

Obtención de Sistemas Compuestos SiO<sub>2</sub>@rGO y Evaluación de su Potencial Uso en  
Recobro Mejorado Químico.

Victor Alfonso Jiménez Romero

Trabajo de Grado para Optar el título de Químico

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Magister en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2020

### **Dedicatoria**

*A mis padres Pedro Jiménez y Nelly Romero por su amor, apoyo y creer siempre en mí. Por todos sus sacrificios y esfuerzos en pro de mi bienestar durante esta carrera y toda mi vida.*

*A mis abuelos Eloy Romero y Natividad Becerra, por su sabiduría, sus esfuerzos, su amor, paciencia, apoyo incondicional y por tantas cosas que me han brindado desde los primeros pasos de mi vida.*

*A mis sobrinos Jose Ismael y Danna Rocío por sus ocurrencias, su ternura y por ser mis motores en los momentos difíciles.*

*Gracias por tanto y perdón por tan poco.*

### **Agradecimientos**

A Dios, por permitirme la salud, por tantas oportunidades cada día y por haberme regalado la presencia de personas maravillosas durante toda mi vida.

A los profesores Enrique Mejía Ospino y Rafael Cabanzo Hernández por su dirección, su paciencia, y la colaboración brindada en la realización de este trabajo.

A Alberto Arenas por su amistad, su colaboración y por su gran aporte intelectual a este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular por sus aportes y sugerencias, y a todos aquellos que aportaron a la realización de este trabajo.

Al Laboratorio de Espectroscopía y su analista Ximena Calderón por su colaboración en la disposición de equipos y materiales requeridos.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X en cabeza del Dr. Jose Antonio Henao por su colaboración en la toma de los difractogramas.

Al Laboratorio de Microscopía a cargo del Dr. Carlos Ríos y al encargado del laboratorio Carlos Villarreal por su aporte durante la adquisición de las micrografías.

Al Centro de Materiales y Nanociencias bajo la dirección del Dr. Ángel Meléndez por su colaboración durante las medidas de tensión interfacial.

A Kelly Johanna López, por su apoyo, su comprensión y por ser mi fuente de inspiración en los momentos difíciles.

A Nelson Guio, Jose Lozano, Mauricio Valencia, Laura Valdivieso, Damaris Godoy, Lizeth León, Amelia Calderón, Yesica Hernández, Alejandra Guerrero, Natalia Riaño y todos los demás amigos y colegas por tantos momentos compartidos.

A mi hermano, mi cuñada, mi prima Yasmin Barajas, a toda mi familia, amigos, y a las personas que me han colaborado de una u otra forma a lo largo de mi carrera y vida.

**Tabla de Contenido**

	Pág.
Introducción.....	16
1. Marco Teórico .....	19
1.1 Petróleo.....	19
1.1.1. Fases de recobro de petróleo. ....	20
1.1.2. Recobro primario.....	20
1.1.3. Recobro secundario. ....	22
1.1.4. Recuperación terciaria. ....	24
1.2. Óxido de Grafito y Óxido de Grafeno .....	29
1.3. Aplicaciones del GO.....	31
1.4. Nanopartículas de Óxido de Silicio.....	31
1.5. Funcionalización de las Nanopartículas de Óxido de Silicio .....	32
1.6. Técnicas de Caracterización .....	35
1.6.1. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	35
1.6.2. Espectroscopía infrarroja.....	36
1.6.3. Dispersión dinámica de luz (DLS). ....	37
1.6.4. Espectroscopía Raman.....	37
1.6.5. Difracción de rayos X (DRX).....	38
1.6.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	39
1.7. Reología y Viscosidad.....	40
1.8. Tensión Interfacial.....	42

2. Sección Experimental .....	45
2.1. Reactivos .....	45
2.2. Síntesis de GO (GO).....	45
2.3. Funcionalización de las Nanopartículas SiO <sub>2</sub> con 3-APTES .....	48
2.4. Síntesis de Composito SiO <sub>2</sub> @GO .....	49
2.5. Obtención de Composito SiO <sub>2</sub> @rGO.....	49
2.6. Reducción de GO “ <i>in situ</i> ” con Nanosflice .....	50
2.7. Soluciones Poliméricas.....	51
2.8 Instrumentación .....	53
2.9. Evaluación del Desempeño de los Sistemas Compuestos en Recobro Mejorado Químico (cEOR).....	55
3. Resultados.....	57
3.1. Síntesis y Caracterización de GO .....	57
3.1.1. Espectroscopía UV-Vis. ....	57
3.1.2. Espectroscopía infrarroja.....	58
3.1.3. Espectroscopía Raman.....	60
3.2. Modificación Superficial de las Nanopartículas de SiO <sub>2</sub> .....	61
3.2.1. Espectroscopía infrarroja.....	61
3.3. Síntesis de Composito SiO <sub>2</sub> @GO .....	63
3.3.1. Espectroscopía infrarroja.....	63
3.3.2. Espectroscopía Raman.....	64
3.3.3. Difracción de rayos X.....	65
3.3.4. Microscopía electrónica de barrido. ....	66

3.4. Obtención del composito SiO <sub>2</sub> @rGO.....	67
3.4.1. Espectroscopía infrarroja.....	67
3.4.2. Espectroscopía Raman.....	68
3.4.3. Difracción de rayos X.....	69
3.4.4. Microscopía electrónica de barrido.....	70
3.5. Reducción de GO “ <i>in situ</i> ” con nanosílice.....	71
3.5.1. Espectroscopía infrarroja.....	71
3.5.2. Espectroscopía Raman.....	72
3.5.3. Difracción de rayos X.....	74
3.5.4. Microscopía electrónica de barrido.....	74
3.6. Soluciones Poliméricas.....	75
3.6.1. Espectroscopía infrarroja.....	76
3.6.2. Determinación de porcentaje de polímero activo.....	77
3.7. Evaluación del Desempeño de los Sistemas Compuestos en Recobro Mejorado Químico (cEOR).....	78
3.7.1. Medidas reológicas de las soluciones poliméricas.....	78
3.7.2. Medidas de tensión interfacial.....	87
4. Conclusiones.....	90
5. Recomendaciones.....	91
Referencias Bibliográficas.....	92
Apéndices.....	104
Apéndice A.....	104

### Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Clasificación de las técnicas de recobro .....	21
<i>Figura 2.</i> Clasificación simplificada de métodos EOR .....	25
<i>Figura 3.</i> Estructura del GO .....	30
<i>Figura 4.</i> Modificación química de las nanopartículas de sílice .....	33
<i>Figura 5.</i> Preparación de compositos SiO <sub>2</sub> @GO y SiO <sub>2</sub> @rGO por ensamble electrostático (1) modificación superficial, (2) mezcla y formación de la estructura “core-shell” (3) reducción del OG .....	34
<i>Figura 6.</i> Proceso Raman, dispersión de Rayleigh, dispersión Raman Stokes y anti-Stokes .....	38
<i>Figura 7.</i> Comportamientos reológicos de los fluidos en función del shear rate .....	41
<i>Figura 8.</i> Síntesis de GO .....	46
<i>Figura 9.</i> Imágenes obtenidas durante la síntesis del GO. a) Homogeneización del grafito con ácido sulfúrico. b) Mezcla inicial y c) final de reacción. d) Dispersión después de la hidrólisis y e) durante los lavados. f) Sonicación, g) dispersión final y h) producto liofilizado .....	47
<i>Figura 10.</i> Preparación de soluciones poliméricas. a) Sonicación, b) agitación mecánica, c) polímero en solución, d) sistema polímero-composito en medio acuoso .....	52
<i>Figura 11.</i> Reómetro HAAKE Viscotester IQ usado durante las mediciones .....	56
<i>Figura 12.</i> Tensiómetro OCA 15 EC usado durante las mediciones de tensión interfacial .....	56
<i>Figura 13.</i> Espectro UV-Vis del óxido de grafeno .....	58
<i>Figura 14.</i> Espectro FT-IR del óxido de grafeno .....	59
<i>Figura 15.</i> Espectros Raman de a) grafito, b) óxido de grafito y c) GO .....	60
<i>Figura 16.</i> Nanosílice a) antes de la funcionalización, b) después y c) dispersa en agua .....	61

<i>Figura 17.</i> Espectros infrarrojos de la nanosílice a) antes y b) después de la funcionalización ..	62
<i>Figura 18.</i> Composito después de la reacción de ensamble.....	63
<i>Figura 19.</i> Espectro infrarrojo del composito obtenido .....	64
<i>Figura 20.</i> Espectro Raman del composito obtenido .....	65
<i>Figura 21.</i> Perfil de difracción del composito SiO <sub>2</sub> @GO.....	66
<i>Figura 22.</i> Imagen SEM-EDS del SiO <sub>2</sub> @GO .....	67
<i>Figura 23.</i> Composito a) antes y b) después de la reducción química.....	67
<i>Figura 24.</i> Espectro infrarrojo del composito reducido .....	68
<i>Figura 25.</i> Espectro Raman del composito reducido .....	69
<i>Figura 26.</i> Difractograma del composito SiO <sub>2</sub> @rGO.....	70
<i>Figura 27.</i> Imagen SEM-EDS del SiO <sub>2</sub> @rGO.....	71
<i>Figura 28.</i> Mezcla entre nanosílice y GO reducido .....	71
<i>Figura 29.</i> Espectros infrarrojos de a) rGO y b) SiO <sub>2</sub> -rGO .....	72
<i>Figura 30.</i> Espectros Raman de la mezcla SiO <sub>2</sub> -rGO .....	73
<i>Figura 31.</i> Difractograma de la mezcla SiO <sub>2</sub> -rGO .....	74
<i>Figura 32.</i> Imagen SEM-EDS de la mezcla SiO <sub>2</sub> -rGO .....	75
<i>Figura 33.</i> Estructura de la poliacrilamida usada.....	76
<i>Figura 34.</i> Espectro infrarrojo de la HPAM usada .....	76
<i>Figura 35.</i> Efecto de la concentración sobre la viscosidad .....	79
<i>Figura 36.</i> Efecto de la temperatura sobre la viscosidad .....	80
<i>Figura 37.</i> Medidas reológicas de los sistemas polímero-compositos a 25°C.....	81
<i>Figura 38.</i> Medidas reológicas de los sistemas polímero-compositos a 25°C.....	82
<i>Figura 39.</i> Medidas reológicas de los sistemas HPAM-composito con salmuera a 25°C .....	83

<i>Figura 40.</i> Medidas reológicas de los sistemas HPAM-composito con salmuera a 70°C .....	84
<i>Figura 41.</i> Medidas reológicas de los sistemas polímero-composito con CaCl <sub>2</sub> a 25°C .....	85
<i>Figura 42.</i> Medidas reológicas de los sistemas polímero-composito con CaCl <sub>2</sub> a 70°C .....	86
<i>Figura 43.</i> Montaje durante las medidas de IFT a) gota dentro de la cubeta en el equipo y b) gota en el programa para realizar el cálculo .....	87
<i>Figura 44.</i> Gráfico de los resultados obtenidos en las medidas de tensión interfacial.....	89

**Lista de Tablas**

<i>Tabla 1.</i> Características principales de la poliacrilamida usada. ....	51
<i>Tabla 2.</i> Sistemas polímero-composito preparados. ....	52
<i>Tabla 3.</i> Condiciones de medición DRX .....	54
<i>Tabla 4.</i> Determinación de concentración de GO.....	57
<i>Tabla 5.</i> Asignación de bandas de absorción para el espectro IR del GO. ....	59
<i>Tabla 6.</i> Relación entre bandas I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> para el GO.....	61
<i>Tabla 7.</i> Relación de intensidades entre bandas D y G para el compuesto. ....	64
<i>Tabla 8.</i> Intensidades de bandas D y G en el compuesto reducido. ....	69
<i>Tabla 9.</i> Intensidades de las bandas D y G para el rGO y la mezcla nanosílice-rGO .....	73
<i>Tabla 10.</i> Determinación de porcentaje de polímero activo. ....	77
<i>Tabla 11.</i> Datos de viscosidad a shear rate 7,6 s <sup>-1</sup> .....	81
<i>Tabla 12.</i> Datos de viscosidad a cizallamiento 7,6 s <sup>-1</sup> de los sistemas polímero-composito...	83
<i>Tabla 13.</i> Datos de viscosidad a 7,6 s <sup>-1</sup> de los sistemas polímero-composito. ....	86
<i>Tabla 14.</i> Resultados de las medidas de tensión interfacial.....	88

## Resumen

**Título:** Obtención de sistemas compuestos SiO<sub>2</sub>@rGO y evaluación de su potencial uso en recobro mejorado químico.\*

**Autor:** Victor Alfonso Jiménez Romero\*\*

**Palabras clave:** óxido de grafeno, nanopartículas, recobro mejorado.

### Descripción:

Se presenta la síntesis de estructuras tipo core-shell entre nanopartículas comerciales de sílice funcionalizadas con 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) y óxido de grafeno (GO), con el fin de evaluar su desempeño como aditivo en procesos de recobro mejorado químico. La investigación consta de 7 etapas: (1) Síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado, (2) Funcionalización de las nanopartículas de sílice comercial con APTES, (3) Ensamble entre la nanosílice modificada y el óxido de grafeno, (4) Reducción química del compuesto SiO<sub>2</sub>@GO con L-ácido ascórbico, (5) Reducción “*in situ*” de óxido de grafeno en dispersión de nanopartículas de sílice con L-ácido ascórbico, (6) Caracterización de los compuestos obtenidos por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS), espectroscopía infrarroja (FT-IR), espectroscopía Raman, dispersión dinámica de luz (DLS) y difracción de rayos X (DRX) (7) Evaluación del comportamiento de los compositos en pruebas reológicas y de tensión interfacial.

Las técnicas de caracterización indican que el ensamble entre la nanosílice modificada y el óxido de grafeno se llevó a cabo. Las pruebas reológicas muestran que el uso de los compositos obtenidos, en determinados casos, aumentan la resistencia a la degradación térmica y catiónica en la reología de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM). Finalmente, los resultados en las pruebas de tensión interfacial muestran que los sistemas compuestos sintetizados no modifican de manera significativa la tensión interfacial entre el agua y el crudo.

---

\*Trabajo de grado para optar por el título de Químico

\*\*Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Industrial de Santander. Director: PhD Enrique Mejía Ospino. Co-Director: Msc. Rafael Cabanzo Hernández.

### Abstract

**Title:** Obtaining SiO<sub>2</sub>@rGO composites and evaluating their potential use in enhanced oil recovery.\*

**Author:** Victor Alfonso Jiménez Romero\*\*

**Keywords:** graphene oxide, nanoparticles, enhanced oil recovery.

**Description:**

The synthesis of core-shell structures between commercial nanoparticles of silica functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and graphene oxide (GO) is presented, in order to evaluate its performance as an additive in chemical improved recovery processes. The investigation consists of 7 stages: (1) Synthesis of graphene oxide by the modified Hummers method, (2) Functionalization of commercial silica nanoparticles with APTES, (3) Assembly between modified nanosilica and graphene oxide, (4) Chemical reduction of the SiO<sub>2</sub>@GO compound with L-ascorbic acid, (5) “*In-situ*” reduction of graphene oxide in dispersion of silica nanoparticles with L-ascorbic acid, (6) Characterization of the compounds obtained by ultraviolet spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and X-ray diffraction (DRX) (7) Evaluation of the behavior of composites in rheological tests and interfacial tension.

Characterization techniques indicate that the assembly between the modified nanosilica and graphene oxide was carried out. Rheological tests show that the use of the composites obtained, in certain cases, increases the resistance to thermal and cationic degradation in the rheology of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM). Finally, the results in the interfacial tension tests show that the synthesized composite systems do not significantly modify the interfacial tension between water and oil.

---

\*Bachelor thesis

\*\*School of chemistry. Science faculty. Industrial University of Santander. Director: PhD Enrique Mejía Ospino. Codirector: Msc. Rafael Cabanzo Hernández.

## Introducción

En el 2018, la demanda energética mundial incrementó en un 2,3% siendo la variación más alta durante esta década. En este mismo año, la fuente energética primaria más usada fue el petróleo (34%), seguido del carbón (27%), el gas natural (24%), las centrales hidroeléctricas (7%), la energía nuclear (4%), y otras fuentes renovables de energía que representan el 4% (British Petroleum, 2019). Esto indica que, a pesar del creciente interés en reemplazar el petróleo por energías alternas, aún no tienen la capacidad de responder a las exigencias del mercado energético mundial, y es importante seguir potencializando la fuente primaria de energía actual: el petróleo crudo.

En Colombia, entre los años 2010-2017, el petróleo representó en promedio el 9% del Producto Interno Bruto (PIB) y cerca del 70% de las exportaciones del país (Revista Dinero, 2018). Las reservas de esta fuente energética ascienden a 1.958 millones de barriles (Mbls), (Revista Dinero, 2019) donde la mayoría de crudo corresponde a crudo pesado, el cual representa actualmente más del 50% en la producción del país (Malagón, 2016).

Una de las formas de recuperación de petróleo pesado más eficiente se basa en el uso de tecnologías “EOR” (Enhanced Oil Recovery); estos métodos incluyen diversas formas de recobro, siendo las más comunes la inyección de gas miscible, la inyección de productos químicos y la recuperación térmica. Esta inyección de productos químicos o recobro mejorado químico cEOR consiste en la modificación de ciertas propiedades en el yacimiento con ayuda de determinadas sustancias. Dos de los métodos más importantes cEOR son, la inundación con polímeros, y la inyección de surfactantes. La inyección de polímeros es ampliamente usada y según varios reportes incrementa en buen grado el factor de recobro; los polímeros usados por este

procedimiento son las poliacrilamidas y la goma Xhantan. Sin embargo, las poliacrilamidas han sido las más estudiadas y usadas en este campo a pesar de que en condiciones de yacimiento hay varios factores que pueden degradar la poliacrilamida haciéndola que pierda su viscosidad, que es la principal propiedad para su uso en esta técnica de recobro. Las causas de degradación pueden ser mecánicas, químicas, térmicas y biológicas, y por ello es importante desarrollar materiales novedosos que se puedan adicionar a este polímero y contrarrestar las diferentes formas de degradación (Alvarado & Manrique, 2010).

Por otra parte, durante la inyección de surfactantes se tiene como fin disminuir la tensión interfacial entre el aceite y la fase acuosa, reduciendo las fuerzas capilares y por tanto mejorando la recuperación de crudo residual. Otro efecto de los surfactantes es alterar la mojabilidad de la roca, propiedad clave que determina la interacción roca-fluido y que se relaciona con la facilidad que tiene un fluido para desplazarse a través del medio poroso (Cárdenas Acevedo & Hernández Barajas, 2018).

En los últimos años, el GO (OG) se ha venido estudiando en la industria del petróleo en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, se ha empleado como un compuesto de refuerzo para las poliacrilamidas, pues al mejorar la interacción con esta se espera que disminuyan las causas de degradación anteriormente mencionadas. (Aliabadian et al., 2020) Así mismo, las variaciones estructurales del GO, como el GO reducido o las funcionalizaciones reportadas, tienen un gran campo de estudio y de propiedades novedosas, entre las cuales también se destaca ser un surfactante prometedor (Smith, LaChance, Zeng, Liu, & Sun, 2019). Los compositos de GO reducido con nanopartículas también se han estudiado ampliamente. (Smith et al., 2019)

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente tres sistemas basados en grafeno y nanosílice. Sabiendo las propiedades de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y la aplicación que

tienen en cEOR, pues varios reportes han evidenciado que la presencia de sílice ayuda a contrarrestar los efectos de degradación de los polímeros y también se ha usado como surfactante en varias investigaciones obteniendo reducciones notables en la tensión interfacial entre la fase acuosa y oleosa (Hendraningrat, Li, & Torsæter, 2013; Yousefvand & Jafari, 2015).

## 1. Marco Teórico

### 1.1 Petróleo

La demanda energética mundial crece año tras año. Para el año 2017, este concepto aumentó en un 2,1%, más del doble de la tasa del año anterior; esta necesidad energética fue cubierta con petróleo, gas y carbón en una cifra que superó el 70% (International Energy Agency, 2018).

Como es bien sabido, cada crudo tiene propiedades físicas y químicas características, esto hace posible destinarlos para varios usos. El petróleo crudo está formado principalmente por carbono e hidrógeno, pero también están presentes elementos como oxígeno, nitrógeno, azufre y algunas trazas de elementos metálicos como níquel y vanadio.

Los crudos pueden caracterizarse de distintas formas. Una de estas es por su gravedad API (American Petroleum Institute) la cual, es una medida de densidad en comparación con la del agua a igual temperatura. Un crudo liviano tiene una gravedad API superior a 30, ejemplo de éste es el crudo Cupiagua (Aguazul, Casanare); los crudos medianos se conocen por tener un índice API entre 20-30, en Colombia el crudo Toqui-toqui (Tolima) cumple esta condición; los crudos pesados (°API 10-20) y extrapesados (menos de 10 °API) están en Colombia en los campos Rubiales y Chichimene respectivamente, ambos ubicados en el departamento del Meta (Speight, 2003). Hoy en día los yacimientos de crudos pesados y extrapesados representan las mayores reservas petroleras en el mundo, y en Colombia, estos tipos de crudo representan más de la mitad del porcentaje del petróleo exportado (Peñuela, 2017).

**1.1.1. Fases de recobro de petróleo.** La producción de hidrocarburos se divide en 3 etapas fundamentales (primaria secundaria y terciaria) siguiendo el orden cronológico en el cual son aplicadas, sin embargo, en algunos casos es propicio iniciar el proceso de producción con la inyección de agua ya que esta aumenta el factor de recobro (Cardona, 2017). Cuando se habla de recuperación primaria, esta se da generalmente en pozos con crudo liviano, pues estos se caracterizan por sus bajas viscosidades (>30 °API) ; mientras tanto, la recuperación secundaria y terciaria se aplica en yacimientos con crudo pesado y extrapesado, en este caso las viscosidades oscilan entre valores más altos (<20 °API) (Al-Besharah, Salman, & Akashah, 1987).

**1.1.2. Recobro primario.** En el recobro primario, la energía del yacimiento natural, como la de drenaje por gas, drenaje por agua o gravitacional desplaza el crudo desde el yacimiento hasta el pozo y la superficie. Durante cierto tiempo al crudo se le facilita la salida, gracias al gradiente de presión que existe entre el fondo del pozo y la superficie. Sin embargo, según como disminuye la presión del yacimiento como consecuencia de la producción, también disminuye el gradiente de presión, por ello es necesario instalar sistemas de levantamiento artificial (Schlumberger, 2018). En la Figura 1 se muestra un esquema acerca de las técnicas usadas en la recuperación de petróleo.

En la recuperación primaria, la intervención de fuerzas viscosas, capilares y gravitacionales caracteriza sus ritmos productivos, la relación crudo-gas y la expansión del casquete de gas. También se deben tener en cuenta las propiedades en el aspecto tecnológico, la calidad de la administración, propiedades roca-fluido y las instalaciones de producción del yacimiento, pues las combinación de estos factores produce diferentes porcentajes de recobro (Espinosa Berdugo & Torres Orellano, 2015).

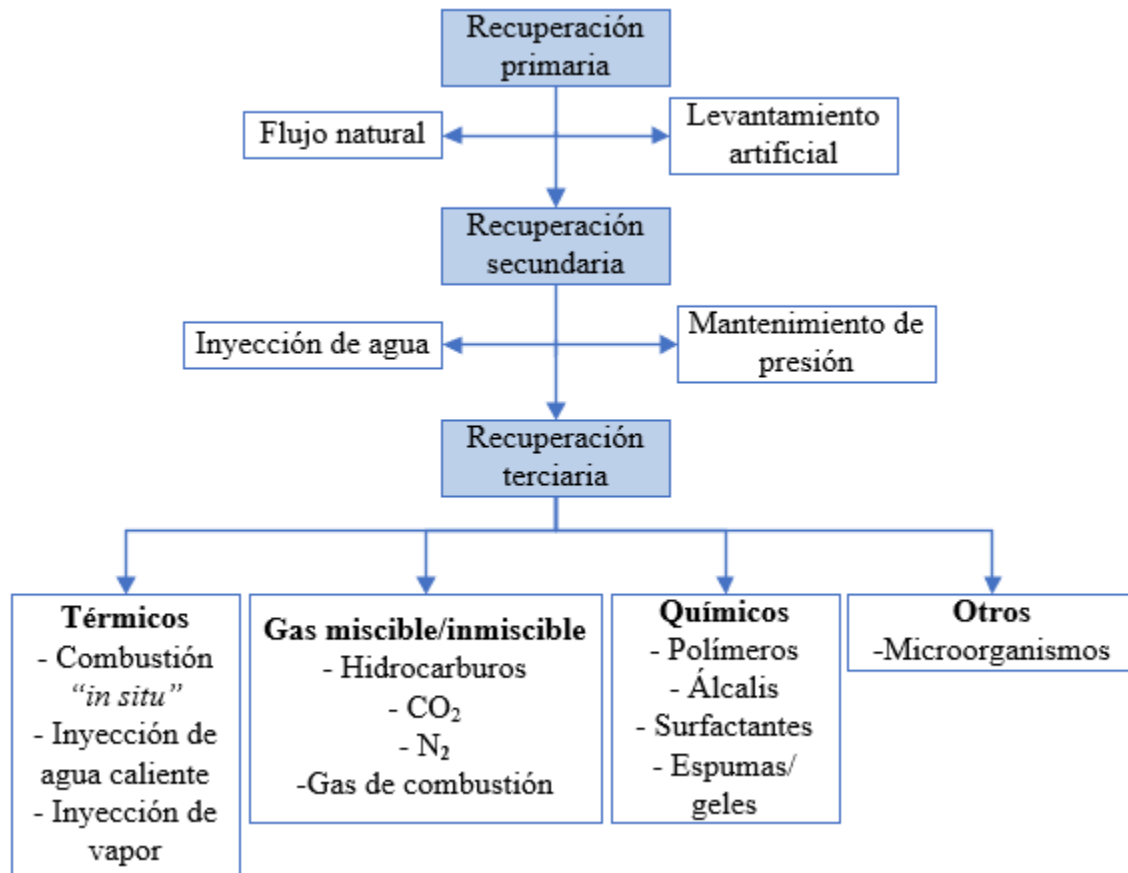


Figura 1. Clasificación de las técnicas de recobro. Adaptado de Temizel, C., Balaji, K., Suhag, A., Ranjith, R., Peksaglam, Z., Wijaya, Z., ... Abdelfatah, E. R. (2017). Optimization of Foamy Oil Production in Horizontal Wells. En SPE Latin America and Caribbean Mature Fields Symposium. Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/184904-MS>

En la actualidad, hay varias técnicas de recuperación primaria, estas son:

- Drenado gravitacional (flujo natural): Mecanismo de recuperación primaria menos común, en el cual la fuerza de gravedad es la fuerza motriz principal y empuja a los hidrocarburos fuera del yacimiento, hacia el pozo y hacia la superficie, donde el gas reemplaza el volumen de vacío. En otras palabras, es un desplazamiento de gas/petróleo en el que dominan las fuerzas de gravedad. Puede ocurrir en las etapas primarias de la producción de petróleo (unidad de expansión de tapa

de gas o unidad de segregación), así como en etapas suplementarias donde el gas se suministra desde una fuente externa. Es más eficiente en pozos con cierto ángulo de inclinación y es capaz de producir grandes volúmenes de fluidos (Hagoort, 1980).

- El mecanismo artificial de afluencia de acuífero hacia el yacimiento: este depende de la distribución de presiones en el yacimiento y de la permeabilidad del lecho poroso. El equipo de superficie puede implantarse en cualquier estación.

- El empuje por capa de gas: se emplea cuando un yacimiento tiene una capa muy grande de gas, esto favorece la extracción del crudo debido a que el mismo gas a medida que es extraído el crudo funciona como embolo desplazando el volumen de crudo hacia la superficie (Espinosa Berdugo & Torres Orellano, 2015).

**1.1.3. Recobro secundario.** Segunda etapa de producción de hidrocarburos durante la cual un fluido externo, como agua o gas, se inyecta en el yacimiento a través de pozos de inyección ubicados en la roca que tengan comunicación de fluidos con los pozos productores. El propósito de la recuperación secundaria es mantener la presión del yacimiento y desplazar los hidrocarburos hacia el pozo. Normalmente, el gas se inyecta en el casquete de gas y el agua se inyecta en la zona de producción para barrer el petróleo del yacimiento. Durante la etapa de recuperación primaria, puede comenzar un programa de mantenimiento de la presión, pero es una forma de recuperación mejorada. La etapa de recuperación secundaria alcanza su límite cuando el fluido inyectado (agua o gas) se produce en cantidades considerables de los pozos productores y la producción deja de ser económica. El uso sucesivo de la recuperación primaria y la recuperación secundaria en un yacimiento de petróleo produce alrededor del 15% al 40% del petróleo original existente en el lugar (Schlumberger Limited, 2018).

Este modo de recobro cuenta con tres etapas principales: (1) periodo de respuesta inicial, (2) periodo de inclinación, (3) periodo de declinación que consiste en la disminución en la producción de petróleo, mientras se incrementa el corte de agua buscando una eficiencia de barrido y una disminución de la saturación del petróleo remanente.

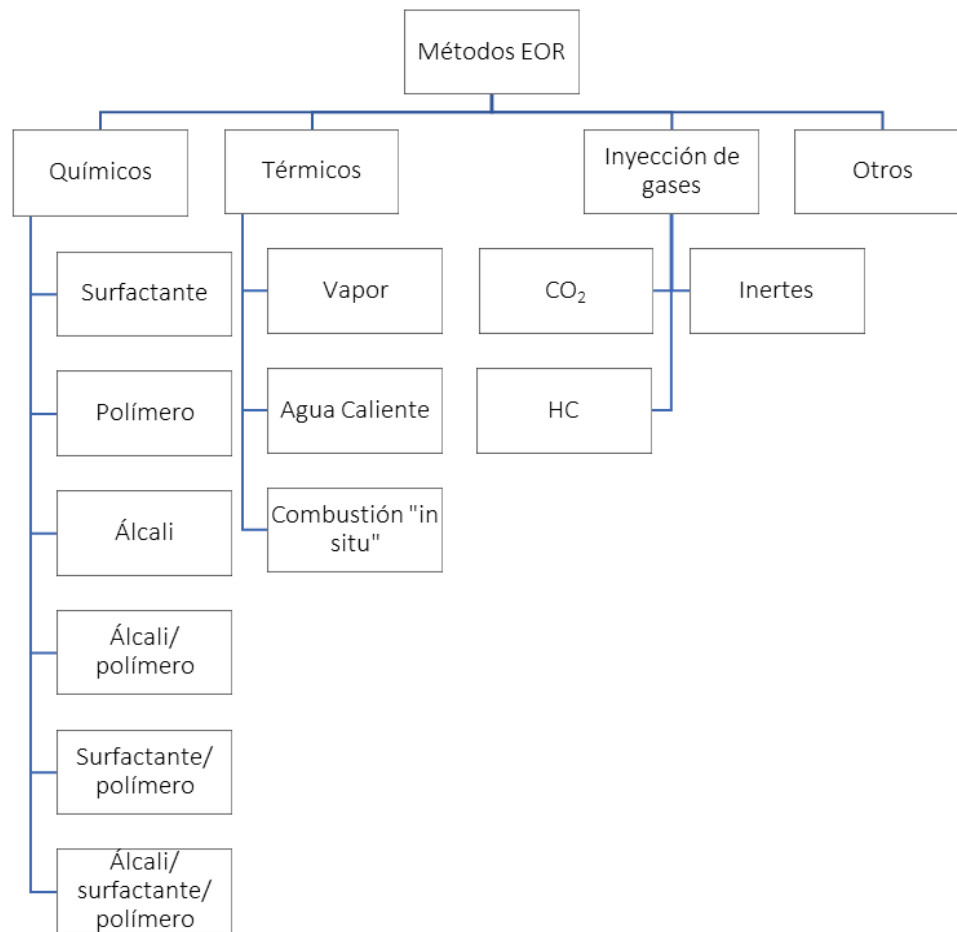
- Inyección de gas: El gas, el cual es menos denso que el petróleo, tiende a formar una capa artificial muy definida. Si la producción se extrae por la parte más profunda de la capa, se podrá conservar la energía y hay una oportunidad para mantener las tasas de producción en valores altos. El gas inyectado es generalmente una mezcla de hidrocarburos en reemplazo de aire. Hay dos clases de inyección de gas, en la primera, inyección de gas interna o dispersa, el gas se inyecta dentro de la zona de yacimiento usando depósitos con empuje de gas en solución, el gas inyectado sale a la superficie junto con el petróleo seguidamente de ser inyectado, esta modalidad se desarrolla en yacimientos homogéneos del cual se requiere un alto número de puntos de inyección y también es importante que la permeabilidad relativa del gas sea baja. En la segunda clase, inyección externa, el gas es inyectado en el casquete de gas y el agua se inyecta en la zona de producción para desplazar el petróleo del yacimiento, esta técnica tiene como ventaja que la eficiencia de barrido y los beneficios del producto de drenado por gravedad sean mayores (Espinosa Berdugo & Torres Orellano, 2015).

-Inyección de agua: es el método más usado en ingenierías de yacimientos. Se conocen dos tipos de inyección de agua en recobro secundario. En el primero modo, la inyección tradicional es caracterizada por la inyección de agua en el acuífero cerca del contacto agua-aceite pero fuera de la zona de petróleo, sus principales ventajas es que no requiere perforación de pozos adicionales, además de una alta recuperación de crudo y reducción en costos por el manejo de agua. En la segunda modalidad, inyección dispersa, el agua se inyecta dentro de la zona de aceite, se distribuye

entre los pozos inyectores y de este modo se obtiene un barrido uniforme, las ventajas de este método se basan en que tiene gran eficiencia de desplazamiento, minimiza el efecto negativo de las fases heterogéneas y tiene una rápida respuesta por parte del yacimiento (Espinosa Berdugo & Torres Orellano, 2015).

**1.1.4. Recuperación terciaria.** La recuperación terciaria o mejorada de petróleo (llamada EOR por sus siglas en inglés), es usada, generalmente en yacimientos que tienen crudos extrapesados (<°10 API), esta técnica se usa con el fin de aumentar el factor de recobro de yacimientos que ya han sido explotados por métodos secundarios. De manera general, estas técnicas se clasifican en: métodos térmicos, inyección de gases, métodos químicos, y métodos microbiológicos; a continuación, se hará una breve explicación de cada uno de estos.

**Métodos térmicos:** estos métodos se fundamentan en la transferencia de energía en forma de calor de la superficie hacia el yacimiento. La temperatura de crudo aumenta radicalmente por lo que los fluidos se dilatan y se expanden; de esta forma se vaporiza la forma líquida y las viscosidades son reducidas lo cual contribuye a la movilidad del crudo. Estos métodos consisten en la inyección de vapor o agua caliente y la inyección de aire (D. W. Zhao, Wang, & Gates, 2014).



*Figura 2.* Clasificación simplificada de métodos EOR. Adaptado de Mandal, A. (2015). Chemical flood enhanced oil recovery: A review. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 9, 241. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2015.069001>

**Inyección de gases:** La inyección de gases puede ser continua, alternante con agua o cíclica, y los tipos de gas usados son: nitrógeno, CO<sub>2</sub>, metano, y gases ricos en hidrocarburos.

En la inundación de gas continua, el gas es inyectado, y el petróleo se produce en forma continua. El desarrollo de la miscibilidad entre el gas y el petróleo se logra a través del proceso de contacto múltiple, mediante mecanismos de vaporización o condensación, o una combinación de ellos.

El gas alternante de agua (WAG), es ampliamente aplicado en operaciones en campo. Su efectividad se basa en que la relación de movilidad entre el inyectante y el aceite se reduce y la cantidad de gas requerida es menor. Una alta relación de movilidad no es favorable para la recuperación de petróleo porque conduce a un avance temprano del gas y una pequeña cantidad de gas reciclado en la zona de alta permeabilidad. A pesar de que WAG ha demostrado ser un enfoque eficaz para mejorar la recuperación de petróleo, el problema de la anulación del gas todavía existe en regiones alejadas del pozo durante el período de inyección de gas, cuando el gas fluye hacia arriba y el flujo de agua - aceite hacia abajo.

Huff-n-puff de CO<sub>2</sub>, este proceso consta de 4 pasos: durante la inyección (pasos 1 y 2), se inyecta CO<sub>2</sub> en el yacimiento a través de los poros y se abarca la matriz. El gradiente de concentración ayuda a que el CO<sub>2</sub> pueda llegar a la misma. Durante el proceso de inyección, el CO<sub>2</sub> puede transportar aceite desde el poro a la matriz y empuja el aceite fuera de esta matriz, lo cual es favorable. Durante el paso 3, se aumenta la concentración y se disminuye la viscosidad del aceite. Por último, el pozo de producción empuja el aceite miscible o inmisible y el CO<sub>2</sub> en la matriz fuera del poro por difusión, este fluido regresa hasta el pozo de producción (Jia, Tsau, & Barati, 2019).

**Métodos microbiológicos:** El recobro de petróleo mejorada por microbios (MEOR) está basada en tecnología biológica para mejorar el factor de recuperación en los yacimientos. Consta de dos componentes principales, microbios (endógenos y exógenos) y nutrientes (in situ o ex situ). En las condiciones adecuadas, estas generan biopolímeros o bio-surfactantes, por lo tanto, estos métodos son similares a las inundaciones químicas. (J. J. Sheng, 2015)

**Métodos químicos:** Estos métodos se basan en la inyección de compuestos químicos, se ha demostrado que a nivel de laboratorio y en proyectos de campo pequeños logran un mejoramiento satisfactorio del factor de recobro.

- ***Inyección de álcalis:*** Se proponen varios mecanismos de recuperación mediante inyecciones alcalinas. Entre ellas se tienen, la emulsificación con coalescencia, gradientes de humectabilidad, hinchamiento en fase oleosa, rotura de películas rígidas y valores de tensión interfacial (IFT) bajos. La existencia de diferentes mecanismos debe atribuirse a las características químicas del petróleo crudo y la roca de depósito. El efecto de la solución alcalina sobre la recuperación de petróleo se debe en parte a las reacciones químicas entre los ácidos alcalinos y orgánicos que existen en el petróleo crudo. Cuando la fase acuosa y la fase oleosa están en contacto, alcalinas en la fase acuosa y ácidos orgánicos, la HA en la fase oleosa migra a la interfaz, reacciona y produce especies tensioactivas (jabón de petróleo).

- ***Inyección de surfactantes:*** Los agentes tensioactivos, generalmente conocidos como surfactantes, tienen al menos un grupo hidrófilo y al menos un grupo hidrófobo en la misma molécula. Debido a este carácter, pueden reducir significativamente la tensión interfacial (IFT) entre el petróleo crudo y la salmuera al ser adsorbidos en la interfaz líquido-líquido y alterar las propiedades de humectación de la roca y el fluido del yacimiento. El costo del surfactante es el factor limitante principal de la implementación exitosa de EOR por el proceso de inundación de surfactante. El surfactante se disuelve en agua o aceite para formar una microemulsión que a su vez forma un banco de aceite. La formación de bancos de petróleo y el subsiguiente mantenimiento de la eficiencia de barrido y el gradiente de presión por inyección de polímero y agua de caza aumentan significativamente la recuperación de petróleo. Otro papel importante del surfactante en EOR es el cambio de humectabilidad de la roca de reservorio. La humectabilidad se define como

"la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles". La humectabilidad de una superficie sólida se relaciona directamente con las interacciones entre fluidos y fluidos. La interacción entre dos fases inmiscibles implica energía interfacial. La atracción entre los sustratos provoca una menor energía interfacial y las fuerzas de repulsión dan como resultado una superficie de mayor energía.

- ***Inyección de polímeros:*** El polímero aumenta la viscosidad del agua inyectada y reduce la permeabilidad de los medios porosos, lo que permite un aumento de las eficiencias de barrido vertical y de área y, en consecuencia, una mayor recuperación de aceite. El objetivo principal de la inyección de polímeros es el control de la movilidad, al reducir la relación de movilidad entre el agua y el aceite. La reducción de la relación de movilidad se logra aumentando la viscosidad de la fase acuosa. La viscosidad de las soluciones crece al aumentar su concentración. Las poliácridamidas, polímeros más usados exhiben comportamientos de fluidos no-newtonianos, lo que sugiere que la viscosidad del fluido disminuye al aumentar la velocidad de corte. Esto se debe al desenrollamiento y alineamiento que experimentan las cadenas del polímero cuando se exponen al flujo de corte. Los comportamientos de tales fluidos que muestran una viscosidad aparente decreciente a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento se pueden caracterizar como fluido pseudoplástico. A altas tasas de cizallamiento, la solución de polímero pierde su naturaleza pseudoplástica y muestra una viscosidad aparente creciente con la tasa de cizallamiento creciente. La adición de polímero aumenta la viscosidad de la fase acuosa, lo que a su vez reduce la movilidad de la fase acuosa. A diferencia del surfactante, la presencia de polímero no disminuye la saturación del aceite residual con algunas excepciones, pero aumenta considerablemente la eficiencia de barrido. Otro mecanismo principal aceptado de aceite residual móvil después de la inundación de agua es que debe haber una fuerza viscosa bastante grande en dirección

perpendicular a la interfaz aceite-agua para empujar el aceite residual. Esta fuerza debe superar las fuerzas capilares que retienen el aceite residual, moverlo, movilizarlo y recuperarlo.

Diferentes fluidos poliméricos tienen propiedades elásticas bastante diferentes. Dos tipos de polímeros, poliacrilamida y polisacárido, se utilizan comúnmente en EOR. Las poliacrilamidas utilizadas en los procesos de EOR de polímeros, normalmente son poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas HPAM. Por lo tanto, el HPAM está cargado negativamente, al igual que el surfactante aniónico. El polisacárido comúnmente utilizado es la goma xantana, que es un polisacárido bacteriano. En comparación con el HPAM, la goma xantana tiene una estructura más rígida y relativamente no iónica. Estas propiedades lo hacen relativamente insensible a la salinidad y la dureza. Sin embargo, es susceptible a la degradación bacteriana después de haber sido inyectado en el campo (Mandal, 2015).

## 1.2. Óxido de Grafito y Óxido de Grafeno

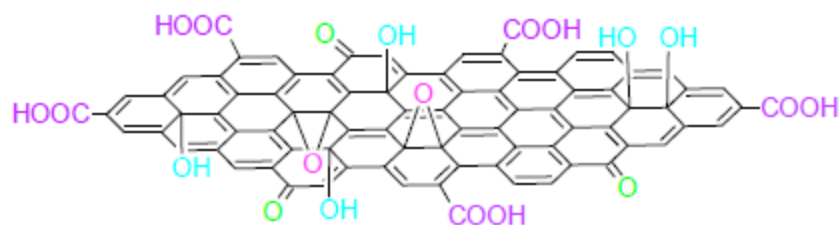
El óxido de grafito se obtiene como producto de una oxidación fuerte del grafito. En la síntesis de este material se emplea una mezcla de oxidantes fuertes que y uno o más ácidos concentrados. La estructura del óxido de grafito obtenido depende del grafito empleado como sustrato, y de las condiciones en las que se desarrolló la síntesis (Hummers & Offeman, 1958). A su vez, el óxido de grafeno, puede considerarse como óxido de grafito con alto grado de exfoliación al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en dispersión acuosa. Estos materiales se conocen indistintamente en la literatura por sus siglas en inglés como GO (graphite oxide o graphene oxide) (Gómez, 2012).

El GO tiene una estructura carbonada hexagonal similar al grafeno, pero también contiene grupos hidroxilo (-OH), alcoxi (C-O-C), carbonilo (C=O) y ácido carboxílico (-COOH). La

presencia de dichos grupos funcionales induce a un incremento en la distancia que separa las capas, la cual es 3.35 Å en el grafito y superior a 6.25 Å en el óxido de grafito. Además de acrecentar la distancia interplanar, los grupos oxigenados mencionados previamente son responsables de algunas ventajas de este material con respecto al grafeno, incluida una mejor solubilidad y la posibilidad de funcionalización de su superficie, lo cual ha resultado importante para la síntesis de nuevos materiales nanocompuestos (Smith et al., 2019).

Como resultado del proceso oxidativo algunas capas del óxido de grafito pueden desprenderse y quedar libres en la mezcla de reacción, esto se conoce como exfoliación oxidativa. Con el fin de obtener dispersiones más estables de GO en dispersiones acuosas se emplea ultrasonido, lo cual promueve la separación de estas láminas de manera eficiente en el óxido de grafito; dicha estabilización de las dispersiones coloidales de GO también puede atribuirse a la repulsión electrostática entre sus láminas (Gómez, 2012).

Se han planteado varios modelos estructurales del GO, sin embargo, la mayoría de dichos modelos sugieren que los grupos -OH y -O- se encuentran sobre el plano basal de la red de carbono, mientras que los grupos -COOH y C=O se ubican en la periferia (Dreyer, Park, Bielawski, & Ruoff, 2010).



*Figura 3.* Estructura del GO. Adaptado de Gómez, I. D. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Universidad Industrial de Santander. Modelo estructural del GO

### 1.3. Aplicaciones del GO

La amplia gama de grupos funcionales que contienen oxígeno en el GO tanto en los planos basales como en los bordes del GO hacen que se exfolie y funcionalice fácilmente para producir dispersiones estables en agua o solventes polares, y de esta forma crear nanocompuestos para varios fines. Entre ellos están: nanocompositos (W. Zhao et al., 2018), baterías (Xiao et al., 2018), fotocatalisis (Akyüz & Koca, 2018), sensores (Guan, Zhao, Wan, & Tang, 2018), capacitores (Aghazadeh, 2018), películas conductoras sobre sustratos sólidos (Lawal, 2019). Asimismo, el GO también se ha mezclado con polímeros u otros componentes para reforzar ciertas propiedades, ejemplo de ello son: mezclas con poliuretano (PU) para mejorar protección UV en telas (Song, Wang, Fan, Ge, & Wang, 2019), síntesis de un polímero junto con metacrilato de metilo para evaluarlo como depresor del punto de fluidez (R. Sharma, Mahto, & Vuthaluru, 2019), funcionalización con almidón y caracterización de dicho material (Yarahmadi, Didehban, Shabaniyan, & Saeb, 2018), entre otros, lo cual demuestra la polifuncionalidad de este material y el gran campo de aplicaciones que posee.

### 1.4. Nanopartículas de Óxido de Silicio

La sílice, nombre común para el dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), es abundante en la naturaleza en forma de arena o cuarzo. Este material forma parte como componente básico de numerosas estructuras naturales y artificiales, e indiscutiblemente con la llegada de la nanotecnología se estimularon nuevos intereses por investigar las nuevas capacidades y propiedades de esta sustancia a dicha escala (Taborda, Franco, Ruiz, Alvarado, & Cortés, 2017). El tamaño de dichas estructuras se encuentra en un rango entre 1-100 nm, lo cual dota a estos sistemas de gran área superficial y

de esta forma se facilita el contacto con el sistema o polímero que se quiera potenciar, dando así resultados que no se aprecian en materiales de mayor tamaño (Li et al., 2019).

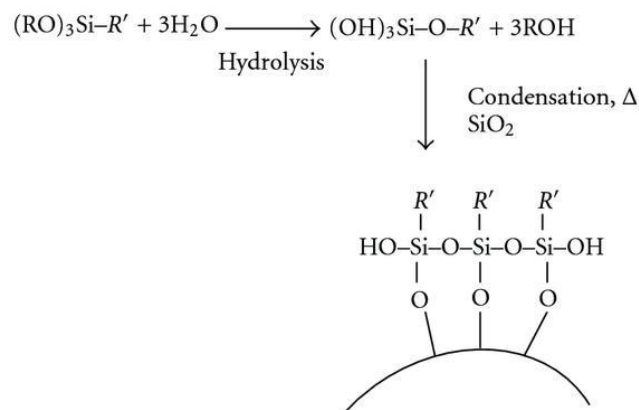
Las nanopartículas de óxido de silicio han sido el foco de investigación debido a notables resultados que han tenido aplicación en catálisis, adsorción, nanocompositos, electrónica, cromatografía, suministro de fármacos, entre otros (Idris et al., 2020). Otro campo bastante interesante en el cual la nanotecnología ha tenido acción corresponde al recobro mejorado de petróleo (EOR), pues los estudios reportados por bastantes investigadores y recientemente se ha encontrado que la adición de dichos sistemas (en particular de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>) a las soluciones poliméricas pueden mejorar la relación de movilidad de los fluidos, la estabilidad térmica y la tolerancia a la salinidad, esto se traduce en una mayor recuperación de petróleo (Y. Wang et al., 2020). Así mismo, varios investigadores han desarrollado nanofluidos de sílice con dodecilsulfato hallando resultados notables, concluyendo que dichos sistemas pueden mejorar la recuperación de crudo; sin embargo, en condiciones de yacimiento dichos nanofluidos no pueden mantener la estabilidad a alta temperatura y alta salinidad, esto hace que la aplicación de dichos sistemas se vea limitada, lo que presenta un desafío para la comunidad científica (M. Zhao et al., 2018).

### **1.5. Funcionalización de las Nanopartículas de Óxido de Silicio**

A pesar de la gran funcionabilidad que tienen las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> hay varios factores que limitan sus aplicaciones, pues gracias a la existencia de abundantes grupos silanol (Si-O-H) en la superficie de estas estructuras, las partículas tienen a agregarse o aglomerarse provocando baja reactividad, interacciones débiles y un aumento en la dificultad de dispersión, lo que se

traduce en rendimientos de reacción más bajos; por tanto, la funcionalización superficial de las nanopartículas puede contribuir a la resolución de los problemas previamente mencionados.

La funcionalización implica el reemplazo de grupos silanol en la superficie por un grupo funcional deseable con el fin de obtener mejores interacciones entre las partículas y el medio dispersante (Idris et al., 2020). Dicha funcionalización es realizada con agentes de acoplamiento silano (Si(OR)<sub>3</sub>R') y puede hacerse en un sistema acuoso o no-acuoso, esto se conoce como "post-modificación". El sistema no acuoso es usado para injertar moléculas del agente en la superficie, la razón de no usar agua es evitar la hidrólisis, pues los silanos que transportan grupos amino pueden sufrir reacciones de hidrólisis y policondensación incontrolables en sistema acuoso. Por otro lado, el sistema acuoso favorece la producción a gran escala y en este caso, los silanos se someten a hidrólisis y condensación antes de depositarse en la superficie. (Figura 4)



*Figura 4.* Modificación química de las nanopartículas de sílice. Adaptado de Rahman, I. A., & Padavettan, V. (2012). Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>. Chemical modification of silica surface in aqueous system.

Las moléculas de alcoxi se hidrolizan en contacto con el agua. Esto es seguido por reacciones de autocondensación entre los silanos hidrolizados. Luego, las moléculas de silano se depositan en la superficie de la sílice mediante la formación de enlaces siloxano entre los grupos de silanol y los silanos hidrolizados con la liberación de moléculas de agua (Rahman & Padavettan, 2012).

Recientemente, la funcionalización superficial de las nanopartículas con agentes silanos ha sido estudiada y aplicada en varios campos, esta funcionalización también ha permitido sintetizar compositos entre las nanopartículas  $\text{SiO}_2$  modificadas y otros sistemas como el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), dando origen a estructuras “core-shell” donde el núcleo corresponde a la nanopartícula y el envolvente concierne a las estructuras grafénicas.

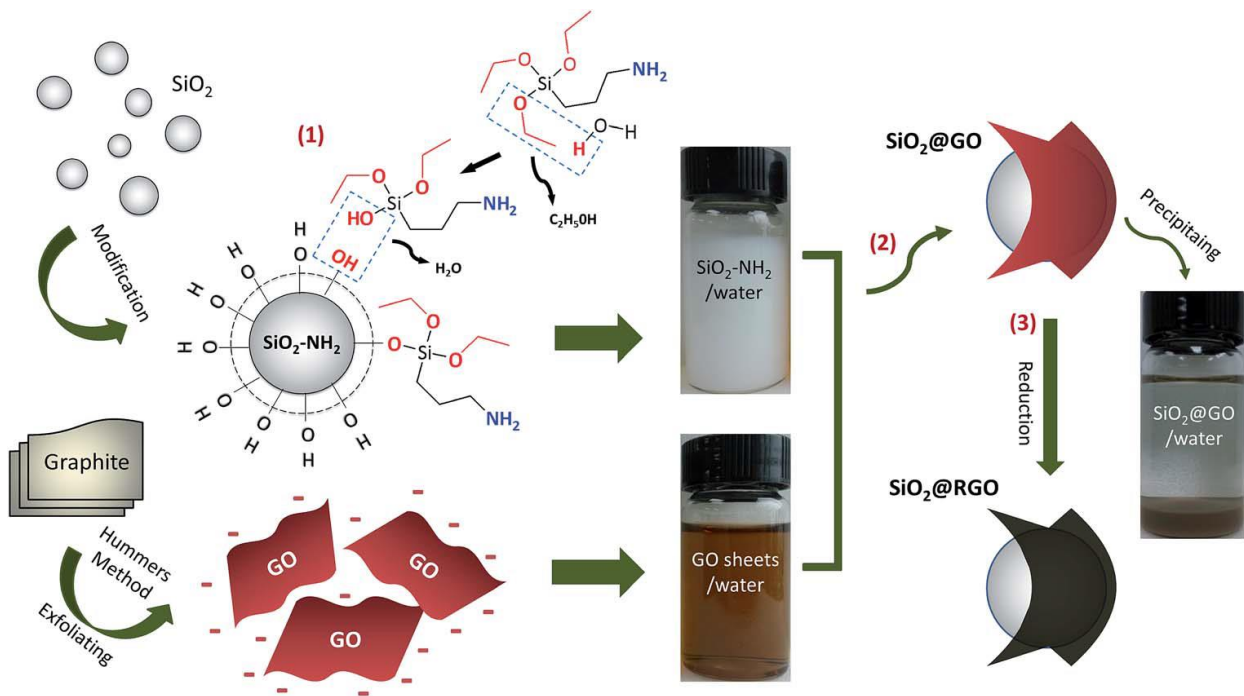


Figura 5. Preparación de compositos  $\text{SiO}_2@\text{GO}$  y  $\text{SiO}_2@\text{rGO}$  por ensamble electrostático (1) modificación superficial, (2) mezcla y formación de la estructura “core-shell” (3) reducción del OG. Adaptado de Huang, L., Zhu, P., Li, G., (Daniel) Lu, D., Sun, R., & Wong, C. (2014). Core-shell  $\text{SiO}_2 @\text{RGO}$  hybrids for epoxy composites with low percolation threshold and enhanced thermo-mechanical properties. *J. Mater. Chem. A*, 2(43), 18246–18255. The overall fabrication procedure for electrostatic self-assembly of  $\text{SiO}_2@\text{RGO}$

La obtención de dichos compositos está basada en un ensamble electrostático, (Y. Lin, Liu, Peng, & Liu, 2016) donde la partícula de soporte se modifica con un agente silano (principalmente 3-aminopropiltriétoxosilano “APTES” o estructuras muy similares) para unir un grupo amino -NH<sub>2</sub> y que de esta forma se cargue positivamente en dispersión acuosa, así mismo el GO debido a la cantidad de grupos -OH en su estructura que hacen que se cargue negativamente en medio acuoso, y de este modo mediante agitación mecánica pueda activarse dicho ensamble, resultando en un híbrido SiO<sub>2</sub>@GO (Figura 5) (Yang, Wang, & Chen, 2014) (Chen et al., 2012).

El GO del híbrido obtenido luego puede reducirse de manera térmica (Huang et al., 2014) o química, usando borohidruro de sodio (T. Wang, Ge, & Zhang, 2018), ácido ascórbico o hidrato de hidrazina (Y. Lin et al., 2016). Estos materiales híbridos basados en grafeno y nanosílice han sido experimentados como absorbentes, catalizadores, y reforzadores de: resinas, cauchos y cementos con resultados prometedores;(Y. Lin et al., 2016) también se plantean como reforzantes a polímeros y adsorbentes de iones metálicos debido a su gran área superficial y adicionalmente, la naturaleza de su estructura previenen la aglomeración entre sí (Gu et al., 2020).

## 1.6. Técnicas de Caracterización

**1.6.1. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).** La espectroscopía UV-Vis permite analizar transiciones electrónicas de compuestos iónicos o moleculares que ocurren en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético (180-800 nm). Por medio de esta técnica es posible determinar las longitudes de onda de máxima absorbancia de cada sustancia que pueda excitarse electrónicamente en dicha región. Las medidas de absorción realizadas por esta técnica han encontrado gran aplicación en la identificación de una gran variedad de compuestos.

La espectroscopía de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de disoluciones que se encuentran en celdas transparentes con un camino óptico de  $b$  cm. La concentración  $c$  de un analito que absorbe se relaciona linealmente con la absorbancia de acuerdo con la siguiente ecuación llamada *ley de Beer*:

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (1)$$

El coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ ) es característico de cada sustancia y su determinación proporciona información sobre la identidad de la misma. El espectro de absorción puede ser útil para detectar la presencia de determinados grupos funcionales que actúan como cromóforos. (Skoog, Crouch, Holler, & Anzures, 2008)

**1.6.2. Espectroscopía infrarroja.** La espectroscopía IR es una técnica para el análisis estructural e identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, donde la radiación empleada se encuentra en el rango de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Para que una molécula absorba radiación en el infrarrojo debe sufrir un cambio neto en su momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibracional o rotacional. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula provocando cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos (Skoog et al., 2008).

Los enlaces químicos de una molécula absorben radiación IR a frecuencias e intensidades específicas, estas se pueden correlacionar directamente con los modos vibracionales del compuesto analizado, contribuyendo de esta forma a su identificación (Weininger & Stermitz, 1988).

Entre las técnicas de muestreo más usada en la espectroscopía del infrarrojo, se encuentra la reflexión total atenuada (ATR), la cual es producida cuando la radiación infrarroja incide en un

crystal transmisor y de alto índice de refracción, el cual está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda es extendida a la muestra que se mantiene en contacto continuo con el cristal registrándose el espectro infrarrojo del analito (Müller et al., 2015).

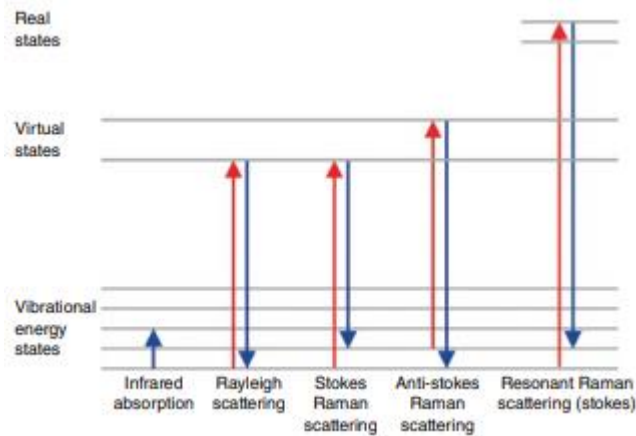
**1.6.3. Dispersión dinámica de luz (DLS).** La dispersión dinámica de luz (también conocida como espectroscopía de fotocorrelación o dispersión de luz cuasielástica) es una técnica empleada para la medición del tamaño de partículas, principalmente en la región submicrométrica.

En DLS, la muestra líquida contenida en una celda translúcida es irradiada con un rayo láser dentro de un equipo con un arreglo óptico adecuado. El tamaño de las partículas que se difunden en el líquido debido al movimiento browniano se determina mediante la medición de la velocidad a la que la intensidad de la luz dispersa fluctúa en el tiempo, a menor tamaño de partícula, más rápidamente fluctuará la intensidad de la luz detectada (Stetefeld, McKenna, & Patel, 2016).

Esta técnica es uno de los métodos más usados para obtener información estructural de fluidos poliméricos, sistemas coloidales, nanopartículas, suspensiones, emulsiones, entre otros (Ingrid Nathalia Herrera Rodríguez, 2016).

**1.6.4. Espectroscopía Raman.** La espectroscopía Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. De la luz que incide sobre el material, sólo una porción es dispersada inelásticamente y la mayor parte continúa con la misma frecuencia de la luz incidente. La luz que mantiene la frecuencia de la onda inicial es conocida como dispersión de Rayleigh y no aporta información relevante sobre la composición de la muestra. No obstante, la porción de luz que se dispersa inelásticamente, llamada dispersión Raman, muestra frecuencias distintas a la radiación incidente de las cuales se puede obtener

información estructural de la muestra irradiada (Bumbrah & Sharma, 2016; Eigler & Dimiev, 2016; Romero Jaimes, 2018).



*Figura 6.* Proceso Raman, dispersión de Rayleigh, dispersión Raman Stokes y anti-Stokes. Adaptado de Eigler, S., & Dimiev, A. M. (2016). Characterization Techniques. En Graphene Oxide (pp. 85–120). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119069447.ch3>

En la técnica Raman la radiación puede ser: resonante, o sea que requiere de una apropiada longitud de onda de excitación que alcance un estado real excitado (Figura 6); o no resonante, que alcanza un estado virtual de energía. La energía emitida (flecha azul Figura 6) cuando tiene energía más naja que la energía del fotón incidente se conoce como dispersión Anti-stokes, pero si la energía emitida es mayor que la energía incidente se conoce como dispersión Stokes, la dispersión Stokes es la más estudiada por presentar una mayor intensidad que la Anti-stokes (Eigler & Dimiev, 2016; Romero Jaimes, 2018).

**1.6.5. Difracción de rayos X (DRX).** Durante este proceso, la interacción de los rayos X con los electrones de la materia produce una dispersión. En el caso particular de los rayos X son dispersados por electrones de un cristal, durante este proceso son ocasionadas interferencias

constructivas y destructivas entre los rayos dispersados, a este fenómeno se le conoce como difracción, y es consecuencia principalmente de dos fenómenos: dispersión por cada átomo individual o interferencia de las ondas dispersadas (Sands, 1993).

Una interferencia constructiva es producida cuando la diferencia de camino entre la onda incidente y dispersada es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X, lo que es expresado matemáticamente a través de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

Donde  $n$  representa el orden de reflexión de un plano particular,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar del cristal con sus respectivos índices de Miller, la cual está determinada por el tamaño de la celda unidad en el cristal y  $\theta$  es el ángulo entre el haz desplazado y el plano del cristal (Bunaciu, Udriștioiu, & Aboul-Enein, 2015; Ingrid Nathalia Herrera Rodríguez, 2016).

**1.6.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).** La microscopía electrónica de barrido brinda información morfológica, topográfica y de composición acerca de un material. Este dispositivo está diseñado para observar y analizar las superficies de una amplia gama de materiales. Se basa en un haz de electrones, que al enfocarse por lentes electromagnéticas escanea la superficie de la muestra. Como consecuencia de esta interacción, en dicha superficie se producen varios tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, y también fotones de rayos X característicos (Skoog et al., 2008). Por medio de esta técnica se pueden analizar áreas de 1 cm a 5  $\mu\text{m}$  de ancho, con aumentos que van desde 500x a 1.000.000x. (Akhtar, Khan, Khan, & Asiri, 2018)

Todas las señales obtenidas pueden ser usadas para formar imágenes de alta resolución. Por ejemplo, los electrones secundarios que se emiten por ionización de los átomos de la muestra,

producen un contraste topográfico que brinda información acerca de la estructura geométrica de dicha muestra. Además, la técnica EDS permite realizar un análisis semicuantitativo mediante el análisis de los electrones retrodispersados, proporcionando información sobre el número atómico de los átomos encontrados brindando información acerca de la composición porcentual en masa de cada elemento presente en la muestra.

### 1.7. Reología y Viscosidad

La reología es el estudio del flujo y la deformación de los materiales bajo fuerzas aplicadas que se mide de forma rutinaria con un reómetro. Muchos materiales y formulaciones de uso común exhiben propiedades reológicas complejas, cuya viscosidad y viscoelasticidad pueden variar dependiendo de las condiciones externas aplicadas, tales como estrés, tensión, escala de tiempo y temperatura (J. Sheng, 2010). Por otra parte, la viscosidad es una propiedad característica fundamental de todos los líquidos que por lo general depende de la temperatura y la presión. Cuando un líquido se desplaza, existe una resistencia interna al flujo, y la viscosidad es una medida de dicha resistencia (VISWANATH, GHOSH, PRASAD, DUTT, & RANI, 2007). Sir Issac Newton (1642 - 1726) describió el comportamiento de flujo de los fluidos con una relación lineal simple entre el esfuerzo cortante  $\tau$ [mPa] y la velocidad de corte  $\gamma$  [1/s]. Esta relación se conoce ahora como la Ley de Viscosidad de Newton, donde la constante de proporcionalidad  $\eta$  es la viscosidad [mPa-s] del fluido:

$$\tau = \eta \times \gamma \quad (3)$$

Los fluidos pueden ser newtonianos o no newtonianos; en los fluidos newtonianos la viscosidad sólo depende la temperatura, pues a medida que aumenta la velocidad de corte también aumenta el esfuerzo cortante; esto es, la viscosidad es independiente de la velocidad de cizallamiento. En

los fluidos no newtonianos, la viscosidad sí depende de la velocidad de cizallamiento, estos muestran una relación no lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte, tienen un límite elástico o viscosidad que depende del tiempo o el historial de deformación. El comportamiento no-newtoniano de los fluidos puede ser causado por varios factores, todos ellos relacionados con la reorganización estructural de las moléculas de fluido debido al flujo (Figura 7) (G. K. BATCHELOR, 2000).

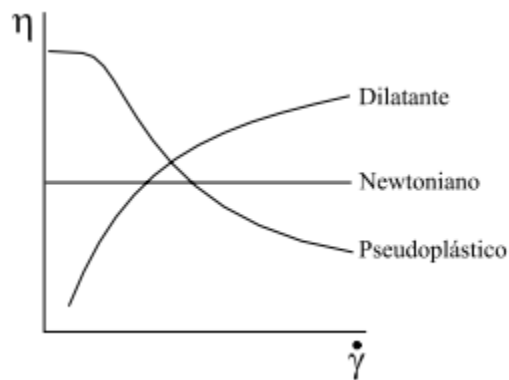


Figura 7. Comportamientos reológicos de los fluidos en función del shear rate. Adaptado de García Quesada, J. C. (2008). Tema 2. Fluidos Viscosos. San Vicente del Raspeig: Universidad de Alicante. Recuperado de <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf>

Las poliacrilamidas usadas en recobro mejorado de petróleo presentan un comportamiento pseudoplástico. Sin embargo, la viscosidad de estas soluciones puede verse afectada por distintos factores:

- **Degradación química:** Cuando el HPAM se disuelve en agua, el grupo carboxilo hace que las cadenas de alto peso molecular se repelen unas con otras, generando el estiramiento de estas y eso es responsable de la elevada viscosidad del polímero. Sin embargo, al adjuntar cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , entre otros) estos rodean al grupo carboxilo, lo que hace que se reduzcan las fuerzas de repulsión y por tanto baje la viscosidad.

También se conoce que la presencia del radical libre O<sub>2</sub><sup>-</sup> puede causar el rompimiento de la columna vertebral de las molécula, haciendo que la viscosidad disminuya (J. Sheng, 2010).

- **Degradación mecánica:** Esta se relaciona con la ruptura de moléculas en regiones de alto flujo. Este tipo de degradación puede ser más severa en aguas con altas salinidades. De manera general los pseudoplásticos reducen su viscosidad con los esfuerzos de cizallamiento (aumento de shear rate). Sin embargo, la viscosidad también depende del peso molecular del polímero, ya que las moléculas largas son más resistentes al flujo (J. Sheng, 2010).

- **Degradación térmica.** La poliacrilamida presenta un comportamiento estable a altas temperaturas. Sin embargo, los grupos amida tienden a hidrolizarse en estas condiciones, generando cambios en el contenido total del carboxilato del polímero, lo que produce un cambio notable en la reología de la solución. Cuando la temperatura aumenta, la fricción entre las moléculas del polímero se reduce y por tanto, la resistencia al flujo y la viscosidad disminuyen (J. Sheng, 2010).

### 1.8. Tensión Interfacial

La tensión interfacial (IFT) es una propiedad de interfase entre dos líquidos no miscibles, esta representa la energía de Gibbs por unidad de área de la superficie a cierto valor de temperatura y presión. Desde el punto de vista termodinámico, el exceso de energía libre en la interfase es producido por un desbalance de fuerzas que actúan sobre las moléculas de cada fase, esto como consecuencia de su diferencia de densidades (Kiil & Kontogeorgis, 2016). La tensión interfacial puede verse afectada por varios factores, de los cuales se destacan:

- **Salinidad de la salmuera del yacimiento:** En general, una alta concentración de sales tiene un efecto adverso en la eficiencia del surfactante. Este fenómeno se presenta porque a altas

concentraciones de sal, el surfactante tiende a disolverse en mayor medida en el petróleo, y a bajas concentraciones salinas, se disuelve preferiblemente en la fase acuosa (M. K. Sharma & Shah, 1989).

- **Características del crudo.** La concentración a la cual un surfactante produce la menor tensión interfacial varía con las propiedades y la longitud de cadena del hidrocarburo. Por ejemplo, crudos con altos contenidos de hidrógenos aromáticos generan una tensión interfacial baja y para crudos parafínicos se puede encontrar una longitud de cadena óptima que reduce el valor de la tensión (Sun, Kang, Lu, Li, & Wu, 2019).

- **Temperatura.** La temperatura puede alterar la tensión interfacial y la concentración micelar crítica (CMC, concentración mínima de surfactante a la cual se pueden formar micelas espontáneamente en la solución). Si el punto de nube (temperatura a la cual un componente de la mezcla se solidifica y deja de ser miscible) de una solución de surfactante es alto, la tensión interfacial no disminuye a la misma medida debido a un pobre desempeño de este componente. Además, a altas temperaturas se genera degradación del surfactante (Negin, Ali, & Xie, 2017).

- **Medición de la tensión interfacial.** Existen varios métodos para medir la tensión interfacial. Uno de estos es llamado gota pendiente, cuyo principio está basado en la formación de una gota de líquido en una aguja. El tamaño de la gota debe ser el adecuado para garantizar que los efectos gravitacionales no sean insignificantes (Berry, Neeson, Dagastine, Chan, & Tabor, 2015). Luego de formar y estabilizar la gota, esta es capturada por una fotografía y sus dimensiones son calculadas, para así calcular la tensión interfacial usando la ecuación 4:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d_g^2}{H} \quad (4)$$

Donde ( $\Delta\rho$ ) es la diferencia de densidades entre la gota y el medio en que está inmersa, ( $g$ ) es la aceleración de la gravedad, ( $d_e$ ) es el diámetro máximo ecuatorial de la gota y ( $H$ ) un factor de corrección de forma adimensional (American Petroleum Institute, 1977).

## 2. Sección Experimental

A continuación, se presenta la metodología para la síntesis de los compositos obtenidos, y la evaluación de sus propiedades reológicas e interfaciales. Esta sección consta de tres partes fundamentales: En la primera se muestra la síntesis realizada y caracterización del GO, en la segunda se llevó a cabo la síntesis de los compositos y su respectiva caracterización, y finalmente, la evaluación de los compositos en las pruebas reológicas con poliacrilamida parcialmente hidrolizada y las medidas de tensión interfacial con respecto a un crudo colombiano.

### 2.1. Reactivos

Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% de J.T Baker), permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub> de Merck), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% de Merck), nanopartículas de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub> del LEAM), 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTÉS de Merck), etanol absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH de J.T Baker), ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 98-100% de Merck), L-ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> de J.T Baker), amoníaco en solución (25% de Merck), flopaam 3230s (SNF Floerger), cloruro de sodio (NaCl de J.T Baker), cloruro de calcio dihidrato (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O de Duksan). Para la preparación de las soluciones y los lavados de los compositos se usó agua desionizada proporcionada por el Grupo de Investigación en Bioquímica y Microbiología de la Universidad Industrial de Santander.

### 2.2. Síntesis de GO (GO)

La síntesis del GO se hizo según en el procedimiento desarrollado en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), el cual se basa en el método de Hummers

modificado (Gómez, 2012). En este método se usa grafito analítico como material precursor, y en condiciones oxidantes adecuadas este se transforma en óxido de grafito y posteriormente en GO. Los pasos generales de este procedimiento se ilustran en la Figura 8.

**Síntesis:** A un vaso de precipitado de 600 mL se adicionó 1 g de grafito analítico (<30µm), y 100 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%). La temperatura de la mezcla se ajustó a 55°C y el sistema se mantuvo en agitación (150 rpm) durante todo el proceso. Posteriormente, se adicionaron 12 g de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), a razón de 0,5 g cada 5 minutos para evitar un aumento considerable de la temperatura debido a que la reacción es exotérmica. A partir de este momento se empezó a contar el tiempo de reacción. Finalizada la adición de permanganato, se completaron 12 horas de reacción. Seguidamente se agregaron 20 mL de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%) gota a gota hasta observar espuma, efervescencia y una coloración amarilla. Esta mezcla se agitó por 3 minutos más y posteriormente se agregaron 300 mL de agua desionizada (~5°C).

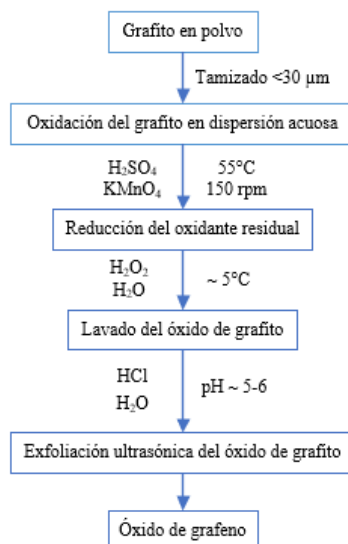


Figura 8. Síntesis de GO.

**Purificación:** El crudo de reacción se dejó reposar por 24 horas a temperatura ambiente con el fin de que el material decantara. Luego se descartó el sobrenadante y se purificó el material realizando lavados con agua desionizada en múltiples centrifugaciones, hasta observar que el pH no variaba (pH ~5-6).

**Dispersión:** Para realizar la conversión de óxido de grafito en GO (GO), se dispersó el material en aproximadamente 500 mL de agua y se transfirió a un vaso de precipitado donde se aplicó ultrasonido durante una hora usando el equipo (Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750, 20 kHz, 40% amplitud, pulsaciones on-off 1s:1s)



Figura 9. Imágenes obtenidas durante la síntesis del GO. a) Homogeneización del grafito con ácido sulfúrico. b) Mezcla inicial y c) final de reacción. d) Dispersión después de la hidrólisis y e) durante los lavados. f) Sonicación, g) dispersión final y h) producto liofilizado.

***Determinación de la concentración de GO:*** Tres cajas Petri pequeñas fueron llevadas a 100°C para eliminar cualquier resto de humedad, posteriormente se enfriaron en el desecador por una hora y se pesaron. Luego, a cada caja Petri se agregó 5 mL de dispersión de GO, se secaron en la estufa durante 24 horas a 60°C (esto con el fin de no modificar la estructura del óxido por efectos de la temperatura), finalmente se llevaron al desecador por una hora y se pesaron.

### **2.3. Funcionalización de las Nanopartículas SiO<sub>2</sub> con 3-APTES**

La modificación superficial de las nanopartículas de sílice se llevó a cabo usando 3-APTES en un medio etanol:agua 95:5. Este procedimiento fue adoptado del trabajo realizado por Huang et al., 2014.

***Síntesis:*** A un vaso de precipitado de 100 mL se agregaron 2,5 g de nanosílice, 47,5 mL de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, absoluto) y 2,5 mL de agua desionizada. Posteriormente se aplicó ultrasonido en un baño durante 30 minutos (3 ciclos de 10 minutos para evitar el aumento de la temperatura del sistema) con el fin de dispersar las nanopartículas. Luego se ajustó el pH de la dispersión entre 4-5 con ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 98-100%) para promover la hidrólisis del APTES. El contenido del vaso fue transferido a un balón de fondo redondo de 100 mL y se agregaron 0,3 mL de 3-aminopropiltriethoxisilano (3-APTES), la mezcla se sometió a agitación constante y se mantuvo a reflujo a 95°C durante 24 horas.

***Purificación:*** Las partículas obtenidas se lavaron y centrifugaron 4 veces con agua desionizada, posteriormente se llevaron a 60°C en un horno por 24 horas para obtener el material seco.

#### 2.4. Síntesis de Composito SiO<sub>2</sub>@GO

La obtención del composito entre la nanosílice modificada (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) y el GO (GO) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Huang et al., 2014, el cual sostiene que con una simple agitación mecánica entre las dos dispersiones se logra el ensamble del sistema híbrido.

**Síntesis:** Se preparó una dispersión de nanosílice modificada agregando 0,5 g de este material en 50 mL de agua desionizada, a esta dispersión se le aplicó ultrasonido en un baño durante 30 minutos (3 ciclos de 10 minutos). Seguidamente se preparó una dispersión de 50 mL de GO (0,2 mg/mL) y se transfirió a un vaso de precipitados de 150 mL. Luego, a esta se le agregó la dispersión de nanosílice modificada y se mantuvo en agitación constante durante una hora; todo el proceso se realizó a temperatura ambiente.

**Purificación:** Terminada la reacción se observó que las partículas del híbrido precipitaron rápidamente en el fondo del vaso, dejando transparente el medio acuoso. El composito fue lavado y centrifugado 5 veces con agua desionizada para remover las láminas en exceso de GO. Posteriormente se secó a 60°C en un horno durante 24 horas.

#### 2.5. Obtención de Composito SiO<sub>2</sub>@rGO

Para conseguir el sistema híbrido entre el GO reducido y la nanosílice modificada se redujo el GO del composito SiO<sub>2</sub>@GO, este protocolo de reducción fue adoptado del trabajo de Andrijanto, Shoelarta, Subiyanto, & Rifki, 2016. Fue escogida esta metodología debido a que realizaba una reducción suave del GO, en aras de que la reducción no modificara negativamente el composito.

**Síntesis:** Se preparó una dispersión de híbrido SiO<sub>2</sub>@GO agregando 10 mg del composito en 100 mL de agua desionizada, posteriormente se aplicó ultrasonido por 30 minutos en un baño de (3 ciclos de 10 minutos). Luego, en un balón aforado de 100 mL se preparó una solución 0,1 M

de L-ácido ascórbico; después la mezcla y la dispersión se agregan en un vaso de precipitado de 250 mL, calentando el sistema a 70°C por 90 minutos manteniendo agitación constante hasta el final de la reacción.

**Purificación:** El composito SiO<sub>2</sub>@rGO obtenido fue lavado 4 veces con agua desionizada para remover los excedentes del reductor y posteriormente se secó a 60°C durante 24 horas.

## 2.6. Reducción de GO “*in situ*” con Nanosílice

Se hizo una reducción del GO manteniendo en el medio acuoso la nanosílice, dicha reducción también se hizo con ácido ascórbico, pero a condiciones más fuertes con respecto a la reducción del aparte anterior. El protocolo fue tomado del trabajo de Xu et al., 2015.

**Síntesis:** A un vaso de precipitado de 150 mL se agregó una dispersión de 100 mL de OG 1 mg/mL y 5 g de nanosílice, el pH de esta mezcla fue ajustado a 10 con solución de amoníaco (25%); posteriormente se adicionaron 200 mg de L-ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) y se aplicó ultrasonido con ayuda de una sonda (40% de amplitud, 20 kHz) durante 30 minutos (3 ciclos de 10 minutos). Posteriormente se transfirió el sistema a un balón de fondo redondo de 250 mL, manteniendo agitación constante y se mantuvo a reflujo a 95°C durante 3 horas.

**Purificación:** El precipitado obtenido al finalizar la reacción fue lavado por 5 veces con agua desionizada hasta que se observó pH neutro; por último, el material fue liofilizado.

**Nota:** Para efectos de comparación también se redujo GO sin las nanopartículas siguiendo el procedimiento efectuado en esta sección (Xu et al., 2015).

## 2.7. Soluciones Poliméricas

Las soluciones poliméricas fueron preparadas usando una poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) serie 3230s obtenida de SNF Floerger. Las características principales de dicho polímero son mostradas en la Tabla 1. Las condiciones para la preparación de las soluciones poliméricas fueron adoptadas con base a la norma API RP 63 (American Petroleum Institute, 1990). Debido a que el polímero es hidrofílico y podría absorber agua del ambiente se le hizo una prueba de humedad y así conocer el porcentaje de polímero activo.

**Determinación de porcentaje de polímero activo:** Para esta determinación, se pesó 1 g del polímero, se calentó a 100°C durante 3 horas con el fin de analizar la pérdida de humedad y determinar el porcentaje de polímero activo al calcular la masa de este para la preparación de las soluciones en agua. Luego del calentamiento, estas muestras se colocaron en un desecador y se pesaron rápidamente. La prueba se hizo por triplicado.

Tabla 1. Características principales de la poliacrilamida usada.

Flopaam 3230s				
Tipo de polímero <sup>a</sup>	Anionicidad <sup>a</sup>	Peso molecular [g/mol] <sup>b</sup>	%Hidrólisis por mol <sup>b</sup>	%Polímero activo
Co-polímero entre acrilamida y acrilato de sodio	Media-alta	5*10 <sup>6</sup>	30	90,05

a. SNF FLOERGER. (2012, septiembre). Enhancing Polymer Flooding Performance.

b. De Melo, M., & Lucas, E. (2008). CHARACTERIZATION AND SELECTION OF POLYMERS FOR FUTURE RESEARCH ON ENHANCED OIL RECOVERY. *Chemistry & Chemical Technology*, 2(4), 295–303. Recuperado de [http://vlp.com.ua/files/08\\_67.pdf](http://vlp.com.ua/files/08_67.pdf)

**Preparación de las soluciones poliméricas:** Ya que el porcentaje de polímero activo fue de 90,05%, para preparar las soluciones se tuvo en cuenta este factor. Por lo tanto, las soluciones se

prepararon a una concentración de 2000 ppm Flopaam 3230s. Para 100 mL se solución polimérica se agregó 0,222 g de polímero y 99,778 g de agua en un vaso de precipitado de 150 mL. Estas soluciones se agitaron con ayuda del homogeneizador Hei-TORQUE, inicialmente a 500 rpm por 15 segundos mientras se agregó el polímero y luego a 80 rpm por 3 horas. Finalmente, las soluciones fueron almacenadas para su posterior uso.

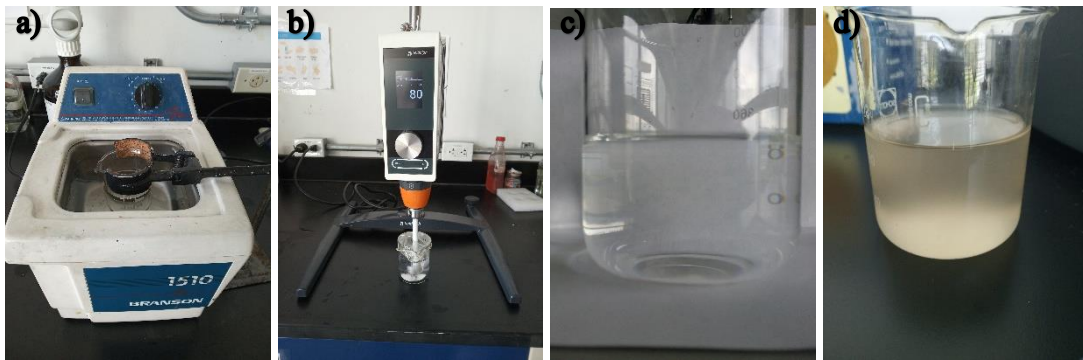


Figura 10. Preparación de soluciones poliméricas. a) Sonicación, b) agitación mecánica, c) polímero en solución, d) sistema polímero-composito en medio acuoso.

**Dispersión de compositos:** A un vaso de precipitado de 150 mL se agregaron 10 mg de composito y 100 mL de agua desionizada, se aplicó ultrasonido durante 30 minutos (3 ciclos de 10 minutos) con ayuda de un baño ultrasónico y posteriormente se adicionó la poliacrilamida y se agitó mecánicamente según la norma. Para la preparación de sistemas con cloruro de sodio (NaCl, 500 ppm) y cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>, 500 ppm) las sales se agregaron justo antes de adicionar el polímero. Los composiciones de los sistemas polímero-composito preparados son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Sistemas polímero-composito preparados.

Sistema	Flopaam 3230s	Composito	NaCl	CaCl <sub>2</sub>
1	2000 ppm	-	-	-

2	5000 ppm	-	-	-
3	2000 ppm	-	500 ppm	-
4	2000 ppm	-	-	500 ppm
5	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> @GO 100 ppm	-	-
6	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> @GO 100 ppm	500 ppm	-
7	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> @GO 100 ppm	-	500 ppm
8	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> @rGO 100 ppm	-	-
9	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> @rGO 100 ppm	500 ppm	-
10	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> @rGO 100 ppm	-	500 ppm
11	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> -rGO 100 ppm	-	-
12	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> -rGO 100 ppm	500 ppm	-
13	2000 ppm	SiO <sub>2</sub> -rGO 100 ppm	-	500 ppm

## 2.8 Instrumentación

***Espectroscopía Ultravioleta-Visible UV-Vis:*** Se empleó un espectrofotómetro UV2600 (Shimadzu). Se analizó la dispersión acuosa de GO adquiriendo el espectro de absorción mediante un barrido espectral de 200 a 700 nm empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de la línea base se efectuó tomando agua desionizada como blanco de referencia.

***Espectroscopía infrarroja:*** Fue empleado un espectrofotómetro FT-IR Nicolet IS50 (Thermo Fisher Scientific) con el sistema acoplado de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los espectros se tomaron en el rango entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, colocando una pequeña cantidad de muestra sobre el cristal de diamante. Por esta técnica se analizaron las muestras de GO, rGO, nanosílice, nanosílice modificada, y los tres compositos: SiO<sub>2</sub>@GO, SiO<sub>2</sub>@rGO y SiO<sub>2</sub>-rGO.

***Dispersión dinámica de luz (DLS):*** Las dispersiones de GO en dispersión acuosa y nanosílice en etanol se depositaron en una cubeta de poliestireno y se analizaron en un equipo Zetasizer nano ZS90 marca Malvern Instrument.

**Espectroscopía RAMAN:** Se empleó un espectrofotómetro LabRAM HR Evolution (Horiba) con microscopio confocal acoplado, empleando el objetivo de 100x y el láser de 532 nm al 5% de potencia. Las muestras se soportaron sobre un vidrio portaobjetos recubierto de aluminio. Por esta técnica se analizó el GO sintetizado y los tres compositos SiO<sub>2</sub>@GO, SiO<sub>2</sub>@rGO y SiO<sub>2</sub>-rGO.

**Difracción de rayos X:** Las muestras sólidas de los compositos SiO<sub>2</sub>@GO, SiO<sub>2</sub>@rGO y SiO<sub>2</sub>-rGO se analizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 Advance con geometría DaVinci. Las condiciones de registro se especifican en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de medición DRX

Parámetro	Descripción
Voltaje (kV)	40
Corriente (mA)	40
Rendilla de divergencia (mm)	0,6
Rendijas soller primario y secundario (°)	2,5
Tamaño de Paso (° 2Theta)	0,02035
Tiempo por paso (s)	0,6
Rango de registro (° 2Theta)	2 a 70
Radiación	Cobre (Cu)
Filtro	Níquel
Uso de Anti-dispersor de Aire	Si
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos

**Microscopía electrónica de barrido:** La morfología y composición de los compositos obtenidos fue analizada en un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 600 (Field Emission Gun), las muestras fueron colocadas sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y fueron recubiertos con oro. Las medidas se tomaron a alto vacío, con un voltaje de aceleración de 15 kV. El detector de electrones secundarios TED (Everhart Thornley Detector) fue usado para observar morfología. Y para apreciar las variaciones de composición en por medio de los

electrones retrodispersados se usó un detector BSED (Back scattered electron detector) tipo SSD. Para el análisis químico semi-cuantitativo por SEM-EDS se usó un voltaje de aceleración de 15 kV y un detector EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV (en. Mn K $\alpha$ ). Además, se usó un software EDX Genesis.

## **2.9. Evaluación del Desempeño de los Sistemas Compuestos en Recobro Mejorado Químico (cEOR)**

La evaluación de las propiedades de los compositos como aditivos en un sistema de recobro mejorado químico se llevó a cabo en dos fases; la primera constó de hacer mediciones reológicas adicionando los sistemas compuestos a una poliacrilamida parcialmente hidrolizada comercial, y la segunda se llevó a cabo realizando medidas de tensión interfacial con crudo colorado 59.

*Medidas reológicas de las soluciones poliméricas:* Para determinar la reología de las soluciones poliméricas preparadas en la Tabla 2 se usó el equipo Viscotester IQ (Thermo Scientific) usando la geometría de cilindros concéntricos. Las medidas se hicieron a 25°C y a 70°C, con una variación de shear rate de 0-100 s<sup>-1</sup> durante 2 minutos. Las mediciones obtenidas también se compararon entre sí a un valor de shear rate fijo (7,6 s<sup>-1</sup>) tal como lo establece la norma API RP 63 (American Petroleum Institute, 1990).



Figura 11. Reómetro HAAKE Viscotester IQ usado durante las mediciones.

**Medidas de tensión interfacial:** Las mediciones de tensión interfacial se realizaron para soluciones de dodecilsulfato de sodio (SDS) y las dispersiones de los compositos preparados. Estas dispersiones se sometieron a ultrasonido durante 10 minutos antes de la medida. Las medidas fueron realizadas en un tensiómetro Dataphysics OCA 15 EC, el cuál posee una cámara de 752x582 pixeles y el software SCA 20 que permite obtener el valor de tensión interfacial teniendo en cuenta la geometría de la gota pendiente. Para cada componente se prepararon varias concentraciones: 100, 200, 300, 400 y 500 ppm. Las medidas se hicieron con crudo colorado 59, un crudo con gravedad API de 39° y cuya densidad es de 0,8338 g/mL.



Figura 12. Tensiómetro OCA 15 EC usado durante las mediciones de tensión interfacial.

### 3. Resultados

#### 3.1. Síntesis y Caracterización de GO

El GO obtenido de la etapa de síntesis fue comparado físicamente con los encontrados en la literatura observando características muy similares en cuanto al color y su dispersabilidad en agua. (Adetayo & Runsewe, 2019; Smith et al., 2019)

La concentración de la dispersión de GO obtenida se halló gracias a los datos reportados en la Tabla 4 y esta fue de 3,2 mg/mL, lo que también permite calcular el peso de GO obtenido, ya que el volumen final de la dispersión fue de 500 mL aproximadamente (ecuación 5).

$$\text{mg GO sintetizado} = 500 \text{ mL} * \frac{3,2 \text{ mg OG}}{1 \text{ mL}} = 1600 \text{ mg GO} \quad (5)$$

Según la literatura, un grafito con alto grado de oxidación puede tener un incremento en peso del 50-140% durante el proceso de oxidación y una relación C:O entre 1,5-2,5:1 (Gómez, 2012). Si se asume que la masa aportada por el Hidrógeno en el GO obtenido es despreciable, se puede afirmar que el incremento en peso fue del 60% aproximadamente y que la relación C:O es de 2:1.

Tabla 4. Determinación de concentración de GO

Caja	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferencia (mg)	Volumen OG (mL)	Concentración OG	Concentración final OG
1	19,821	19,837	16	5	3,2	
2	13,007	13,022	15	5	3,0	3,2
3	20,170	20,187	17	5	3,4	

**3.1.1. Espectroscopía UV-Vis.** La Figura 13 muestra el espectro UV-Vis de la dispersión acuosa del GO. En esta figura se puede observar una banda en 229 nm, valor que es similar a los

reportados previamente en la literatura, (Saxena et al., 2011) (Lai, Zhu, Luo, Zou, & Huang, 2012) y es causada por la superposición de dos tipos de transiciones electrónicas en la estructura del GO:

- Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los enlaces conjugados C=C que se conservan de la estructura gráfitica original.

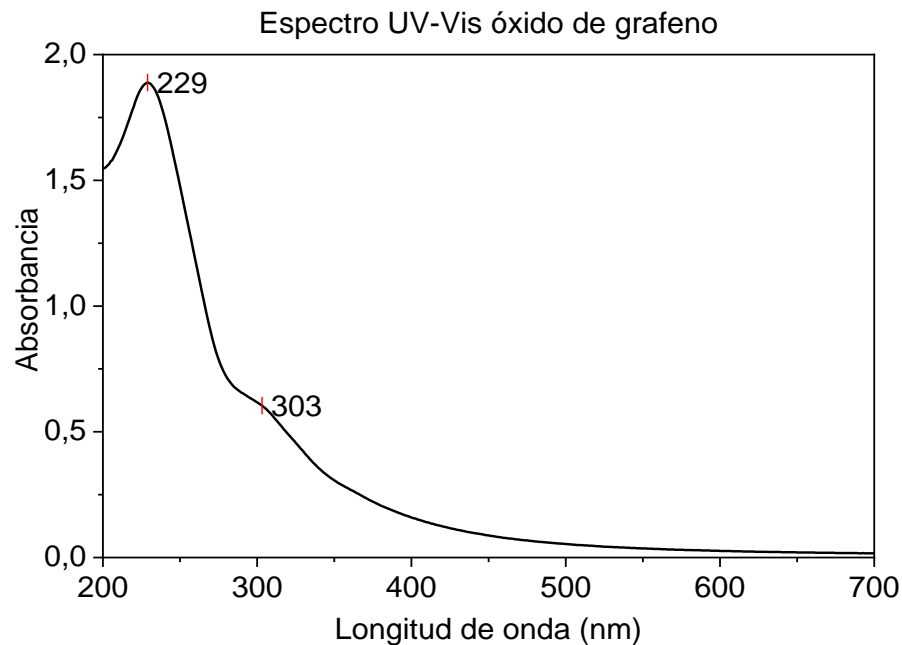


Figura 13. Espectro UV-Vis del óxido de grafeno.

- Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los grupos carbonilo de cetonas y ácidos carboxílicos, con  $\alpha$ ,  $\beta$  – insaturaciones.

Por otra parte, el hombro en la región cercana a 300 nm es atribuido a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O y C-O-C.

**3.1.2. Espectroscopía infrarroja.** En la Figura 14 se muestra el espectro infrarrojo del GO obtenido, y la identificación general de las bandas de absorción se listan en la Tabla 5. El análisis infrarrojo del GO obtenido confirma que el proceso oxidativo adiciona a los planos basales del

grafito los grupos funcionales oxigenados que se han descrito en la literatura: carboxilos y carbonilos ubicados generalmente en los bordes y epóxidos e hidroxilos sobre el plano. El modelo de la estructura del GO se ilustra en la Figura 3. (Gómez, 2012) (Kumar & Srivastava, 2018)

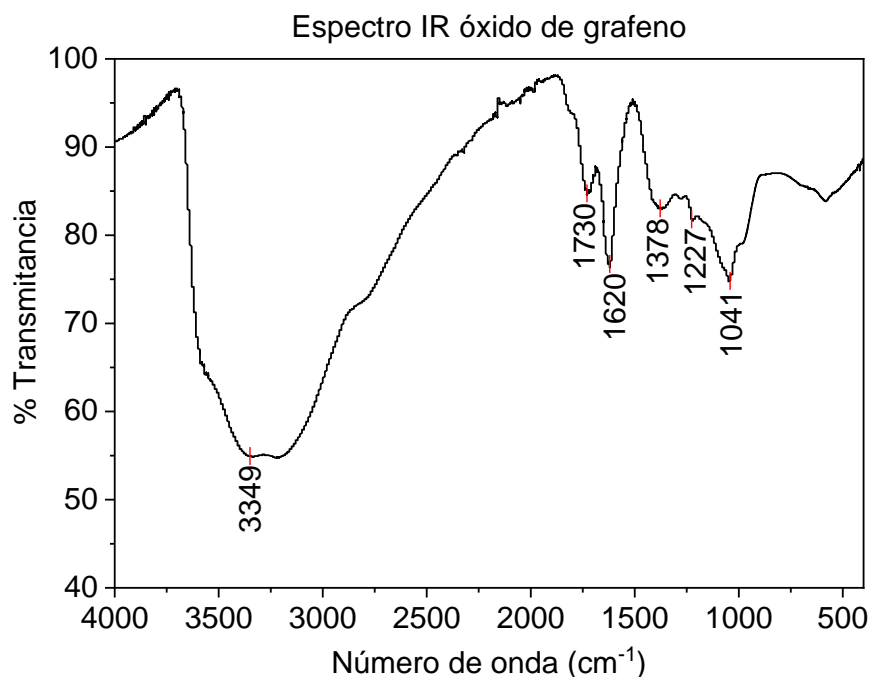


Figura 14. Espectro FT-IR del óxido de grafeno.

Tabla 5. Asignación de bandas de absorción para el espectro IR del GO.

Posición de la banda [cm <sup>-1</sup> ]	Modo vibracional
3349	Tensión de los enlaces -OH <sup>a</sup>
1730	Tensión de los enlaces C=O
1620	Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados remanentes de la estructura gráfica original
1378	Tensión de los enlaces C-OH
1227	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos)
1041	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)

a. La banda ancha ubicada en el intervalo entre 2500-3650 cm<sup>-1</sup> es producto del estiramiento de los enlaces -OH en los grupos hidroxilo y carboxilo, pero también puede ser posible que existan moléculas de agua contenidas entre las láminas del GO y estas contribuyan a la absorción en esta región. (Guo, Wang, Qian, Wang, & Xia, 2009)

**3.1.3. Espectroscopía Raman.** Los espectros Raman del grafito y el GO son mostrados en la Figura 15. En esta figura se observan dos bandas denominadas G y D. La banda D está relacionada con el grado de desorden en la estructura de la lámina de grafito. Esta vibración se encuentra en la zona próxima a 1340 cm<sup>-1</sup>, por tal motivo la banda D en el espectro de grafito es muy pequeña y en el GO se observa en mayor intensidad (Bustos-Ramírez et al., 2015).

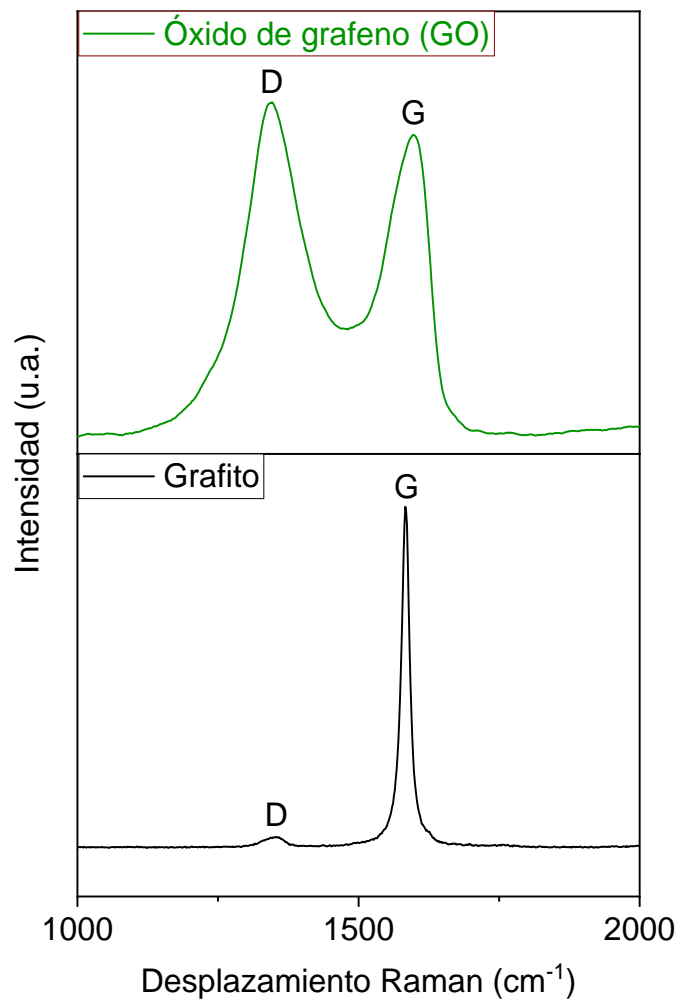


Figura 15. Espectros Raman de a) grafito, b) óxido de grafito y c) GO.

La banda G está relacionada con el orden gráfico y el movimiento relativo de pares de átomos de carbono unidos mediante hibridación sp<sup>2</sup> (característicos de la estructura del grafeno). Esta

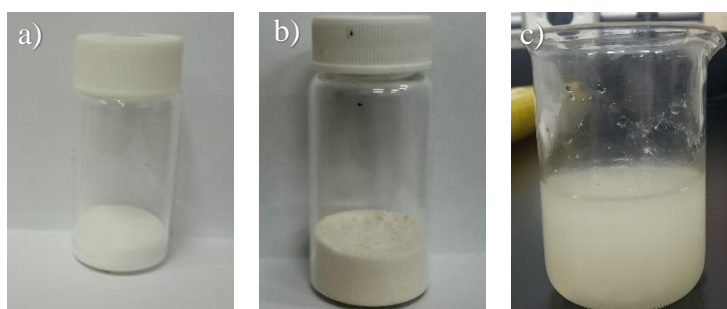
banda se encuentra definida en todos los materiales gráfiticos, y se observa en la zona próxima a 1600 cm<sup>-1</sup>. La intensidad relativa de la banda D respecto a la G, expresada como el cociente entre sus áreas permite tener idea del desorden estructural de la red gráfitica pues a medida que crece esta relación dicho desorden también lo hace (Ingrid Nathalia Herrera Rodríguez, 2016).

**Tabla 6. Relación entre bandas I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> para el GO**

I <sub>D</sub>	I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
31601,16	20482,21	1,54

### 3.2. Modificación Superficial de las Nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

Se modificó la superficie de NP de SiO<sub>2</sub> comerciales de 52,40 nm, tamaño que fue verificado previamente por la técnica DLS (Apéndice A). Concluida la reacción de modificación, se observó el cambio de color de blanco a una tonalidad amarillenta en el producto, el cual adicionalmente fue soluble en agua a diferencia del precursor, indicando así la funcionalización exitosa de las NP de SiO<sub>2</sub>. (Chen et al., 2012).



*Figura 16.* Nanosílice a) antes de la funcionalización, b) después y c) dispersa en agua.

**3.2.1. Espectroscopía infrarroja.** Por medio de los espectros de absorción infrarroja se puede comparar la sílice antes y después de su modificación con APTES. Los espectros se muestran en la Figura 17. En el espectro de la nanosílice antes de la modificación (Figura 17a) se observan 4 bandas: 453 cm<sup>-1</sup> y 1060 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las vibraciones de flexión y estiramiento del

enlace Si-O-Si. También se aprecian otras dos bandas en 798 cm<sup>-1</sup> y en 967 cm<sup>-1</sup> que se atribuyen a la flexión y el estiramiento del enlace Si-OH. En el espectro tomado después de la funcionalización Figura 17b se observan las bandas anteriores, algunas con pequeños corrimientos debido al cambio en el entorno químico provocado por la inserción de las pequeñas cadenas carbonadas y el grupo amino proveniente del APTES (Figura 4 y Figura 5), (Pickering, 1976; T. Wang et al., 2018).

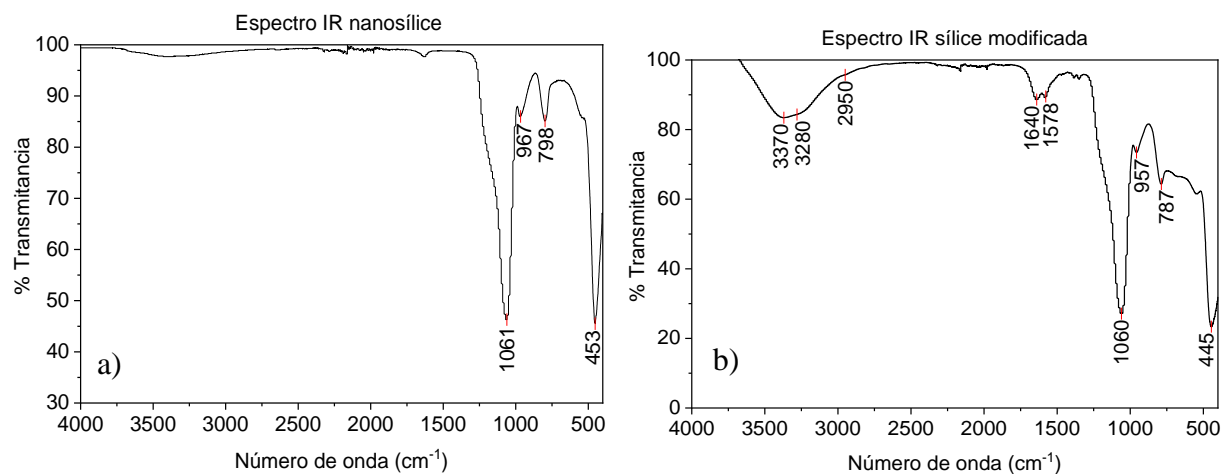


Figura 17. Espectros infrarrojos de la nanosilice a) antes y b) después de la funcionalización.

Se observan dos pequeñas bandas, una en 1640 cm<sup>-1</sup> que se relaciona con flexión del enlace OH (proveniente del enlace Si-OH y de agua en la estructura en menor medida) y otra en 1578 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a la flexión del enlace N-H en aminas primarias (Stewart, 1959), también se observa un pequeño hombro en la zona de 2950 cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento del enlace C-H en la cadena alifática insertada por el APTES (Huang et al., 2014) y también una banda en 3370 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a un estiramiento N-H y un hombro a 3280 cm<sup>-1</sup> que se relaciona con un estiramiento del enlace -OH según la literatura (T. Wang et al., 2018).

### 3.3. Síntesis de Composito SiO<sub>2</sub>@GO

La síntesis del composito se produce gracias a un ensamble electrostático, pues las láminas del GO están cargadas negativamente en dispersión acuosa, esto originado por la ionización de los ácidos carboxílicos en la periferia del GO. Por lo tanto, cuando el GO se mezcla con otras partículas cargadas positivamente (las nanopartículas modificadas en este caso, gracias a los grupos -NH<sub>2</sub>), el ensamblaje es activado por la fuerza electrostática gracias a una simple agitación mecánica. El esquema de este proceso es mostrado en la Figura 5. Las respectivas dispersiones de GO y nanopartículas modificadas se mostraron en la Figura 9 y Figura 16 respectivamente. Sin embargo, luego de la agitación se observó la rápida precipitación del composito como se muestra en Figura 18. La causa de esto puede atribuirse a la pérdida de afinidad que tienen los grupos funcionales de ambas sustancias con el solvente (agua) y debido al “core-shell” formado pierden capacidad de dispersarse (Chen et al., 2012; Huang et al., 2014).



*Figura 18.* Composito después de la reacción de ensamble.

**3.3.1. Espectroscopía infrarroja.** El espectro infrarrojo del composito sintetizado se muestra en la Figura 19, se puede apreciar que las bandas vistas en este espectro corresponden principalmente a la nanosílice modificada puesto que hay una gran similitud entre los dos espectros (ver Figura 17b), esto es posible ya que la relación entre la sílice y el GO en masa es

50:1. Sin embargo se pueden observar ligeros corrimientos y cambios en intensidades de varias bandas lo cual permite afirmar que el anclaje se dio de forma correcta (Huang et al., 2014).

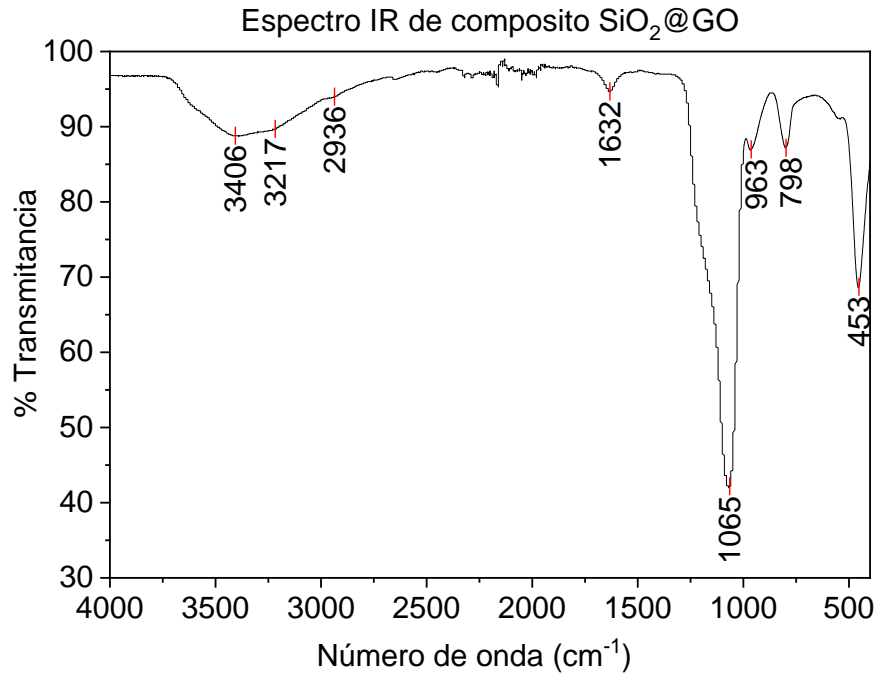


Figura 19. Espectro infrarrojo del compuesto obtenido.

**3.3.2. Espectroscopía Raman.** El espectro Raman del compuesto obtenido (Figura 20) muestra las dos bandas características para el GO (bandas D y G), lo que confirma su presencia en el híbrido obtenido. Las intensidades de dichas bandas y su relación se aprecian en la Tabla 7. La relación hallada para el compuesto es similar a la del GO (Tabla 6) lo que sugiere que el nivel de desorden en la estructura grafénica se mantiene.

Tabla 7. Relación de intensidades entre bandas D y G para el compuesto.

I <sub>D</sub>	I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
8392,03	5814,94	1,44

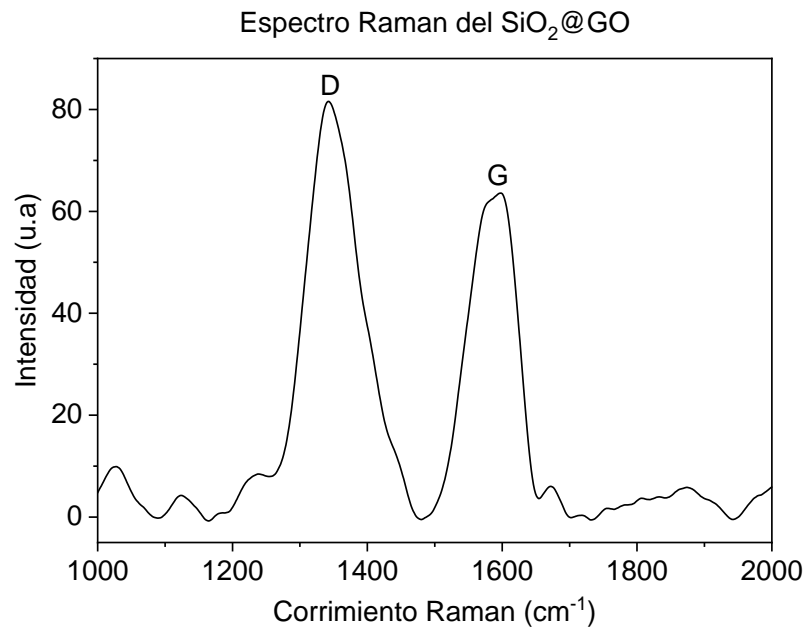


Figura 20. Espectro Raman del compuesto obtenido.

**3.3.3. Difracción de rayos X.** La Figura 21 muestra el difractograma para el compuesto SiO<sub>2</sub>@GO. Según lo reportado en la literatura el pico con índice de Miller 001 corresponde a la fase oxidada del grafeno, comprobando la presencia del GO en el core-shell (Lesmes & Castro, 2016). El pico con índice de Miller 002 se atribuye a las nanopartículas de sílice, y en parte también a la estructura del grafeno sin oxidar. (Joni, Nulhakim, Vanitha, & Panatarani, 2018). Haciendo uso de la ley de Bragg (ecuación 3) se obtiene la distancia interlaminar para cada pico del espectro. Para el pico con índice de Miller 001 ( $2\theta=7,135$ ) la distancia calculada fue de 1,238 nm; y para el pico 002 ( $2\theta=22,33$ ) esta fue de 0,398 nm.

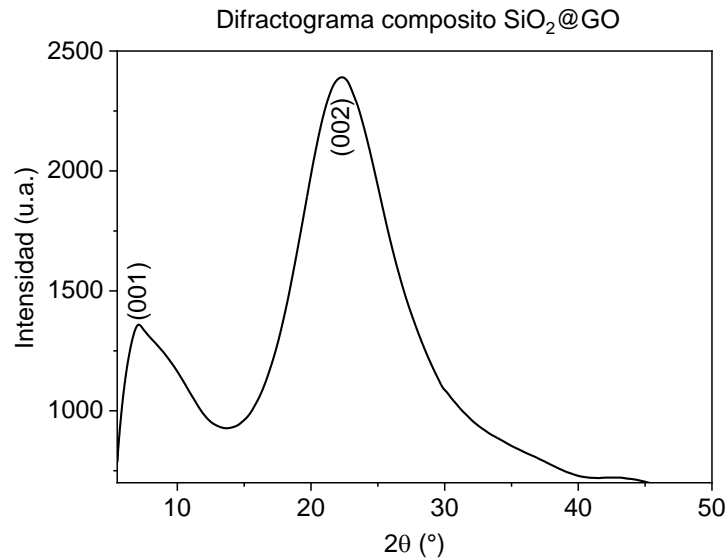


Figura 21. Perfil de difracción del compuesto SiO<sub>2</sub>@GO.

**3.3.4. Microscopía electrónica de barrido.** La micrografía de la Figura 22 muestra la morfología del compuesto SiO<sub>2</sub>@GO, donde se puede apreciar la geometría esférica de las partículas core-shell, lo cual es consistente con lo planteado en la literatura. Sin embargo, se puede apreciar que hay pequeños fragmentos en el medio, los cuales pueden corresponder a agregaciones de SiO<sub>2</sub> que se pudieron formar luego de la funcionalización con el APTES (reacción a 95°C), pues la morfología de las nanopartículas podría verse afectada a altas temperaturas provocando el rompimiento de la nanosílice (B. Lin & Zhou, 2017). El espectro SEM-EDS muestra tres elementos principales: Silicio, Carbono y Oxígeno, confirmando la presencia de láminas de GO sobre la superficie de la nanosílice.

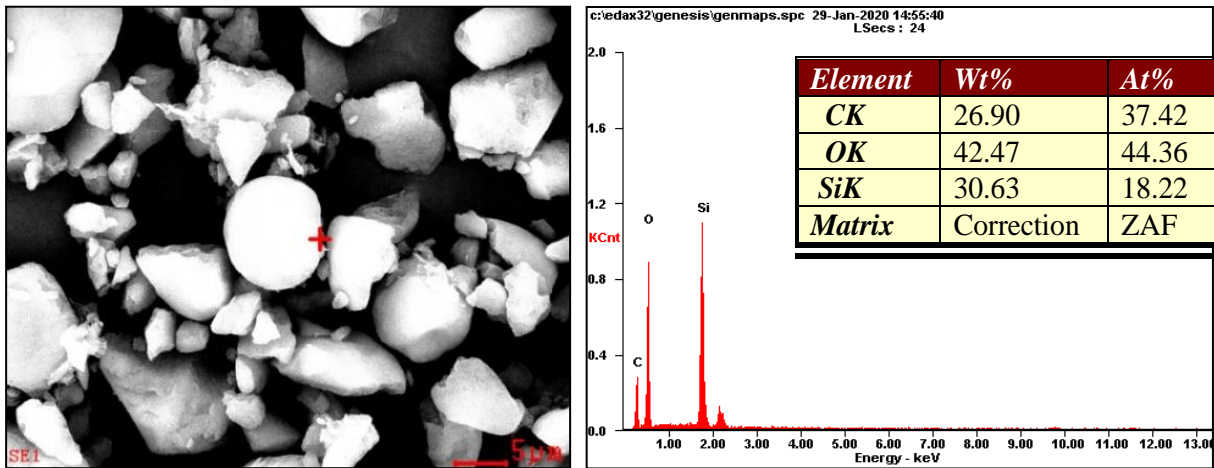


Figura 22. Imagen SEM-EDS del SiO<sub>2</sub>@GO.

### 3.4. Obtención del compuesto SiO<sub>2</sub>@rGO

Luego de haber sintetizado el core-shell entre el GO y la nanoslice modificada se llevó a cabo la reducción química con L-ácido ascórbico (Andrijanto et al., 2016; Xu et al., 2015). La conversión de GO en rGO es evidente debido al cambio de coloración, pues el compuesto SiO<sub>2</sub>@GO tenía una coloración café y transcurrida la reacción se tornó a un color negro tal como lo reporta la literatura (Huang et al., 2014; Pei & Cheng, 2012). El compuesto antes y después de la reducción se muestra en la Figura 23.

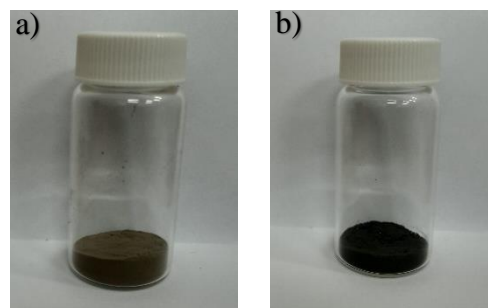


Figura 23. Composito a) antes y b) después de la reducción química.

**3.4.1. Espectroscopía infrarroja.** El espectro infrarrojo del compuesto SiO<sub>2</sub>@rGO de la Figura 24 muestra las mismas bandas que el compuesto sin reducir, pero también se observa una

disminución de la intensidad en las bandas que pertenecen a las vibraciones del enlace -OH, ya que el rGO es menos higroscópico que el GO (Huang et al., 2014; T. Wang et al., 2018).

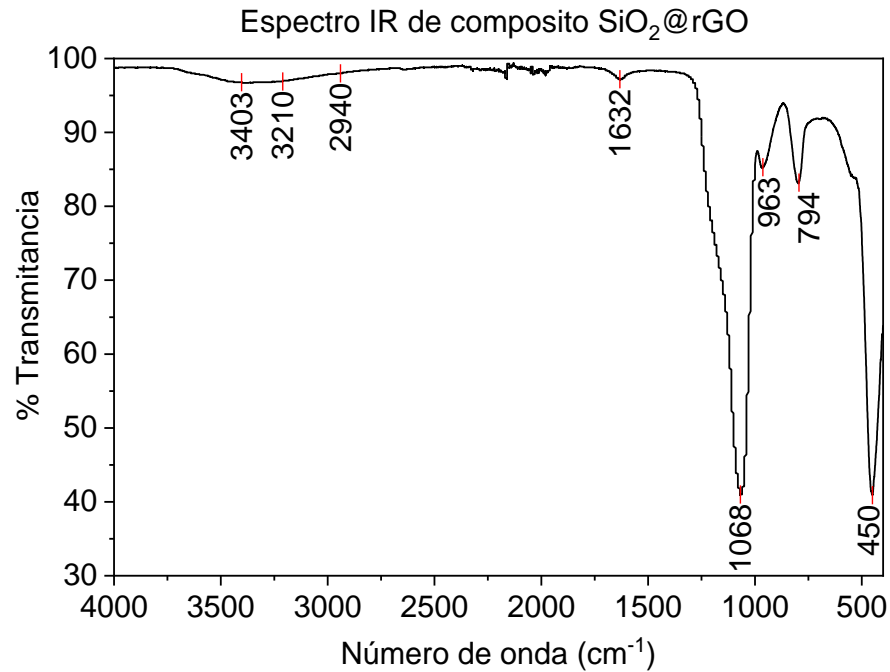


Figura 24. Espectro infrarrojo del compuesto reducido.

**3.4.2. Espectroscopía Raman.** El espectro Raman del compuesto SiO<sub>2</sub>@rGO (Figura 25) expone las dos bandas características de los materiales grafénicos, las bandas D y G. La intensidad de dichas bandas y la relación entre ellas se indica en la Tabla 8. La disminución en la intensidad de la banda D muestra el hecho de que decreció el grado de oxidación, puesto que esta banda también está relacionada con carbonos sp<sup>3</sup>; mientras tanto, la banda G que tiene relación con la estructura grafítica sigue estando bien definida (Aguirre Yagüe, 2015). El evidente decrecimiento de la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> después de la reacción de reducción se presenta como una característica interesante, pues la disminución en dicha relación se atribuye a un menor desorden en la estructura grafénica.

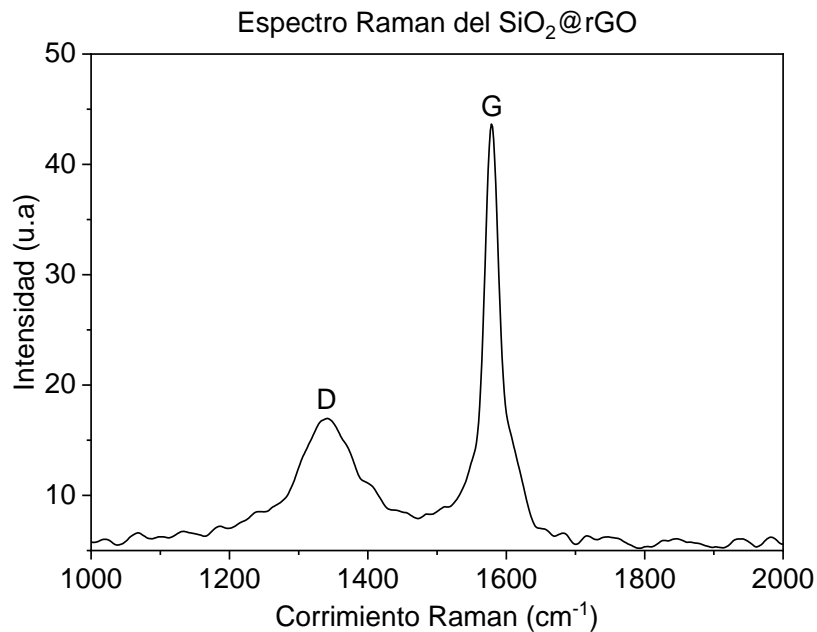


Figura 25. Espectro Raman del compuesto reducido.

Tabla 8. Intensidades de bandas D y G en el compuesto reducido.

<b>I<sub>D</sub></b>	<b>I<sub>G</sub></b>	<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>
2009,74	2467,98	0,81

**3.4.3. Difracción de rayos X.** La Figura 26 muestra el difractograma del compuesto SiO<sub>2</sub>@rGO. En este perfil no se puede observar el pico con índice de Miller 001 asociado a la fase oxidada en el grafeno, lo cual confirma que el proceso de reducción química fue realizado satisfactoriamente. Sin embargo, se observa que el pico del índice de Miller 002 está presente en el difractograma indicando la presencia que la estructura grafénica sin oxidar; cabe resaltar que dicho pico está superpuesto con el pico asociado a la sílice. Se usó la ley de Bragg (ecuación 3) para calcular la distancia entre capas del rGO en el primer orden, obteniéndose una distancia interlamina de 0,397 nm, cuyo valor se encuentra cercano a los que usualmente se encuentran en la literatura (Habte & Ayele, 2019).

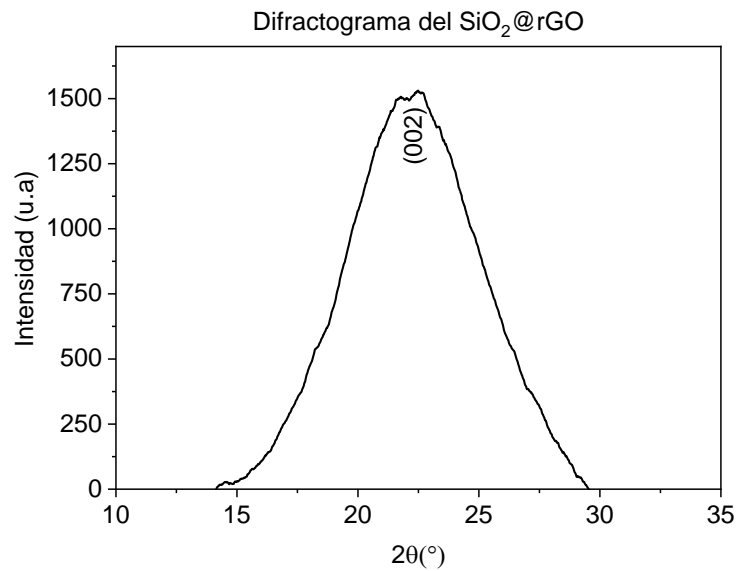


Figura 26. Diffractograma del compuesto  $\text{SiO}_2@\text{rGO}$ .

**3.4.4. Microscopía electrónica de barrido.** La micrografía del  $\text{SiO}_2@\text{rGO}$  es mostrada en la Figura 27. Al igual que en el compuesto  $\text{SiO}_2@\text{GO}$  también se observan partículas que podrían corresponder al sistema core-shell planteado. Sin embargo, también se notan agregaciones de sílice sin forma definida, posiblemente a la baja relación inicial 1:50 entre el GO y el  $\text{SiO}_2$  respectivamente. Además, el espectro SEM-EDS confirma la presencia de carbono, oxígeno y silicio en la superficie de la partícula mostrada; lo cual da indicios del ensamble entre el rGO y la sílice.

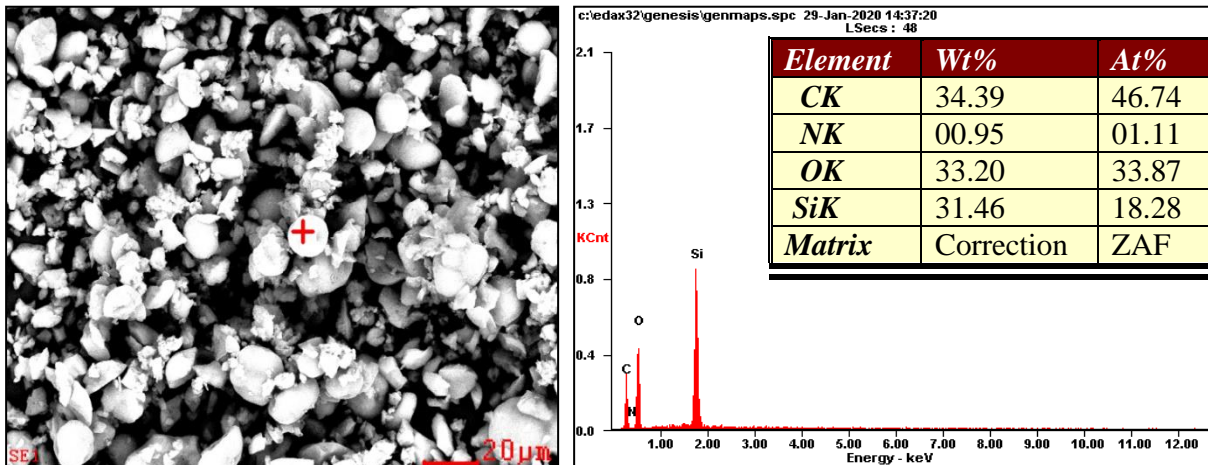


Figura 27. Imagen SEM-EDS del SiO<sub>2</sub>@rGO.

### 3.5. Reducción de GO “*in situ*” con nanosílice.

La relación entre el GO y la nanosílice se mantuvo (1:50); además, en este aparte se hizo una reducción del GO solamente. La principal característica terminadas las reacciones de reducción es el cambio del color marrón característico del GO a un color negro característico del rGO. El producto final de esta reducción “*in situ*” del GO con la sílice es una mezcla física en la relación mencionada anteriormente, la apariencia de esta mezcla es mostrada en la Figura 28.



Figura 28. Mezcla entre nanosílice y GO reducido.

**3.5.1. Espectroscopía infrarroja.** El espectro del rGO obtenido muestra una disminución en la intensidad de todas las bandas características del GO (Figura 29a), lo cual es esperado según lo reportado en la literatura. Este comportamiento se puede correlacionar con la restauración de la

configuración electrónica dentro de las hojas de grafeno (Xu et al., 2015). Por otra parte, la Figura 29b muestra el espectro IR de la mezcla entre la nanosílice y el rGO resultante de la reducción “*in situ*”. Se puede observar la similitud entre este espectro y el de las nanopartículas de sílice de la Figura 17a, pues las bandas observables se asocian a dichas nanopartículas. Las bandas características del GO no se pueden observar debido a la reducción química de sus grupos funcionales.

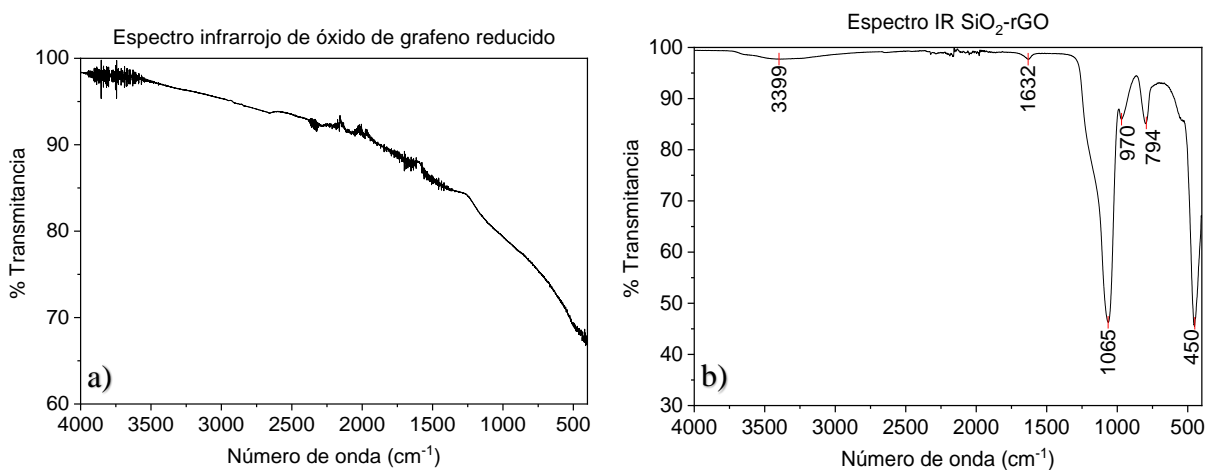


Figura 29. Espectros infrarrojos de a) rGO y b) SiO<sub>2</sub>-rGO.

**3.5.2. Espectroscopía Raman.** El espectro Raman del rGO (Figura 30) muestra un incremento de la banda D, y la Tabla 9 una relación  $I_D/I_G$  más alta que la observada para el GO. En este caso, no se puede relacionar dicho desorden por una cantidad de grupos funcionales que incrementen la señal D, sino a la existencia de bordes que pueden romper la simetría estructural y defectos en la estructura cristalina (Aguirre Yagüe, 2015). También se sigue observando la banda G que se relaciona con la red  $sp^2$  de la estructura gráfitica. Los espectros Raman mostrados confirman la presencia de nanosílice y de rGO en la mezcla, pues las bandas características de los dos compuestos se denotan con claridad en el espectro del sistema SiO<sub>2</sub>. Para el rGO y la mezcla SiO<sub>2</sub>-

rGO se ve una relación de intensidades parecida, lo cual indica que la presencia de las nanopartículas en el medio no afecta los modos vibracionales de la lámina de rGO. Además, el incremento en la relación de intensidades para los sistemas rGO y SiO<sub>2</sub>-rGO indican un incremento del desorden en la estructura grafénica que se puede asociar a los defectos ocasionados en las láminas debido a la reducción química.

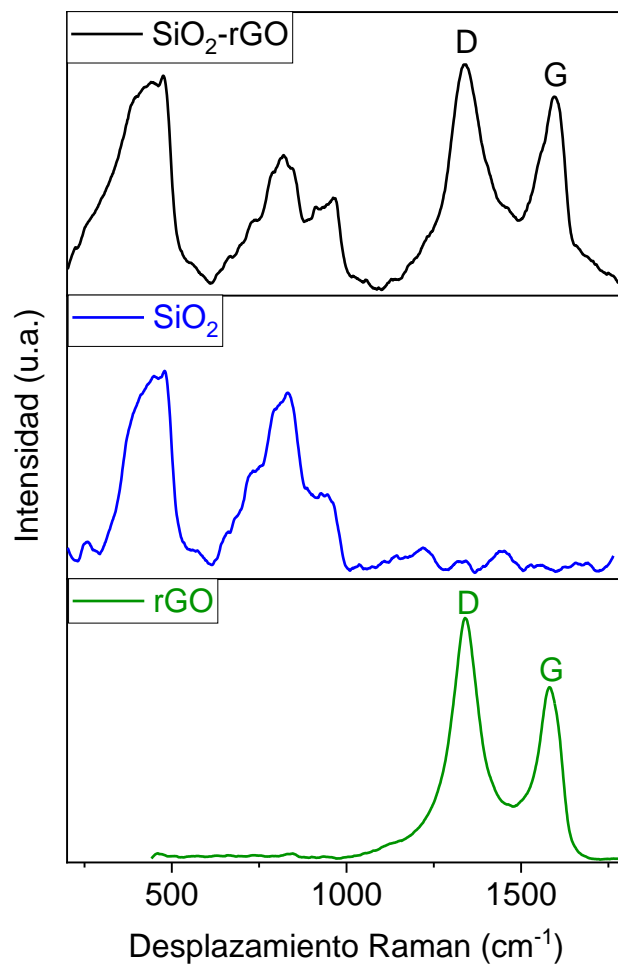


Figura 30. Espectros Raman de la mezcla SiO<sub>2</sub>-rGO.

Tabla 9. Intensidades de las bandas D y G para el rGO y la mezcla nanosílice-rGO

Material	I <sub>D</sub>	I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
rGO	22065	13888	1,59

SiO <sub>2</sub> -rGO	11073	7135	1,55
-----------------------	-------	------	------

**3.5.3. Difracción de rayos X.** La Figura 31 muestra el difractograma de la mezcla SiO<sub>2</sub>-rGO; se puede apreciar que ya no aparece el pico con índice de Miller 001, lo cual se traduce en que no hay una fase oxidada de grafeno en la mezcla. Por otra parte, se observa el pico con índice de Miller 002, relacionado con la estructura cristalina del grafeno sin oxidar, y al igual que en el difractograma del compuesto anterior se encuentra superpuesto con el pico de la sílice. Al igual que en el compuesto anterior, la distancia entre capas del rGO fue de 0,397 nm, confirmando la restauración de la estructura gráfrica.

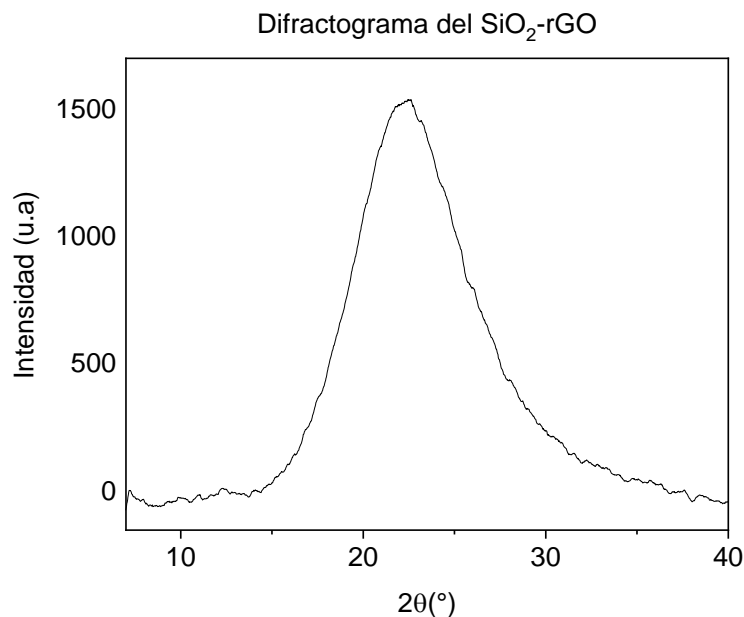


Figura 31. Difractograma de la mezcla SiO<sub>2</sub>-rGO.

**3.5.4. Microscopía electrónica de barrido.** La micrografía SEM de la mezcla física entre la nanosílice y el rGO es mostrada en la Figura 32. Se puede observar que hay partículas individuales y zonas de agregación. A diferencia de los compuestos anteriores, en esta mezcla no se evidencia

una degradación en la estructura esférica de las partículas. Además, se observa en mayor proporción una región con partículas de sílice y otras con presencia de rGO, debido a la relación 1:50 de los respectivos componentes en la muestra. El espectro SEM-EDS confirma la presencia de la nanosílice y rGO, pues existen señales asociadas al carbono, oxígeno y silicio.

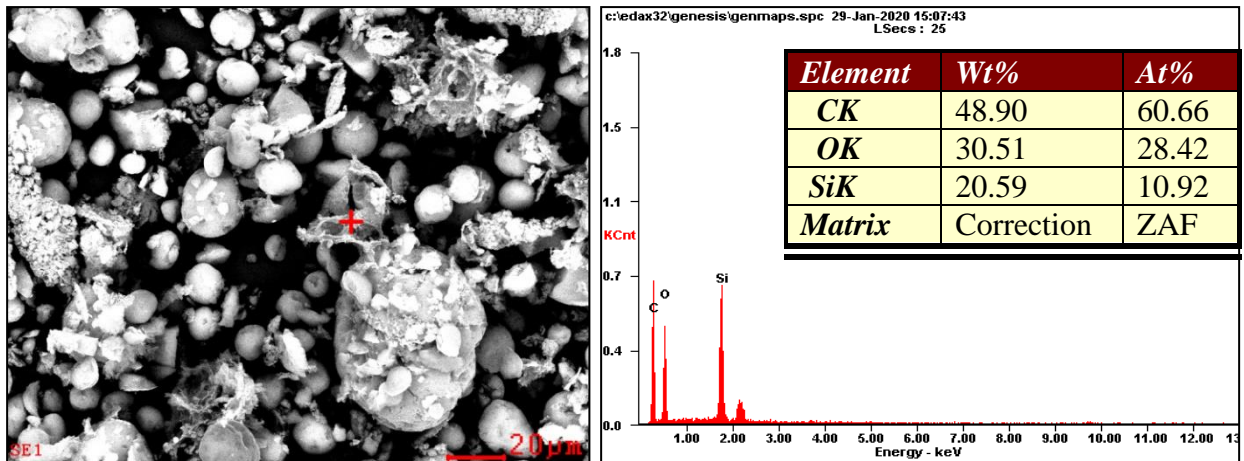


Figura 32. Imagen SEM-EDS de la mezcla  $\text{SiO}_2$ -rGO.

### 3.6. Soluciones Poliméricas

Las especificaciones de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) usada durante este trabajo son mostradas en la Tabla 1. La estructura general de este polímero es mostrada en la Figura 33. Cabe resaltar que el grado de hidrólisis está relacionado con la inserción de grupos carboxilato en la estructura del polímero, pues dicha inserción le confiere a este polímero varias ventajas con respecto a la poliacrilamida de hidrólisis ultrabaja (1-1000 grupos de carboxilato). La HPAM usada es del 30% de hidrólisis aproximadamente; la literatura reporta que este valor es casi óptimo para promover la mejora de la viscosidad máxima de la solución de polímero y minimiza la adsorción de este en las superficies de la roca del reservorio durante la mayoría de las inundaciones con polímeros.

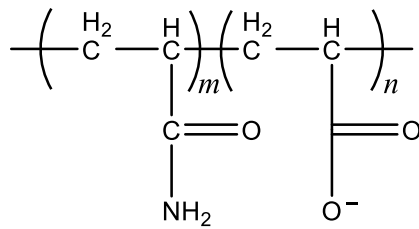


Figura 33. Estructura de la poliacrilamida usada.

**3.6.1. Espectroscopía infrarroja.** El espectro infrarrojo del polímero usado (Figura 34) presenta varias bandas que ayudan a confirmar la presencia de los grupos funcionales en su estructura.

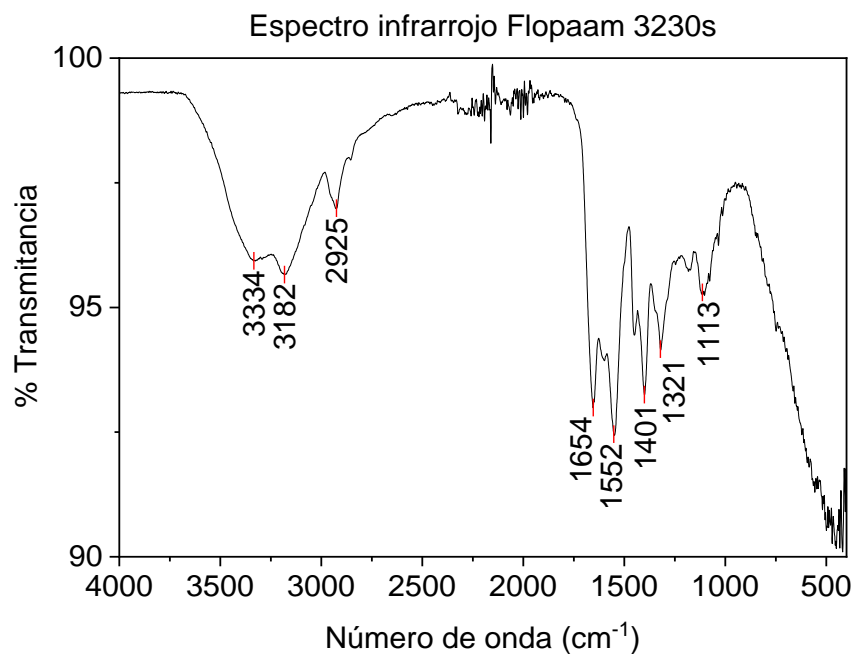


Figura 34. Espectro infrarrojo de la HPAM usada.

Se tienen dos bandas entre 3100-3500 cm<sup>-1</sup>. Según la literatura estas pueden asignarse a la vibración del enlace N-H, también puede aportar a la absorción en esta región la vibración del enlace OH. La cadena carbonada con enlaces C-H absorbe en 2926 cm<sup>-1</sup>. Además, se puede observar la banda correspondiente a la vibración del doble enlace carbono-oxígeno C=O cerca a

los 1652 cm<sup>-1</sup>. De igual forma, en 1547 cm<sup>-1</sup> el grupo amino tiene una banda de absorción a causa de la vibración del enlace N-H. Alrededor de 1400 cm<sup>-1</sup> se puede correlacionar la banda encontrada con la vibración del enlace C-H según lo reporta la literatura. Por último, se observan dos bandas en 1317 y 1118 cm<sup>-1</sup> que pertenecen al estiramiento del enlace C-O, pero en grupos acil y alcoxi respectivamente (Bao, Chen, Li, & Jiang, 2010; Y. Wang et al., 2020).

**3.6.2. Determinación de porcentaje de polímero activo.** A partir de la prueba de humedad se hizo la determinación del porcentaje de polímero activo, teniendo en cuenta que el polímero absorbe agua del ambiente debido a que sus grupos funcionales tienden a formar puentes de hidrógeno con el agua. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 10 y se encontró que dicho porcentaje es del 90,05%, lo cual se tuvo en cuenta para la preparación de las soluciones poliméricas.

Tabla 10. Determinación de porcentaje de polímero activo.

Muestra	Masa inicial(g)	Masa final(g)	%Humedad	%Polímero activo	%Polímero activo Final
1	0,9989	0,8999	9,91	90,09	
2	0,9978	0,8988	9,92	90,08	90,05
3	1,0002	0,8999	10,03	89,97	

### 3.7. Evaluación del Desempeño de los Sistemas Compuestos en Recobro Mejorado Químico (cEOR)

**3.7.1. Medidas reológicas de las soluciones poliméricas.** Se hicieron estas medidas con el fin de conocer el comportamiento reológico del polímero a diferentes condiciones de concentración, tipo de composito adicionado, salinidad, temperatura y también se experimentó el comportamiento con un catión divalente (Ca<sup>2+</sup>), ya que estos producen una degradación mayor al polímero y por ende afectan en mayor medida la viscosidad de este. Durante todas las mediciones realizadas, la HPAM usada exhibió un comportamiento pseudoplástico, en el cual a medida que aumentaba la velocidad de cizallamiento se vio disminuida la viscosidad (García Quesada, 2008).

**3.7.1.1. Variación de la viscosidad con la concentración.** En la Figura 35 se puede observar que a mayor concentración del polímero mayor es la viscosidad y mejora el comportamiento reológico, pues hay una mayor cantidad de polímeros en el medio interaccionando entre ellos gracias a la naturaleza asociativa de las moléculas de la HPAM (Tobolsky & Callinan, 1960).

A un valor fijo de 7,6 s<sup>-1</sup>, la viscosidad de la solución para una concentración de 2000 ppm es de 345 cP, mientras que a 5000 ppm es de 1582 cP, lo que representa un incremento en un 358% aproximadamente.

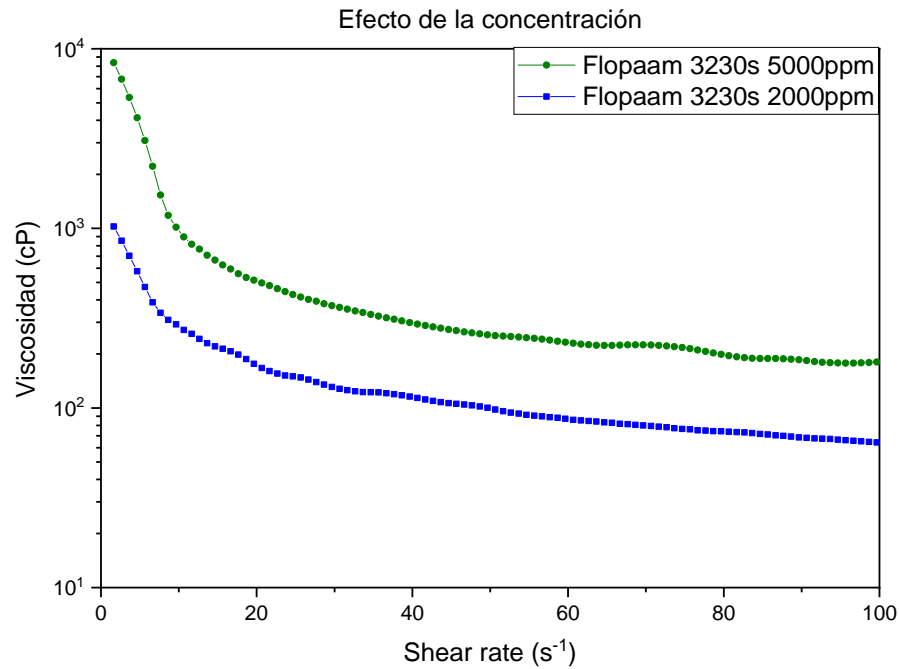


Figura 35. Efecto de la concentración sobre la viscosidad.

**3.7.1.2. Variación de la viscosidad con la temperatura.** La Figura 36 muestra el comportamiento reológico de la HPAM a diferentes temperaturas, evidenciando que a 70°C la viscosidad se ve disminuida con respecto al comportamiento a 25°C. A una tasa de cizallamiento de 7,6 s<sup>-1</sup> la viscosidad de la solución es de 345 cP mientras que a 70°C este valor es de 321 cP, lo cual indica una degradación del 7%.

Generalmente, la viscosidad se disminuye al aumentar la temperatura debido a la reducción de la energía de unión atractiva entre las moléculas, lo que resulta en una disminución de las fuerzas intermoleculares entre los grupos polares en la estructura del polímero (Giraldo et al., 2017).

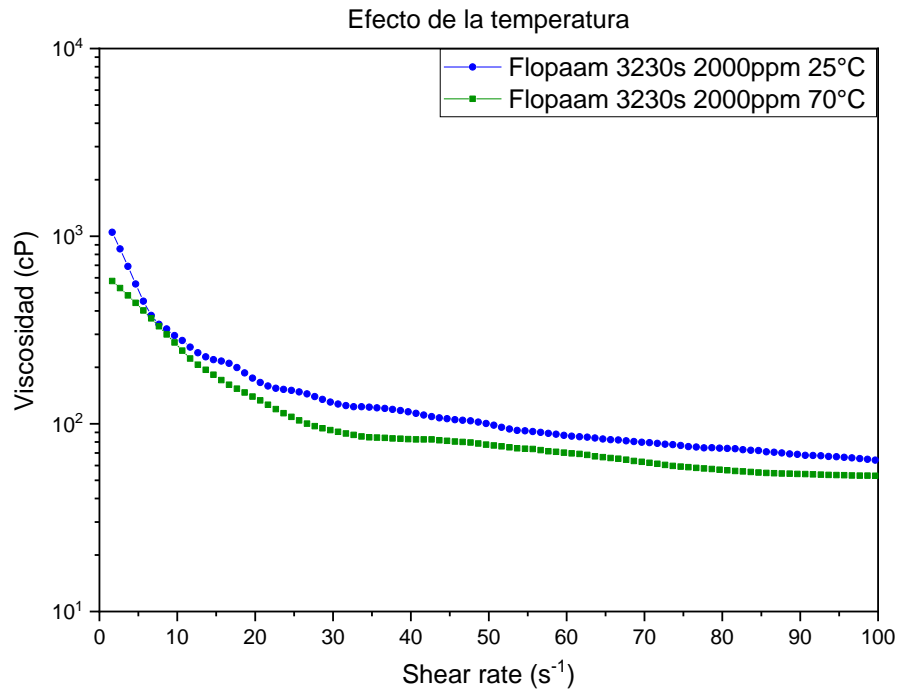


Figura 36. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad.

**3.7.1.3. Comportamiento reológico de los sistemas polímero-compositos.** Los resultados de las pruebas reológicas entre los sistemas polímero-compositos son mostrados en la Figura 37, donde se puede apreciar que el comportamiento reológico de dichos sistemas es bastante similar. Cabe resaltar que para un cizallamiento alto el compuesto SiO<sub>2</sub>@rGO muestra una disminución en la viscosidad en comparación a los demás sistemas.

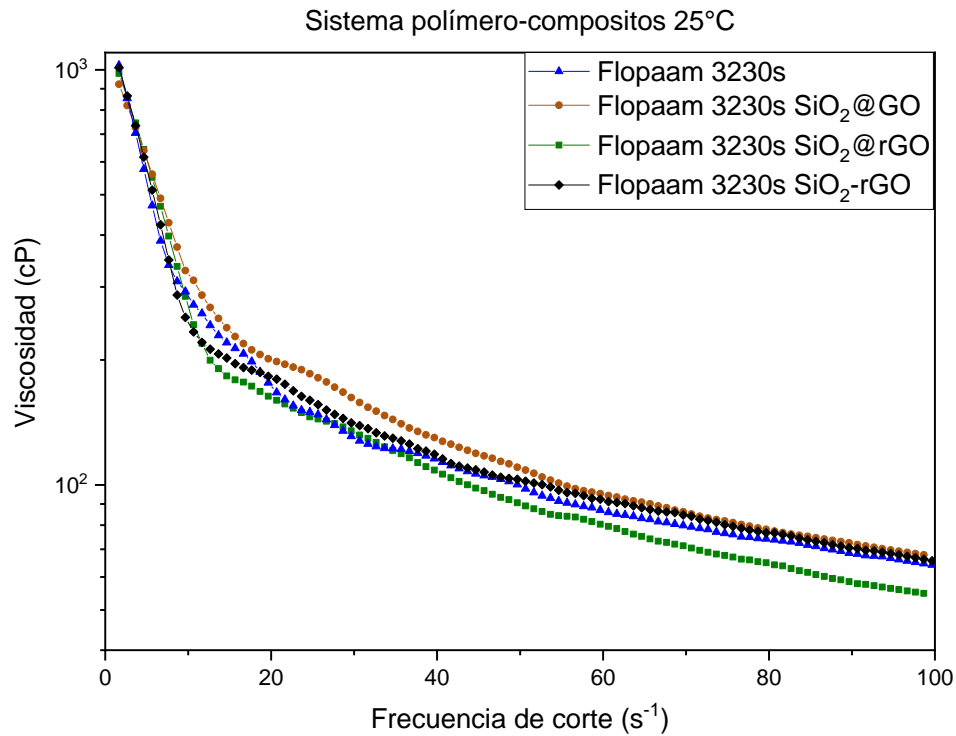


Figura 37. Medidas reológicas de los sistemas polímero-compositos a 25°C.

Tabla 11. Datos de viscosidad a shear rate 7,6 s<sup>-1</sup>

Sistema	Viscosidad (cP) a 25°C	Variación respecto a Flopaam 3230s	Viscosidad (cP) a 70°C	Variación respecto a Flopaam 3230s
Flopaam 3230s	345	0	321	0
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> @GO	457	32%	428	33%
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> @rGO	452	31%	477	48%
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> -rGO	315	-9%	306	-5%

A 70°C, se puede observar (Figura 38) que el sistema SiO<sub>2</sub>@rGO exhibe un mejor comportamiento reológico que los demás, los cuales tienen comportamientos similares entre sí. En general, los compositos tienden a disminuir la viscosidad del sistema a medida que la

temperatura aumenta. Sin embargo, se observa que a 70°C el compuesto SiO<sub>2</sub>@rGO aumenta la viscosidad del polímero, debido posiblemente a que dicho compuesto tiene menor dispersabilidad en agua que los demás, lo cual hace que se formen agregados entre las paredes del cilindro y se opongan en mayor medida al cizallamiento que reciben durante la toma de datos.

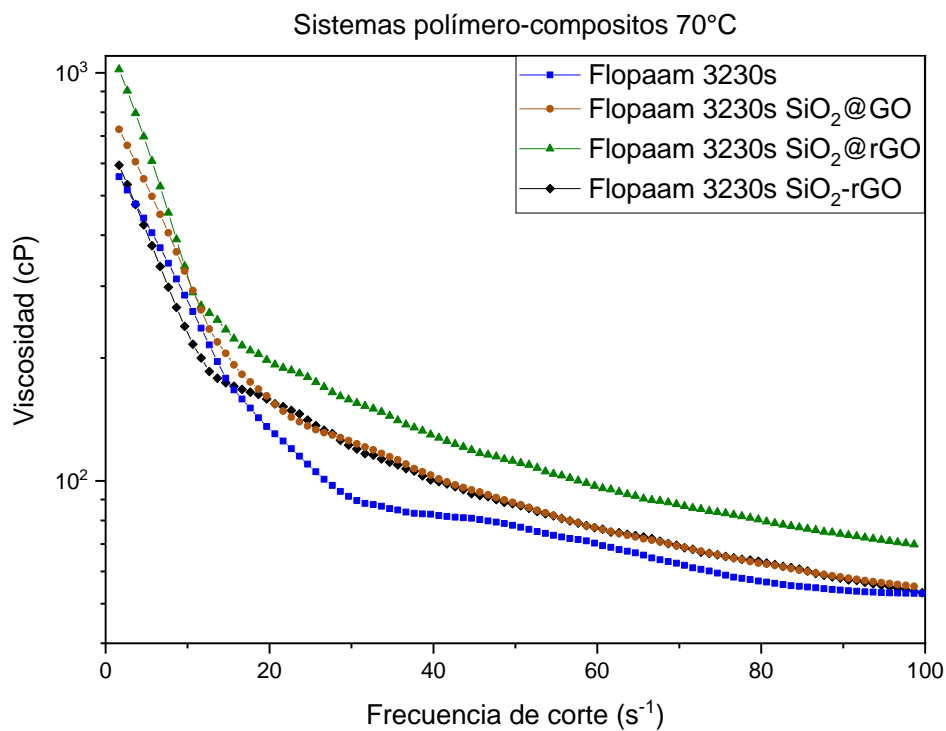


Figura 38. Medidas reológicas de los sistemas polímero-compositos a 70°C.

**3.7.1.4. Medidas reológicas de los sistemas polímero-composito con salmuera.** La Figura 39 muestra el comportamiento reológico de los sistemas HPAM-composito en presencia de cloruro

de sodio. La pérdida de viscosidad por efecto de la sal se debe a que los cationes Na<sup>+</sup> interactúan con los grupos carboxilos responsables de la repulsión entre las cadenas del polímero.

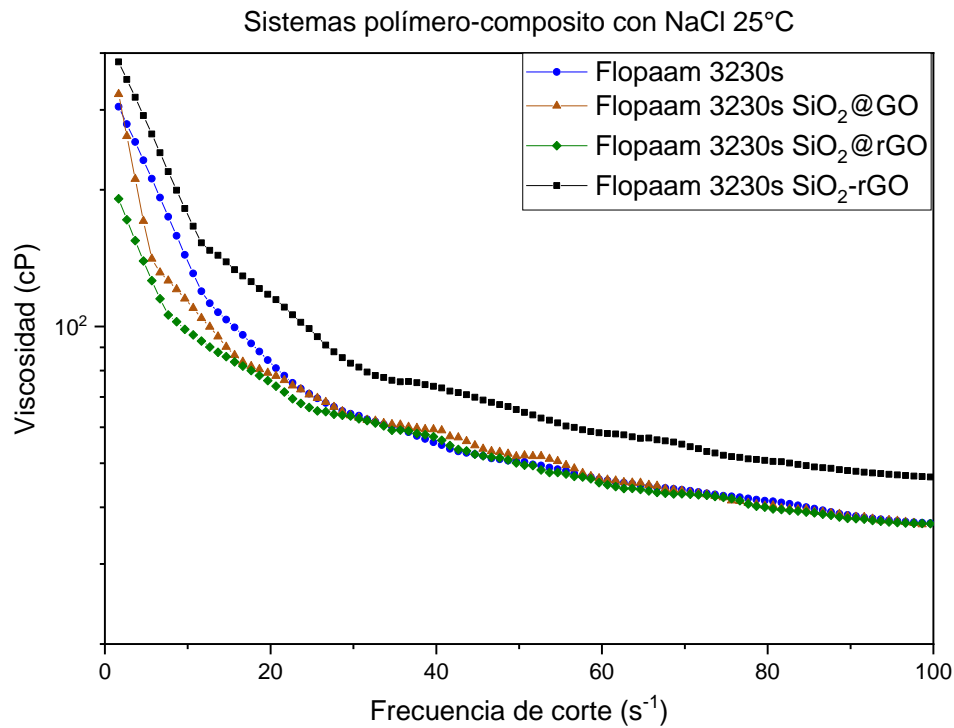


Figura 39. Medidas reológicas de los sistemas HPAM-composito con salmuera a 25°C.

Tabla 12. Datos de viscosidad a cizallamiento 7,6 s<sup>-1</sup> de los sistemas polímero-composito

Sistemas con NaCl	Viscosidad (cP) a 25°C	Variación respecto a Flopaam 3230s	Viscosidad (cP) a 70°C	Variación respecto a Flopaam 3230s
Flopaam 3230s	145	0%	140	0%
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> @GO	135	-7%	165	18%
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> @rGO	110	-24%	105	-25%
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> -rGO	200	38%	161	15%

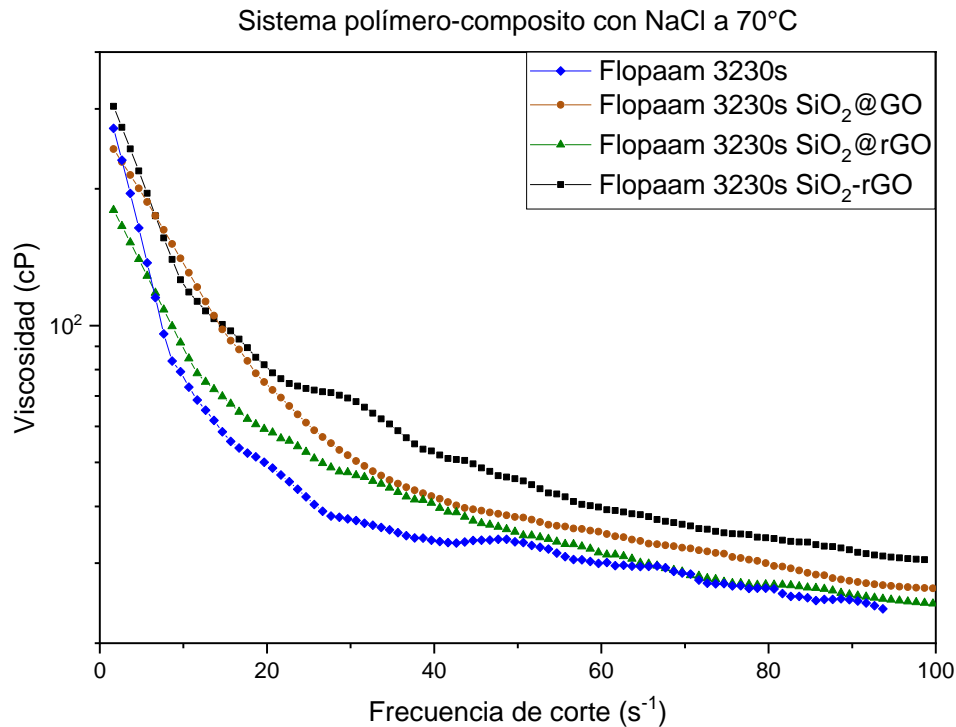


Figura 40. Medidas reológicas de los sistemas HPAM-composito con salmuera a 70°C.

La tendencia de las medidas reológicas de los sistemas polímero-composito a 70°C (Figura 40) es similar a la observada en 25°C. Sin embargo, comparando el composito SiO<sub>2</sub>@GO para estas dos temperaturas y cizallamiento fijo, se observa que a mayor temperatura, a donde sólo resalta una variación de viscosidad a cizallamiento fijo (7,6 s<sup>-1</sup>) de negativo a positivo en el sistema SiO<sub>2</sub>@GO esto podría deberse a que cationes Na<sup>+</sup> en solución interaccionen con este sistema de dos formas: por interacciones electrostáticas de tipo atractivo entre los grupos oxigenados del sistema con los iones de sodio, o por medio de interacciones catión- $\pi$  con la red grafénica del GO (Aliabadian et al., 2020; Arenas Blanco, 2017).

**3.7.1.5. Medidas reológicas de los sistemas polímero-composito con un catión divalente (Ca<sup>2+</sup>).** La Figura 41 muestra el comportamiento reológico de los sistemas HPAM-composito a 25 y 70°C, se puede notar que el composito SiO<sub>2</sub>@rGO es el que presenta un mejor comportamiento con respecto a los otros sistemas. Este incremento en el valor de viscosidad está relacionado con la aparición de agregados entre las paredes del cilindro que se oponen al movimiento del rotor lo que puede ocasionar dicho aumento. Además, la interacción catión- $\pi$  se ve fortalecida en el sistema compuesto SiO<sub>2</sub>@rGO debido a que la reducción química del GO restaura la conjugación sp<sup>2</sup> característica del grafeno.

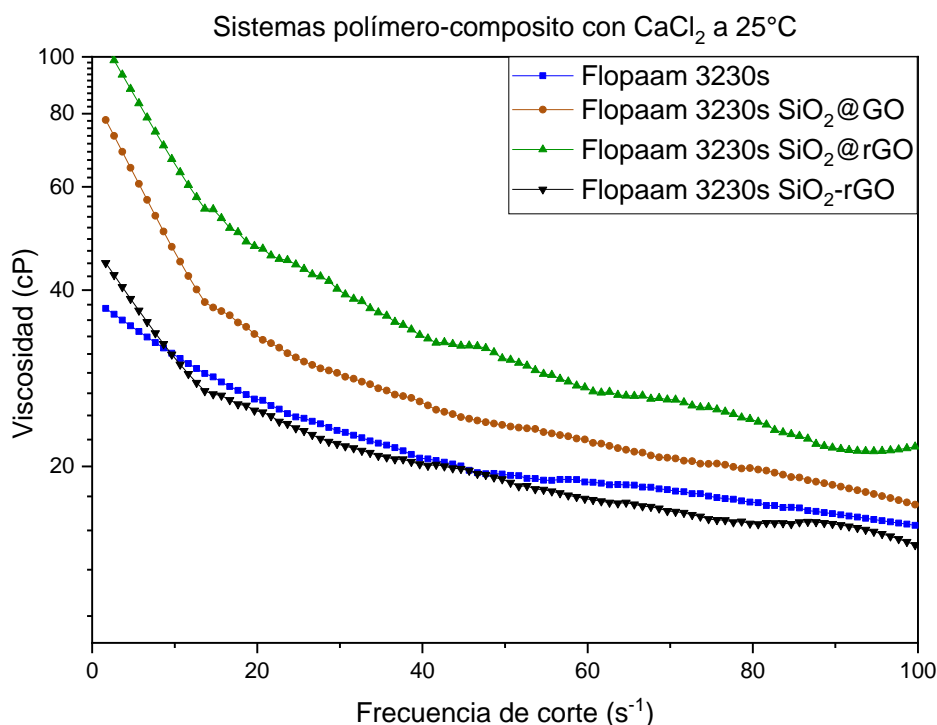


Figura 41. Medidas reológicas de los sistemas polímero-composito con CaCl<sub>2</sub> a 25°C.

A las dos temperaturas evaluadas los sistemas polímero-composito tienen comportamientos similares. Se puede notar que el composito SiO<sub>2</sub>@GO también aumenta el valor de viscosidad a un shear rate fijo (7,6 s<sup>-1</sup>), lo que puede ser ocasionado por las interacciones entre el Ca<sup>2+</sup> y los

grupos oxigenados en el óxido de grafeno presente en el compuesto. También, a valores bajos de shear rate se puede observar que el comportamiento de la mezcla SiO<sub>2</sub>-rGO es mejor que a cizallamientos altos, debido a que sufre mayor degradación mecánica.

Tabla 13. Datos de viscosidad a 7,6 s<sup>-1</sup> de los sistemas polímero-composito.

Sistemas con CaCl <sub>2</sub>	Viscosidad (cP) a 25°C	Variación respecto a Flopaam 3230s	Viscosidad (cP) a 70°C	Variación respecto a Flopaam 3230s
Flopaam 3230s	35	0%	25	0
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> @GO	49	40%	24	-4%
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> @rGO	80	129%	34	36%
Flopaam 3230s SiO <sub>2</sub> -rGO	34	-3%	41	64%

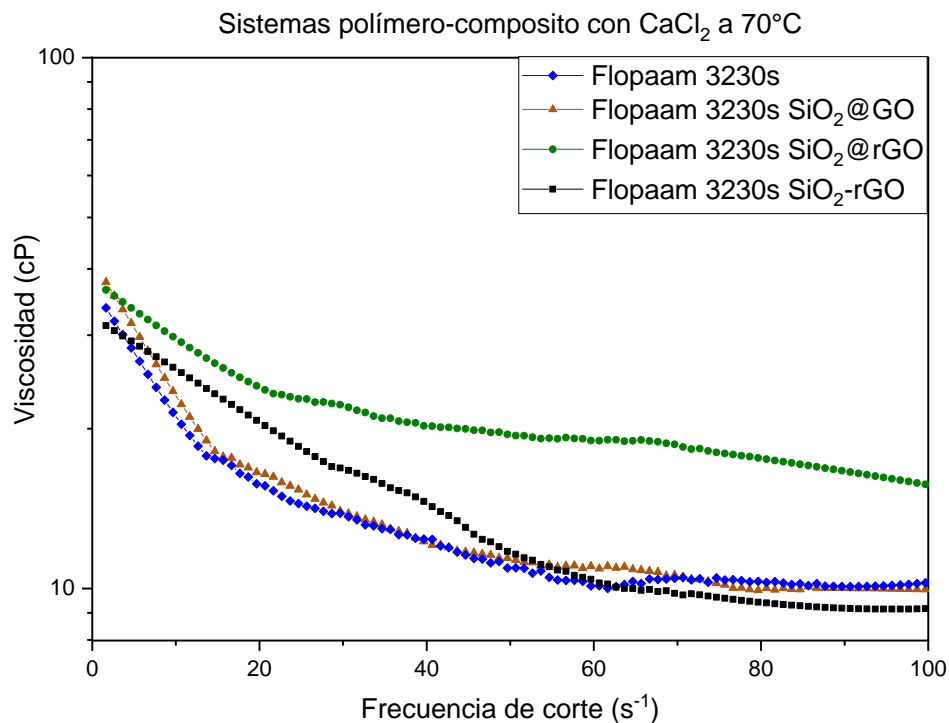


Figura 42. Medidas reológicas de los sistemas polímero-composito con CaCl<sub>2</sub> a 70°C.

**3.7.2. Medidas de tensión interfacial.** Cada medida efectuada se hizo trabajando con el volumen máximo de la gota, luego de la estabilización se hizo el respectivo cálculo. La apariencia de la gota al tomar la medida se muestra en la Figura 43. La Tabla 14 muestra los resultados de las medidas realizadas.

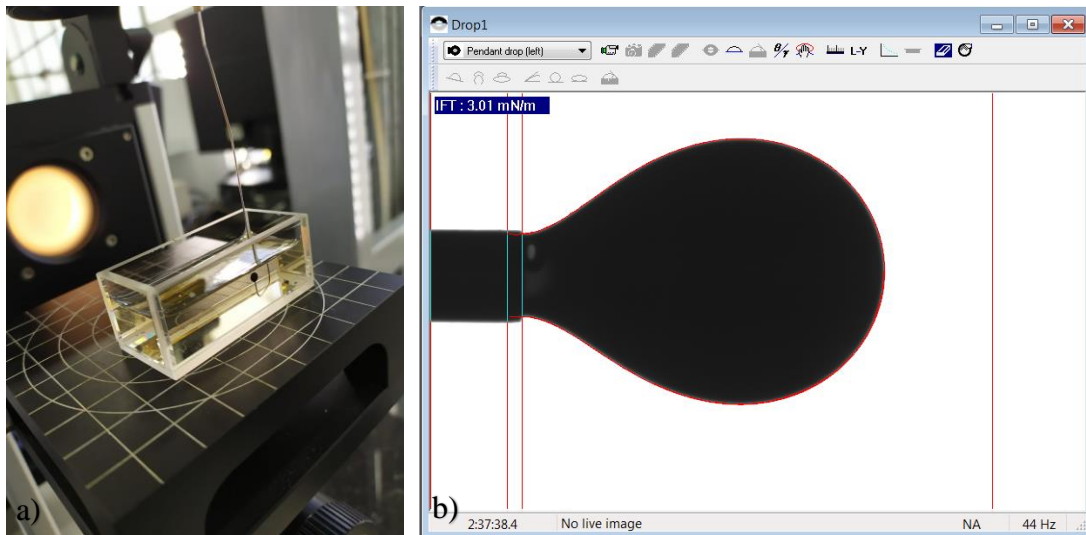


Figura 43. Montaje durante las medidas de IFT a) gota dentro de la cubeta en el equipo y b) gota en el programa para realizar el cálculo.

### 3.7.2.1. Evaluación de las propiedades interfaciales de los sistemas medidos:

- **Composito  $\text{SiO}_2@\text{GO}$ :** Según los resultados obtenidos (Tabla 14 y Figura 44) se puede evidenciar que el composito no presenta un efecto surfactante, ya que no hubo disminución considerable en la tensión interfacial. El GO en dispersión acuosa sí presenta dicho efecto (Cárdenas Acevedo & Hernández Barajas, 2018), sin embargo, en este composito los grupos oxigenados que permiten la dispersabilidad del GO interactúan electrostáticamente con la

superficie de la nanopartícula funcionalizada, lo cual afecta la interacción del composito con la fase acuosa.

Tabla 14. Resultados de las medidas de tensión interfacial.

Concentración (ppm)	Tensión interfacial (mN/m)			
	SiO <sub>2</sub> @GO	SiO <sub>2</sub> @rGO	SiO <sub>2</sub> -rGO	SDS
0	22,62	22,62	22,62	22,62
100	22,49	23,13	22,30	9,67
200	20,00	22,20	22,09	3,30
300	20,89	22,69	21,59	3,17
400	21,02	20,61	21,26	3,11
500	21,52	22,02	21,04	3,01

- **Composito SiO<sub>2</sub>@rGO:** Los resultados obtenidos de las mediciones con este composito se muestran en la Tabla 14 y Figura 44. Este sistema tampoco exhibió un comportamiento surfactante, pues no se observó disminución en la tensión interfacial. El rGO se dispersa menos en agua debido a la eliminación de grupos oxigenados en el GO, lo que se traduce en una menor interacción con la fase acuosa. (Xu et al., 2015)

- **Mezcla SiO<sub>2</sub>-rGO:** El comportamiento mostrado por la mezcla entre el sistema SiO<sub>2</sub>-rGO (Tabla 14 y Figura 44) tampoco muestra un efecto surfactante resaltable. Sin embargo, se puede observar una ligera tendencia a disminuir la tensión interfacial. En este sistema, la ausencia de grupos funcionales oxigenados en el rGO evita la interacción de este con la fase acuosa; no obstante, las nanopartículas de óxido de silicio tienen la capacidad de ubicarse en la interfase agua-aceite, de manera similar a un surfactante, generando la reducción de la tensión interfacial entre el agua y el crudo (Eshraghi S, Y, M, & A, 2017; Lau, Yu, & Nguyen, 2016).

- **Dodecil sulfato de sodio (SDS):** como se observa en la Figura 44 la tensión interfacial entre la fase acuosa y oleosa disminuye considerablemente en los dos primeros puntos de concentración

(100 y 200 ppm), esto se debe al efecto surfactante de esta molécula pues en el contacto entre las dos fases la “cabeza” (grupo sulfato SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de la estructura de este compuesto queda en la fase acuosa y la “cola” (cadena saturada de 12 carbonos) pase a la fase oleosa. (Negin et al., 2017)

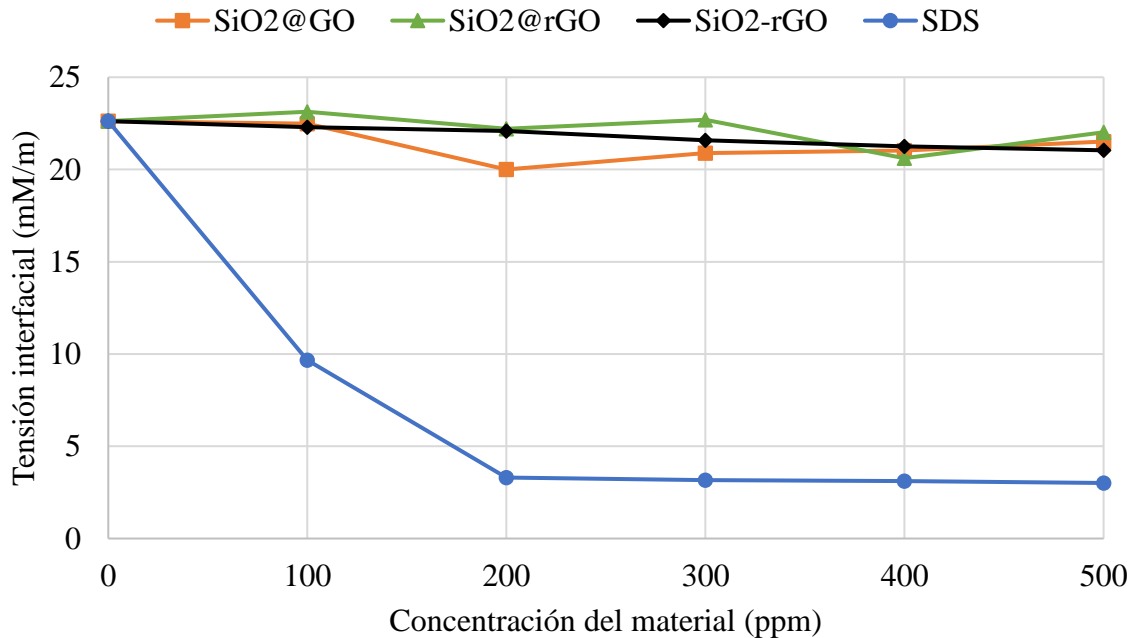


Figura 44. Gráfico de los resultados obtenidos en las medidas de tensión interfacial.

Para efectos de comparación se realizaron las mediciones de la tensión interfacial con el SDS y los compositos. En general se pudo observar que ningún composito posee un efecto surfactante ya que no se presentaron reducciones significativas de la tensión interfacial a diferencia del SDS que sí muestra un efecto surfactante; más allá de esto también se observó que en la mezcla física SiO<sub>2</sub>-rGO hay una leve tendencia a disminuir la tensión interfacial, esto debido a la naturaleza de las nanopartículas en esta mezcla.

#### 4. Conclusiones

- Se sintetizó óxido de grafeno por el método de Hummers modificado, siguiendo la ruta establecida en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular LEAM de la Universidad Industrial de Santander.
- Se obtuvieron partículas de sílice modificada gracias a la funcionalización de nanosílice con APTES.
- Mediante las técnicas de espectroscopía ultravioleta, infrarroja, Raman, difracción de rayos X y dispersión dinámica de luz se lograron caracterizar los compositos obtenidos, confirmando la interacción entre el óxido de grafeno y las nanopartículas funcionalizadas.
- Se evaluaron las propiedades reológicas en sistemas polímero-composito, observando el efecto de la temperatura y salinidad sobre la viscosidad.
- Las pruebas reológicas de cada uno de los sistemas polímero-composito exhibieron un comportamiento pseudoplástico, lo cual es evidenciado en el decrecimiento de la viscosidad a medida que aumenta el shear rate.
- El composito que mejor desempeño tuvo como reforzante fue el SiO<sub>2</sub>@rGO ya que mostró mejor desempeño a alta temperatura y a la acción del catión divalente.
- Las medidas de tensión interfacial realizadas para cada composito no mostraron una disminución significativa de dicha propiedad, debido a la modificación estructural del óxido de grafeno y las nanopartículas de sílice.

## 5. Recomendaciones

Se recomienda usar óxidos de grafeno con diferentes tiempos de oxidación para evaluar su compatibilidad en el ensamble electrostático con las nanopartículas funcionalizadas. Además, también se podría experimentar con diferentes relaciones en masa entre estos componentes.

### Referencias Bibliográficas

- Adetayo, A., & Runsewe, D. (2019). Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *Open Journal of Composite Materials*, 09(02), 207–229. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>
- Aghazadeh, M. (2018). One-step electrophoretic/electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/manganese oxide (RGO-mn<sub>3</sub>o<sub>4</sub>) nanocomposite and study of its capacitive performance. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 10, 961–973.
- Aguirre Yagüe, F. (2015). *Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura*. Universidad de Cantabria.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization* (pp. 113–145). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4)
- Akyüz, D., & Koca, A. (2018). Photocatalytic hydrogen production with reduced graphene oxide (RGO)-CdZnS nano-composites synthesized by solvothermal decomposition of dimethyl sulfoxide as the sulfur source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.002>
- Al-Besharah, J. M., Salman, O. A., & Akashah, S. A. (1987). Viscosity of crude oil blends. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(12), 2445–2449. <https://doi.org/10.1021/ie00072a010>
- Aliabadian, E., Sadeghi, S., Rezvani Moghaddam, A., Maini, B., Chen, Z., & Sundararaj, U. (2020). Application of graphene oxide nanosheets and HPAM aqueous dispersion for

- improving heavy oil recovery: Effect of localized functionalization. *Fuel*, 265, 116918. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116918>
- Alvarado, V., & Manrique, E. (2010). Enhanced Oil Recovery: An Update Review. *Energies*, 3(9), 1529–1575. <https://doi.org/10.3390/en3091529>
- American Petroleum Institute. (1977). *API RP 42 Recommended Practices for Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation*. Washington: API.
- American Petroleum Institute. (1990). *Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations API RP 63*. Washington.
- Andrijanto, E., Shoelarta, S., Subiyanto, G., & Rifki, S. (2016). *Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent*. 020003. <https://doi.org/10.1063/1.4945457>
- Arenas Blanco, B. A. (2017). *Obtención de membranas a partir de óxido de grafeno para la desanilización de aguas de producción*. Universidad Industrial de Santander.
- Bao, M., Chen, Q., Li, Y., & Jiang, G. (2010). Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.011>
- Berry, J. D., Neeson, M. J., Dagastine, R. R., Chan, D. Y. C., & Tabor, R. F. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>
- British Petroleum. (2019). *BP Statistical Review of World Energy*. Retrieved from <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>
- Bumbrah, G. S., & Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation

- and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Bustos-Ramírez, K., Barrera-Díaz, C. E., De Icaza-Herrera, M., Martínez-Hernández, A. L., Natividad-Rangel, R., & Velasco-Santos, C. (2015). 4-chlorophenol removal from water using graphite and graphene oxides as photocatalysts. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 33. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0184-0>
- Cárdenas Acevedo, N., & Hernández Barajas, D. M. (2018). *Efecto de los nanofluidos de óxido de grafeno y óxido de silicio sobre la acción de un surfactante en la mojabilidad y la tensión interfacial para recobro mejorado químico*. Universidad Industrial de Santander.
- Cardona, L. (2017). *Efecto de Nanopartículas en Procesos con Inyección de Vapor a Diferentes Calidades*. Universidad Nacional de Colombia.
- Chen, L., Chai, S., Liu, K., Ning, N., Gao, J., Liu, Q., ... Fu, Q. (2012). Enhanced Epoxy/Silica Composites Mechanical Properties by Introducing Graphene Oxide to the Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), 4398–4404. <https://doi.org/10.1021/am3010576>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Eigler, S., & Dimiev, A. M. (2016). Characterization Techniques. In *Graphene Oxide* (pp. 85–120). <https://doi.org/10.1002/9781119069447.ch3>
- Eshraghi S, E., Y, K., M, Q., & A, K. (2017). Investigating Effect of SiO<sub>2</sub> Nanoparticle and Sodium-Dodecyl-Sulfate Surfactant on Surface Properties: Wettability Alteration and IFT

Reduction. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, 08(06).  
<https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000349>

Espinosa Berdugo, C. A., & Torres Orellano, K. J. (2015, July). Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extrapesados. *Ingenierías USB Cartagena*, 19. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10819/2614>

G. K. BATCHELOR, F. R. S. (2000). *AN INTRODUCTION TO FLUID DYNAMICS* (1st ed.). 2000: Cambridge University Press.

García Quesada, J. C. (2008). *Tema 2. Fluidos Viscosos* (p. 19). p. 19. San Vicente del Raspeig: Universidad de Alicante.

Giraldo, L. J., Giraldo, M. A., Llanos, S., Maya, G., Zabala, R. D., Nassar, N. N., ... Cortés, F. B. (2017). The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 159, 841–852. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.009>

Gómez, I. D. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido*. Universidad Industrial de Santander.

Gu, Y., Xia, K., Wei, Z., Jiang, L., She, W., & Lyu, K. (2020). Synthesis of nanoSiO<sub>2</sub>@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 236, 117619. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117619>

Guan, L.-Z., Zhao, L., Wan, Y.-J., & Tang, L.-C. (2018). Three-dimensional graphene-based polymer nanocomposites: preparation, properties and applications. *Nanoscale*, 10(31), 14788–14811. <https://doi.org/10.1039/C8NR03044H>

- Guo, H.-L., Wang, X.-F., Qian, Q.-Y., Wang, F.-B., & Xia, X.-H. (2009). A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, 3(9), 2653–2659. <https://doi.org/10.1021/nn900227d>
- Habte, A. T., & Ayele, D. W. (2019). Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2019/5058163>
- Hagoort, J. (1980). Oil Recovery by Gravity Drainage. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 20(03), 139–150. <https://doi.org/10.2118/7424-PA>
- Hendraningrat, L., Li, S., & Torsæter, O. (2013). A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.07.003>
- Huang, L., Zhu, P., Li, G., (Daniel) Lu, D., Sun, R., & Wong, C. (2014). Core–shell SiO<sub>2</sub>@RGO hybrids for epoxy composites with low percolation threshold and enhanced thermo-mechanical properties. *J. Mater. Chem. A*, 2(43), 18246–18255. <https://doi.org/10.1039/C4TA03702B>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Idris, A., Man, Z., Maulud, A. S., Bustam, M. A., Mannan, H. A., & Ahmed, I. (2020). Investigation on particle properties and extent of functionalization of silica nanoparticles. *Applied Surface Science*, 506, 144978. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144978>
- Ingrid Nathalia Herrera Rodríguez. (2016). *Remoción de Cromo y Plomo Empleando Óxido de Grafeno como Adsorbente*. Universidad Industrial de Santander.

- International Energy Agency. (2018). Global energy demand grew by 2.1% in 2017, and carbon emissions rose for the first time since 2014. Retrieved October 11, 2018, from OECD/IEA website: <https://www.iea.org/newsroom/news/2018/march/global-energy-demand-grew-by-21-in-2017-and-carbon-emissions-rose-for-the-firs.html>
- Jia, B., Tsau, J.-S., & Barati, R. (2019). A review of the current progress of CO<sub>2</sub> injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs. *Fuel*, 236, 404–427. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.103>
- Joni, I. M., Nulhakim, L., Vanitha, M., & Panatarani, C. (2018). Characteristics of crystalline silica (SiO<sub>2</sub>) particles prepared by simple solution method using sodium silicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) precursor. *Journal of Physics: Conference Series*, 1080, 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1080/1/012006>
- Kiil, S., & Kontogeorgis, G. M. (2016). Surface and Interfacial Tensions - Principles and Estimation Methods. In *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry* (pp. 34–73). <https://doi.org/10.1002/9781118881194.ch3>
- Kumar, N., & Srivastava, V. C. (2018). Simple Synthesis of Large Graphene Oxide Sheets via Electrochemical Method Coupled with Oxidation Process. *ACS Omega*, 3(8), 10233–10242. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01283>
- Lai, Q., Zhu, S., Luo, X., Zou, M., & Huang, S. (2012). Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances*, 2(3), 032146. <https://doi.org/10.1063/1.4747817>
- Lau, H. C., Yu, M., & Nguyen, Q. P. (2016). Nanotechnology for Oilfield Applications: Challenges and Impact. *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*. <https://doi.org/10.2118/183301-MS>
- Lawal, A. T. (2019). Graphene-based nano composites and their applications. A review.

- Biosensors and Bioelectronics*, 141, 111384. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384>
- Lesmes, S., & Castro, O. (2016). *Síntesis de espuma de grafeno químicamente reducido y su aplicación como material adsorbente de crudo en agua*. Universidad Industrial de Santander.
- Li, T., Shi, S., Goel, S., Shen, X., Xie, X., Chen, Z., ... Liu, Y. (2019). Recent advancements in mesoporous silica nanoparticles towards therapeutic applications for cancer. *Acta Biomaterialia*, 89, 1–13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.02.031>
- Lin, B., & Zhou, S. (2017). Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 106, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.008>
- Lin, Y., Liu, S., Peng, J., & Liu, L. (2016). The filler–rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained region. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 86, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.03.029>
- Malagón, J. (2016, June). La competitividad del sector de hidrocarburos en las diferentes regiones de Colombia. *Agencia Nacional de Hidrocarburos*, 82. Retrieved from [http://www.anh.gov.co/la-anh/Gestin\\_Documental/La\\_competitividad\\_del\\_sector\\_de\\_hidrocarburos\\_en\\_las\\_diferentes\\_regiones\\_de\\_Colombia.pdf](http://www.anh.gov.co/la-anh/Gestin_Documental/La_competitividad_del_sector_de_hidrocarburos_en_las_diferentes_regiones_de_Colombia.pdf)
- Mandal, A. (2015). Chemical flood enhanced oil recovery: A review. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 9, 241. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2015.069001>
- Müller, C. M., Pejčić, B., Esteban, L., Piane, C. D., Raven, M., & Mizaikoff, B. (2015). Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. *Scientific Reports*, 4(1), 6764. <https://doi.org/10.1038/srep06764>

- Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 3(2), 197–211. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>
- Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- Peñuela, J. H. (2017, May). Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. *Virtual Pro*, 3. Retrieved from <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>
- Pickering, W. F. (1976). *Química analítica moderna* (1st ed.). Barcelona: Reverté.
- Rahman, I. A., & Padavettan, V. (2012). Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>
- Revista Dinero. (2018, October 5). ¿Qué nos ha dejado el petróleo luego de 100 años de desarrollo? *Publicaciones Semana S.A.* Retrieved from <https://www.dinero.com/especiales-comerciales/especiales/articulo/importancia-del-petroleo-en-la-economia-colombiana/258265>
- Revista Dinero. (2019, May 13). Cuales son las reservas de crudo en Colombia. *Editoriales Semana*. Retrieved from <https://www.dinero.com/pais/articulo/cuales-son-las-reservas-de-crudo-de-colombia/271718>
- Romero Jaimes, C. J. (2018). *Fibras de óxido de grafeno químicamente reducido*. Universidad Industrial de Santander.
- Sands, D. E. (1993). *Introducción a la cristalografía* (1st ed.). Barcelona: Editorial Reverté, SA.
- Saxena, S., Tyson, T. A., Shukla, S., Negusse, E., Chen, H., & Bai, J. (2011). Investigation of

- structural and electronic properties of graphene oxide. *Applied Physics Letters*, 99(1), 013104. <https://doi.org/10.1063/1.3607305>
- Schlumberger. (2018). Oilfield Glossary. Retrieved October 12, 2018, from Schlumberger Ltda website: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/p/primary\\_recovery.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/p/primary_recovery.aspx)
- Schlumberger Limited. (2018). Recuperación Secundaria. Retrieved November 28, 2018, from Oilfield Glossary website: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/secondary\\_recovery.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/secondary_recovery.aspx)
- Sharma, M. K., & Shah, D. O. (1989). Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery. In E. C. Donaldson, G. V Chilingarian, & T. F. Yen (Eds.), *Enhanced Oil Recovery, II* (pp. 255–315). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(08\)70462-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0376-7361(08)70462-X)
- Sharma, R., Mahto, V., & Vuthaluru, H. (2019). Synthesis of PMMA/modified graphene oxide nanocomposite pour point depressant and its effect on the flow properties of Indian waxy crude oil. *Fuel*, 235, 1245–1259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.125>
- Sheng, J. (2010). Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. *Alkaline-Surfactant-Polymer Flooding*, 501–567.
- Sheng, J. J. (2015). Enhanced oil recovery in shale reservoirs by gas injection. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.12.002>
- Skoog, D. A., Crouch, S. R., Holler, F. J., & Anzures, M. B. (2008). *Principios de análisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis* (Sexta; S. C. Gonzalez, Ed.). Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=7FOyZbb7q8UC>
- Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 1(1), 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>

- Song, W., Wang, B., Fan, L., Ge, F., & Wang, C. (2019). Graphene oxide/waterborne polyurethane composites for fine pattern fabrication and ultrastrong ultraviolet protection cotton fabric via screen printing. *Applied Surface Science*, *463*, 403–411. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.167>
- Speight, J. G. (2003). PETROLEUM: CHEMISTRY, REFINING, FUELS AND PETROCHEMICALS- BASICS. In *UNESCO - Encyclopedia Of Life Support Systems (EOLSS)* (p. 10). Retrieved from <http://www.eolss.net/sample-chapters/c08/e6-186-01.pdf>
- Stetefeld, J., McKenna, S. A., & Patel, T. R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*, *8*(4), 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>
- Stewart, J. E. (1959). Vibrational Spectra of Primary and Secondary Aliphatic Amines. *The Journal of Chemical Physics*, *30*(5), 1259–1265. <https://doi.org/10.1063/1.1730168>
- Sun, Z., Kang, X., Lu, X., Li, Q., & Wu, X. (2019). The influence of oil property on interfacial tension. *Petroleum Science and Technology*, *37*(23), 2315–2321. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1511578>
- Taborda, E. A., Franco, C. A., Ruiz, M. A., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2017). Experimental and Theoretical Study of Viscosity Reduction in Heavy Crude Oils by Addition of Nanoparticles. *Energy & Fuels*, *31*(2), 1329–1338. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02686>
- Tobolsky, A. V., & Callinan, T. D. (1960). Properties and Structure of Polymers. *Journal of The Electrochemical Society*, *107*(10), 243C. <https://doi.org/10.1149/1.2427514>
- VISWANATH, D. S., GHOSH, T. K., PRASAD, D. H. L., DUTT, N. V. K., & RANI, K. Y. (2007). *Viscosity of Liquids*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5482-2>

- Wang, T., Ge, H., & Zhang, K. (2018). A novel core-shell silica@graphene straticulate structured antistatic anticorrosion composite coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 705–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.222>
- Wang, Y., He, Z., Chen, W., Liu, Y., Ding, M., Yang, Z., & Qian, C. (2020). Stability and rheological properties of HPAM/nanosilica suspensions: Impact of salinity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587, 124320. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124320>
- Weininger, S. J., & Stermitz, F. R. (1988). *Química orgánica*. Reverté.
- Xiao, B., Zhang, B., Tang, L., An, C., He, Z., Tong, H., ... Zheng, J. (2018). V2O3/rGO composite as a potential anode material for lithium ion batteries. *Ceramics International*, 44(13), 15044–15049. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.134>
- Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C., & Cui, Y. (2015). Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants. *PLOS ONE*, 10(12), e0144842. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144842>
- Yang, K., Wang, J., & Chen, B. (2014). Facile fabrication of stable monolayer and few-layer graphene nanosheets as superior sorbents for persistent aromatic pollutant management in water. *J. Mater. Chem. A*, 2(43), 18219–18224. <https://doi.org/10.1039/C4TA04300F>
- Yarahmadi, E., Didehban, K., Shabaniyan, M., & Saeb, M. R. (2018). High-performance starch-modified graphene oxide/epoxy nanocomposite coatings: A glimpse at cure kinetics and fracture behavior. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 11, 55–62.
- Yousefvand, H., & Jafari, A. (2015). Enhanced Oil Recovery Using Polymer/nanosilica. *Procedia Materials Science*, 11, 565–570. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.068>
- Zhao, D. W., Wang, J., & Gates, I. D. (2014). Thermal recovery strategies for thin heavy oil

reservoirs. *Fuel*, 117, 431–441.

Zhao, M., Lv, W., Li, Y., Dai, C., Wang, X., Zhou, H., ... Wu, Y. (2018). Study on the synergy between silica nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery during spontaneous imbibition. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 373–378. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.034>

Zhao, W., Liu, H., Meng, N., Jian, M., Wang, H., & Zhang, X. (2018). Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite membrane at low concentration monomers. *Journal of Membrane Science*, 565, 380–389. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.047>

## Apéndices

### Apéndice A.

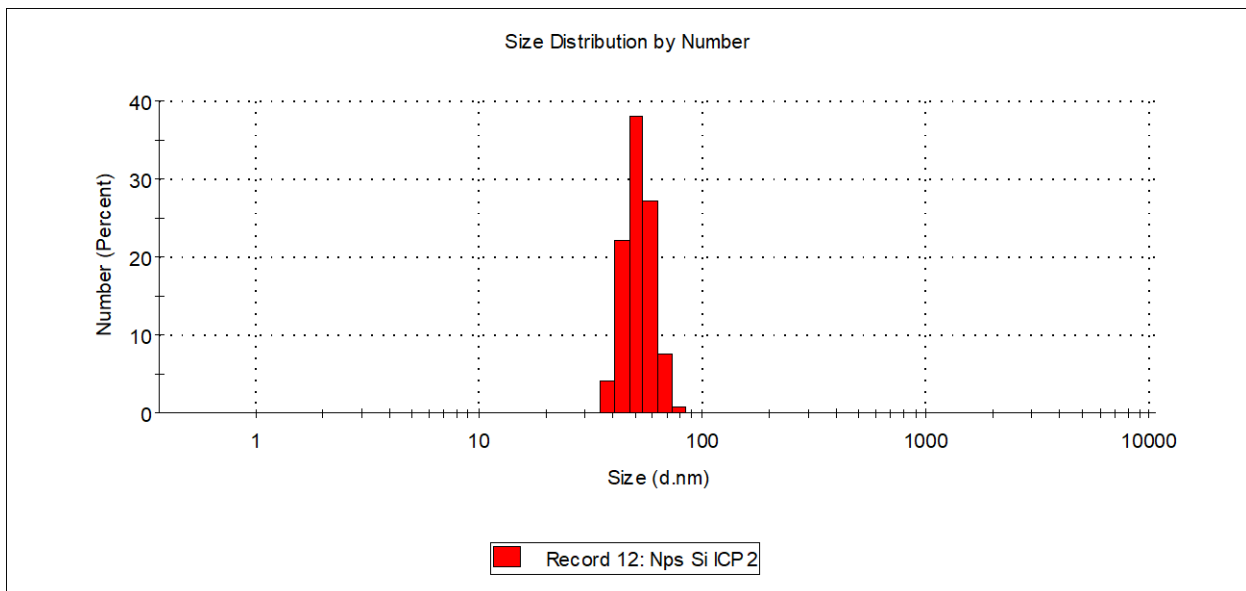


Figura A. Análisis DLS de las nanopartículas comerciales de sílice usadas para la síntesis de los compositos.