientos de asfaltenos	77
7.2.1. Tiempo de contacto entre las gotas de líquido y el vidrio recubierto	77
7.2.2. Ángulo de contacto de gotas de glicerina y distintos sólidos	79
7.3. Interacción de los recubrimientos de asfaltenos con disoluciones acuosas de $NF - m$	80
8. Conclusiones	85

Índice de figuras

1.1.	División administrativa de los campos petroleros	16
1.2.	Representación de plataformas petroleras en tierra y costa afuera.	17
1.3.	Esquematación general de la recuperación secundaria de petróleo.	18
1.4.	Estructura de los nonil fenol etoxilados ($NF - m$)	20
1.5.	Ángulo de contacto (θ) formado entre una gota de líquido y una superficie sólida.	21
1.6.	Ejemplo de efecto <i>Loto</i>	21
3.1.	Representación de la región límite entre las fases α y β	34
3.2.	Representación del desequilibrio de fuerzas que experimentan las moléculas en la superficie con respecto de las moléculas de bulto.	35
4.1.	Perfil de una gota de líquido depositada sobre un sólido.	44
4.2.	Representación de los casos de <i>mojado total</i> y <i>no mojado</i>	44
4.3.	Esquematación de ángulos de contacto formados por gotas de agua sobre superficies hidrofóbicas e hidrofílicas.	45
4.4.	Esquematación de ángulos de contacto formados por gotas de agua sobre superficies superhidrofóbicas y superhidrofílicas.	45
4.5.	Fuerzas presentes en el fenómeno de mojabilidad entre una gota de líquido y una superficie sólida.	46
4.6.	Ángulos de contacto de avance y retroceso en una superficie inclinada.	47
4.7.	Modelo de ángulo de contacto de Wenzel.	48
4.8.	Modelo de ángulo de contacto de Cassie-Baxter.	49
4.9.	Trabajo de cohesión (W^c).	50
4.10.	Trabajo de adhesión (W^a).	51
4.11.	Relación entre el coeficiente de extensión (C_s) con el trabajo de adhesión y el ángulo de contacto (θ).	54
5.1.	Molécula de asfaltenos propuesta por J. G. Speight.	56
5.2.	Molécula de asfaltenos propuesta por Delgado.	57
6.1.	Nicomp 380 ZLS.	61
6.2.	Microscopio ZEISS ICM 405.	62
6.3.	Equipo de medición de ángulo de contacto. Control de temperatura adaptado celda de goniómetro y cámara digital adaptada al sistema óptico del goniómetro.	63

6.4.	Esquema de soportes de teflón	66
6.5.	Ejemplo de análisis de las imágenes de las gotas mediante el método ADSA.	71
7.1.	Esquematación del tamaño de las gotas	73
7.2.	Tiempo de evaporación. Imágenes de vistas al microscopio de gotas de glicerina sobre placas de vidrio recubiertas con asfaltenos.	75
7.3.	Ángulo de contacto en función de la concentración de asfaltenos disueltos en xileno	76
7.4.	Tamaño de partícula en función de la concentración (%W) de disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno. Vista al microscopio de placas sumergidas en disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno a distintas concentraciones.	77
7.5.	Ángulo de contacto entre gotas de disoluciones acuosas de $NF - m$ en función del tiempo de contacto.	78
7.6.	Propuesta de interacciones Tensoactivo-Asfaltenos en la interfase líquido-sólido. . .	79
7.7.	Ángulo de contacto entre gotas de glicerina y distintos sólidos.	80
7.8.	Ángulo de contacto entre gotas de glicerina y superficies de asfaltenos tratadas con $NF - m$ a diferentes concentraciones.	82
7.9.	Análisis de interacciones entre los recubrimientos de ASF y disoluciones acuosas de $NF - m$ a distintas concentraciones.	83
7.10.	Perfil de las diferentes superficies sólidas experimentales sobre las que se depositaron gotas de glicerina y su respectivo valor de ángulo de contacto	84

Resumen

México es desde hace algunas décadas un importante productor de hidrocarburos, tales recursos naturales tienen gran importancia en tanto que las formas de vida actuales se sostienen en gran medida de energía producida por estos recursos o a través de ellos. La explotación de los yacimientos petroleros mediante producción natural y recuperación secundaria logra extraer típicamente 30 %, algunas veces hasta un 50 % del total de crudo[37], es decir, las cantidades de hidrocarburos remanentes son altas, y pueden extraerse utilizando distintas tecnologías que en su conjunto son denominadas *recuperación mejorada de petróleo*. En el proceso de extracción del crudo se forma una emulsión de agua en aceite, estas emulsiones son estabilizadas por asfaltenos, los cuales rodean las gotas de agua formando una barrera en la interfase agua-aceite, lo cual dificulta el desalado de crudo pues es en las gotas de agua donde se encuentran las sales, una consecuencia de esto es la corrosión del equipo ocupado para su extracción, refinación y traslado. Los asfaltenos son un grupo de compuestos que forman parte del petróleo. Las características que definen a las fracciones asfaltenicas y las condiciones propias del proceso de extracción y conversión del crudo; cambios de temperatura, presión, perturbación por movimientos bruscos del fluido, tienen como consecuencia la generación de materiales tóxicos como óxidos de nitrógeno, azufre, níquel y vanadio[14]. Aunado a esto, los agregados de asfaltenos tienden a precipitarse e incrustarse en los tanques de transportación, así como en las tuberías. La limpieza de dichas tuberías no es trivial, pues otra de las características que definen a la fracción asfaltenica es su insolubilidad en disolventes polares como el agua. Por razones ambientales y económicas la necesidad de estudiar la fracción asfaltenica es innegable. Tomando en cuenta que las mezclas mexicanas de petróleo presentan un alto contenido de asfaltenos, el estudio de estos compuestos (y del petróleo en sí), desde las universidades públicas mexicanas es imperante.

En este trabajo se estudia la mojabilidad de los asfaltenos frente a disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados mediante determinaciones de ángulo de contacto. En primer lugar se desarrolló un método que genere películas delgadas de asfaltenos en vidrio, de forma tal que los asfaltenos formen una superficie sólida sobre el vidrio, la cual pueda ser estudiada como análoga de la barrera que forman los asfaltenos en la interfase agua-aceite en el petróleo.

Se comparó la mojabilidad (entre otros parámetros) frente al número de óxidos de etileno en diferentes nonil fenol ($NF - m$) y se verificó la existencia de una relación entre estos así como de la concentración en disolución acuosa, y la capacidad humectante en superficies de asfaltenos. Para ello es necesario entender el fenómeno de adhesión de asfaltenos en vidrio, así como las interacciones asfaltenos-tensoactivo. El estudio inicial se centró en la búsqueda de la preparación óptima de las placas de vidrio. Una vez encontrado el método de preparación óptimo se procedió a buscar vías que permitieran desarrollar superficies de asfaltenos, a partir de recubrimientos de asfaltenos en placas de vidrio. Es sobre las superficies de asfaltenos desarrolladas que se determinó el ángulo de contacto (θ) entre estas superficies y disoluciones acuosas de nonil fenol etoxilados con 7, 9, 10 y 35 moles de óxido de etileno.

Objetivo

- i) Determinar la relación entre el número de óxidos de etileno en la molécula del tensoactivo y el ángulo de contacto (θ) sobre una película de asfaltos.
- ii) Desarrollar un método para la formación y réplica de películas delgadas de asfaltos sobre vidrio.
- iii) Determinar los parámetros relevantes que inciden sobre las determinaciones del ángulo de contacto.

Hipótesis

Una superficie de vidrio se puede recubrir con compuestos sólidos orgánicos de alto peso molecular, en específico los asfaltos. Se puede estudiar la interacción entre disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados ($NF - m$) a distintas concentraciones y recubrimientos de asfaltos, mediante determinaciones de ángulo de contacto.

Capítulo 1

Antecedentes

Los hidrocarburos y sus derivados constituyen un recurso de suma importancia en tanto que las formas de vida actuales en gran medida se sostienen de la energía producida por estos recursos o a través de ellos. La importancia de esta industria es innegable, y de ahí la necesidad de entenderla, para lo cual se considera hay que conocer y comprender los fenómenos presentes en la emulsión de petróleo, la caracterización de los yacimientos, los procesos de extracción y refinación así como las situaciones político-económicas que intervienen en su desarrollo.

En el país, los campos petroleros se clasifican en regiones, una región es un área geográfica correspondiente a la división administrativa de *Pemex-Exploración* y *Pemex-Producción*, dichas zonas se esquematizan en la Figura 1.1 y son[35]:

- *Región Marina Noreste*: Complejo Cantarell y Ku-Maloob-Zaap
- *Región Marina Suroeste*: Abkatún-Pol-Chuc y Litoral de Tabasco
- *Región Sur*: Bellota-Jujo, Cinco Presidentes, Macuspana-Muspac y Samaria-Luna
- *Región Norte*: Burgos, Veracruz y Aceite Terciario del Golfo y Poza Rica-Altamiraen

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el crudo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), para exportación México produce tres variedades de crudo[35]:

- Itsmo. Ligero con densidad de 33.6° API y 1.3 % de azufre en peso. Representa casi un tercio del total de la producción.
- Maya. Pesado con densidad de 22° API y 3.3 % de azufre en peso. Constituye casi la mitad del total de la producción.

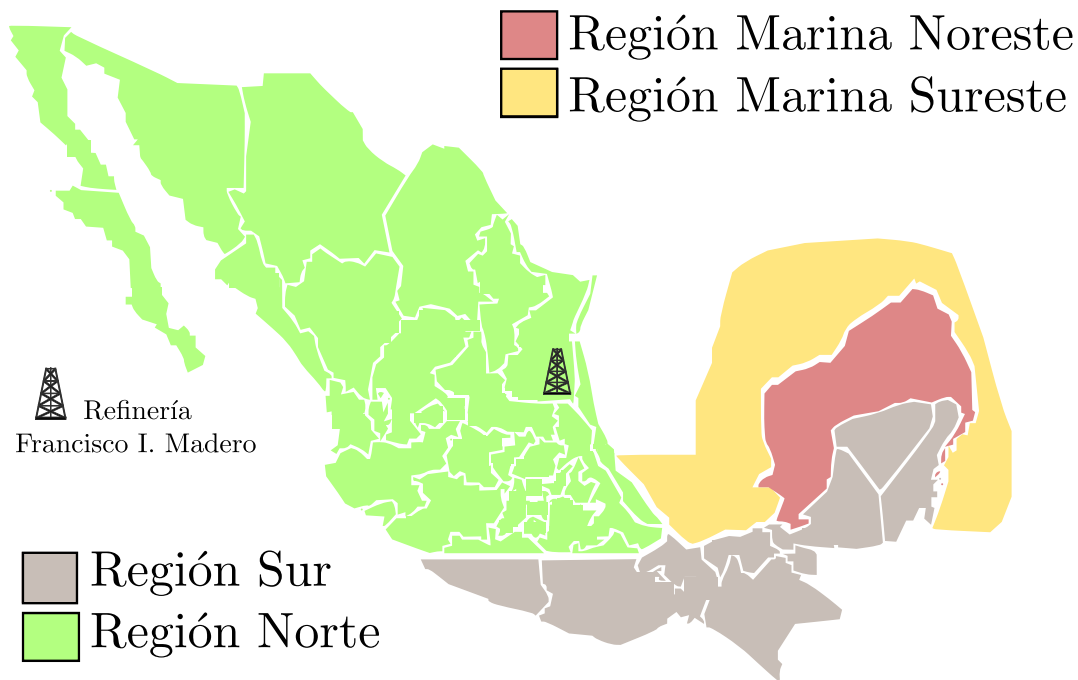


Figura 1.1: División administrativa de los campos petroleros

- Olmeca. Superligero con densidad de 39.3° API y 0.8% de azufre en peso. Representa aproximadamente la quinta parte del total de la producción.

Clasificación de las reservas de hidrocarburos

Actualmente las reservas de hidrocarburos se clasifican en:

- Reservas probadas
- Reservas probables
- Reservas posibles

Las reservas totales o $3P$ constituyen la suma de las reservas probadas, probables y posibles. Esta clasificación ha tenido modificaciones. Durante el gobierno de Ernesto Zedillo, *PEMEX* aceptó revisar las cifras de sus reservas al adoptar las nuevas definiciones, criterios y lineamientos de cálculo diseñados por el *World Petroleum Congress (WPC)* y por la *Society of Petroleum Engineers (SPE)*. Adicionalmente en 1999, *PEMEX* sometió las nuevas cifras a una auditoría realizada por consultorías estadounidenses: *Netherland Sewel & Asociados Inc.*, *De Golyer and Mac Naughton* y *Ryder Scott Company*. En 2003 ocurrió un nuevo cambio en la definición y la metodología de

cálculo, aunque, en este último caso, limitado a las reservas probadas[6]. Para clasificar las reservas probadas petroleras mexicanas *PEMEX* utiliza las definiciones establecidas por la *Securities and Exchange Commission (SEC)*[35], que es el organismo regulador de los mercados de valores y financieros en Estados Unidos, la cual solo reconoce como probadas las reservas de los campos en desarrollo, es decir que se encuentran en explotación; que están produciendo en el momento de la evaluación. Así la reserva probada de campos descubiertos años atrás pero aún sin desarrollar fue eliminada de la columna de reservas probadas y reclasificada. Es por ello que la cifra de reservas probadas ha disminuido. La cifra de reservas en cada clasificación cambia en función de las definiciones utilizadas. Esto es importante tener en cuenta pues son las reservas probadas las que desde el punto de vista financiero, sustentan los proyectos de inversión. El conjunto de proyectos de desarrollo, optimización, rehabilitación y, en ocasiones, reingreso a pozos o campos discontinuados, forma parte del llamado Plan de negocios *PEP*[6]. El cual asigna la *Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP)* a partir de los presupuestos que la subsecretaría de Egresos, el cual posteriormente aprueba la Cámara de Diputados. En el campo de la explotación de yacimientos de petróleo, los datos volumétricos y de comportamiento de fases correspondientes al fluido del yacimiento, son de importancia esencial para el manejo apropiado de los yacimientos petroleros. La información del comportamiento del fluido se utiliza para evaluar las reservas de un yacimiento, para generar su plan óptimo de desarrollo y explotación y para determinar la cantidad y la calidad de los fluidos producidos[23]. En la Figura 1.2 se ejemplifican algunos tipos de plataformas petroleras.

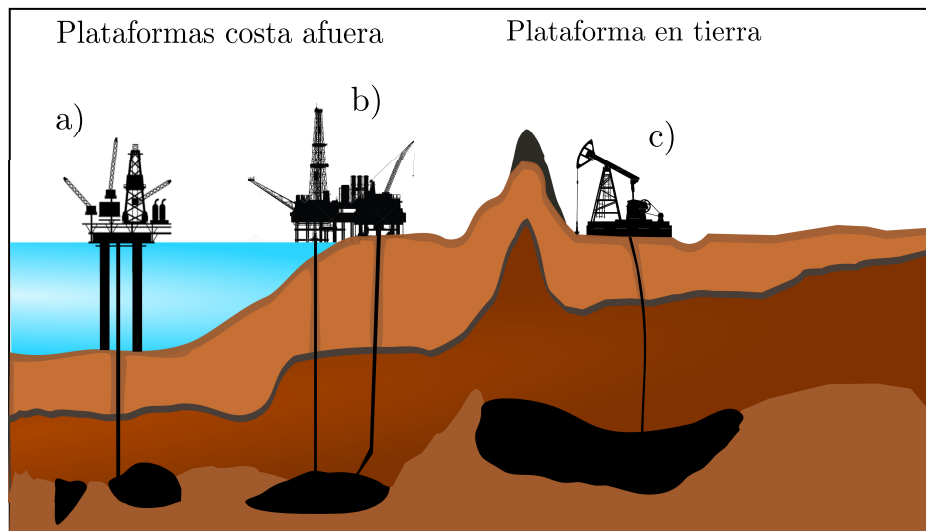


Figura 1.2: Representación de plataformas petroleras costa afuera: a) TLP (Tension Leg Platform) y b) FP (Fixed Platform). Así como plataforma en tierra c).

Etapas de la explotación de los yacimientos de petróleo

Se hace la distinción entre tres períodos durante la explotación de un yacimiento en función de la facilidad para extraer el petróleo: la recuperación primaria, la recuperación secundaria y a partir de los años 70's, se considera además la recuperación terciaria o *recuperación mejorada*[37].

La explotación de los yacimientos petroleros mediante recuperación primaria y recuperación secundaria logra extraer típicamente un 5 - 30 % algunas veces hasta un 50 % del total de crudo, es el llamado "petróleo fácil" o petróleo ligero. Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía entre un 60-80 % del total de aceite en el reservorio[34], esto se debe a que la eficiencia de los métodos de recuperación primaria y secundaria es limitada[37]. Un yacimiento se explota en principio con los métodos de extracción primarios, esto es, el petróleo fluye naturalmente, cuando la cantidad de hidrocarburos extraídos o la calidad de estos disminuye, la explotación de los yacimientos se da mediante lo que se conoce como recuperación secundaria de petróleo, en esta etapa la presión del pozo disminuye y paulatinamente se iguala con la del exterior, por lo que la recuperación secundaria consiste en aumentar la presión del pozo por inyección de agua o gas natural, esquematizada en la Figura 1.3. Los hidrocarburos remanentes por las fuerzas capilares del medio poroso en que se encuentran, son los llamados aceites pesados y extrapesados, representan la mitad o más de la mitad del total de los hidrocarburos en un reservorio y pueden extraerse utilizando distintas tecnologías que en su conjunto son denominadas *recuperación mejorada de petróleo*, lo que representa el "petróleo difícil" o petróleo pesado, son reservas estratégicas pero que plantean retos a la industria petrolera[4].

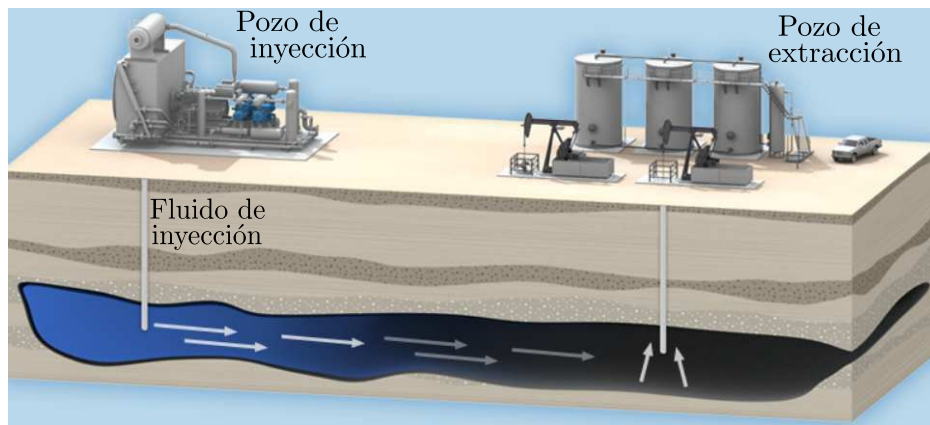


Figura 1.3: Esquematización general de la recuperación secundaria de petróleo.

Los bajos porcentajes de crudo obtenido en las primeras dos etapas se deben a las condiciones naturales de los yacimientos como la porosidad y mojabilidad de la roca así como de las caracte-

rísticas del crudo, como lo son su alta viscosidad; el fluido oleoso moja la roca lo que en conjunto con la porosidad de la mismas provoca que el crudo se adhiera fuertemente a esta y tenga poca fluidez, es por esto que se emplean métodos como la *recuperación mejorada* donde los fluidos de inyección modifican las propiedades interfaciales del petróleo para inhibir este fenómeno y promover un cambio en la tensión interfacial crudo-roca hasta un valor mínimo, lo cual disminuye la adherencia del crudo a la roca.

Además de su alta viscosidad un problema importante en los crudos remanentes es su capacidad para formar sistemas dispersos tales como emulsiones durante la producción, transporte y procesamiento. Estos sistemas pueden ser muy estables y difíciles de romper, lo cual aumenta los costos de tratamiento. Los métodos de ruptura de estos sistemas aún no son totalmente controlados debido a la química compleja del petróleo, la cual contiene moléculas con actividad superficial como asfaltenos y resinas[4].

Generalidades del petróleo

El petróleo es una mezcla la cual puede clasificarse principalmente en; hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos, *SARA* por sus siglas[14], la proporción de cada uno de estos componentes, incluyendo los asfaltenos, depende del lugar de donde se extraiga el crudo[30], ningún crudo pesado conocido está libre de asfaltenos[12]. Los asfaltenos se definen como un grupo de compuestos que forman parte del petróleo que componen la fracción más pesada del crudo, la presencia de las largas moléculas de asfaltenos definen el incremento o decremento en la densidad y viscosidad del aceite, la remoción de asfaltenos afecta de manera drástica las propiedades reológicas de un aceite dado. El petróleo que se tiene en México es en un 60% crudo pesado, es decir, presenta un alto contenido de asfaltenos, lo que reduce las cualidades y cantidades de los productos petroquímicos, razón por la cual la calidad del crudo disminuye y por tal también el precio de la mezcla mexicana de exportación. Los problemas descritos anteriormente tanto económicos como ambientales consecuencia de la presencia de la fracción asfaltenica muestran la importancia de que científicos mexicanos estudien este grupo de compuestos y la forma de dispersarlos.

Nonil fenol etoxilados

Los nonil fenol etoxilados ($NF - m$), donde m se refiere al número de moles de óxido de etileno, son tensoactivos de tipo no iónico. Se define anfífilo como agente que modifica la tensión superficial

pues interactúa con la fase continua y con la fase dispersa. Si el anfífilo abate la tensión interfacial y forma agregados moleculares se denomina tensoactivo, así los nonil fenol etoxilados $NF - m$ son anfífilos o tensoactivos. En la Figura 1.4 se muestra la estructura molecular general para la familia homóloga de los $NF - m$, los cuales cuentan con una zona hidrofóbica y una hidrofílica, la cadena hidrocarbonada de nueve carbonos y el anillo aromático que forma parte de su estructura constituyen la zona hidrofóbica, mientras que la fracción etoxilada del tensoactivo, comprende la parte hidrofílica de la molécula.

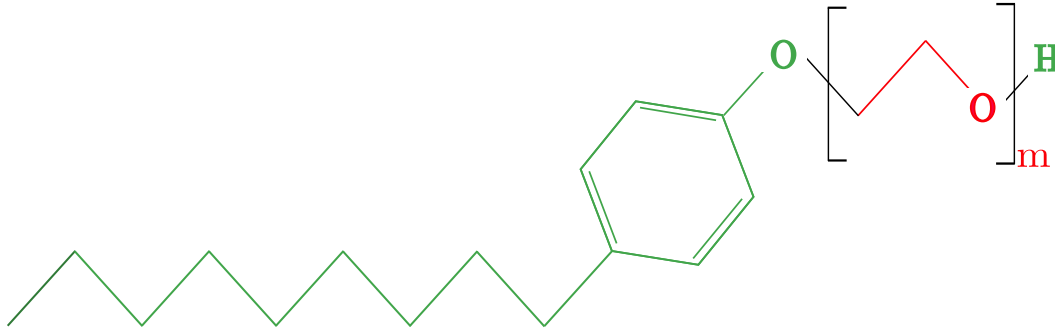


Figura 1.4: Estructura de los nonil fenol etoxilados ($NF - m$), zona hidrofóbica (verde) y zona hidrofílica (rojo).

Los nonil fenol etoxilados son utilizados en formulaciones de detergentes, tienen aplicaciones en el proceso de recuperación mejorada de petróleo, ya que para modificar la tensión superficial, se ocupan agentes que interactúan con la fase continua y la fase dispersa (anfífilos) de la emulsión de petróleo, como lo son los nonil fenol etoxilados. Dada la característica hidrofóbica de los asfaltenos su solubilidad en agua es prácticamente cero, la adición de un tensoactivo en disolución acuosa permite modificar las interacciones agua-asfaleno, por tal los nonil fenol etoxilados se utilizan en procesos de lavado del petróleo, en el cual se atrape a la fracción asfaltenica, haciéndola precipitar como otra fase y pudiéndola recuperar en un paso siguiente.

Ángulo de contacto

El ángulo de contacto de una gota en equilibrio es resultado de un balance de fuerzas, como lo son las tensiones superficiales de las interfases presentes. Cuando se coloca una gota de líquido sobre una superficie sólida, se forma una gota de apariencia esférica. Si observamos el perfil de la gota y se traza una línea recta que se origina del punto de contacto de tres fases (sólido/líquido/vapor) y es tangente a la curvatura de la gota, el ángulo formado entre la línea tangente y la línea de contacto sólido-líquido, es denominado ángulo de contacto (θ), esquematizado en la Figura 1.5.

El efecto *Loto* es un ejemplo puntual de éste parámetro y la información que proporciona, en las hojas de distintas plantas y arbustos, particularmente las gotas de agua sobre las hojas de la Flor de Loto exhiben un elevado ángulo de contacto, lo que hace que consideremos a la superficie de las hojas de la flor como *superhidrofóbicas* (Figura 1.6).

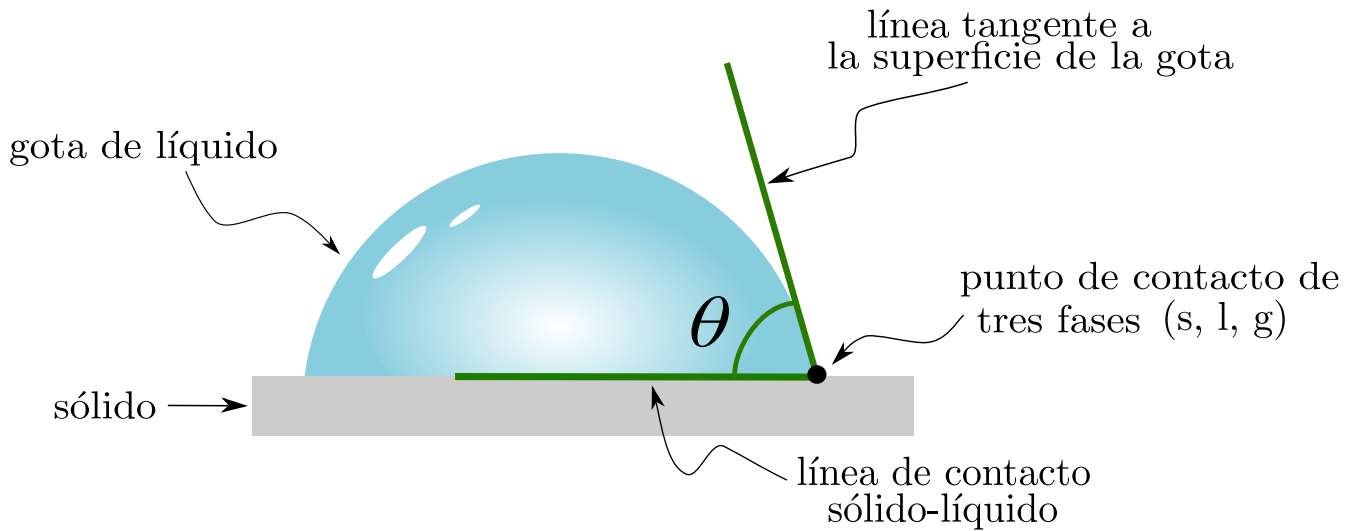


Figura 1.5: Ángulo de contacto (θ) formado entre una gota de líquido y una superficie sólida.



Figura 1.6: Ejemplo de efecto *Loto*.

Capítulo 2

Termodinámica de equilibrio de fases

La termodinámica es una rama de la ciencia que se ocupa de los principios de la transformación de la energía en sistemas macroscópicos. La termodinámica que conocemos hoy en día se origina durante mediados del S.XIX[13], está basada en la experimentación y la observación, resumida y generalizada en las leyes de la termodinámica[17]. El término fase se utiliza para referirse a una forma de materia que es uniforme en su composición química y en su estado físico. Existen principalmente tres fases de la materia, denominadas, sólido, líquido y gas, tradicionalmente se clasifica la fase del material de acuerdo con su estado de agregación a 25°C.

2.1. Potenciales termodinámicos

Para estudiar y tratar de comprender los cambios y transformaciones de la materia (que son en forma general el objeto de estudio de la química) generamos conceptos con definiciones específicas, por ejemplo, en termodinámica clásica utilizamos la palabra *sistema* para referirnos a aquello que se va a estudiar, le llamamos *alrededores* a todo lo que no es el sistema. De la misma forma, definimos *sistema cerrado* como aquel que intercambia energía más no materia con sus alrededores.

La energía total del sistema (U) la llamamos *energía interna*, y corresponde a la suma de las contribuciones del calor (q) y el trabajo (w), en un sistema cerrado el cambio en la energía interna será proporcional al intercambio de calor y trabajo entre el sistema y los alrededores:

$$\Delta U = q + w \quad ; \quad dU = \bar{d}q + \bar{d}w \quad (2.1)$$

Donde q representa el calor transferido al sistema o cedido por el mismo, dU los cambios diferenciales sucesivos en la energía interna del sistema (es este caso, una diferencial exacta de tipo $\int_1^2 dU$ la cual es independiente de la trayectoria). ΔU representa la diferencia entre la energía interna entre el estado final y el inicial del sistema, y w el trabajo efectuado por el sistema o sobre él. La notación Δ representa una diferencia entre los estados inicial y final, y en consecuencia no se aplica al calor ni al trabajo pues no son funciones de estado. Los signos \bar{d} hacen referencia a diferenciales inexactas que, dependen de la trayectoria.

En mecánica clásica, trabajo se define como *trabajo = (fuerza) (distancia)*, en termodinámica abarca una amplia gama de procesos (trabajo superficial, eléctrico, volumétrico, etc.)[11]. Considerando solamente el trabajo volumétrico:

$$w = -P\Delta V \quad (2.2)$$

Donde el signo $(-)$ está relacionado con la dirección del trabajo, el cual se realiza de los alrededores hacia el sistema. La ecuación (2.1) se reescribe

$$\Delta U = q - P\Delta V \quad ; \quad dU = q - PdV \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) representa la relación matemática que describe la **primera ley de la termodinámica**, la cual enuncia que "*La energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma*", donde P es presión y ΔV el cambio de volumen entre estado final y el inicial del sistema.

Por otra parte, la segunda ley de la termodinámica define una cantidad, denominada entropía del sistema (S) como:

$$dS \geq \frac{\bar{d}q}{T} \quad (2.4)$$

Rearreglando

$$TdS \geq \bar{d}q \quad (2.5)$$

Donde la igualdad ($=$) se cumple para procesos reversibles, mientras que la desigualdad ($>$) para procesos irreversibles. Sustituyendo la ecuación (2.5) en la ecuación (2.1) obtenemos:

$$TdS \geq dU + PdV \quad (2.6)$$

La ecuación (2.6) es la ecuación unificada de la primera y segunda ley de la termodinámica o *ecuación fundamental de la termodinámica*. Al expresar la segunda ley de la termodinámica para

procesos reversibles

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad ; \quad TdS = \delta q \quad (2.7)$$

Sustituyendo la ecuación (2.7) en la ecuación (2.1)

$$dU = TdS - PdV \quad (2.8)$$

Esta relación describe la energía interna de un sistema (U) y proporciona información sobre las variables de las cuales es función

$$U = U(S, V) \quad (2.9)$$

Las funciones transformadas de Legendre de la energía interna se denominan potenciales termodinámicos. La entalpía (H) es la función transformada de Legendre de la energía interna que considera cambios térmicos a presión constante, como generalmente ocurre en el laboratorio:

$$H = U + PV \quad (2.10)$$

Para un cambio diferencial

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (2.11)$$

Sustituyendo (2.8) en (2.11)

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP \quad (2.12)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.13)$$

$$H = H(S, P) \quad (2.14)$$

Para obtener el máximo de energía de un proceso, se definen las funciones energía de Helmholtz (F) y energía libre de Gibbs (G);

$$F = U - TS \quad (2.15)$$

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (2.16)$$

Sustituyendo (2.8) en la ecuación (2.16)

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT \quad (2.17)$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (2.18)$$

Las variables naturales de la energía de Helmholtz son el volumen y la temperatura.

$$F = F(V, T) \quad (2.19)$$

Análogamente se define la energía libre de Gibbs (G) en función de la energía interna como

$$G = U + PV - TS \quad (2.20)$$

diferenciando

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.21)$$

Sustituyendo (2.8) en la ecuación (2.21)

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.22)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.23)$$

En resumen

$$dU = -PdV + TdS \quad (2.24)$$

$$dH = VdP + TdS \quad (2.25)$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (2.26)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.27)$$

Sistema multicomponente abierto

Las ecuaciones que describen un sistema cerrado pueden extenderse para describir un sistema abierto. Se denomina sistema abierto a aquel que intercambia materia con los alrededores, si se quiere describir la energía interna de dicho sistema se realiza en función del volumen, la entropía y la cantidad de sustancia de los componentes, es decir, los cambios de composición $U = U(V, S, n_1, n_2, \dots, n_m)$. Donde en n_m m es el número de componentes. Por lo tanto la diferencial total de la energía interna para un sistema abierto está dado por:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} dn_i \quad (2.28)$$

donde n_j se refiere a todos los componentes del sistema exceptuando el componente i . Se define la función μ_i para cualquier componente como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (2.29)$$

De forma análoga a la energía interna, los potenciales termodinámicos de un sistema abierto se definen en función de sus variables naturales y el número de moles de los componentes del sistema, por lo que μ_i se define también como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (2.30)$$

Al sustituir la ecuación (2.29) en la ecuación (2.28) la diferencial total de la energía interna se expresa como

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_i} dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.31)$$

La función μ_i se denomina *potencial químico* la cual rige la transferencia de masa de una fase a otra y determina la composición al equilibrio entre las fases. De la comparación de la ecuación anterior (2.31) con la ecuación (2.8), la ecuación (2.31) se reescribe como

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.32)$$

Para definir las ecuaciones termodinámicas fundamentales para un sistema abierto sustituimos (2.32) en (2.11), (2.16) y (2.21), de esta forma obtenemos

$$dH = TdS - VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.33)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.34)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.35)$$

Las ecuaciones anteriores son las funciones termodinámicas en términos de la entalpía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs respectivamente para un sistema multicomponente abierto.

2.2. Ecuación de Gibbs-Duhem

En un sistema multicomponente la energía de Gibbs de la disolución es función de la temperatura (T), la presión (P) y del número de moles de los componentes. Por simplificación abordaremos un sistema de dos componentes, cuyos conceptos y resultados desarrollados se aplican a sistemas multicomponentes. Se considera una disolución que consta de n_1 (número de moles del componente uno) y n_2 (número de moles del componente dos):

$$G = G(T, P, n_1, n_2) \quad (2.36)$$

La derivada total de la ecuación anterior está dada por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (2.37)$$

Al mantener constante la composición de la disolución; $dn_1 = dn_2 = 0$, la ecuación (2.37) es idéntica a la ecuación (2.27) de forma que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} = -S(T, P, n_1, n_2) \quad y \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} = V(T, P, n_1, n_2) \quad (2.38)$$

Recordando la definición de potencial químico en función de la energía de Gibbs (2.30) y sustituyendo (2.38) en la ecuación (2.37):

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (2.39)$$

A presión y temperatura constante:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (2.40)$$

En este punto se define λ como el parámetro de proporción de cambio de cada componente, es decir, el tamaño del sistema incrementa de forma proporcional al cambio de λ tal que: $dn_1 = n_1 d\lambda$ y $dn_2 = n_2 d\lambda$, donde λ puede adquirir valores entre 0 y 1, y el número de moles del componente 1 y 2 varía en el intervalo $[0, n_1]$ y $[0, n_2]$ respectivamente. Puesto que la energía de Gibbs a T y P constante depende del número de moles de los componentes, tenemos que $dG = Gd\lambda$, introduciendo

lo anterior a la ecuación (2.40):

$$Gd\lambda = \mu_1 n_1 d\lambda + \mu_2 n_2 d\lambda \quad ; \quad G \int_0^1 d\lambda = \mu_1 n_1 \int_0^1 d\lambda + \mu_2 n_2 \int_0^1 d\lambda \quad (2.41)$$

Integrando

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (2.42)$$

Al diferenciar la ecuación anterior obtenemos:

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (2.43)$$

Restando la ecuación (2.40) a P y T constantes:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (2.44)$$

Si dividimos la ecuación anterior entre número total de moles ($n_1 + n_2$):

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = 0 \quad (2.45)$$

Recordando que la fracción mol x de un componente se define como el número de moles de sendos componentes entre el número de moles totales ($x_i = \frac{n_i}{n}$), donde x_i es la fracción mol del componente i y n es el número de moles totales. Rearreglando y sustituyendo x_i en (2.44):

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (2.46)$$

Esta ecuación recibe el nombre de *ecuación de Gibbs-Duhem*, la cual establece la relación que existe entre el cambio de las propiedades de un componente en una disolución en términos del cambio en las propiedades del otro componente[31].

La ecuación de Gibbs-Duhem para un sistema multicomponente esta dada por:

$$\sum_{i=1}^m x_i d\mu_i = 0 \quad (2.47)$$

Donde m representa el número de componentes del sistema.

2.3. Equilibrio sólido-líquido

Los sólidos tienen la capacidad de disolverse en los líquidos y los líquidos de disolver sólidos, sin embargo no todos los sólidos se disuelven en todos los líquidos, la solubilidad de los sólidos depende de la constante dieléctrica de ambas fases, temperatura, presión, entre otros. El líquido que disuelve la mayor variedad de sólidos es el agua, por ello es llamado el *disolvente universal*. La cantidad de sólido disuelto en un líquido puede ser cuantificado, a esta cantidad le llamamos *concentración* y una medida de la solubilidad del sólido.

Se le llama disolución al sistema que forman un sólido disuelto en un líquido, en estos sistemas, a la fase o componente presente en mayor cantidad se le llama disolvente y al presente en menor cantidad soluto. Las disoluciones se clasifican principalmente en tres dependiendo de la cantidad de soluto disuelto en el disolvente:

1. Disolución insaturada. La cantidad de soluto disuelto es menor a la cantidad máxima que se puede disolver, a su vez pueden ser:
 - a) Disoluciones diluidas.
 - b) Disoluciones concentradas.
2. Disolución saturada. La cantidad de soluto disuelto es el máximo que el disolvente puede disolver a una temperatura y presión específicos.
3. Disolución sobresaturada. Se ha añadido más soluto del que el disolvente puede disolver, se observa parte del soluto (sólidos precipitados).

Sea un sistema binario entre un sólido y un líquido en equilibrio, la energía de Gibbs total del sistema será:

$$G = G^l + G^s \quad (2.48)$$

Donde G^l es la energía de Gibbs de la fase líquida y G^s de la fase sólida. Si n_i^l es el número de moles del componente "i" en el líquido y n_i^s en el sólido. En el sistema cerrado el cambio de material de una fase a otra estará dado por

$$-dn_i^l = dn_i^s \quad (2.49)$$

A presión y temperatura constantes la energía libre de Gibbs depende únicamente de la cantidad de material, por lo tanto es

$$dG = \left(\frac{\partial G^l}{\partial n_i^l} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i^l + \left(\frac{\partial G^s}{\partial n_i^s} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i^s \quad (2.50)$$

Al comparar la ecuación (2.50) con la ecuación (2.40), para un sistema binario en equilibrio:

$$dG = \mu_i^l dn_i^l + \mu_i^s dn_i^s \quad (2.51)$$

Sustituyendo (2.49):

$$dG = \mu_i^l dn_i^l - \mu_i^s dn_i^l = (\mu_i^l - \mu_i^s) dn_i^l \quad (2.52)$$

Del criterio de espontaneidad $dG < 0$, por lo que

$$(\mu_i^l - \mu_i^s) dn_i^l < 0 \quad (2.53)$$

por lo tanto para que el ingreso del componente "i" en la fase líquida (l):

$$\mu_i^l < \mu_i^s \quad (2.54)$$

En el equilibrio $dG = 0$, por lo tanto

$$\mu_i^l = \mu_i^s \quad (2.55)$$

En el equilibrio los potenciales químicos de la sustancia disuelta en la disolución saturada y en la fase sólida tienen el mismo valor. Un sólido no puede disolverse ilimitadamente en un líquido, al alcanzar cierta concentración a una temperatura y presión dadas el sólido deja de disolverse.

En una *disolución saturada* se establece un equilibrio entre la disolución y el sólido[22].

Capítulo 3

Termodinámica de interfases

Las fuerzas de cohesión en un líquido deben ser más fuertes que las de un gas incluso a altas presiones y lo suficientemente fuertes como para mantener las moléculas confinadas en un volumen de líquido definido y el efecto de las fuerzas intermoleculares es tal que las propiedades de los líquidos dependen de las fuerzas que actúan entre las moléculas. La estructura de un líquido se refiere a la disposición espacial de las moléculas que lo componen y los movimientos de convección de esas moléculas. Las moléculas dentro de un líquido tienen cierta libertad de movimiento, pero este movimiento se restringe considerablemente en comparación con los gases, sin embargo, es a su vez mayor que en los sólidos. En general, la distancia entre las moléculas en un líquido es aproximadamente igual al diámetro molecular. Un líquido suele ser menos denso que un sólido a la temperatura de fusión (pero hay algunas excepciones, como el agua, silicio, germanio, estaño, etc.). Los líquidos no tienen ni el orden estructural de largo alcance de los sólidos ni las energías potenciales intermoleculares de los gases, es decir, exhiben propiedades que se ubican entre gases y sólidos.

Otra característica de los líquidos es su baja compresibilidad, característica contraria a los gases, esto es consecuencia del espacio libre entre las moléculas en los líquidos, esto sucede también en los sólidos.

Por otra parte, un líquido se puede distinguir de un sólido haciendo referencia al tiempo de respuesta a una fuerza aplicada. Esta clasificación es útil especialmente en la identificación del estado de algunos de los materiales que tienen propiedades intermedias entre los líquidos y sólidos, tales como polímeros sintéticos, macromoléculas biológicas, etc. Si fluyen a la forma del recipiente en el tiempo, se definirán como líquidos, de lo contrario como sólidos. Son todas estas diferencias las que se encuentran contenidas en la interfase.

Las distintas fases se pueden o no combinar mutuamente. Las fases gaseosas se combinan en todas proporciones, las cuales son denominadas *mezclas homogéneas*. Algunos líquidos son también capaces de mezclarse con otros líquidos *líquidos miscibles*, sin embargo, ciertos líquidos no se mezclan con otros líquidos, se denominan líquidos parcial o completamente *inmiscibles*, según el caso. Aunque a simple vista podría parecer que la región límite entre fases corresponde a una proporción pequeña del sistema, el estudio de esta región adquiere relevancia puesto que existen sistemas donde la interfase representa un porcentaje importante del total del sistema, sendos sistemas son denominados sistemas dispersos y se encuentran en prácticamente todos los aspectos de la vida.

3.1. Tensión superficial y energía de superficie

Consideremos un sistema cerrado, y dos fases, el cual se encuentra en equilibrio térmico, químico y mecánico, con un área interfacial plana normal a la dirección del eje (z), donde la región (\star) corresponde a la frontera entre ambas fases (Figura 3.1). El sistema contiene componentes arbitrarios α y β (que pueden ser líquido/vapor o líquido/líquido), la presión ejercida sobre las paredes del sistema es consecuencia única de las propiedades de cada región, el balance de fuerzas del sistema en un diferencial de volumen esta dado por

$$\frac{\partial P_{xx}(x, y, z)}{\partial x} = \frac{\partial P_{yy}(x, y, z)}{\partial y} = \frac{\partial P_{zz}(x, y, z)}{\partial z} = 0 \quad (3.1)$$

Donde P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} representan la presión ejercida normal a los ejes x , y y z respectivamente. Dada la condición de isotropía en el plano xy la presión ejercida normal al eje x es la misma que la ejercida en el plano (y), es decir; $P_{xx} = P_{yy}$, y por lo tanto

$$\frac{\partial P_{zz}(z)}{\partial z} = 0 \quad ; \quad P_{zz} = P_N = cte \quad (3.2)$$

Si el sistema es isotrópico en el eje xy , es decir, las propiedades en cada punto de dicho plano permanecerán constantes, sin embargo cambiarán en función de la posición respecto del eje z .

$$P_T(z) = P_{xx} = P_{yy} \quad (3.3)$$

P_N es la presión ejercida transversal al plano xy (P_{zz}) y P_T es la presión que se ejerce sobre los planos zx (P_{yy}) y zy (P_{xx}). Lejos de la superficie $P_N = P_T$, mientras que en la interfase

$P_N \neq P_T$. Para conocer la diferencia entre P_N y P_T , delimitemos una superficie en cualquier plano perpendicular al de la interfase. Esta superficie tendrá como dimensiones lw donde w será la longitud en el plano x o y , mientras que l será la longitud en dirección z cuyo centro está en la mitad de la interfase. En la interfase la fuerza (recordemos que la presión corresponde a la relación entre la fuerza y el área y esta última en el sistema permanece constante) ejercida por la presión P_T es:

$$F_i = - \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P_T(z)w dz \quad (3.4)$$

En el seno de la fase, la fuerza se expresa:

$$F_b = - \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} Pw dz \quad (3.5)$$

La diferencia de fuerzas y por tal de presiones, es:

$$F_i - F_b = - \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P_T(z)w dz + \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} Pw dz \quad (3.6)$$

Si dividimos esta diferencia de fuerzas entre la longitud de la interfase y se define una presión unidimensional ($\sigma = \frac{\text{Fuerza}}{\text{longitud}}$)

$$\frac{F_i - F_b}{w} = \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} [P - P_T(z)] dz = \sigma \quad (3.7)$$

Entonces, la tensión superficial (σ) es definida en función de la diferencia de presiones, y de acuerdo a la ecuación de van Der Waals, es función de las fuerzas intermoleculares. Asumiendo que aceptamos la descripción de la materialidad en átomos, y arreglos de estos en forma de lo que denominamos moléculas, es decir, en términos de la teoría cinética. Podemos entonces hablar de las fuerzas que existen en la naturaleza como resultado de las interacciones entre átomos y moléculas. Es decir, la diferencia de presiones tiene como consecuencia que en la interfase exista un exceso de fuerza con respecto a las fases volumétricas, esta diferencia de presiones y por tal de fuerzas, aumentará en tanto mayor sea la diferencia en las fuerzas intermoleculares en las fases analizadas.

Se afirma que la interfase es consecuencia de las diferencias físicas y químicas que dos fases volumétricas adyacentes y constituye la región límite entre fases. Algunos autores utilizan la palabra superficie para nombrar a una interfase en la cual una de las fases adyacentes es gas o vacío. Esta región límite o de separación entre dos fases homogéneas llamada *interfase* tiene propiedades

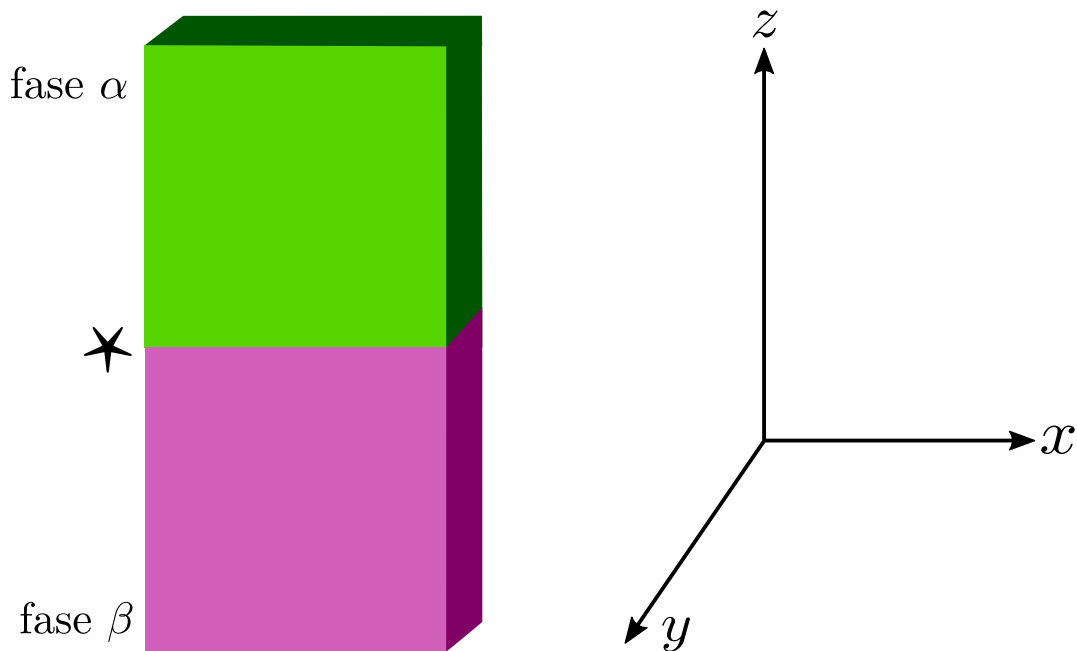


Figura 3.1: Representación de la interfase (*) entre las fases α y β .

particulares, distintas a las propiedades volumétricas, por lo que es de gran importancia en el estudio de sistemas donde el área superficial o interfacial es mucho mayor al volumen total, a estos sistemas se les denomina *sistemas dispersos*, ejemplos de ellos son las emulsiones, espumas y suspensiones, entre otros.

3.1.1. Anfifilos

Para modificar la tensión superficial se ocupan agentes llamados *anfifilos* los cuales interactúan con la fase continua y con la fase superficial, muchas veces presentan una preferencia por interactuar con una de estas fases, con base en la proporción de anfifilo que interactúa con cada fase se clasifican; es decir, si la interacción con el disolventes es principalmente de forma atractiva será liofílico, mientras que si interactúa principalmente de forma repulsiva será liofóbico. Si el anfifilo genera un cambio en la tensión interfacial (y en algunos casos forma agregados moleculares) se denomina tensoactivo. Los ácidos sulfónicos son ejemplos de tensoactivos los cuales son capaces de formar agregados moleculares y disminuir abruptamente la tensión superficial a muy bajas concentraciones.

La ecuación fundamental que relaciona la variación de la tensión superficial en función de la concentración del soluto se debe a J.W. Gibbs. El estudio fue posteriormente retomado y extendido

por Guggenheim y Adam quienes consideran a la superficie como una fase termodinámica adicional. Esta perspectiva conforma el estado del arte generalizado de la termodinámica de superficies.

3.1.2. Interfase líquido-vapor

Las moléculas localizadas en los límites de la fase volumétrica presentan un comportamiento distinto a aquellas que denominamos de bulto, localizadas en el seno del líquido las cuales se encuentran rodeadas por moléculas del mismo tipo interactuando de igual forma en todas direcciones por lo que el campo de fuerzas sobre una molécula de bulto es simétrico, mientras que las moléculas en la superficie experimentan una asimetría de fuerzas, lo que resulta en un exceso de energía en la superficie en comparación con las fases volumétricas en consecuencia los líquidos presentan una tendencia a reducir espontáneamente su área superficial (y formar esferas en ausencia de gravedad); la energía adicional por unidad de área se conoce como tensión superficial o interfacial y es una propiedad termodinámica exclusiva de la superficie. Desde un punto de vista mecánico, la tensión superficial es una fuerza resultante producto de las interacciones moleculares.

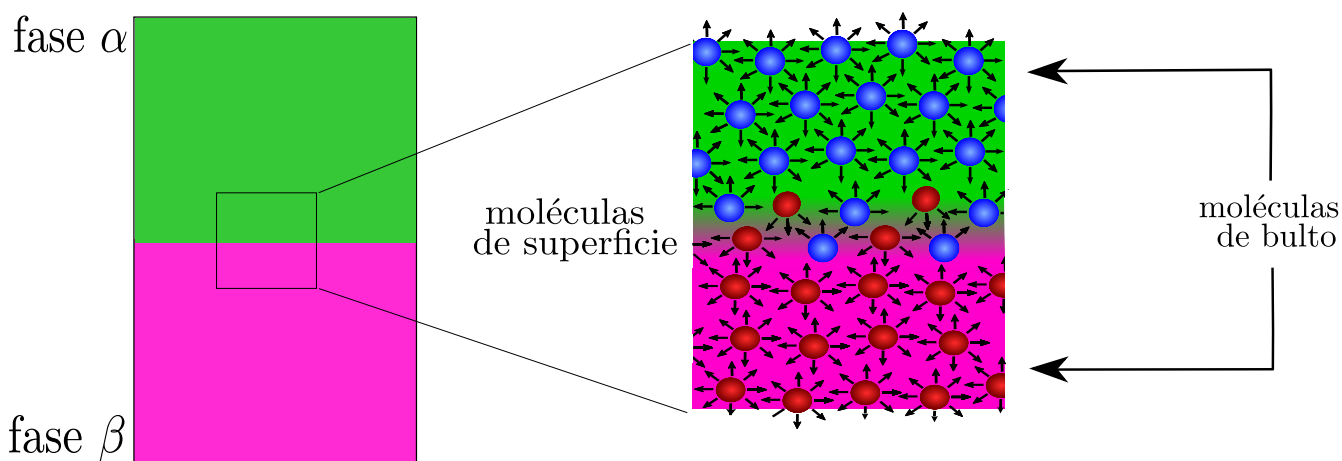


Figura 3.2: Representación del desequilibrio de fuerzas que experimentan las moléculas en la superficie con respecto de las moléculas de bulto.

Desde el punto de vista de la termodinámica la tensión superficial es una energía por unidad de área la cual puede cuantificarse en $\frac{N}{m}$, $\frac{erg}{cm^2}$, $\frac{dina}{cm}$, entre otras. Cada líquido posee un valor característico y propio de tensión superficial. Le llamamos energía libre de superficie al trabajo necesario para generar superficie nueva por unidad de área, la tensión superficial y la energía libre de superficie son equivalentes dimensionalmente hablando $[\frac{N}{m} = \frac{J}{m^2}]$, para líquidos puros en contacto con su vapor, estas cantidades son numéricamente iguales.

La fuerza que mantiene unidas a las moléculas de la superficie o *tensión superficial* se puede definir también como la energía (perpendicular a la superficie) asociada a la formación de superficie por unidad de área a una temperatura dada. Por lo tanto el trabajo superficial (W_s) es el trabajo necesario para aumentar un área de superficie (a)

$$dW_s = \sigma da \quad (3.8)$$

La tendencia de un líquido a reducir espontáneamente su área superficial se altera con la adición de un segundo componente, pues se modifican las interacciones intermoleculares. Si el soluto provoca una disminución en la tensión superficial del disolvente, el soluto presenta actividad superficial positiva, mientras que si aumenta la tensión superficial presenta entonces actividad superficial negativa.

3.1.3. Interfase líquido-líquido

En las interfases líquido-vapor, los líquidos tienden a reducir espontáneamente su área superficial dadas sus fuerzas cohesivas. Cuando se agrega soluto con actividad superficial positiva, la tensión superficial de la disolución será menor que la tensión superficial del disolvente puro; una disminución en la tensión superficial es evidencia de una adsorción positiva. Adsorción se define como la acumulación de un componente del sistema en la interfase. Matemáticamente se expresa la tensión superficial del disolvente puro como σ^o y la tensión superficial de la disolución (soluto + disolvente) como σ ; la presión superficial (π) se define como la diferencia entre la tensión superficial del componente puro y la tensión superficial de la disolución

$$\pi = \sigma^o - \sigma \quad (3.9)$$

El aumento en la presión superficial corresponde a un descenso en la tensión superficial. La presión superficial (π) representa la presión debida a la energía de las moléculas adsorbidas en la superficie.

$$-d\sigma = d\pi \quad (3.10)$$

3.1.4. Interfase sólido-vapor

En los sólidos los átomos y moléculas desde un punto de vista de las partículas individuales, sólo son capaces de vibrar en torno a una longitud denominada *posición media*, en otras palabras,

se encuentran en posiciones prácticamente fijas[17]. Como resultado de este comportamiento, las superficies sólidas no pueden contraerse espontáneamente para reducir al mínimo su área de superficie, como sucede en los líquidos, en donde se alcanza el equilibrio casi tan pronto como se forma. Esto no significa que la tensión superficial está ausente en los sólidos, la tensión superficial también existe en todos los sólidos debido a la cohesión; lo que sucede en los sólidos es que la movilidad de las partículas de superficie es mucho más lenta, por lo que los cambios de forma de la superficie debidos a la tensión superficial son también lentos. Por esta razón, la cuantificación de la tensión superficial en sólidos es un procedimiento no trivial, incluso arduo y ambiguo, en consecuencia se utilizan métodos indirectos para medirla, es por estas razones que la interfase líquida ha sido estudiada con mayor amplitud que la interfase sólida.

Toda superficie sólida adsorbe de manera natural partículas contenidas en el medio, de modo que se forma una capa delgada sobre las partículas superficiales del sólido. Esta capa sobre la superficie altera considerablemente las propiedades de la misma. En general, la mayoría de las superficies sólidas en la naturaleza son amorfas (en distintos grados), sólo unas pocas son completamente cristalinas, incluso muchos sólidos cristalinos tienen superficies que son diferentes de sus estructuras cristalinas en el seno del sólido. Las propiedades físicas y químicas de las superficies sólidas son importantes en la industria pues tienen injerencia en procesos como catálisis, adhesión, adsorción, humectación, biocompatibilidad, el proceso de lubricación, entre otros.

Por definición, una superficie sólida ideal se supone **atómicamente plana y químicamente homogénea**, en contraposición de las superficies sólidas reales. Todas las superficies sólidas reales son extremadamente desiguales, estas desigualdades o defectos generalmente aumentan con el incremento de la temperatura. Existen formas mediante las cuales se puede disminuir dichas desigualdades, como son el tratamiento químico o físico (pulido) de las superficies sólidas.

Las superficies sólidas tienen una rugosidad superficial en escalas variables y también son químicamente heterogéneas en algún grado (debido a la presencia de grupos químicos, impurezas o cristales en la superficie). La rugosidad superficial se define como la relación entre la superficie real y la zona plana, es mayor que uno para prácticamente todas las superficies. Se tiene evidencia de que a nivel atómico, las superficies sólidas consisten en una mezcla de regiones planas y defectos (torceduras, saltos, fallas, imperfecciones puntuales). Por lo tanto, cada sitio de la superficie tiene su propia rugosidad local. Puesto que la distribución local de los átomos individuales alrededor de cada uno de estos sitios de la superficie es diferente, sus propiedades electrónicas, respuesta física y química de la superficie también son diferentes. Esto puede resultar en que **no hay dos átomos adyacentes en una superficie sólida que tengan las mismas propiedades**[17].

En una superficie sólida en contacto con su vapor, las partículas (átomos, moléculas o iones)

presentes en la superficie son prácticamente estáticas o inmóviles y por tal las partículas de superficie del sólido no serán capaces de guardar su configuración de equilibrio. Por lo tanto, se define la tensión superficial de superficies sólidas en términos de la fuerza de recuperación necesaria para llevar las partículas de superficie a su estado de equilibrio. Sin embargo, el trabajo empleado en la formación de una superficie sólida por unidad de área, es la definición de energía libre de superficies sólidas; la definición es la misma que para superficies líquidas. De forma que se puede afirmar que en los sólidos: *la tensión superficial no es igual a la energía libre de superficie*[17], y se requiere una expresión para relacionarlas.

En superficies sólidas cuando aumenta el área de superficie, el incremento está dado por el estiramiento mecánico, es decir, aumenta la distancia entre átomos de superficie, mientras que (en la mayoría de los casos) el número de átomos de la superficie se mantiene constante, este aumento elástico se define como *estrés de superficie*[17].

3.1.5. Interfase sólido-líquido

La movilidad de las moléculas de la superficie de un sólido es extremadamente baja en comparación con cualquier líquido y su estructura superficial será un registro parcial, en otras palabras de no equilibrio, donde imperfecciones, rugosidades, grietas, poros, etc., están presentes, por lo tanto el único método general de estimación de la tensión superficial en sólidos es, el ángulo de contacto[17]. El ángulo de contacto es el método utilizado en este trabajo y se aborda en el capítulo siguiente.

3.2. Potenciales termodinámicos de superficie

La descripción termodinámica de la interfase explica las propiedades y fenómenos que ocurren en esta región del sistema, la termodinámica trata a la superficie como una fase adicional, con características fisicoquímicas que la distinguen. Si se quiere definir los potenciales termodinámicos que describen esta fase adicional debemos considerar las variables de este nuevo sistema, las cuales son las variables naturales de cada potencial y adicionar un término que represente el área superficial. En el caso de la energía interna $U^* = U^*(S^*, V^*, n_m^*, a)$, donde el símbolo (*) hace alusión a la fase superficial, está dada por

$$dU^* = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS^* + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{V, S, n_i} da \quad (3.11)$$

Donde el término $\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_{V^*, S^*, n_i^*}$ corresponde a la tensión superficial (σ)

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_{V^*, S^*, n_i^*} \quad (3.12)$$

Se sustituye la ecuación (3.12) en la ecuación (3.11) obtenemos:

$$dU^* = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS^* + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sigma da \quad (3.13)$$

La ecuación (3.13) describe el diferencial de energía interna superficial, la cual de su comparación con la ecuación (2.8) se reescribe como:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (3.14)$$

Se sustituye (3.14) en (2.11), (2.16) y (2.21) obtenemos las ecuaciones fundamentales en función de la entalpía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs para la superficie

$$dH^* = TdS^* - V^*dP + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (3.15)$$

$$dF^* = -PdV^* - S^*dT + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (3.16)$$

$$dG^* = V^*dP - S^*dT + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (3.17)$$

En el capítulo anterior se define la tensión superficial (σ) a partir del fenómeno físico, en esta sección lo definimos termodinámicamente como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)_{T, V^*, n_i^*} \quad (3.18)$$

Se define en función de la energía libre del Helmholtz porque las variables naturales de este potencial son la temperatura y el volumen.

3.3. Ecuación de Gibbs-Duhem de una superficie

La ecuación termodinámica fundamental en función de la energía interna de superficie es la ecuación (3.14) si se integra esta ecuación desde un valor diferencial de masa hasta un valor finito se obtiene la siguiente ecuación

$$U^* = TS^* - PV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i n_i^* + \sigma a \quad (3.19)$$

si diferenciamos la ecuación anterior, la diferencial total esta dada por:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + \sigma da + ad\sigma \quad (3.20)$$

Al igualar las ecuaciones (3.14) y (3.20), se obtiene:

$$S^*dT - V^*dP + \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + ad\sigma = 0 \quad (3.21)$$

La ecuación anterior es la denominada *ecuación de Gibbs-Duhem de superficie*.

3.4. Ecuación de adsorción de Gibbs

Partimos de la ecuación de Gibbs-Duhem de superficie (3.21), la cual a temperatura constante se reduce a

$$0 = \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + ad\sigma \quad (3.22)$$

De la ecuación (3.22) tenemos que:

$$-ad\sigma = \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i \quad (3.23)$$

De la definición de cantidad de material en la superficie por unidad de área Γ_i , a la cual se le llama concentración de superficie:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (3.24)$$

Sustituyendo (3.24) en (3.23):

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i \quad ; \quad d\sigma = - \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i \quad (3.25)$$

La ecuación (3.25) es la *ecuación de adsorción de Gibbs*. Para el caso de un líquido puro, un cambio en la tensión superficial sucede al modificar la cantidad de las moléculas de líquido en la interfase. En un sistema multicomponente como lo es una disolución, existen moléculas que son en mayor o menor medida atraídas hacia el seno del líquido, para este sistema una disminución en la tensión superficial se logra cuando las partículas de soluto se concentran en la superficie, a este fenómeno se le llama *adsorción*. La ecuación (3.25) muestra como a medida que aumenta la concentración de superficie Γ_i , la tensión superficial σ disminuirá veces el cambio en el potencial químico μ_i .

Para un sistema de dos componentes la ecuación de adsorción se Gibbs, ecuación (3.25), se escribe

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.26)$$

3.5. Tensoactivos etoxilados en disolución acuosa

Los tensoactivos son anfifilos constituidos por una parte polar y una parte no polar. En disolución acuosa, estas dos partes presentan comportamientos distintos: mientras que las interacciones de la parte hidrofílica con el agua favorece la solubilidad del tensoactivo, las interacciones de la porción hidrofóbica promueven insolubilidad. En la superficie las moléculas de agua son remplazadas por moléculas de tensoactivo provocando un abatimiento de la tensión superficial y un incremento de la energía del tensoactivo en la fase superficial. Al aumentar la concentración de tensoactivo en la disolución se incrementa también su cantidad en la superficie, provocando que el área disponible para cada molécula de tensoactivo aumente hasta un valor límite donde la superficie ya se ha saturado. En la saturación la superficie ya no puede recibir material sin embargo debe existir otro mecanismo por el cual el tensoactivo permanezca en la disolución. Este mecanismo es la formación de agregados con geometrías y tamaños diversos; micelas. La concentración a la que se presenta la formación de micelas es la *concentración micelar crítica* (x_{cmc})[31].

3.5.1. Parámetros termodinámicos de los NF-m en la superficie

Además de la concentración micelar crítica existen otras propiedades de los tensoactivos etoxilados. Una propiedad que caracteriza a los tensoactivos de acuerdo a su estructura química es el *balance hidrofílico-lipofílico*, HLB por sus siglas en inglés (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*). La presión superficial (π), la concentración micelar crítica, y otros parámetros de los nonil fenol etoxilados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.1: Parámetros termodinámicos de los NF-m[20]

NF - m	HLB	x_{cmc}	MM	s / H_2O	η_D 130°C
NF - 4	8.9	-	306	parcial	1.4944
NF - 7	11.7	1.09×10^{-6}	528	parcial	1.4891
NF - 9	12.9	1.29×10^{-6}	616	parcial	1.4860
NF - 10	13.3	1.33×10^{-6}	660	parcial	1.4860
NF - 30	17.5	4.14×10^{-6}	1760	total	1.4810

La tabla 3.1 muestra el balance hidrofílico-lipofílico (HLB), concentración micelar crítica (x_{cmc}), masa molar(MM), solubilidad de agua (s / H_2O) e índice de refracción a 30°C (η_D a 30°C) para distintos nonil fenol etoxilados.

Capítulo 4

Mojado

Aunque Leonardo da Vinci (1452-1519) observó el movimiento del agua y habló del "mojado de una superficie", no es hasta el siglo XIX que Thomas Young (1805) explica el proceso y teoriza sobre el equilibrio de una gota líquida sobre una superficie sólida ideal utilizando el ángulo de contacto que forma la gota con la superficie[18].

Mojabilidad se define como "la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otro fluido inmiscible"[15]. La mecánica y termodinámica de mojado y esparcido puede abarcar también interfases líquido-líquido, aunque es más común para las sólido-líquido. Cada vez que un proceso implica la humectación de un sólido por un líquido las interfases sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor están involucradas. En este proceso se sustituye un área de la interfase sólido-vapor por un área igual de la interfase sólido-líquido y por lo general también se acompaña de una extensión de la interfase líquido-vapor[25]. Como cada interfase tiene su específica energía de superficie, el cambio de extensión de cada interfase, da como resultado un cambio neto (disminución o aumento) de la energía total de la superficie. El mojado es un proceso termodinámico y la magnitud de las energías que participan determina si el proceso de humectación procederá de forma espontánea o no, a qué velocidad y hasta dónde se puede avanzar contra las fuerzas externas que resisten a la humectación.

El fenómeno de mojado está determinado por varios factores, como lo son el ángulo de contacto, el coeficiente de extensión y la tensión crítica de mojado.

4.1. Ángulo de contacto

Para hablar de mojado, es indispensable el concepto de ángulo de contacto (θ). Si se observa el "perfil" de una gota de líquido depositada sobre un sólido, el líquido puede adquirir la forma de una sección circular, al trazar una línea recta desde el punto de contacto de tres fases (sólido/líquido/vapor) y sea tangente a la gota (interfase líquido-vapor), entre la línea tangente y la línea de contacto sólido-líquido, se forma el ángulo de contacto (θ) (Figura 4.1).

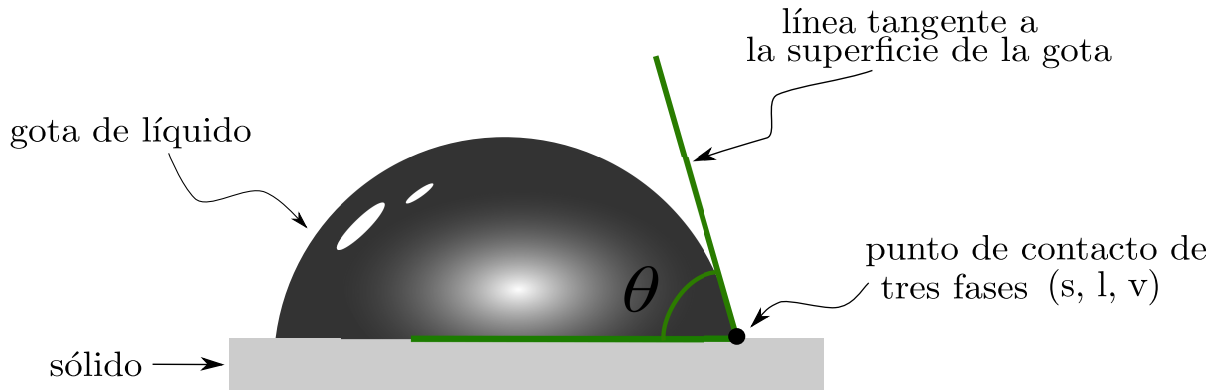


Figura 4.1: Perfil de una gota de líquido depositada sobre un sólido.

La medición del ángulo de contacto es un método clásico ampliamente utilizado para determinar la mojabilidad en un sistema de tres fases (sólido/líquido/vapor o sólido/líquido/líquido). La magnitud de la afinidad o atracción entre un líquido y un sólido será considerable si la gota se extiende por completo; *moja* la superficie sólida, mientras que si presenta poca o nula atracción, el líquido tenderá a mantenerse en forma esférica sobre la superficie del sólido; *no moja* la superficie sólida. Ambos casos son caracterizados por el ángulo de contacto, cuando se hace referencia a *no mojado* el ángulo de contacto exhibido será $\theta = 180^\circ$, para el caso de *mojado completo* el ángulo de contacto será $\theta = 0^\circ$. Estos casos límite se esquematizan en la Figura 4.2; son también llamados casos teóricos pues geoméricamente presentan limitantes.



Figura 4.2: Representación de los casos de a) no mojado ($\theta = 180^\circ$) y b) mojado total o completo ($\theta = 0^\circ$).

Todos los ángulos de contacto en el intervalo entre 0° y 180° indican *mojado*. Existen otros términos dentro del intrincado mundo del ángulo de contacto como lo son la *fobicidad*, *filicidad*, *superfobicidad* y *superfilicidad*, estos cuatro términos son utilizados para cuatro estados diferentes, los diferencia un valor específico de ángulo de contacto y se nombran en función del sólido. Si al depositar gotas de agua se alcanzan ángulos de contacto mayores a 90° , se señala como sólido hidrofóbico. Ahora bien, cuando gotas de agua forman ángulos de contacto menores a 90° se le llama sólido hidrofílico (Figura 4.3).

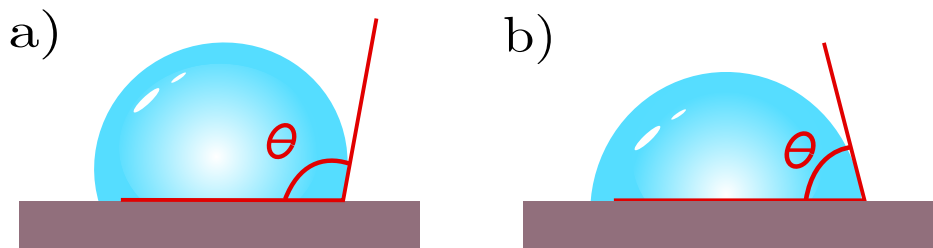


Figura 4.3: Representación de ángulos de contacto formados por gotas de agua sobre superficies a) hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) y b) hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$).

Si al depositar gotas de agua se obtienen $\theta > 150^\circ$ o $\theta < 5^\circ$ se caracteriza al sólido como *superhidrofóbico* y *superhidrofílico* respectivamente (Figura 4.4).

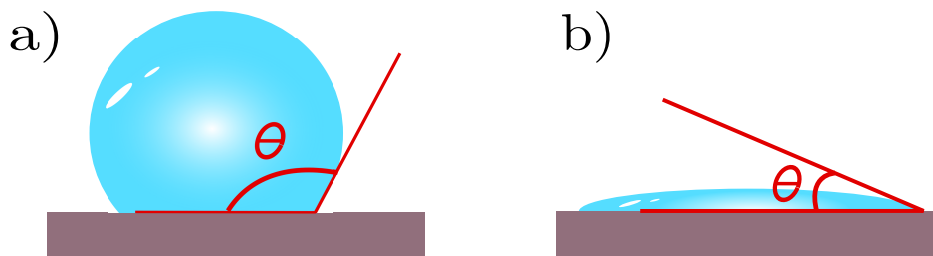


Figura 4.4: Representación de ángulos de contacto formados por gotas de agua sobre superficies a) Superhidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$) y b) Superhidrofílicas ($\theta < 5^\circ$).

Thomas Young en su "Ensayo sobre la Cohesión de los Fluidos" de 1805 fue el primero en sugerir representar las fuerzas presentes como un balance en el eje paralelo a la superficie del sólido (Figura 4.5). El equilibrio de fuerzas en el eje paralelo a la superficie del sólido está dado por la tensión superficial de la interfase sólido/líquido y la proyección en x de la tensión superficial de la interfase líquido/vapor lo que equivale a la tensión superficial de la interfase sólido/vapor:

$$\sigma_{sl} + \sigma_{xl}v = \sigma_{sv} \quad (4.1)$$

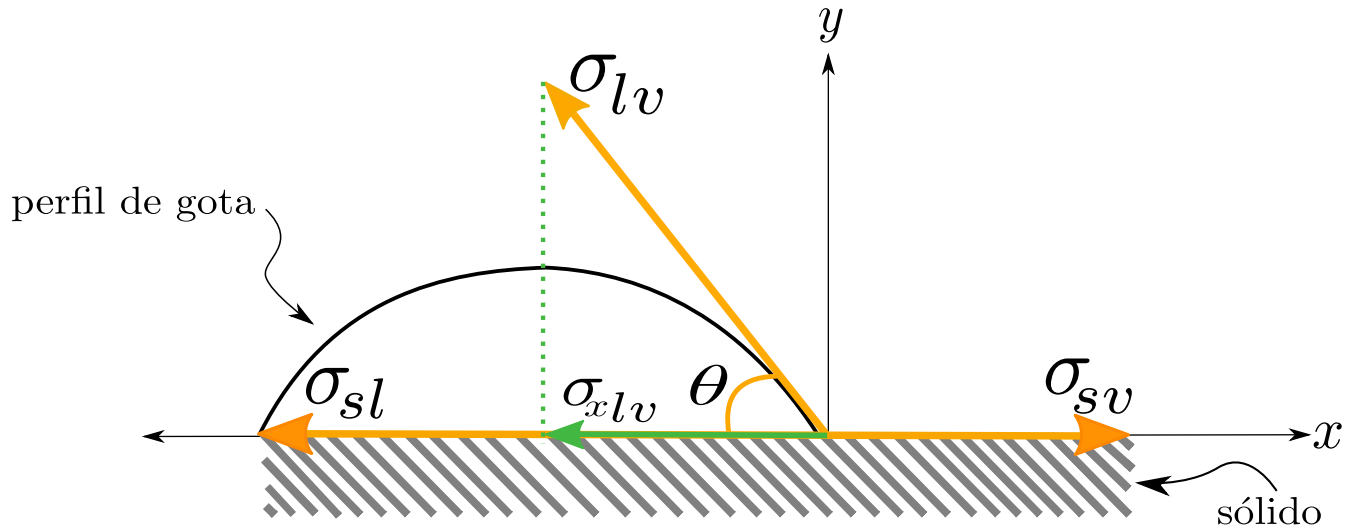


Figura 4.5: Fuerzas presentes en el fenómeno de mojabilidad entre una gota de líquido y una superficie sólida. Donde σ_{lv} es a la tensión superficial en la interface líquido-vapor, σ_{sv} la tensión superficial de la interfase sólido-vapor, σ_{sl} la tensión superficial de la interfase líquido-sólido y σ_{xlv} la proyección en el eje x de la tensión líquido-vapor.

A través de la función trigonométrica coseno del ángulo θ ($\cos \theta$):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{xlv}}{\sigma_{lv}} \quad (4.2)$$

$$\sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{xlv} \quad (4.3)$$

Sustituyendo (4.3) en (4.1)

$$\sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{sv} \quad (4.4)$$

Despejando $\cos \theta$

$$\sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (4.5)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (4.6)$$

La ecuación (4.6) se denomina **ecuación de Young** y relaciona el ángulo de contacto con las tensiones superficiales de las interfases presentes. Una de las bondades de la ecuación de Young es que dos de sus términos son medibles experimentalmente; la tensión superficial líquido/vapor y el ángulo de contacto (θ), en contraste con los términos de la tensión superficial sólido/vapor y sólido/líquido, los cuales no son físicamente medibles.

4.1.1. Histéresis del ángulo de contacto.

El equilibrio termodinámico de un líquido sobre una superficie sólida ideal está caracterizado por un ángulo de contacto. Sin embargo, en superficies reales el ángulo no es simétrico en todos los puntos de contacto, un amplio intervalo de ángulos de contacto pueden ser medidos, las desviaciones entre el ángulo de contacto esperado ideal y el real medido se identifica como histéresis del ángulo de contacto (θ_H). Histéresis de ángulo de contacto (θ_H) se conoce también a la diferencia entre el ángulo de contacto en el aumento de volumen de la gota (ángulo de contacto de avance θ_{avance}) y el ángulo de contacto en el volumen disminuido de la gota (ángulo de contacto de retroceso $\theta_{retroceso}$)[25].

Ángulo de contacto de avance (θ_{avance}) es el ángulo resultado de un aumento en el volumen de la gota, resultado de un incremento del líquido depositado o de la condensación del agua del ambiente (para gotas de agua). Mientras que ángulo de contacto de retroceso ($\theta_{retroceso}$) se define se define como el ángulo de contacto resultado de la disminución en el volumen del líquido sea por succión o por evaporación (para gotas de agua)[19]. En gotas sobre una superficie inclinada se pueden determinar ambos ángulos de contacto (Figura 4.6), la relación entre dichos ángulos provee una mayor información sobre la superficie sólida, sin embargo, la funcionalidad de la relación no es clara[19]. Se observa histéresis de ángulo de contacto por las condiciones de los sistema reales (porosidad, rigidez y homogeneidad del sólido).

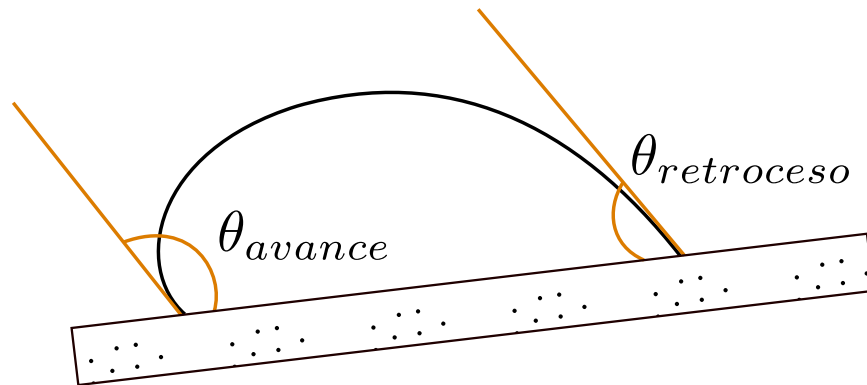


Figura 4.6: Ángulos de contacto de avance y retroceso en una superficie inclinada.

4.1.2. Factores que afectan el ángulo de contacto

- **Rugosidad de la superficie.** El área de superficie de una interfase sólido-líquido depende en gran medida de las condiciones de la superficie sólida, en la sección 3.1.4 se hablo sobre

las superficies sólidas y sus características, la rugosidad es una característica intrínseca de los sólidos la cual determina el área de contacto sólido-líquido e interviene directamente en el ángulo de contacto. La ecuación de Young (4.6) refiere a un ángulo de contacto de equilibrio que concuerda con superficies ideales, mientras que para sólidos reales Cassie retoma la ecuación de Young y propone la siguiente relación[9]

$$\cos \theta^* = \frac{\mathfrak{R}(\sigma_{sv} - \sigma_{sl})}{\sigma_{lv}} \quad (4.7)$$

Donde define θ^* como el ángulo de contacto aparente y \mathfrak{R} como factor de rugosidad, el cual está dado por de la relación entre las áreas de contacto sólido-vapor ideal y real[9].

El modelo de Wenzel propone una gota sobre una superficie rugosa donde el líquido se introduce en las rugosidades, es decir, ingresa en los poros o asperezas[40]

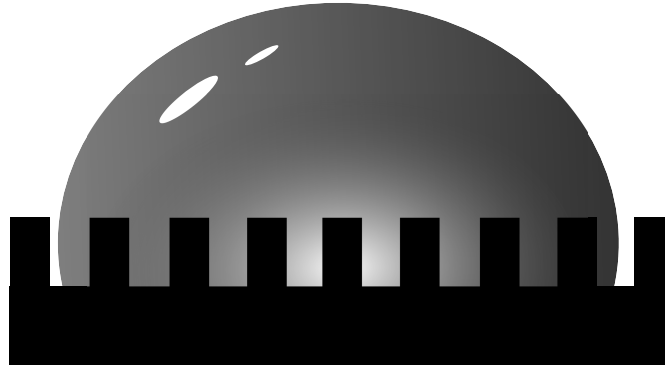


Figura 4.7: Modelo de ángulo de contacto de Wenzel.

Wenzel define el factor de rugosidad \mathfrak{R} como:

$$\mathfrak{R} = \frac{\text{área superficial real}}{\text{área superficial proyectada}} \quad (4.8)$$

Donde área superficial proyectada, desde la vista superior de las gotas es un círculo (área geométrica simétrica). Propone además una relación entre el ángulo de contacto de equilibrio y el ángulo de contacto aparente:

$$\cos \theta^* = \mathfrak{R} \cos \theta \quad (4.9)$$

El modelo se usa para calcular el ángulo de contacto de superficies superhidrofóbicas, se supone una superficie con una elevada rugosidad, entre la superficie rugosa y las gotas de líquido

existen burbujas diminutas de aire, contrario al modelo de Wenzel el líquido no ingresa a los poros del sólido, por el contrario permanece en la parte superior de las asperezas. El ángulo de contacto para superficies con dichas características se calcula mediante la ecuación[10]:

$$\cos \theta^* = \Phi \cos \theta + \Phi - 1 \quad (4.10)$$

La ecuación (4.10) es la ecuación Cassie-Baxter, donde Φ se define como la porción de área superficial sólido-líquido. Esta ecuación fue estudiada para el caso donde las rugosidades son poros geoméricamente circulares, los datos experimentales confirmaron la ecuación propuesta[10].

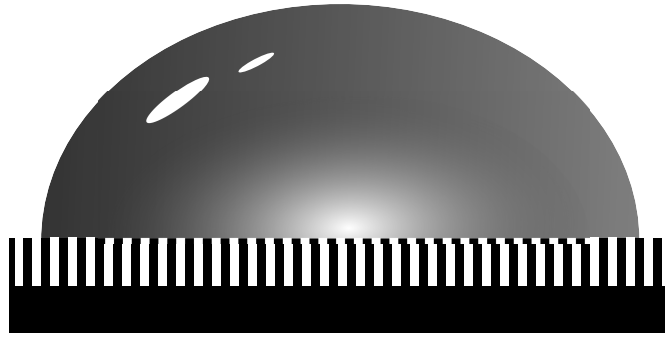


Figura 4.8: Modelo de ángulo de contacto de Cassie-Baxter.

- ▶ **Tamaño de la gota.** Volúmenes en la magnitud de μl permiten asegurar el que la fuerza de gravedad tenga la mínima intervención en el sistema de fuerzas del ángulo de contacto.
- ▶ **Tiempo de contacto.** El tiempo de contacto se define como el tiempo entre el momento en que se coloca una gota y el momento en que se mide el ángulo de contacto. Para sistemas de componentes volátiles, el líquido se evapora, modificando la concentración, además, el ángulo de contacto medido se convierte en ángulo de contacto de retroceso por la disminución en el volumen de la gota.
- ▶ **Temperatura de trabajo.** La tensión superficial depende de la temperatura, el ángulo de contacto es a su vez función de las tensiones superficiales de las interfaces presentes, de lo cual se sabe que la temperatura de trabajo tendrá injerencia en el ángulo de contacto.

4.1.3. Aplicaciones del ángulo de contacto

El ángulo de contacto tiene aplicación en prácticamente toda superficie sólida. En los últimos 10 años ha tenido relevancia pues se tiene interés en estudiar superficies de baja fricción, las llamadas superficies auto limpiables (self-cleaning surface) además de superficies anti-hielo[29].

Los comportamientos de hidrofobicidad o hidrofiliidad de los materiales son relevantes en las industrias, en la industria agropecuaria en la fabricación de fertilizantes y herbicidas, en la industria petrolera para el análisis y clasificación de pozos y en la recuperación mejorada de petróleo. Así como en la fabricación y caracterización de: pigmentos, adhesivos, impermeabilizantes, textiles, pinturas anti-gratiffi, etc.

Otra aplicación es la generación de superficies superhidrofóbicas, las cuales se logran generalmente mediante el control de la química y la rugosidad de la superficie de los materiales. Erbil en 2003 utilizó revestimientos hechos de mezclas de iso-polipropileno (i-PP) en una selección de disolventes, además para controlar la rugosidad de la superficie utilizó la temperatura, logrando generar superficies superhidrofóbicas a partir de un polímero sencillo[16].

4.2. Trabajo de cohesión y adhesión

Se tiene una fase continua (α) a la cual se le aplica un trabajo para separar el volumen total en dos volúmenes iguales cuya área superficial será $1cm^2$, el trabajo aplicado será proporcional a la fuerza que mantiene unidas las moléculas de la fase (Figura 4.9).

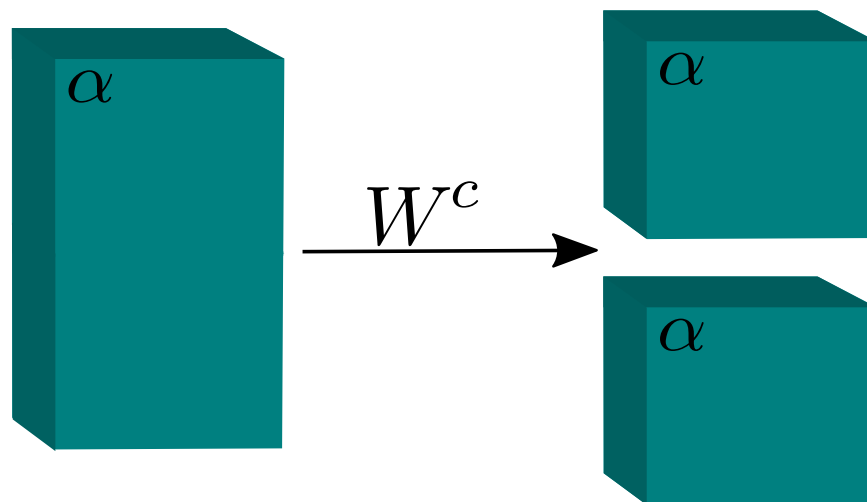


Figura 4.9: Representación del trabajo de cohesión.

Matemáticamente expresamos el trabajo de cohesión como la diferencia entre el estado energético final y el inicial:

$$W^c = 2\sigma_\alpha \quad (4.11)$$

Análogamente tenemos dos fases distintas (α y β) con un área de contacto definida 1cm^2 , requerimos aplicar un trabajo para separar ambas fases, el cual será proporcional a la fuerza con la que ambas fases se atraen entre sí (Figura 4.10)

Calculamos el trabajo de adhesión mediante la diferencia entre el estado energético final y el inicial, es decir:

$$W^a = \sigma_\alpha + \sigma_\beta - \sigma_{\alpha\beta} \quad (4.12)$$

La ecuación (4.12) es la ecuación general del trabajo de adhesión. Los términos energéticos relacionados en el fenómeno de mojado se ilustran en la Figura 4.5.

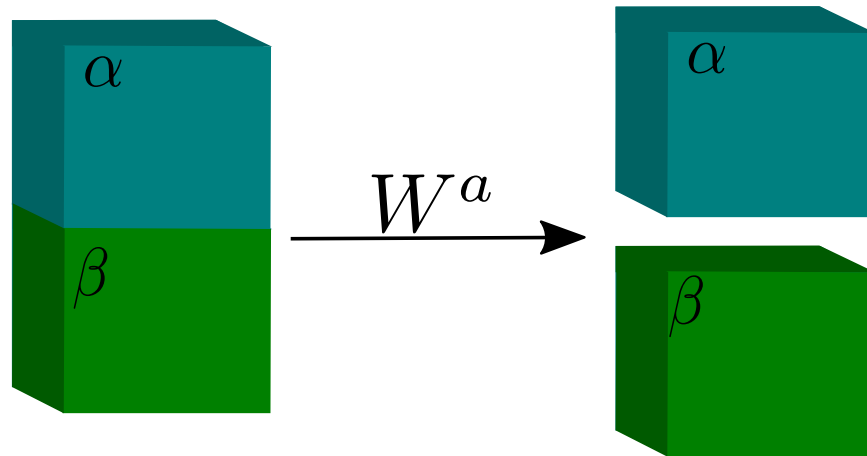


Figura 4.10: Representación del trabajo de adhesión.

Si $\alpha = L$ y $\beta = S$ (caso del presente trabajo) la atracción ejercida por el líquido a través de la superficie del sólido está dado por la energía que se debe aplicar para separarlos; el trabajo de adhesión líquido-sólido. El *trabajo de adhesión líquido/sólido* (W_{SL}^a) está dado por la suma de tensiones interfaciales líquido-vapor y sólido-vapor menos la tensión interfacial sólido-líquido.

$$W_{ls}^a = \sigma_{lv} + \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (4.13)$$

La ecuación (4.13) es la ecuación base del fenómeno de mojado y es denominada *ecuación de Dupré*.

Al sustituir la ecuación de Young en su forma (4.5) en la ecuación (4.13) se obtiene:

$$W_{sl}^a = \sigma_{lv} + (\sigma_{lv} \cos \theta) \quad (4.14)$$

$$W_{sl}^a = \sigma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (4.15)$$

La ecuación (4.15) combina las ecuaciones de Dupré y Young, por lo que es llamada *ecuación de Young-Dupré*. Esta ecuación expresa el trabajo de adhesión en función de términos medibles como los son el ángulo de contacto y la tensión superficial líquido/vapor, sin embargo, es importante tener en cuenta que es una ecuación *ideal*, pues no considera factores que afectan el ángulo de contacto, como lo son la composición del sólido, la rugosidad de su estructura, el volumen de la gota, el tiempo de contacto entre la gota y el sólido, por mencionar algunos.

Sustituyendo la ecuación (4.11) en la ecuación de Young-Dupré (4.15):

$$W_{sl}^a = \frac{W_{lv}^c (1 + \cos \theta)}{2} \quad (4.16)$$

Despejando el coseno del ángulo de contacto (θ):

$$\cos \theta = \frac{2W_{sl}^a}{W_{lv}^c} - 1 \quad (4.17)$$

De la ecuación (4.17) se observa que el ángulo de contacto depende de los valores relativos de trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido y del trabajo de cohesión del líquido[5].

4.3. Coeficiente de extensión

Se define *coeficiente de extensión* (\mathcal{S}), para líquidos depositados en sólidos, como la diferencia entre el trabajo de adhesión (4.16) y el trabajo de cohesión (4.11):

$$\mathcal{S} = W_{sl}^a - W_{lv}^c \quad (4.18)$$

Sustituyendo (4.16) y (4.11) en (4.18):

$$\mathcal{S} = \sigma_{lv} (\cos \theta - 1) \quad (4.19)$$

De forma que el coeficiente de extensión es función del ángulo de contacto y la tensión superficial líquido-vapor. \mathcal{S} se normaliza con el término de la tensión superficial líquido-vapor:

$$\frac{\mathcal{S}}{\sigma_{lv}} = \cos \theta - 1 \quad (4.20)$$

El *coeficiente de extensión normalizado* C_s se define como

$$C_s = \frac{\mathcal{S}}{\sigma_{lv}} = \cos \theta - 1 \quad (4.21)$$

El coeficiente de extensión normalizado C_s es un parámetro que relaciona la adhesión del líquido con el sólido y la adhesión del líquido consigo mismo (cohesión)[24], este parámetro a su vez se relaciona experimentalmente con el ángulo de contacto (θ). En la Figura 4.11 se puede observar tres regiones de C_s con respecto del cociente entre los trabajos de adhesión y cohesión, los cuales se ejemplifican con sistemas que constan de un líquido en que se sumerge una placa sólida vertical. La región donde $C_s > 0$ se forma una película de líquido estable sobre la barra. En los valores límites de esta zona se observan los casos de 90° y 180° . La tercer región se observa a valores de coeficiente de extensión menores a -2; ($C_s < -2$), en dicha región se observa una película estable de aire entre la placa sólida y el líquido.

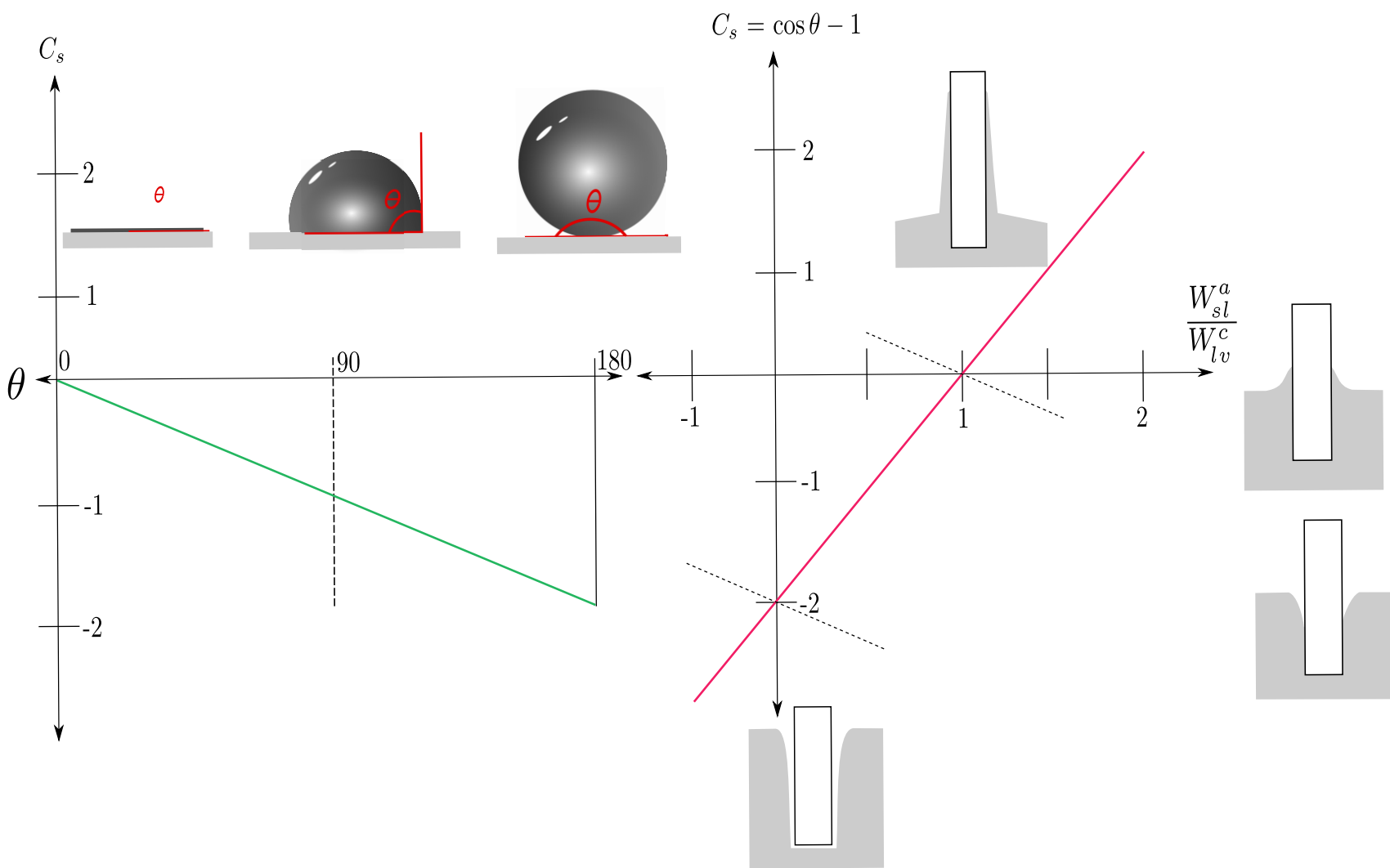


Figura 4.11: Relación entre el coeficiente de extensión (C_s) con el trabajo de adhesión y el ángulo de contacto (θ).

Capítulo 5

Asfaltenos

De manera general el petróleo puede clasificarse en cuatro componentes principales: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA)[14]. Algunos autores agrupan a los hidrocarburos en lo que llaman la porción oleosa[30]. En la literatura existen análisis de la composición de distintos crudos, los cuales muestran que la composición de los residuos del análisis del crudo depende de su origen. Los residuos de crudo mexicano muestran un alto contenido en asfaltenos así como de aromáticos polares[12].

5.1. Composición química y propiedades fisicoquímicas

Una de las principales razones de la complejidad del petróleo y de las emulsiones es el comportamiento de los asfaltenos, los asfaltenos se encuentran dispersos en el petróleo. Algunos autores considera a los asfaltenos como la fracción sólida del crudo y otros como un líquido de muy alta viscosidad. Los asfaltenos son sólidos frágiles entre café y negro, sin un punto de fusión definido[30], los cuales no son puros ni son moléculas idénticas[14]. Se define a los asfaltenos en función de su composición química y su solubilidad. La composición química de los asfaltenos varia dependiendo del lugar donde se extrae el crudo, es por ello que definir a los asfaltenos en términos de su estructura química y masa molecular es complicado, sin embargo, se pueden hacer algunas generalidades; están principalmente formados por anillos aromáticos unidos a través de heteroátomos como nitrógeno, azufre, oxígeno, grupos como el hidroxilo, nitratos y sulfatos. Los asfaltenos contienen grupos funcionales como ácidos carboxílicos, ésteres, porfirinas, nitrógeno, oxígeno, sulfuro, carbono e hidrógeno en anillos aromáticos y naftenicos fusionados, junto con estos grupos funcionales se encuentran cadenas de alquílicas de carbonos y naftalenos policíclicos. Algunos autores han pro-

puesto estructuras de los asfaltenos, una de ellas es la propuesta de Speight[38], representada en la Figura 5.1 quien propone una estructura monomérica de asfaltenos, Delgado[14] propone también algunas estructuras de asfaltenos, un ejemplo se presenta en la Figura 5.2 en la cual se puede observar un cúmulo de anillos aromáticos al centro, rodeados de cadenas alifáticas con presencia de heteroátomos.

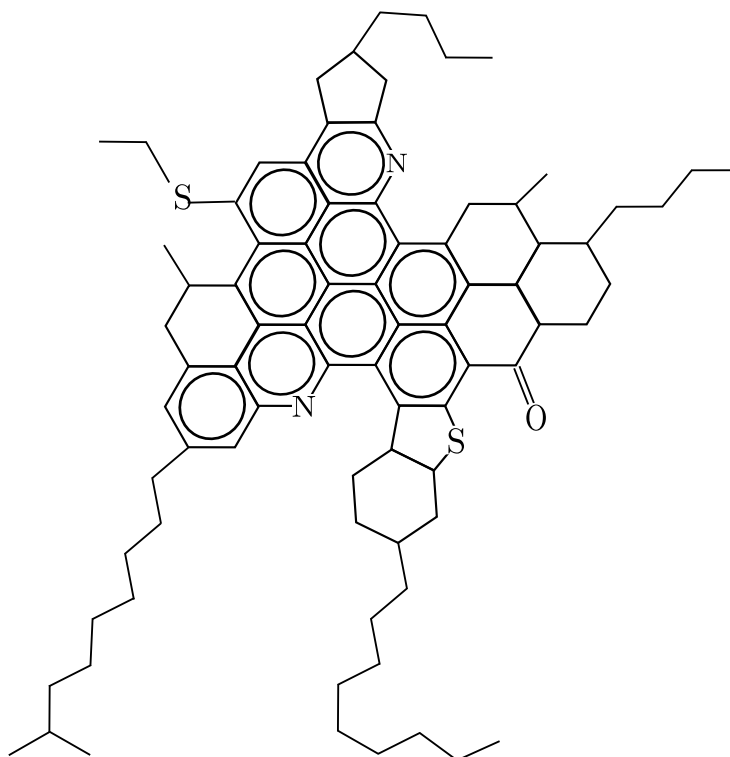


Figura 5.1: Molécula de asfaltenos propuesta por J. G. Speight[38].

Debido a la presencia de los heteroátomos en los asfaltenos, no se les pueden considerar hidrocarburos[3]. Mediante un análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de crudos de diferentes orígenes muestran un valor prácticamente constante en la relación azufre-carbono S/C y nitrógeno-carbono N/C sin importar el origen geográfico[1].

Las principales interacciones intermoleculares en los asfaltenos son resultado principalmente a las fuerzas dipolo-dipolo, en consecuencia son solubles en disolventes polarizables como los aromáticos, la presencia de materiales no polares como los alcanos, cuyas principales interacciones se deben a la fuerzas de dispersión de London, promueven la insolubilidad de los asfaltenos[32], una vez que precipitan, la energía de cohesión entre las moléculas de asfalto es tal que para re-solubilizar el asfalto se requiere una importante cantidad de energía.

de emulsiones agua-aceite (W/O), en estos sistemas los asfaltenos tienen una función importante ya que estabilizan la emulsión W/O, pues se localizan en la periferia de las gotas de agua; las rodean, formando una red estable en la interfase agua-aceite. Una consecuencia de esta capacidad estabilizadora de la emulsión de petróleo es la dificultad de desalar el crudo pues es en las gotas de agua donde se encuentran las sales, lo cual trae como consecuencia la corrosión de las tuberías y por ende un aumento de los costos de tratamiento.

Se presume que los asfaltenos, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo debido a que la superficie de las partículas asfaltenicas dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentran totalmente rodeadas de resinas en forma micelar. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad.

Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le adiciona un disolvente orgánicos o existe alguna perturbación fisicoquímica (como las que suceden en la producción en los yacimientos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfaltenicas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando entre partículas de asfalto con movimiento aleatorio se genera un contacto en sus áreas libres de resina lo cual provoca la formación de cúmulos de asfalto, con la probabilidad de adicionarse a otras partículas individuales u otros agregados de asfalto de tamaño variable que se encuentren en el aceite. A este fenómeno se le conoce como agregación. 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 de asfaltenos disminuye, debido a que se reúnen para formar agregados más grandes y pesados. Este proceso aunado a otros fenómenos como la gravedad, el proceso de adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados de asfaltenos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías. Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo.

Los principios que rigen este fenómeno pueden ayudar a comprender fenómenos similares; emulsiones donde exista la interfase aceite-agua, estabilizadas por sólidos, pues en dichos sistemas los sólidos realizan la función de tensoactivo. En sistemas como estos, el parámetro que define cual de ellos es la fase dispersa y cual la fase continua es el ángulo de contacto entre el sólido y cada uno de los líquidos (agua y aceite).

5.3. Adsorción de asfaltenos sobre superficies de sílice

El proceso de adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies inorgánicas aún no está entendido desde el punto de vista molecular, sin embargo es sabido que la adsorción entre estos materiales existe y se tienen ejemplos de ello, sobre la dinámica molecular del proceso sabemos que la energía asociada a la adsorción está determinada por las contribuciones de las distintas interacciones atómicas, como lo son las fuerzas de van Der Waals, las interacciones de Coulomb, los puentes de Hidrógeno, etc.[34]. Lo cual coincide con lo postulado con Israelachvili, quién asegura que la energía de interacción entre cualquier molécula orgánica y una superficie de un cristal inorgánico puede ser dividida en varias contribuciones[26]:

1. La energía electrostática resultante de la interacción entre las cargas atómicas de la molécula y los de la superficie.
2. La energía de inducción que se genera por la interacción entre las cargas de la molécula y el cambio inducido de proximidad en la carga de la superficie.
3. La energía de van Der Waals que está relacionada con la existencia de la fluctuación de dipolos atómicos en ambas partes del sistema.
4. La contribución de cualquier transferencia de carga entre la molécula y la superficie.
5. La energía de repulsión generada por la superposición de las nubes electrónicas en distancias interatómicas cortas.

Es importante señalar que la interacción de van Der Waals está siempre presente en el proceso de adsorción, mientras que los otros dependen de la existencia de las cargas netas y otros factores, que pueden o no estar presentes en el sistema. El proceso de adsorción será el resultado de las contribuciones de todas las interacciones intramoleculares presentes en el sistema. Sólo en casos puntuales uno de ellos es el dominante y los otros pueden ser omitidos.

Por otro lado sabemos que los asfaltenos como molécula orgánica componente del petróleo, puede ser adsorbida sobre superficies minerales debido a que en su estructura cuenta con grupos funcionales polares; esta adsorción modifica las propiedades de mojado de los minerales.

La alteración de las propiedades de superficie se ha demostrado por los cambios en los ángulos de contacto sobre superficies planas, sin embargo, cuantificar las interacciones asfalto-sólido no es trivial, en realidad constituye un importante problema[8].

Las interacciones de van Der Waals suelen ser demasiado débil para explicar la adsorción de las fracciones pesadas polares de los crudos, otras interacciones, tales como los enlaces electrostáticos o iónicos, así como los puentes de Hidrógeno han sido utilizados para explicar la adsorción de estas moléculas grandes. Sin embargo, pueden ocurrir un gran número de interacciones de tipo van Der Waals entre una molécula grande y una superficie inorgánica plana, este número de contactos atractivos puede superar la debilidad relativa de la interacción de tipo van Der Waals y puede constituir la interacción energética dominante en el proceso de adsorción. Por esta razón es aventurado señalar una de las interacciones como única responsable del proceso de adsorción de moléculas grandes y de altos pesos moleculares, tales como asfaltenos[34]. Los agregados de asfaltenos se describen como un núcleo aromático rodeado por cadenas alifáticas[39][41], con base en esta descripción Rogel[36] propone un modelo para describir el proceso de agregación de los asfaltenos basado en la competencia entre la atracción debida a la interacciones $\pi - \pi$ de los núcleos aromáticos y la repulsión debida a la superposición de las nubes electrónicas de las cadenas hidrocarbonadas en los asfaltenos[30].

5.3.1. Formación de películas delgadas de asfaltenos

Las investigaciones de los parámetros del proceso, las estructuras reales y propiedades de la película han estado en progreso desde la década de los 30's. Las propiedades de la película difieren significativamente de las propiedades a granel pues el medio es distinto. La formación de película delgada se describe como un proceso de adsorción y difusión cinética[27]. En la literatura se encuentran formas de cubrir superficies sólidas con otros sólido. Particularmente en el instituto alemán del petróleo se realizó un estudio sobre la adsorción de asfaltenos en vidrio[2], donde se recubrieron superficies de vidrio con componentes del petróleo, asfaltenos entre ellos. En este trabajo el primer paso era la limpieza de las superficies de vidrio, el cual se daba en fases: *a) Calentamiento*, *b) Enjuague* y *c) Pulido*, posteriormente se realizaban inmersiones de vidrio limpio en disoluciones de asfaltenos y el petróleo crudo en tolueno.

Capítulo 6

Protocolo experimental

6.1. Equipo

→ En la determinación del tamaño de partícula de un barrido de concentraciones de asfaltos en xileno, se utilizó el equipo **Nicomp 380 ZLS**, sistema de medición de tamaño de partícula y potencial zeta (Figura 6.1). El equipo presenta limitaciones en disoluciones coloridas, por lo que el estudio de tamaño de partícula fue para concentraciones bajas.



Figura 6.1: Nicomp 380 ZLS.

6.1. EQUIPO

→ Como parte de la caracterización de los recubrimientos de asfaltos se realizaron observaciones de dichas placas en el **microscopio** ZEISS ICM 405, el cual cuenta con 5 lentes objetivo de diferentes alcances de zoom.

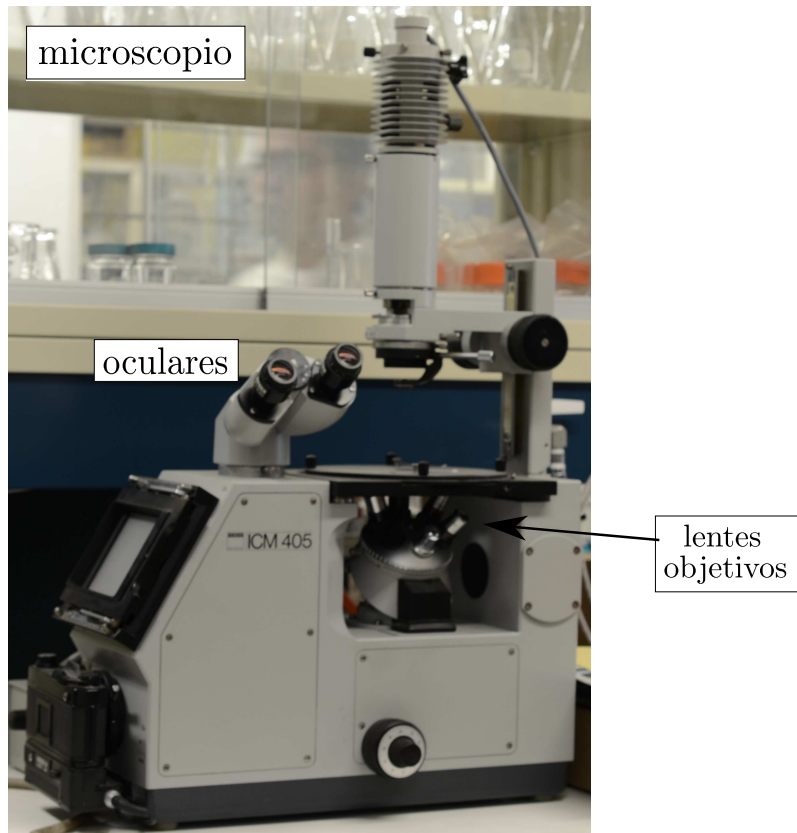


Figura 6.2: Microscopio ZEISS ICM 405.

→ Para las determinaciones de ángulo de contacto se utilizó el **goniómetro** (Modelo G40, marca Krüss). El goniómetro G40 cuenta con las siguientes características: regulador de voltaje, sistema óptico con escala goniométrica, lámpara, filtros de luz, despachador de gotas de líquido y jeringas, base de celda de medición a la cual se le puede adaptar dos diferentes celdas de medición: una con ranura para colocar termómetro y poder registrar la temperatura de trabajo, y otra con control de temperatura a la cual se le puede adaptar un baño de control de temperatura. La base de la celda puede cambiar de posición mediante los diferentes tornillos de movimiento de la base de la celda, esto permite enfocar la gota (Figura 6.3).

→ Como parte de la determinación de ángulo de contacto, en algunas pruebas se utilizó una **cámara digital** adaptada al sistema óptico del goniómetro, controlada vía USB mediante computadora, de esta manera se obtuvieron las imágenes de los perfiles de las gotas para su posterior análisis (Figura 6.3).

→ Para la determinación de ángulo de contacto en algunas pruebas se utilizó el **baño control de temperatura** marca Cole Parmer, en él una resistencia eléctrica calienta el agua hasta una temperatura por medio de un termostato, cuenta además con un mecanismo para remover el agua para que el calentamiento sea homogéneo, este mecanismo permite la salida y entrada de agua mediante mangueras, a través de las cuales se adaptó a celda de goniómetro (Figura 6.3).

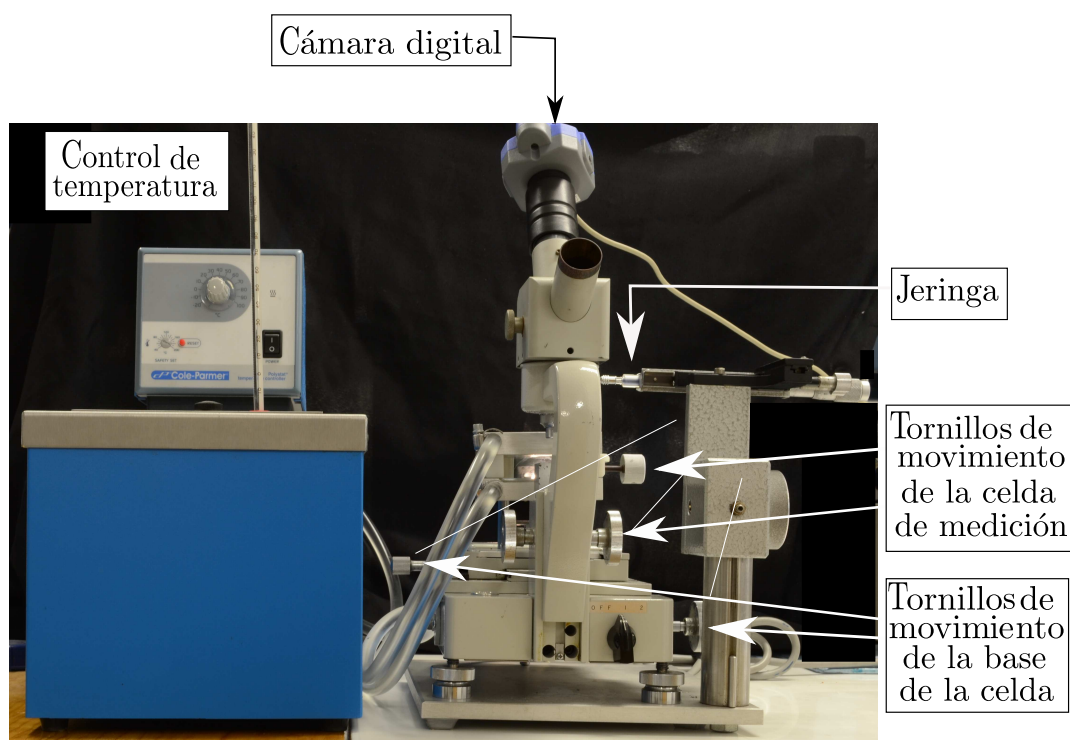


Figura 6.3: Equipo de medición de ángulo de contacto. Control de temperatura adaptado celda de goniómetro y cámara digital adaptada al sistema óptico del goniómetro.

→ Posterior a su tratamiento, las placas de vidrio se colocaban en un desecador a vacío; el cual se utilizó también, para evaporar los disolventes en los que se sumergían las placas, xileno para sus recubrimiento y agua para sus interacciones con los $NF - m$. El **dsecador de vidrio con conexión a vacío** proveía de un espacio cuya atmósfera comparada con el aire, contenía una cantidad menor de partículas.

6.2. Formación de recubrimientos de asfalto

Con el fin de desarrollar un método a través del cual recubrir placas de vidrio con asfaltos, se inició por lavar las placas de vidrio sobre las cuales se formen los recubrimientos de asfaltos. El estudio inicial se centró en la búsqueda del lavado óptimo de las placas de vidrio. Este estudio consiste en someter a la placa de vidrio a un lavado, posteriormente, depositar sobre las placas de vidrio gotas de líquido y finalmente determinar el ángulo de contacto de las gotas mediante la utilización de un goniómetro. De los antecedentes del ángulo de contacto y sus diferentes factores, se decidió mantener constante el volumen de la gota de líquido y para estas pruebas mantener constante también el tiempo de contacto entre la gota de líquido y el sólido. En todos los experimentos se depositó un volumen de gota de alrededor de $5\mu\text{l}$ el tiempo entre que se depositó la gota en la placa y la determinación del ángulo de contacto fue de 5 minutos. Todos los experimentos se realizaron en un intervalo de temperatura de $24\text{-}28^\circ\text{C}$. Los líquidos usados fueron agua destilada, glicerina y aceite mineral. Para la determinación del ángulo de contacto se utilizó el goniómetro marca Krüss, modelo G40. Los resultados se muestran en tabla

6.2.1. Lavados de las placas de vidrio

Se procedió a estudiar 5 diferentes lavados. Las placas de vidrio utilizadas en todos los lavados fueron fragmentos de portaobjetos.

Lavado 1. Consiste en dejar caer sobre la placa de vidrio un chorro de acetona, colocar en mufla para secar el disolvente y medir el ángulo de contacto.

Lavado 2. Consiste en colocar la placa de vidrio en una disolución de propóxido de sodio, posteriormente se deja caer sobre la placa acetona, etanol y agua destilada, en ese orden. Después se coloca en mufla y una vez seca la placa, se deja enfriar a temperatura ambiente.

Lavado 3. Semejante al lavado 3, consiste en colocar la placa de vidrio en una disolución que contiene propanol y NaOH, posteriormente se deja caer sobre la placa agua corriente, agua destilada, acetona y etanol en ese orden. Después se coloca en mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Lavado 4. Consiste en sumergir la placa de vidrio en una disolución de KMnO_4 0.1N, posteriormente se deja caer sobre las placas un chorro de agua destilada, se coloca en mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Lavado 5. Consiste en colocar la placa de vidrio por ≈ 1 minuto, en una disolución de 25ml que contiene propanol y KOH, posteriormente se deja caer sobre la placa de vidrio agua destilada y acetona, en ese orden, se colocan en un soporte dentro de un desecador a vacío. De tal forma que las placas estén el menor tiempo posible en contacto con la atmósfera.

Condiciones del trabajo experimental. Temperatura de trabajo: 25 - 28°C. Volumen de las gotas de líquido: 15- 20 μ l. El tiempo entre la colocación de la gota de líquido sobre el sólido y la determinación del ángulo de contacto fue de 5 minutos. Se utilizaron 4 placas de vidrio, sobre cada placa se depositaron 4 gotas de un líquido a continuación se determinaron ambos ángulos de contacto de cada gota, es decir, para cada par lavado-líquido se utilizaron 16 gotas. Se repitió el mismo procedimiento para los 5 diferentes lavados para los 3 líquido utilizados: agua destilada, glicerina y aceite mineral. Mediante este método se determinó el lavado 5 como el lavado óptimo. Dicho lavado se utilizó para los experimentos consecuentes.

6.2.2. Tamaño de la gota

El despachador o jeringa con la cual se colocan las gotas de líquido al no ser un instrumento volumétrico no se obtiene directamente el valor del volumen de cada gota, sin embargo, se asegura que el volumen sea el mismo al colocar siempre la misma cantidad de líquido de acuerdo a las marcas de la jeringa, el volumen de la gota se calcula al pesar la cantidad de líquido equivalente a una gota, con este dato y la densidad del líquido se determina el valor de volumen de la gota.

6.2.3. Técnica de formación de recubrimiento de asfaltenos

Una vez encontrado el lavado óptimo se procedió a desarrollar un método para el recubrimiento de las placas de vidrio con asfaltenos. Para generar el recubrimiento de los asfaltenos en el vidrio se sumergieron placas limpias en las disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno, después de un tiempo específico (se estudiaron tiempos distintos) se retiraron de la disolución, posteriormente se colocaron las placas en un desecador. Una vez que se evaporaba el disolvente se determina el ángulo de contacto de los recubrimientos de asfaltenos frente a distintos líquidos. Sin embargo con la utilización de esta técnica no se obtenían recubrimientos homogéneos de ASF. Para solucionarlo se utilizó un soporte de teflón, el cual sostenía la placa de vidrio dentro de la disolución de asfaltenos proveyendo estabilidad además de un mejor manejo, pues las placas se movían y manipulaban sin tener un contacto directo con la superficie a recubrir, sin embargo, el soporte de teflón trajo consigo otro tipo de inconvenientes: al retirar las placas de la disolución de asfaltenos, la disolución

6.2. FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ASFALTENO

no fluía una parte permanecía entre la placa de vidrio y el propio soporte de teflón, no permitiendo la evaporación del disolvente, lo que obstaculizaba el trabajo posterior. Esto se intentó resolver con soportes de teflón con orificios por los cuales la disolución de asfaltenos pudiera fluir, tal que al retirar de las disoluciones el soporte con la placa sobre él, el exceso de disolución escurriera por los orificios en el soporte. Los resultados mejoraron pero no como se esperaba, los orificios no eran suficientes para que la disolución de asfaltenos pudiera fluir en su totalidad, por lo que en zonas específicas permanecían cantidades de disolución de asfaltenos, aumentando el tiempo destinado a la evaporación del disolvente. La parte superior de las placas no se afectaba por dicho efecto y fue posible trabajar con ellas, sin embargo debido a esta situación las vistas al microscopio de estas placas no arrojaba claridad en los resultados. Ajustes a este tipo de soportes de teflón fueron desarrollados, ninguno con resultados satisfactorios para inmersiones horizontales de las placas. Por todo lo anterior se propuso un soporte de teflón el cual sostuviera las placas de vidrio tal que, la inmersión de dichas placas en la disolución de asfaltenos fuese en forma vertical. Se desarrollo un soporte que confiriera estabilidad a las placas, que fuera fácil de manejar, que pudiera sostener a las placas durante las inmersiones y a la vez permitiera la formación de recubrimientos de asfalto sobre dichas placas. La metodología para la formación de recubrimientos fue generada para el desarrollo de este trabajo de investigación y es uno de los logros obtenidos de esta tesis. La Figura 6.4 esquematiza algunos diferentes soportes de teflón utilizados.

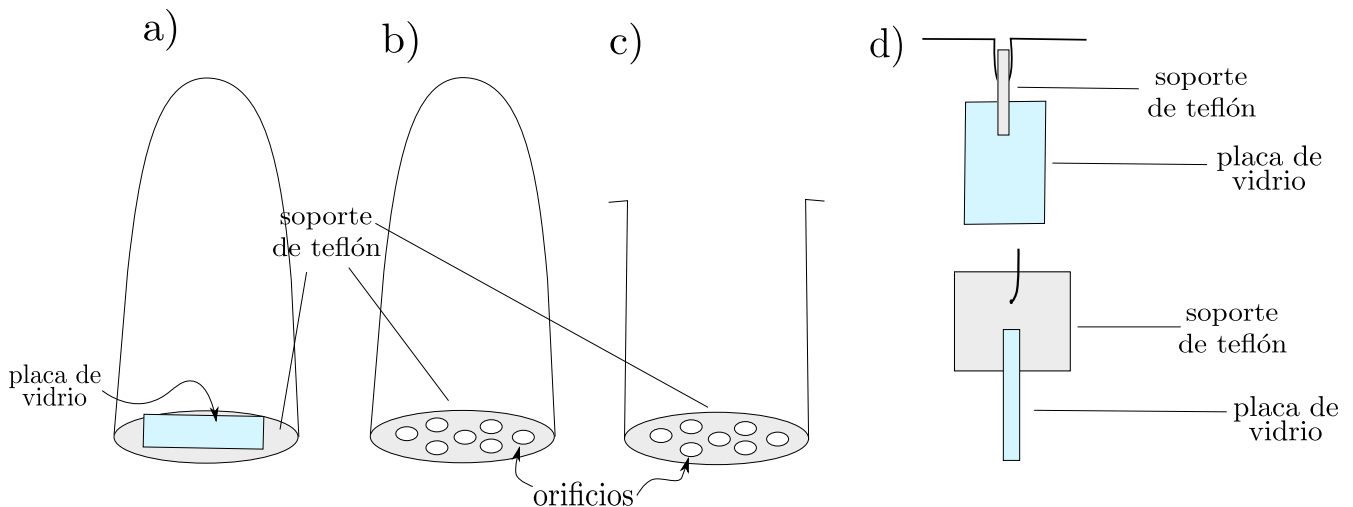


Figura 6.4: Esquema de soportes de teflón. a), b) y c) ejemplos de soportes de teflón que sostienen la placa de vidrio de forma horizontal. b) y c) soportes con orificios para el flujo de disolución. d) Vistas frontal y lateral de soporte de teflón que sostiene a la placa de vidrio de forma vertical.

6.2.4. Tiempo de inmersión y tiempo de evaporación del disolvente

Se lavaron placas de vidrio mediante el lavado óptimo, tantas como fuera necesario; una vez limpias, las placas de vidrio se sumergieron en disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno ($W = 5\% \frac{m}{m}$ y $W = 10\% \frac{m}{m}$), las placas de vidrio permanecieron dentro de las disoluciones a temperatura ambiente y presión atmosférica por distintos periodos de tiempo (5 minutos y 15 horas). Posterior al tiempo de inmersión se retiraron las placas de las disoluciones y se colocaron en un soporte de teflón dentro de un desecador iniciando el proceso de secado a vacío en ese momento. Una vez secas las placas recubiertas se colocaron una a una en la celda del goniómetro, en cada placa se colocaron 5 gotas de glicerina y se midió el ángulo de contacto de cada gota, el volumen de las gotas fue igual para todas las pruebas y la temperatura de las mediciones fue de entre 23 y 27°C. Estas placas recubiertas se colocaron al microscopio y se observaron en objetivos de distintos aumentos, se tomaron imágenes de las observaciones.

6.2.5. Concentración de las disoluciones de asfaltenos y tamaño de partícula

Se prepararon disoluciones de asfaltenos en xileno de distintas concentraciones. Se lavaron las placas de vidrio mediante el lavado óptimo; una vez limpias las placas de vidrio se sumergieron en disoluciones de asfaltenos en xileno de distintas concentraciones, las placas de vidrio permanecieron dentro de las disoluciones por tiempos prolongados (15hrs), a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Posterior al tiempo de inmersión se retiraron las placas de las disoluciones y se colocaron en un soporte de teflón dentro de un desecador, después de al menos 2 horas dentro del desecador se inició el proceso de secado a vacío, esto para evaporar el disolvente por completo y de forma paulatina. Las placas recubiertas se colocaron una a una en la celda del goniómetro y se midió el ángulo de contacto, en cada placa se colocaron 4 gotas de glicerina, el volumen de las gotas fue de el mismo para todas las pruebas, la temperatura de las mediciones fue de 23 y 27°C.

6.3. Caracterización de los recubrimientos de asfaltenos

Una vez definidas las condiciones de formación de recubrimientos homogéneos reproducibles se caracterizó el recubrimiento sólido, para ello se estudió la dependencia del ángulo de contacto

respecto de la concentración de disoluciones acuosas de tensoactivos $NF - m$. Se estudió también el comportamiento del recubrimiento con el tiempo de contacto de la gota de disolución acuosa de tensoactivo.

6.3.1. Tiempo de contacto entre las gotas de líquido y el vidrio recubierto

Para evaluar el tiempo de contacto entre las gotas de líquido y el vidrio recubierto con asfaltenos: Se lavaron placas de vidrio mediante el lavado óptimo, una vez limpias las placas de vidrio se sumergieron en disoluciones de asfaltenos en xileno %W = 0.1 %, las placas de vidrio permanecieron dentro de la disolución por tiempos prolongados (15hrs.), a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Posterior al tiempo de inmersión, se retiraron las placas de las disoluciones y se colocaron en un soporte de teflón dentro de un desecador, una vez que se evaporó por completo y gradualmente el disolvente se colocaron las placas recubiertas una a una en la celda del goniómetro, donde se midió el ángulo de contacto. En cada placa se colocó una gota de tensoactivo: nonil fenol ($NF - m$), a su respectiva concentración micelar crítica X_{cmc} , se determinó el ángulo de contacto de la gota de disolución acuosa sobre la superficie de asfaltenos a diferentes tiempos de contacto: 5min, 10min, 15min, 30min y 60min; se estudió el cambio en el ángulo de contacto en función del periodo de tiempo entre el momento en que se colocó la gota de disolución acuosa de $NF - m$ sobre la superficie de asfaltenos y momento de medición del ángulo de contacto. Este proceso se repitió para cada placa recubierta, se depositaron 12 gotas distintas de cada tensoactivo, para estas pruebas se utilizaron 3 tensoactivos distintos: nonil fenol con 7, 9 y 12 moles de óxido de etileno cada uno (NF-7, NF-9 y NF-12). El volumen de la gota fue para todas las pruebas el mismo (15-20 μ l) y la temperatura de trabajo se mantuvo entre los 25 y 29°C.

6.3.2. Ángulo de contacto de gotas de glicerina y distintos sólidos

La temperatura de trabajo de todas las pruebas de los diferentes sólidos fue siempre de 30°, el volumen de las gotas fue de 15-20 μ l en todas las pruebas. En cada placa de cada sólido se colocan 3 gotas de glicerina, se toman fotos del perfil de cada gota después de 5 minutos a partir del momento de colocar la gota sobre el sólido, cada foto es posteriormente se analizada con un software para obtener el ángulo de contacto.

El tratamiento previo de cada placa de cada sólido fue el siguiente:

Polietanol, Policloruro de Vinilo, Poliestireno, y Teflón

Pliegos de estos materiales se dividieron en placas pequeñas las cuales pudieran colocarse dentro de la celda de medición del goniómetro. Cada placa fue lavada, se dejó caer sobre cada una agua destilada y posteriormente etanol, una vez limpias las placas se colocaron en desecador a vacío y una vez secas se coloca una a una en la celda de medición.

Vidrio

Portaobjetos de vidrio se dividieron en placas de vidrio del tamaño óptimo para entrar en la celda de medición, cada placa se trató con el lavado óptimo, el cual consiste en colocar la placa de vidrio en una disolución de hidróxido de potasio (KOH) en propanol, posteriormente se dejó caer sobre la placa de vidrio, en orden, agua destilada y acetona, se colocan en un soporte dentro de un desecador a vacío, una vez secas se colocaron una a una en la celda de medición, en cada placa se depositaron 3 gotas de glicerina, 5 minutos después del momento de colocar la gota se tomaron fotos del perfil de cada gota, posteriormente se analizaron con un software. La temperatura de trabajo fue siempre de 30°C.

Asfaltenos

Se preparó disolución de asfaltenos disueltos en xileno de concentración en masa %W = 0.006 %, las disoluciones se contienen en frascos con taparrosca hermética. El primer paso del recubrimiento de asfaltenos, es el lavado, por lo que el procedimiento anterior (vidrio) se repite para 6 placas de vidrio, una vez limpias y secas se colocan en un soporte de teflón y de forma vertical se sumergen en las disoluciones de asfaltenos en xileno %W = 0.006 % previamente hechas. Cada disolución contenida en un frasco contenía también una placa de vidrio, las placas de vidrio permanecieron dentro de la disolución por 2 horas a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Posterior al tiempo de inmersión se retiraron las placas de las disoluciones y se colocaron dentro de un desecador, en un primer momento se saturaba la atmósfera del secador con el disolvente (xileno) y después de al menos 2 horas se iniciaba el secado a vacío, es decir, evaporación gradual del disolvente, una vez que el disolvente se evaporó por completo se obtenían placas de vidrio con un recubrimiento homogéneo de asfaltenos. En este punto las placas, una a una se colocan en la celda de medición.

6.4. Interacción de los recubrimientos de asfaltenos con disoluciones acuosas de $NF - m$

Se preparó una disolución de asfaltenos en xileno de concentración $\%W = 0.006\%$, la cual se sonicó por 20min, en intervalos de tiempo de 5min, posteriormente se agita 30 min más, el procedimiento se repite en caso de que tener solubilización total. Se lavaron y secaron tantas placas de vidrio como fue necesario mediante el lavado óptimo, una vez limpias se colocaban en un soporte de teflon y de forma vertical se sumergieron las disoluciones de asfaltenos en xileno $\%W = 0.006\%$ previamente hechas, las cuales se contenían en frascos con taparrosca hermética, de forma que cada frasco contenía una placa de vidrio, las placas de vidrio permanecieron dentro de la disolución por 2 horas a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Posterior al tiempo de inmersión se retiraron las placas de las disoluciones y se colocaron dentro de un desecador, en un primer momento se llenaba la atmósfera del secador con el disolvente (xileno) y después de al menos 2 horas se iniciaba el secado a vacío, es decir, evaporación gradual del disolvente, una vez que el disolvente se evaporó por completo se obtenían placas de vidrio con un recubrimiento homogéneo de asfaltenos.

Se prepararon disoluciones acuosas de 4 tensoactivos: NF-7, NF-9, NF-10 y NF-35, cada tensoactivo a 5 diferentes concentraciones: 0.5, 1, 2, 4 y 8 veces la concentración micelar crítica en fracción mol ($\frac{x}{x_{cmc}}$). En estas disoluciones de tensoactivo se sumergieron las placas recubiertas, 3 placas en cada disolución. Las placas permanecieron dentro de la disolución por 2 horas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Posterior al tiempo de inmersión se retiraron las placas de las disoluciones y se colocaron dentro de un desecador a vacío.

Una vez secas, las placas se colocaron una a una en la celda con control de temperatura del goniómetro, el baño de agua se ajustó previamente a 30°C , en cada placa se colocaron 3 gotas de glicerina, y después de 5 minutos de contacto entre las gotas de glicerina y las placas, mediante la cámara digital se genera una imagen digital del perfil de cada gota. Este procedo se repitió para cada placa recubierta, utilizando 9 gotas distintas, 3 gotas en cada placa, utilizando 3 placas distintas para cada concentración de cada tensoactivo. El volumen de la gota fue para todas estas pruebas el mismo (15 - 20/*mul*) y la temperatura de trabajo fue de 30°C .

6.4.1. Análisis de la forma de la gota en un eje simétrico.

Las imágenes digitales del perfil de las gotas se analizaron mediante el método denominado *Análisis de la forma de la gota en un eje simétrico*, ADSA por sus siglas en inglés (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*).

ADSA

El de análisis de las imágenes de las gotas mediante el programa *ImageJ* consistió en seleccionar la imagen digital, una vez que la imagen se abre dentro del programa, se selecciona la opción *Plugins*, a continuación se despliegan un menú de opciones, de las cuales se selecciona *Ángulo de contacto*, esto exagera el contraste de la imagen, lo que facilita el análisis de la imagen, posteriormente se selecciona de nuevo la opción *Plugins*, y de la lista de opciones que se despliega se selecciona *Drop analisis*, esto genera dos nuevas opciones, de las cuales se selecciona *ADSA*, a continuación de general una ventana dentro del programa la cual contiene una serie de comandos que se ajustan manualmente hasta el perfil o forma de la gota, el programa devuelve el ángulo de contacto de la gota en cuestión. Este proceso se repite para cada imagen.

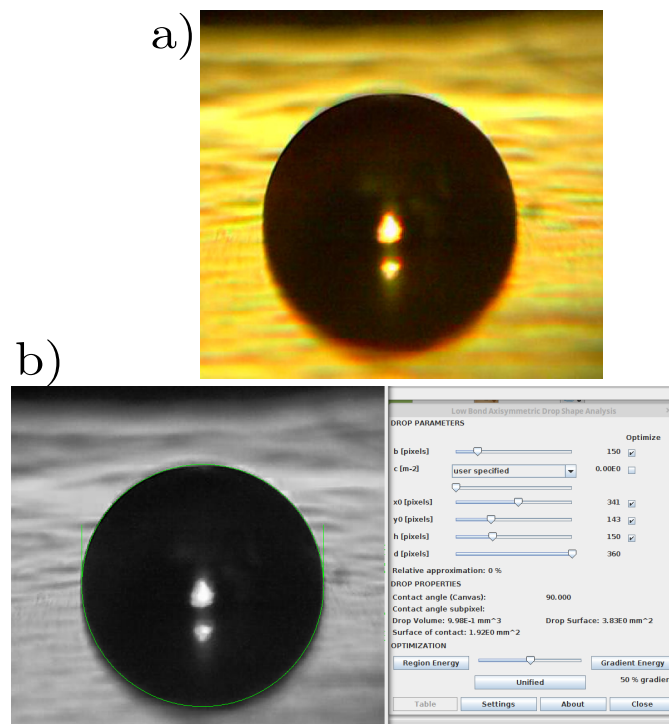


Figura 6.5: Ejemplo de análisis. a) Imagen digital del perfil de una gota. b) Imagen digital analizada mediante ADSA.

Capítulo 7

Resultados y análisis de resultados

7.1. Formación de recubrimientos de asfalto

7.1.1. Lavados de las placas de vidrio

La descripción de los lavados así como la metodología empleada para las determinaciones de ángulo de contacto se describen en el capítulo 6. La Tabla 7.1 muestra los datos obtenidos de ángulo de contacto para cada lavado y para cada par sólido-líquido. Los líquidos utilizados fueron agua, glicerina y aceite mineral.

Tabla 7.1: Ángulo de contacto líquido/vidrio tratado con distintos lavados.

Lavado	agua/vidrio (θ)	glicerina/vidrio (θ)	a. mineral/vidrio (θ)
1	$42^\circ \pm 9^\circ$	$46^\circ \pm 16^\circ$	$17^\circ \pm 7^\circ$
2	$37^\circ \pm 9^\circ$	$42^\circ \pm 6^\circ$	$17^\circ \pm 6^\circ$
3	$27^\circ \pm 11^\circ$	$36^\circ \pm 8^\circ$	$11^\circ \pm 4^\circ$
4	$47^\circ \pm 9^\circ$	$55^\circ \pm 5^\circ$	$17^\circ \pm 7^\circ$
5	$51^\circ \pm 3^\circ$	$42^\circ \pm 2^\circ$	

Para los lavados 1 a 4, el ángulo de contacto aumenta para el siguiente orden de los líquidos: aceite mineral, agua y glicerina, no así para el lavado 5, donde el ángulo de contacto para el par agua/vidrio es mayor que el par glicerina/vidrio; en los lavados anteriores no se observa este comportamiento debido a que el vidrio presenta gran cantidad de impurezas, esto contribuye a una polaridad distinta a la del vidrio.

El valor de la desviación estándar disminuye con cada ensayo (lavado), siendo el lavado 5 el que presenta el valor mínimo de desviación estándar, es importante mencionar que estos resultados son previos al uso de cámara digital y programa de computadora, para estas pruebas se utilizó la escala ocular goniométrica cuya resolución es de 1° . De esta manera se determinó que el lavado es el *lavado óptimo*, por lo que se utilizó en los experimentos siguientes. En la literatura[2],[21] el ángulo de contacto reportado para el par glicerina/vidrio oscila entre los $41^\circ \pm 4^\circ$ y $35^\circ \pm 1.5^\circ$, lo cual concuerda con lo reportado en el presente trabajo.

7.1.2. Tamaño de la gota

El volumen de las gotas de líquido oscila entre los $15\text{-}20\mu\text{l}$ para minimizar el efecto de la gravedad. En la Figura 7.1 se ejemplifica el tamaño de las gotas utilizadas en los experimentos.

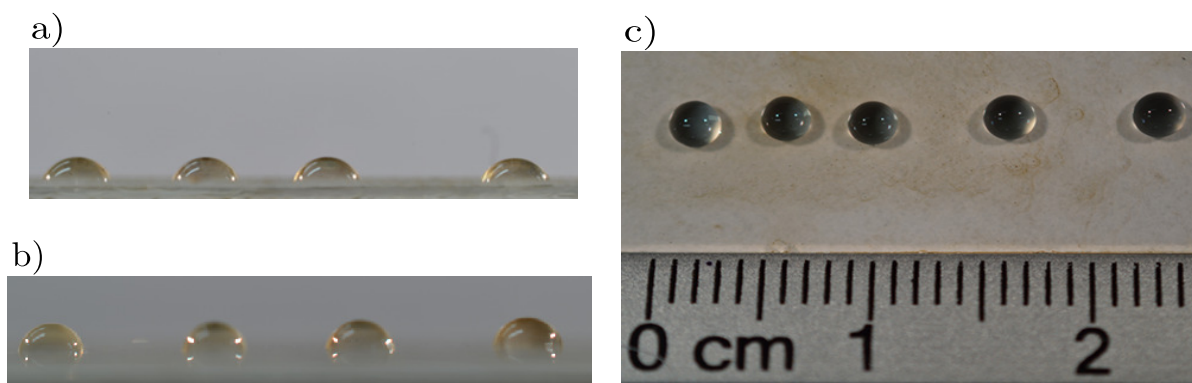


Figura 7.1: a) y b) Vista lateral de placas distintas con 4 gotas cada una. c) Muestra la vista superior de una placa con 5 gotas de glicerina.

7.1.3. Tiempo de inmersión

Los diferentes tiempos de inmersión utilizados para estas pruebas fueron 15 minutos y 15 horas, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 7.2. Se observa también que los ángulos de contacto formados por gotas de glicerina a diferentes tiempos se encuentra en el intervalo de 77° y 80° ; el tiempo de inmersión no es un factor determinante en el ángulo de contacto, sin embargo tiempos largos de inmersión disminuyen la desviación estándar. Se puede decir que el ángulo de contacto exhibido por las placas no presenta una dependencia significativa con el tiempo de inmersión de las placas en la disolución de asfaltenos, presentando θ valores cercanos entre sí.

Tabla 7.2: Tiempo de inmersión de las placas de vidrio.

Concentración (% W)	Tiempo de inmersión	Ángulo de contacto (θ)
5	15 min	$77^\circ \pm 7^\circ$
10	15 min	$78^\circ \pm 5^\circ$
5	15 h	$80^\circ \pm 2^\circ$
10	15h	$79^\circ \pm 1^\circ$

Al limpiar el vidrio con el proceso de lavado, su superficie se vuelve reactiva, al sumergir dichas superficies en la disolución, los asfaltenos disueltos en sendas disoluciones en xileno, se lleva a cabo un fenómeno de adsorción de asfaltenos sobre el vidrio, formando así superficies de asfaltenos, esto se confirma en el aumento en el ángulo de contacto de gotas de glicerina, el cual incrementa de 42° a 77° - 80° .

7.1.4. Tiempo de evaporación del disolvente

La evaporación del disolvente inicia al retirar las placas de vidrio previamente sumergidas en disolución de asfaltenos disueltos en xileno. Si la evaporación del disolvente sucede en periodos cortos de tiempo (≈ 10 minutos), se generan recubrimientos no homogéneos; se forman fisuras o resquicios. A través de observaciones al microscópio de las placas de vidrio recubiertas de asfaltenos se identificó la formación de dichas grietas (Figura 7.2). Este efecto se presentó en placas sumergidas en disoluciones de asfaltenos en xileno de distintas concentraciones, lo que descarta que se la composición de las disoluciones de asfaltenos en xileno como parámetro responsable de la formación de las grietas, de modo que los resultados señalan al tiempo de evaporación del disolvente como responsable de la homogeneidad de los recubrimientos.

En los experimentos posteriores se tuvo cuidado en que la evaporación del disolvente sucediera de forma gradual, para asegurarlo, en cuanto las placas eran retiradas de las disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno se colocaban en el desecador donde permanecían al menos 2 horas, para generar la atmósfera del desecador llegara a saturarse con xileno, posteriormente se iniciaba el secado a vacío.

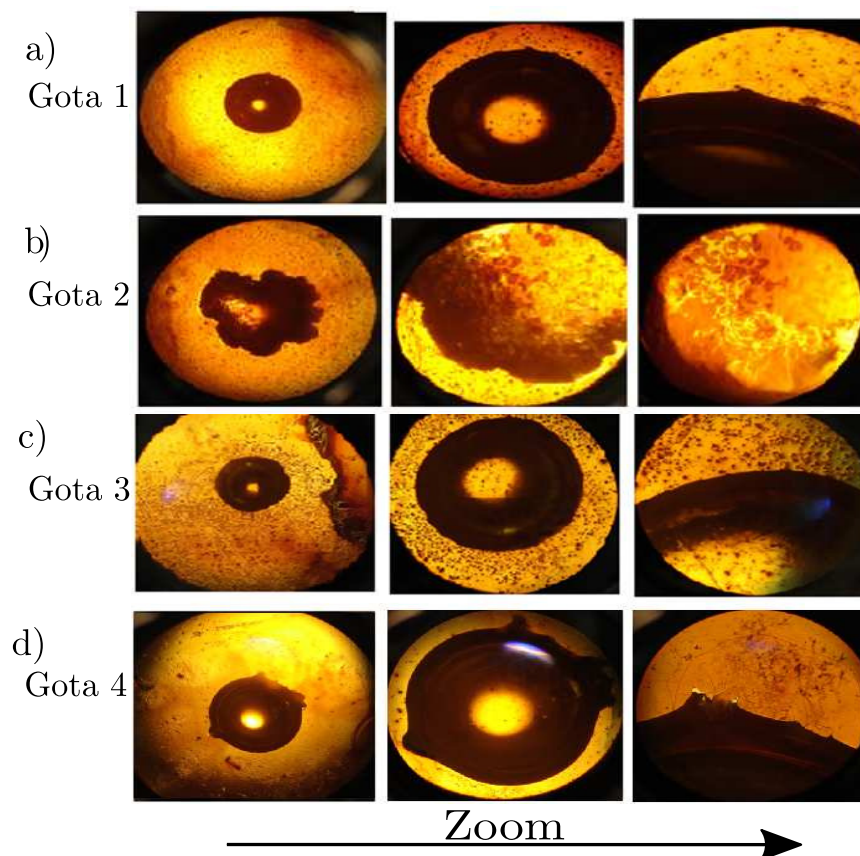


Figura 7.2: Imágenes de vistas al microscopio de 4 gotas de glicerina sobre placas de vidrio recubiertas con asfaltenos, se observan 3 diferentes acercamientos para todas las gotas. El tiempo de inmersión en las disoluciones de asfaltenos en xileno es el mismo en todos los casos, a) y b) muestran placas sumergidas en disoluciones al $\%W = 10\%$. Mientras que c) y d) muestran placas sumergidas en disoluciones al $\%W = 15\%$

7.1.5. Concentración de la disolución de asfaltenos en xileno y tamaño de partícula

Se estudió diversas concentraciones de la disolución de asfalteno en xileno, para obtener una concentración a la cual los asfaltenos se depositarán en la placa de vidrio de forma homogénea generando un recubrimiento de asfaltenos que permita su estudio. En la Figura 7.3 se observan los datos obtenidos. La línea roja representa el ángulo de contacto entre gotas de glicerina y vidrio limpio ($\theta = 42^\circ$) este valor representa un blanco en estas pruebas, mientras que para gotas de glicerina depositadas en placas recubiertas de asfaltenos el ángulo de contacto medido oscila entre 65° y 81° . El aumento en el ángulo de contacto es consecuencia de la adsorción de asfaltenos sobre las placas de vidrio. Se propone que dicha adsorción se da en forma de capas de monómeros o agregados,

esto depende de la concentración de la disolución de asfaltenos disueltos en xileno en las que se sumergen las placas. La concentración %W=1 % generó el ángulo de contacto más elevado ($\theta = 91^\circ$) y no se repite para ninguna otra concentración estudiada. Siendo la concentración %W=1 % la cual generó un el recubrimiento de asfaltenos con mayor rugosidad y por tal sobre estos recubrimientos se observa el mayor ángulo de contacto.

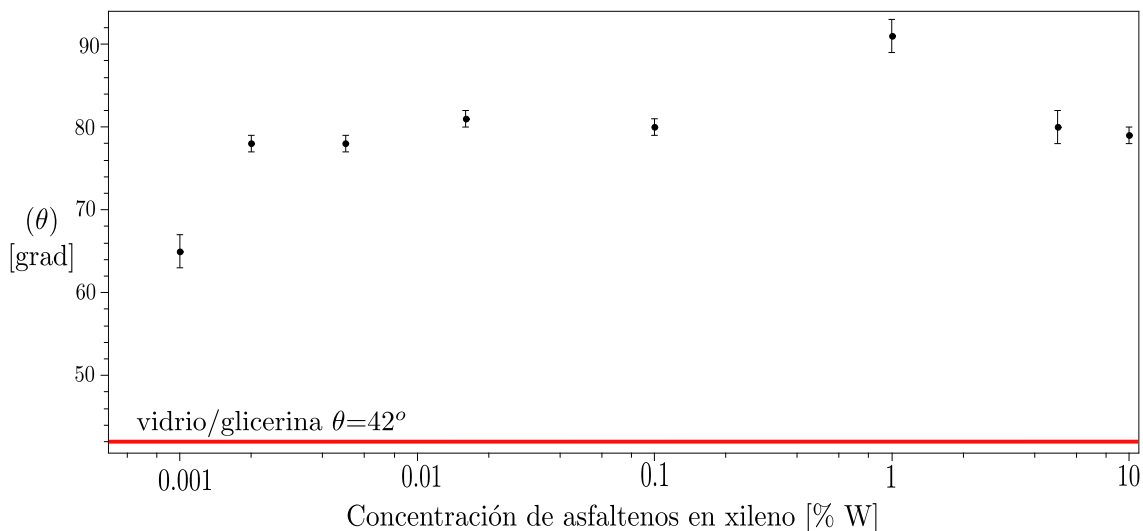


Figura 7.3: Ángulo de contacto en función de la concentración de asfaltenos disueltos en xileno. Para el par vidrio/glicerina $\theta=42^\circ$, representado con una línea roja.

Los resultados no muestran una tendencia entre el ángulo de contacto y las concentraciones estudiadas de asfaltenos disueltos en xileno, esto puede deberse a factores inherentes a la composición de los asfaltenos, al proceso de adsorción o bien al proceso experimental. Para resolver la falta de una temperatura de trabajo constante se utilizó una celda con control de temperatura adaptada a un baño de calentamiento. Con respecto a la determinación del ángulo de contacto mediante al escala goniométrica ocular, se adaptó al goniómetro una cámara digital, se tomaron imágenes digitales del perfil de las gotas, las cuales posteriormente se analizaron con un software.

Se midió el tamaño de partícula con la finalidad de poder observar una relación entre los diámetros de los agregados en el seno de las disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno y la formación de los recubrimientos de asfaltenos en las placas de vidrio y a su vez con él ángulo de contacto, sin embargo, los datos obtenidos no permiten relacionar el tamaño de partícula con el ángulo de contacto. A su vez se realizaron observaciones al microscopio de recubrimientos de asfaltenos provenientes de inmersiones en concentraciones distintas de disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno (Figura 7.4).

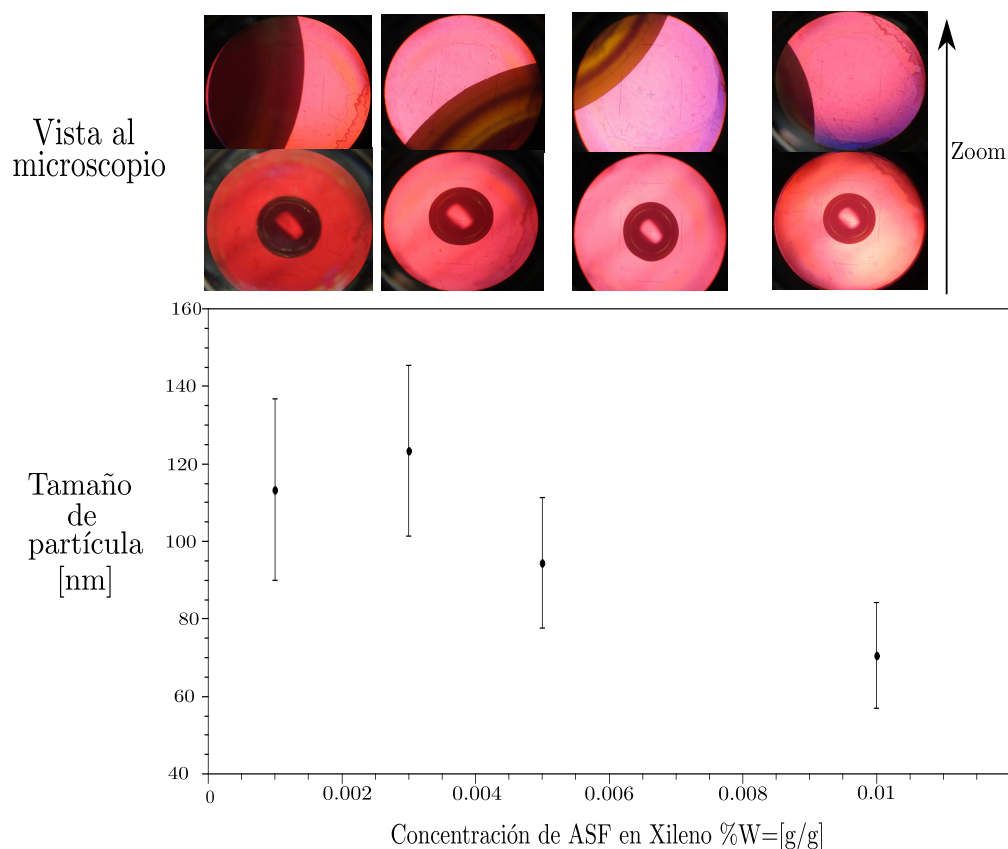


Figura 7.4: Vista al microscopio de placas sumergidas en disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno a distintas concentraciones. Tamaño de partícula en función de la concentración (%W) de disoluciones de asfaltenos disueltos en xileno

7.2. Caracterización de los recubrimientos de asfaltenos

7.2.1. Tiempo de contacto entre las gotas de líquido y el vidrio recubierto

Como parte de la caracterización de los recubrimientos de asfaltenos se realizaron pruebas de ángulo de contacto en función del tiempo de contacto. El tiempo de contacto es el lapso de tiempo entre el momento de la colocación de las gotas de disoluciones acuosas de $NF - m$ y el momento de determinación de ángulo de contacto. En estas pruebas se intenta recrear el sistema existente en los yacimientos; roca-asfaltenos, para estudiar su interacción con gotas de disoluciones acuosas de $NF - m$ mediante el ángulo de contacto. Los tiempos de contacto para este estudio fueron de 5 minutos a 60 minutos, con gotas de disoluciones acuosas de concentración $\frac{x}{x_{cmc}}$ para los tensoactivos utilizados, los cuales fueron nonil fenol etoxilados con 7, 9 y 12 moles de óxido de etileno. La gráfica

de la Figura 7.5 muestra el ángulo de contacto en función del tiempo de contacto.

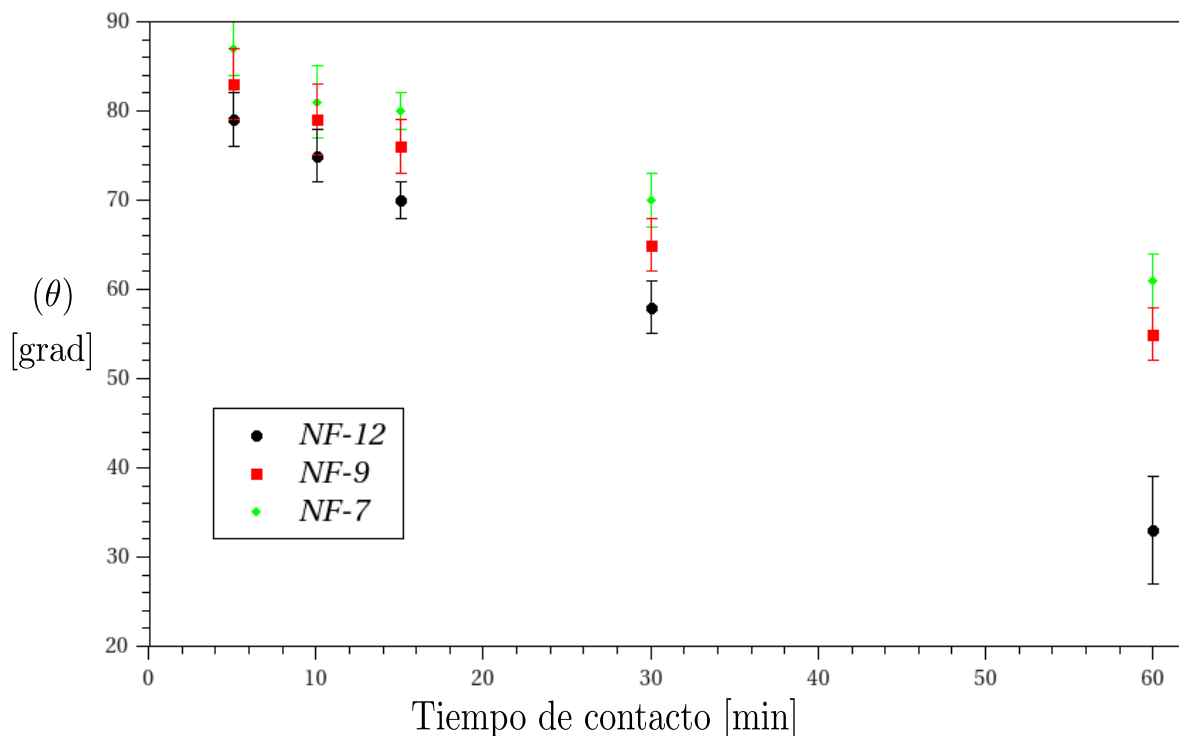


Figura 7.5: Ángulo de contacto entre gotas de disoluciones acuosas de $NF - m$ en función del tiempo de contacto.

En la Figura 7.5 se observa que el ángulo de contacto se comporta de forma inversamente proporcional al tiempo de contacto, además, el número de moles de óxido de etileno en la molécula del tensoactivo no representa un factor determinante en el ángulo de contacto, sin embargo los NF - 7 y 9, presentan comportamientos similares entre ellos, mientras que el NF-12 presenta el mayor descenso en el ángulo de contacto.

Este comportamiento se debe a que las moléculas de tensoactivo ocupan los espacios libres debidos a la rugosidad del recubrimiento de asfaltenos, pues las cadenas alifáticas de los asfaltenos y las cadenas no polar de los tensoactivos interactúan de forma atractiva, sin embargo, estos efectos no son inmediatos al contacto y a un mayor mayor tiempo de contacto las interacciones no polares se incrementan.

Las moléculas de tensoactivo se encuentran en la superficie de la disolución, donde la orientación de la parte polar de las moléculas es hacia el seno del líquido y la parte no polar hacia la superficie, esta orientación se conserva en alícuotas o gotas de estas disoluciones, mientras que los asfaltenos se encuentran sobre la superficie de vidrio, el modelo de asfaltenos es retomado de E. Rogel[36].

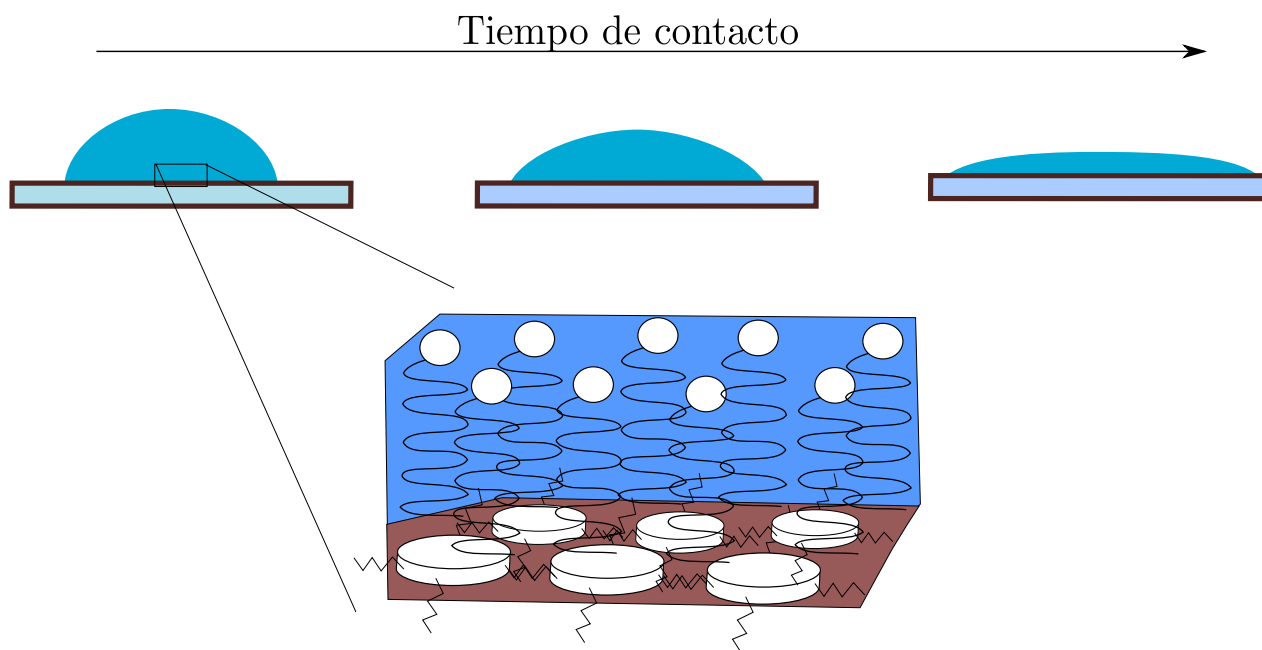


Figura 7.6: Propuesta de interacciones Tensoactivo-Asfaltenos en la interfase líquido-sólido.

Además de lo anterior se debe tomar en cuenta que dada la temperatura de trabajo y el tamaño de la gota, ésta se evapora de forma tal que el volumen disminuye, esto tiene dos consecuencias: la concentración del tensoactivo en la gota aumenta al disminuir su volumen dado que se evapora disolvente y el ángulo de contacto que se mide en los primeros minutos es un ángulo de contacto estático, al ir disminuyendo el volumen de la gota conforme avanza el tiempo de contacto se mide es un ángulo de contacto de retroceso.

7.2.2. Ángulo de contacto de gotas de glicerina y distintos sólidos

Como parte de la caracterización de los recubrimientos de asfaltenos se realizaron determinaciones de ángulo de contacto entre gotas de glicerina y distintos polímeros, como son el polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo (PVC) y politetraflúor etileno (teflón), en la Figura 7.7 se observan los resultados de ángulo de contacto entre gotas de glicerina y diferentes sólidos: vidrio limpio, vidrio recubierto con asfaltenos, polietileno, polipropileno, poliestireno, PVC y teflón a temperatura de trabajo de 30°C.

La Tabla 7.3 muestra las propiedades de los sólidos y de la interfase sólido/glicerina. Se determinó el ángulo de contacto de cada sólido frente a glicerina y se calculó el trabajo de adhesión mediante la ecuación (4.15)

7.3. INTERACCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ASFALTENOS CON DISOLUCIONES ACUOSAS DE $NF - M$

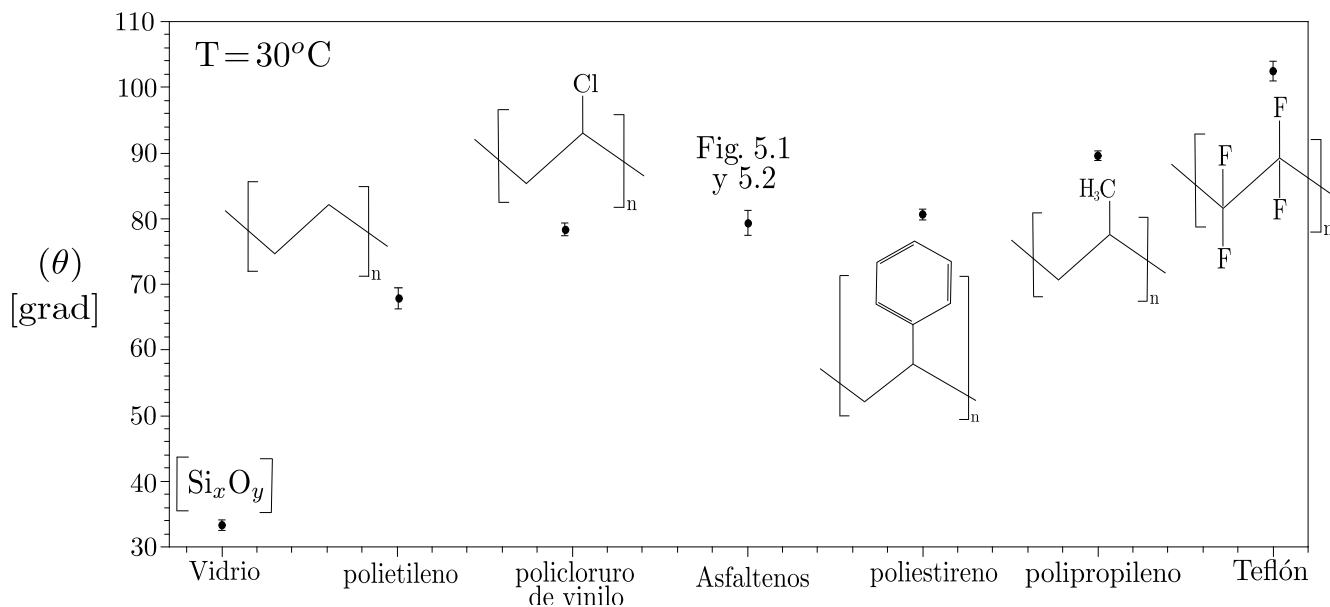


Figura 7.7: Ángulo de contacto entre gotas de glicerina y distintos sólidos. Se esquematiza también la estructura monomérica de los polímeros y la estructura general del vidrio.

La tensión superficial del glicerol es $59.0 \frac{mN}{m}$ reportado en *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures* [28].

7.3. Interacción de los recubrimientos de asfaltenos con disoluciones acuosas de $NF - m$

La Figura 7.8 muestra el comportamiento del ángulo de contacto de 4 diferentes tensoactivos etoxilados, cada uno a 5 concentraciones distintas bajo el procedimiento descrito en la sección 6.4. Se observa que para todas las concentraciones estudiadas el ángulo de contacto exhibido por gotas depositadas en placas tratadas con NF-7 es mayor que para NF-35. Para todos los tensoactivos el ángulo de contacto (θ) aumenta conforme aumenta la concentración del tensoactivo y el valor mínimo de ángulo de contacto se da a un concentración de tensoactivo menor a x_{cmc} y el máximo valor de ángulo de contacto a x_{cmc} . Para concentraciones posteriores a x_{cmc} el ángulo de contacto es prácticamente constante. los valores de ángulo de contacto sobre las placas después de ser tratadas con los tensoactivos son mayores en relación al ángulo de contacto de glicerina sobre vidrio limpio (línea violeta) o asfalteno/glicerina (línea café)

Para todas las concentraciones estudiadas, en general, el ángulo de contacto de NF-7 es siempre mayor al ángulo de contacto de NF-35, se puede decir que el NF-7 es más hidrofóbico, esto puede

Tabla 7.3: El ángulo de contacto obtenido en los experimentos del presente trabajo. El trabajo de adsorción fue calculado para el presente trabajo.

^a J. E. Mark, editor. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, tercera edición. 1999. [33].

^b S Ebnesajjad & C. F. Ebnesajjad. *Surface treatment of materials for adhesion bonding*. Elsevier, segunda edición, 2006. [15].

Sólido	Tensión superficial [mNm ⁻¹]	Energía libre de superficie [dinacm ⁻¹]	Índice de refracción	Constante dieléctrica	Ángulo de contacto θ [grad]	Trabajo de adhesión W_{sl}^a
Polietileno	26.4 - 28.1 ^a	30 - 31 ^b	1.52 ^a	2.3 ^a	67.845 ± 1.6	81.25
Polipropileno	20.2 - 22.5 ^a	29 ^b	1.5030 ^a	2.2 - 2.3 ^a	89.577 ± 0.7	59.44
Policloruro de vinilo		39 ^b		3.9 ^a	78.359 ± 1.0	70.90
Poliestireno	25.4 - 27.8 ^a	33 - 37 ^b	1.59 - 1.60 ^a	2.49 - 2.55 ^a	80.616 ± 0.8	68.62
Politetreflúor etileno	25.6 ^a	18 - 19 ^b	1.376 ^a	2.1 ^a	102.461 ± 1.5	46.27
Asfalteno					70.12 ± 1.9	70.14
Vidrio					33.31 ± 0.8	108.30

deberse a un mejor acomodo de las moléculas de tensoactivo sobre los recubrimientos de asfalteno, el tamaño de la molécula es un factor en este sentido, pues entre las moléculas de NF-7 se presenta el menor impedimento estérico.

La Figura 7.9 esquematiza las concentraciones de las diferentes disoluciones acuosas de tensoactivos las cuales contienen una placa de vidrio recubierta con asfaltenos. Al estar las placas dentro de la disolución, se adsorben moléculas de tensoactivos sobre la superficie de las placas.

Placas recubiertas con asfaltenos que fueron sumergidas en disoluciones de concentraciones menores a la concentración micelar crítica en fracción mol (x_{cmc}), gotas de glicerina sobre dichas superficies forman el menor ángulo de contacto, estos ángulos de contacto son también los más cercanos a los ángulos formados sobre superficies de ASF sumergidas en agua destilada. Lo cual señala que a bajas concentraciones de tensoactivo en agua, las moléculas de tensoactivo se adsorben en los asfaltenos en pequeñas cantidades apenas cuantificables con el ángulo de contacto.

Por otro lado, recubrimientos de ASF sumergidos en disoluciones a la concentración micelar crítica en fracción mol (x_{cmc}), (Figura 7.9 B), se adsorben sobre las superficies de asfaltenos las micelas de tensoactivo formadas en disolución, sin embargo, no recubren la totalidad del recubrimiento de ASF, esto provoca una mayor rugosidad y por tal un aumento en el ángulo de contacto (θ). En la Figura 7.8 se observa que a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica en fracción mol (x_{cmc}), representadas en la Figura 7.9 (C, D y E), el ángulo de contacto permanece

7.3. INTERACCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ASFALTENOS CON DISOLUCIONES ACUOSAS DE $NF - M$

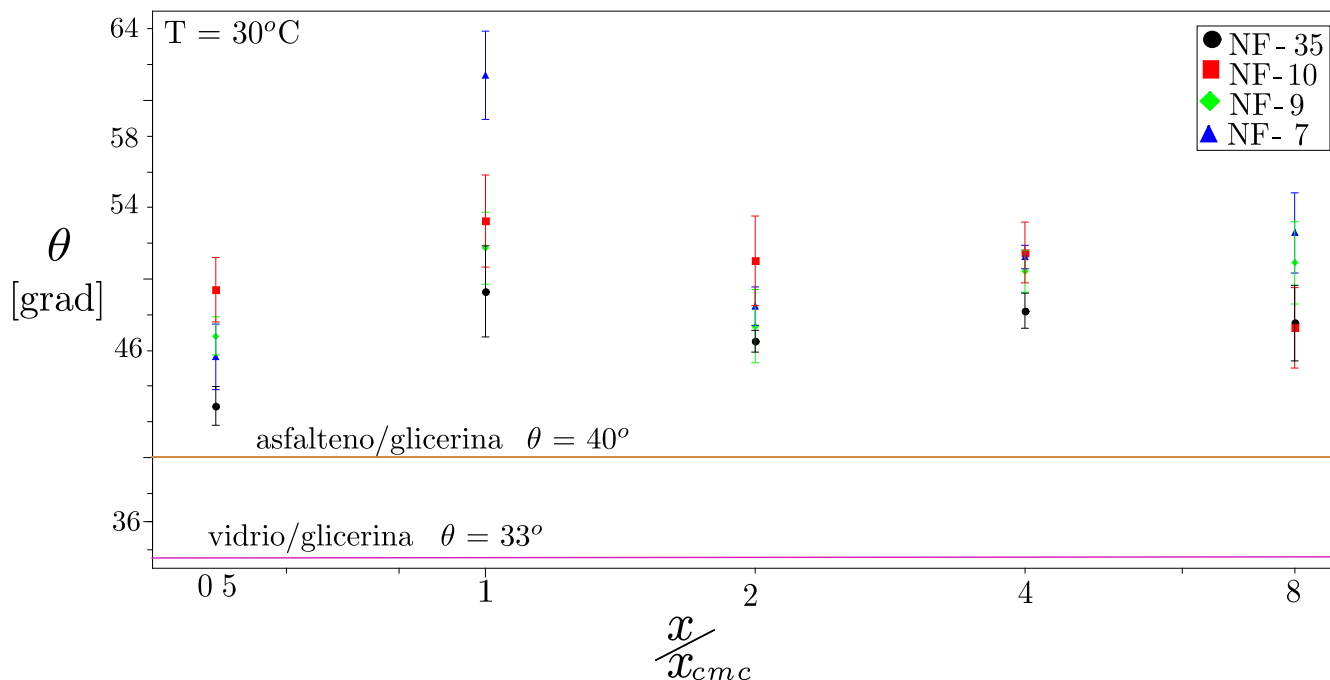


Figura 7.8: Ángulo de contacto entre gotas de glicerina y superficies de asfaltenos tratadas con $NF - m$ a diferentes concentraciones. La línea violeta representa el ángulo de contacto entre gotas de glicerina y vidrio limpio, mientras que la línea café representa el ángulo de contacto entre gotas de glicerina depositadas sobre una superficie de asfaltenos tratada con agua destilada.

prácticamente constante. Esto se explica por la orientación de los tensoactivos sobre el recubrimiento de asfaltenos; la adsorción de los tensoactivos orienta la zona polar del tensoactivo hacia los ASF, a su vez la cadena hidrocarbonada del tensoactivo (la región no polar o hidrofóbica) la cual es la misma en todos los casos, se orienta hacia la superficie, las moléculas de tensoactivos recubren de esta forma toda la superficie de ASF. Esto explica que el número de óxido de etileno en la molécula no sea el factor determinante en el ángulo de contacto y los ángulo de contacto formados por placas sumergidas a estas concentraciones sean similares o prácticamente constante. En la Figura 7.9 se esquematiza la adsorción de las moléculas de tensoactivos en disolución sobre recubrimientos de asfalto, en función de la concentración $NF - m$.

La evidencia de la adsorción de los asfaltenos sobre vidrio es el aumento del ángulo de contacto del par asfalto/glicerina ($\theta = 79^\circ$) en relación al ángulo de contacto de glicerina/vidrio ($\theta = 33^\circ$). Por otro lado, gotas de glicerina sobre superficies de asfalto las cuales fueron sumergidas en agua destilada forman ángulos de contacto de $\theta = 40^\circ$, dicha disminución en el valor del ángulo de contacto indica remoción de asfaltenos y señala que la adsorción de asfaltenos no es lo suficientemente fuerte como para soportar el lavado de las placas, estas observaciones se esquematizan en la Figura 7.10. Siguiendo con el análisis; gotas de glicerina depositadas sobre superficies

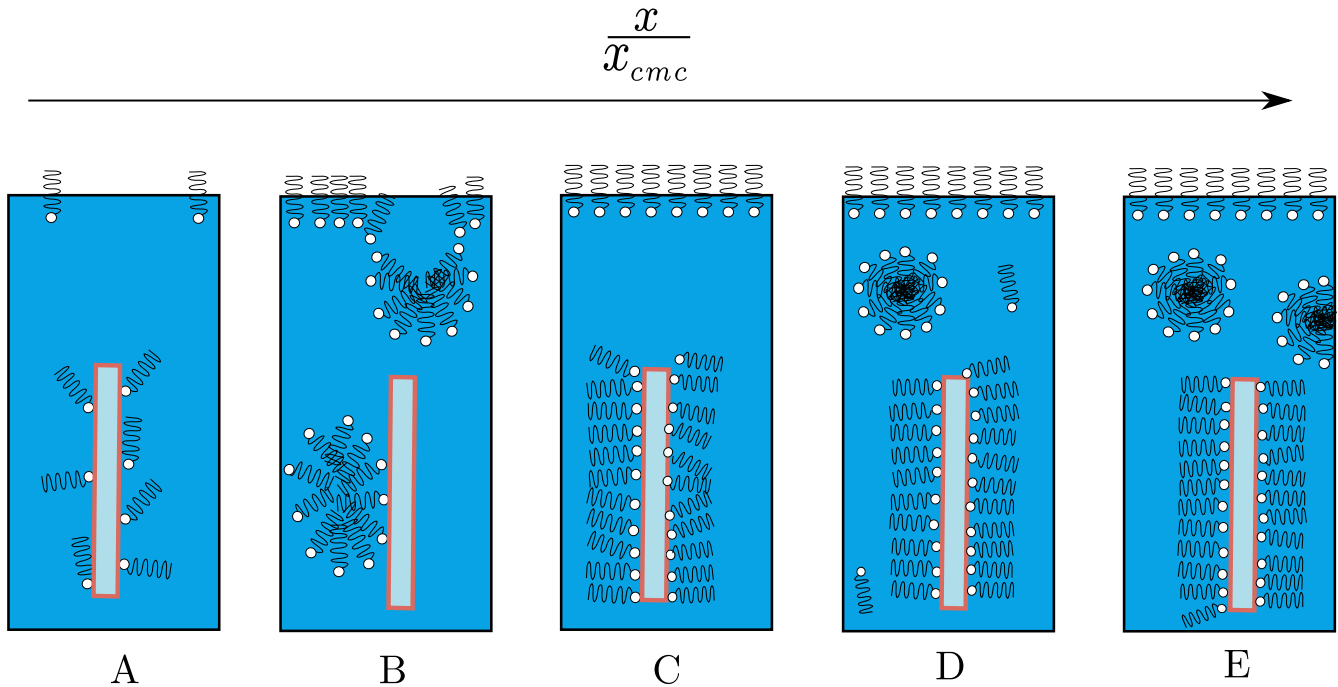


Figura 7.9: Análisis de interacciones entre los recubrimientos de ASF y disoluciones acuosas de $NF - m$ a distintas concentraciones.

de asfalto las cuales fueron sumergidas en disoluciones acuosas de $NF - m$ a distintas concentraciones forman ángulos de contacto en el intervalo: $\theta = 48 - 52^\circ$; la inmersión de las placas en disolución acuosa remueve parte del recubrimiento, en la zona de vidrio expuesta en la superficie se adsorbe la parte polar (óxidos de etileno), así mismo la zona aromática (fenol) del tensoactivo se adsorbe sobre los asfaltenos, mediante interacciones tipo π , siguiendo con este análisis, la zona hidrofóbica del tensoactivo (nonil) se orienta hacia la superficie de forma que interacciona con la glicerina depositada generando los ángulos de contacto mencionados, esquematizado en la Figura 7.10. Un caso particular de esta adsorción de moléculas de tensoactivo se da en placas sumergidas en disoluciones acuosas de $NF - m$ a concentración micelar crítica, sobre las cuales gotas de glicerina forman ángulos de contacto $\theta = 61^\circ$ dicho incremento en el valor de ángulo de contacto se le atribuye a una conformación de las moléculas de tensoactivos sobre las placas en forma similar a la estructura micelar que adquiere en disolución (Figura 7.9, B) esta conformación de las moléculas de tensoactivo fuera de disolución agrega la particularidad de una conformación semicircular, es decir, fracciones de micela que se adsorben sobre la superficie, generando una alta rugosidad y provocando un aumento en el valor de ángulo de contacto en comparación con las distintas composiciones (Figura 7.10). En la concentración micelar crítica se tiene una superficie de asfalto recubierta completamente con el tensoactivo y que presenta rugosidad en estas condiciones el valor de ángulo de contacto es $\theta = 61^\circ$, que coincide con el valor reportado por Bartell[7] para una

7.3. INTERACCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ASFALTENOS CON DISOLUCIONES ACUOSAS DE $NF - M$

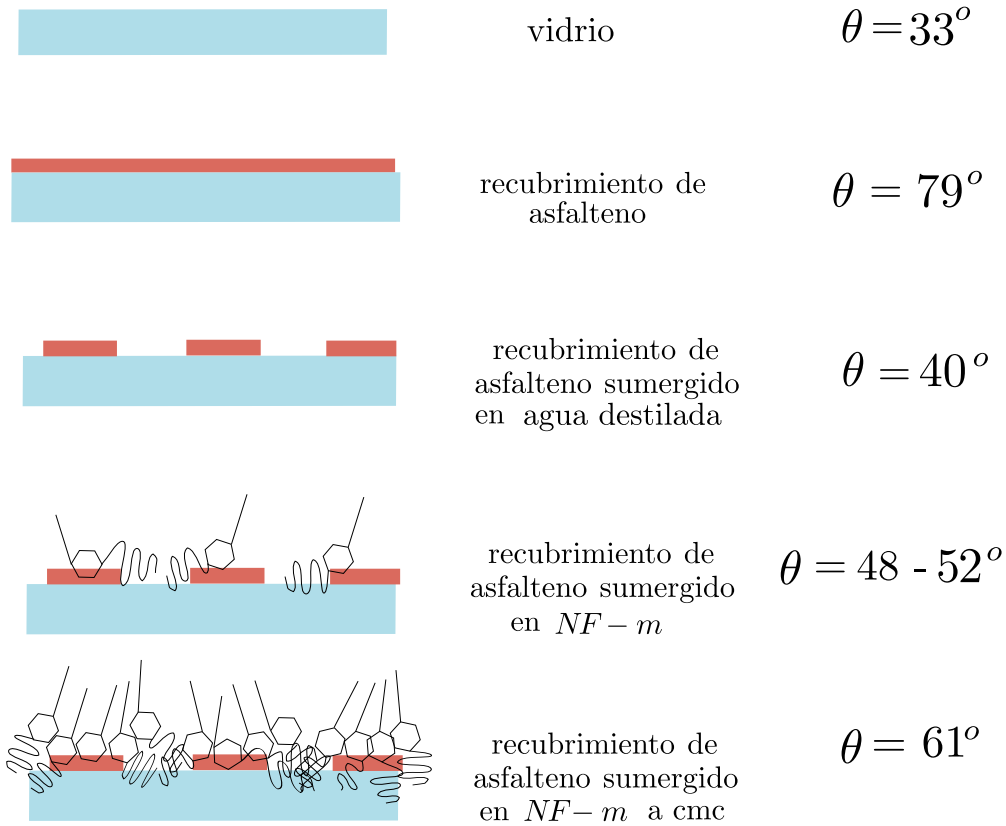


Figura 7.10: Perfil de las diferentes superficies sólidas experimentales sobre las que se depositaron gotas de glicerina y su respectivo valor de ángulo de contacto

superficie rugosa de el par parafina/glicerina ($\theta = 63 - 69^\circ$), indicando que la porción alifática de las moléculas de tensoactivo queda expuesta al contacto con glicerina.

Capítulo 8

Conclusiones

El ángulo de contacto formado por gotas de glicerina sobre superficies de asfalto las cuales fueron sumergidas en disoluciones acuosas de $NF - m$ no es función del número de óxidos de etileno en la molécula de tensoactivo. La inmersión de placas recubiertas de asfaltos en disoluciones acuosas de $NF - m$, produce una adsorción de moléculas de tensoactivo sobre la superficie de asfalto. En la adsorción de moléculas de tensoactivo sobre superficies de asfalto la zona hidrofóbica del tensoactivo se orienta hacia la superficie. La adsorción de asfaltos sobre vidrio no es lo suficientemente fuerte como para soportar lavado con agua destilada.

Se desarrolló un método experimental reproducible para recubrir placas de vidrio con asfaltos, el cual puede extenderse a la adsorción de otros compuestos sólidos orgánicos de alto peso molecular. Los parámetros de influencia o parámetros experimentales que inciden en la determinación del ángulo de contacto son:

- Un método reproducible que garantice la limpieza de las superficies de vidrio.
- La concentración de disolución de asfaltos; determinante del número de capas de que consta el recubrimiento.
- El tiempo de inmersión de la superficie de vidrio en ASF de lo cual depende el espesor del recubrimiento.
- El tiempo de evaporación del disolvente ya que es determinante de la homogeneidad del recubrimiento.
- El tiempo de contacto para sistemas de componentes volátiles, donde el ángulo de contacto se convierte en ángulo de contacto de retroceso.

Los componentes polares de mayor peso molecular del petróleo; asfaltenos, son considerados desechos, sin embargo, dichos componentes pueden utilizarse en la generación de recubrimientos hidrofóbicos.

Bibliografía

- [1] S. Acevedo, B. Méndez, A. Rojas, I. Layrisse, and H. Rivas. Asphaltenes and resins from the orinoco basin. *Fuel*, 64(12):1741 – 1747, 1985.
- [2] M. S. Akhlaq, P. Götze, D. Kessel, and W. Dornowl. Adsorption of crude oil colloids on glass plates: measurements of contact angles and the factors influencing glass surface properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 126(1):25 – 32, 1997.
- [3] M. Alayon. *Asfaltenos. Ocurrencia y floculación*. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida-Venezuela, 2004.
- [4] G. Alvarez, S. Poteau, J-F Argillier, D. Langevin, and J-L Salager. Heavy oil/water interfacial properties and emulsion stability: Influence of dilution. *Energy & Fuels*, 23(1):294–299, 2009.
- [5] D. J. Barber and R. Loudon. *An Introduction to the Properties of Condensed Matter*. Cambridge University Press, 1989.
- [6] F. Barbosa and N. Dominguéz. Situación de las reservas y el potencial petrolero de México. *Economía, UNAM*, 3(7):79 – 102, 2006.
- [7] F. E. Bartell and J. W. Shepard. Surface roughness as related to hysteresis of contact angles. ii. the systems paraffin-3 molar calcium chloride solution-air and paraffin-glycerol-air. *Journal of Physical Chemistry*, 57(4):455 – 458, 1953.
- [8] J. S. Buckley. Wetting alteration of solid surface by crude oils and their asphaltenes. 53(3), 1998.
- [9] A. B. D. Cassie. Contact angle. *Discussions of the Faraday Society*, 3:11– 16, 1948.
- [10] A. B. D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40:546–551, 1944.

- [11] R. Chang. *Fisicoquímica para ciencias químicas y biológicas*. Mc Graw Hill, 3rd edition, 2008.
- [12] L. W. Corbett. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*, 1969.
- [13] E. Gomes de Azevedo, R. N. Lichtenthaler, and J. M. Prausnitz. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, chapter Classical Thermodynamics of Phase Equilibria. Prentice Hall, 1998.
- [14] J. G. Delgado. *Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación*. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida-Venezuela, 2006.
- [15] S. Ebnesajjad and C. F. Ebnesajjad. *Surface treatment of materials for adhesion bonding*. Elsevier, 2 edition, 2006.
- [16] H. Yildirim Erbil. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 299:1377–1380, Febrero 2003.
- [17] H. Yildirim Erbil. *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*. Blackwell Publishing, Faculty of Engineering. Department of Chemical Engineering. Gebze Institute of Technology Turkey, 2006.
- [18] A. Fernández. Estudio de la hidrofobicidad y autolimpieza en materiales con nanotratamientos superficiales. Universidad Autónoma de Barcelona, 2013.
- [19] L. Gao and T. J. McCarthy. Wetting 101°. *Langmuir*, 25(24):14105–14115, 2009. PMID: 19627073.
- [20] A. A. García. Diagramas pseudo-ternarios hidrocarburo, agua, alcohol y tensoactivo. UNAM, Facultad de Química. Laboratorio de superficies, 2015.
- [21] M. P. Gloton, M. Turmine, A. Mayaffre, P. Lettelier, and H. Toulhoat. Study of asphaltene adsorption on mineral surfaces by contact angle measurements: kinetics of wettability changes. *Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production*, 1992.
- [22] Y. Guerasimov, V. Dreving, E. Eriomin, A. Kiseliyov, V Lebedev, G. Panchenkov, and A. Shliguin. *Curso de Química Física*. Editorial MIR, 1977.
- [23] H. Hinojosa Gómez. *Caracterización y obtención de propiedades termodinámicas de petróleos pesados mexicanos*. Tesis doctoral. UNAM, 2013.

-
- [24] W. D. Harkins and H. K. Livingstone. Energy relations of the surfaces of solids ii. spreading pressure as related to the work of adhesion between a solid and a liquid. *Journal of Chemical Physics*, 10(6):342 – 356, 1942.
- [25] B. Bhushan & E. K. Her. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal. *Langmuir*, 26(11):8207 – 8217, 2010.
- [26] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surfaces forces*. Elsevier, 3 edition, 2011.
- [27] N. Kaiser. Review of the fundamentals of thin-film growth. *Appl. Opt.*, 41(16):3053–3060, Jun 2002.
- [28] Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. In M.D. Lechner, editor, *Surface tension of pure liquids*, volume 16 of *Physical Chemistry*. Springer, 1997.
- [29] B. P. Lloyd, P. L. Bartlett, and R. J. K. Wood. Wetting of surfaces made of hydrophobic cavities. *Langmuir*, 2015.
- [30] J. L. López and J. Gracia. *Asfaltenos. Estructura, fuerzas intermoleculares, actividad superficial y agregación*. UNAM, 2015.
- [31] J. L. López-Cervantes. *Tensión superficial, densidad y velocidad del sonido en un biotensoactivo en disolución acuosa*. Tesis. UNAM, 2011.
- [32] K. D. Mannistu, H. W. Yarranton, and J. H. Masliyah. Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents. *Energy & Fuels*, 11(3):615 – 622, May 1997.
- [33] J. E. Mark, editor. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 3 edition, Octubre 1999.
- [34] J. Murgich, J. Rodríguez, A. Izquierdo, L. Carbognani, and E. Rogel. Interatomic interactions in the adsorption of asphaltenes and resins on kaolinite calculated by molecular dynamics. *Energy & Fuels*, 12(2):339 – 343, 1998.
- [35] PEMEX. Informe de sustentabilidad, 2014.
- [36] E Rogel. Thermodynamic modeling of asphaltene aggregation. *Langmuir*, 20(3):1003–1012, 2004.
- [37] J. L. Salager. *Recuperación mejorada del petróleo*. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Mérida, Venezuela, 2005.

- [38] J. G. Speight. Petroleum asphaltenes part 1. asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 2004.
- [39] R. Z. Syunyaev, R. M. Balabin, I. S. Akhatov, and J. O. Safieva. Adsorption of petroleum asphaltenes onto reservoir rock sands studied by near-infrared (nir) spectroscopy. *Energy & Fuels*, 23:1230–1236, 2009.
- [40] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1936.
- [41] G. K. Wong and T. F. Yen. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure. *Journal of Petroleum Science and Engineerin*, 28:55–62, 2000.