

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO ORIENTADOS A LA DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES DE
AGUA EN ACEITE ELABORADAS A PARTIR DE CRUDOS COLOMBIANOS**

DAVID LEONARDO CAÑAS JAIMES

**ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA**

2022

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO ORIENTADOS A LA DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES DE
AGUA EN ACEITE ELABORADAS A PARTIR DE CRUDOS COLOMBIANOS**

DAVID LEONARDO CAÑAS JAIMES

Trabajo de investigación como requisito para optar al título de

DOCTOR EN QUÍMICA

DIRECTOR

ENRIQUE MEJÍA OSPINO, PhD.

CODIRECTOR

RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ, M.Sc.

ESCUELA DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

BUCARAMANGA

2022

Accept, as your moral ideal, the task of becoming a man.

*Do not say that you're afraid to trust your mind because you know so little. Are you
safer in surrendering to mystics and discarding the little that you know?*

*Live and act within the limit of your knowledge and keep expanding it to the limit of
your life.*

Redeem your mind from the hockshops of authority.

*Accept the fact that you are not omniscient, but playing a zombie will not give you
omniscience—that your mind is fallible, but becoming mindless will not make you
infallible—that an error made on your own is safer than ten truths accepted on faith,
because the first leaves you the means to correct it, but the second destroys your capacity
to distinguish truth from error.*

*In place of your dream of an omniscient automaton, accept the fact that any
knowledge man acquires is acquired by his own will and effort, and that that is his
distinction in the universe, that is his nature, his morality, his glory.*

Ayn Rand's Atlas Shrugged

DEDICATORIA

A don Marcos y a doña Nelly. Mi origen.

A doña Nathalia y a doña Leticia. Mi destino.

A la memoria de doña Agnes Poeckels. Que en contra de los prejuicios de su tiempo y desde su humilde cocina sentó las bases de la ciencia interfacial, armada exclusivamente con su curiosidad y su ingenio.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular que me proporcionó el espacio, los recursos y las lecciones que permitieron el desarrollo de esta investigación.

A los profesores Enrique Meía y Rafael Cabanzo. Por su paciencia y generosidad.

Al Laboratorio de Electroquímica y al profesor Ángel Meléndez por permitirme trabajar en sus instalaciones.

A la Universidad Industrial de Santander y a su Escuela de Química. Sus laboratorios y profesionales fueron fundamentales en la ejecución de este trabajo.

Al Instituto de Química Avanzada de Cataluña y a los profesores Jordi Esquena y Carlos Rodríguez por abrirme las puertas de sus laboratorios y permitirme experimentar la vida en la preciosa Barcelona.

A Colciencias y a Colfuturo, por patrocinar mis estudios mediante el crédito condonable de la convocatoria 647 de doctorados nacionales.

Al contribuyente colombiano que anónimamente permitió la concepción y desarrollo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE ESQUEMAS	20
LISTA DE TABLAS	21
ABREVIATURAS	25
RESUMEN	26
SUMMARY	28
INTRODUCCIÓN.....	30
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	34
1.1. NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES	34
1.1.1. Definiciones iniciales	34
Dispersiones	34
Emulsiones	36
Surfactantes	38
1.1.2. Formación, estabilización y desestabilización de emulsiones.....	45
Tensión superficial	46
Tensión superficial y curvatura	51
Tensión superficial y presión de vapor.....	53
Termodinámica de interfases.....	55
Desestabilización de emulsiones	58

1.1.3. Parametrización de las emulsiones y formulación óptima	65
Aproximación de la R de Winsor	65
Parámetro HDL (hydrophilic-lipophilic deviation) de Salager	68
1.2. SISTEMAS EMULSIONADOS EN EL SECTOR PETROLERO.....	74
1.2.1. Asfaltenos	75
1.2.2. Rompimiento de emulsiones en el sector petrolero.....	78
1.3. QUÍMICA Y APLICACIONES DEL ÓXIDO DE GRAFENO	80
1.3.1 Origen y obtención del óxido de grafeno	80
1.3.2 Estructura y química del óxido de grafeno	83
1.3.3 Aplicaciones del óxido de grafeno y uso en sistemas emulsionados.	87
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	91
CAPÍTULO 2: OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO .	93
2.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO	93
2.1.1. Materiales y reactivos.....	93
2.1.2. Procedimiento de síntesis	94
Exfoliación	95
Oxidación	97
Purificación y conservación.....	98
2.1.3. Caracterización del óxido de grafeno	100
Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)	100

Espectroscopia Raman.....	102
Difracción de rayos X.....	105
Difracción de rayos X de ángulo pequeño.....	107
Microscopia electrónica de barrido (SEM y EDX)	109
Tensiometría interfacial	110
2.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS DERIVADOS DEL ÓXIDO DE GRAFENO	114
2.2.1. Materiales y reactivos.....	114
2.2.2. Procedimiento de síntesis	117
2.2.3. Derivados del óxido de grafeno.....	121
Primera etapa	121
Segunda etapa.....	124
2.2.4. Caracterización y estudio de los derivados del óxido de grafeno.....	131
Espectroscopia infrarroja.....	131
Espectroscopia Raman.....	138
Difracción de rayos X de ángulo pequeño.....	143
Microscopia electrónica de barrido	147
Tensiometría interfacial	152
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	162

CAPÍTULO 3: EXTRACCIÓN Y ESTUDIO DE SURFACTANTES DEL PETRÓLEO.....	164
3.1. OBTENCIÓN DE LAS FRACCIONES DE CRUDO	164
3.1.1. Materiales y reactivos.....	164
3.1.2. Extracción.....	166
3.2. ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES DE CRUDO.....	169
3.2.1 Caracterización instrumental	169
Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)	169
Espectroscopia Raman.....	176
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	179
Espectrometría de masas	181
3.2.2 Caracterización interfacial.....	183
Preparación de muestras	183
Tensiometría interfacial	185
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	190
CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES.....	192
4.1. EFECTO DEL ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE EMULSIONES O/W	192
4.1.1. Materiales y reactivos.....	193
4.1.2. Preparación de emulsiones	193
4.1.3. Caracterización	194

Determinación de tamaño de gota por microscopía óptica.....	194
Cuantificación de grasas suspendidas por espectroscopía UV-Vis	195
4.1.4. Ensayo de estabilidad	196
4.2. EFECTO DE LOS DERIVADOS DE ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE EMULSIONES W/O	198
4.2.1. Materiales y reactivos.....	198
4.2.2. Preparación de emulsiones	199
4.2.3. Caracterización de emulsiones	203
Determinación de tamaño de gota por microscopía óptica.....	203
Análisis reológico.....	207
Seguimiento de estabilidad.....	210
4.2.4. Ensayo de estabilidad	215
Primera etapa	217
Segunda etapa.....	219
4.2.5. Ensayo de adsorción.....	221
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	226
CONCLUSIONES.....	228
RECOMENDACIONES	232
BIBLIOGRAFÍA	233

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo de desarrollo del trabajo de investigación.....	32
Figura 2. Esquema gráfico de una dispersión heterogénea.	35
Figura 3. Ilustración gráfica de los tipos de emulsiones.....	37
Figura 4. Ilustración gráfica de los tipos de emulsiones múltiples.....	38
Figura 5. Estructura simplificada de un surfactante (izquierda) y su orientación en la interfase (derecha).	40
Figura 6. Interpretación del ángulo de contacto de un líquido frente a un sólido.	44
Figura 7. Formación de emulsiones estabilizadas por sólidos o de tipo Pickering.	45
Figura 8. Esquema para definición de la tensión superficial.	47
Figura 9. Interacciones moleculares comparadas en el entorno de la superficie vs en el interior de un líquido.	49
Figura 10. Relación entre curvatura de una interfase con la presión relativa de las fases. ..	51
Figura 11. Identificación de los radios principales en dos formas geométricas comunes....	52
Figura 12. Aproximación de Gibbs para una interfase.	55
Figura 13. Mecanismos de desestabilización y rompimiento de emulsiones.	58
Figura 14. Evolución del potencial entre dos partículas separadas por una distancia d frente a la fuerza iónica de la fase dispersante.....	62
Figura 15. Esquema simplificado de impedimento estéricos a la agregación de gotículas en dispersión.....	63
Figura 16. Efecto Marangoni-Gibbs en el espacio entre membranas por adición de un segundo surfactante	64

Figura 17. Diagramas ternarios de las categorías de Winsor de sistemas emulsionados.	66
Figura 18. Interacciones moleculares interfaciales en la nomenclatura de Winsor.....	67
Figura 19. Izquierda: estabilidad de emulsiones en función de diferentes variables de formulación. Derecha: estabilidad de emulsiones en función del HLD [33]	71
Figura 20. Esquema de interpretación del parámetro HLD y el efecto de la modificación del HLB de los surfactantes en la interfase.	73
Figura 21. Estructuras típicas de asfaltenos de tipo isla.	76
Figura 22. Grados de asociación de asfaltenos.....	77
Figura 23. Estructuras de alótopos del carbono derivadas del plano de hibridación sp ² . [143]	81
Figura 24. Estructuras propuestas para explicar la reactividad y análisis instrumental del óxido de grafeno	85
Figura 25. Tipos y distribución de los grupos funcionales oxigenados en el óxido de grafeno.	86
Figura 26. Deformación de membrana de GO en interfase agua-aceite. [183].....	88
Figura 27. Tensión interfacial Agua-Tolueno en función del exceso superficial y el pH de la fase acuosa. [189]	89
Figura 28. Mecanismo propuesto de la acción del óxido de grafeno como rompedor de emulsión [201]......	90
Figura 29. Etapas de la obtención de óxido de grafeno (GO).	95
Figura 30. Proceso de exfoliación de grafito.....	96
Figura 31. Proceso de oxidación del óxido de grafeno.....	97
Figura 32. Exfoliación de óxido de grafito y conversión en óxido de grafeno.	99
Figura 33. Solución acuosa de óxido de grafeno preparado.....	100

Figura 34. Espectro IR del óxido de grafeno sintetizado.	101
Figura 35. Espectro Raman del óxido de grafeno sintetizado.	103
Figura 36. Difractograma de rayos X del óxido de grafeno obtenido.	105
Figura 37. Análisis SAXS del óxido de grafeno obtenido. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.	108
Figura 38. Microfotografía SEM del óxido de grafeno obtenido. Izquierda: 200X. Derecha:3000X.	109
Figura 39. Espectro EDX del óxido de grafeno obtenido.	110
Figura 40. Medida de tensión interfacial.	112
Figura 41. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición del óxido de grafeno obtenido.	113
Figura 42. Disolución de las aminas (octadecilamina) utilizadas como aditivos en etanol (izquierda) y en agua (derecha)	118
Figura 43. Procedimiento de funcionalización de óxido de grafeno por adición de aminas.	119
Figura 44. Cambio en el aspecto del óxido de grafeno como consecuencia del avance de la reacción.....	120
Figura 45. Aspecto del óxido de grafeno antes (izquierda) y después (derecha) de ser sometido a las condiciones de reacción de funcionalización, pero sin presencia de aditivo.	121
Figura 46. Solubilidad en tolueno de los productos de reacción del óxido de grafeno con a) Bencilamina, b) Etilendiamina, c) tert-Butilamina, d) Dodecilamina y e) Octadecilamina.	123

Figura 47. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del óxido de grafeno sometido a las condiciones de reacción en ausencia de aditivo (rojo).	132
Figura 48. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de bencilamina (rojo).	133
Figura 49. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de etilendiamina (rojo).	134
Figura 50. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de tert-butilamina (rojo).	136
Figura 51. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de dodecilamina (rojo).	136
Figura 52. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de octadecilamina (rojo).	138
Figura 53. Espectro Raman del óxido de grafeno sometido a las mismas condiciones de oxidación, pero en ausencia de aditivo.	140
Figura 54. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de bencilamina.	140
Figura 55. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de etilendiamina.	141
Figura 56. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de tert-butilamina.	142
Figura 57. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de dodecilamina.	142
Figura 58. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de octadecilamina.	143

Figura 59. Análisis SAXS del óxido de grafeno sometido a las mismas condiciones de reacción, pero en ausencia de reactivo. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.	144
Figura 60. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de bencilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.	145
Figura 61. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de etilendiamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.	145
Figura 62. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de tert-butilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.	146
Figura 63. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de dodecilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.	146
Figura 64. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de octadecilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.	147
Figura 65. Microfotografía SEM del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 1 mmol de aditivo por gramo de GO. Izquierda: 200X. Derecha:800X.....	148
Figura 66. Microfotografía SEM del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 10 mmol de aditivo por gramo de GO. Izquierda: 100X. Derecha:3000X.....	149
Figura 67. Espectro EDX del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 1 mmol de aditivo por gramo de GO (1_GO-18(c)A).....	149
Figura 68. Espectro EDX del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 10 mmol de aditivo por gramo de GO (10_GO-18(c)A).....	150
Figura 69. Comparación de la composición elemental por masa del óxido de grafeno y de los derivados por adición de oleilamina con mayor y menor relación estequiométrica.	152

Figura 70. Comparación de la composición elemental por relación atómica del óxido de grafeno y de los derivados por adición de oleilamina con mayor y menor relación estequiométrica.	152
Figura 71. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 10_GO-12A.	154
Figura 72. Relación de la tensión interfacial agua-tolueno con la concentración del material derivado de GO por adición de dodecilamina.	155
Figura 73. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 7_GO-18A.	156
Figura 74. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 10_GO-18A.	156
Figura 75. Relación de la tensión interfacial agua-tolueno con la concentración de los materiales derivados de GO por adición de octadecilamina.....	157
Figura 76. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 4_GO-18(c)A.....	158
Figura 77. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 7_GO-18(c)A.....	158
Figura 78. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 10_GO-18(c)A.....	159
Figura 79. Relación de la tensión interfacial agua-tolueno con la concentración de los materiales derivados de GO por adición de oleilamina.....	159
Figura 80. Comparación del efecto sobre le tensión interfacial de los materiales derivados del oxido de grafeno con la misma relación estequiométrica: 7 milimoles por gramo de GO.	160

Figura 81. Comparación del efecto sobre la tensión interfacial de los materiales derivados del óxido de grafeno con la misma relación estequiométrica: 10 milimoles por gramo de GO.	160
Figura 82. Clasificación interfacial cualitativa de los materiales evaluados.	162
Figura 83. Extracción de asfaltenos según estándar ASTM D6560.	167
Figura 84. Extracción del material hidrofílico según la metodología de sílica húmeda. ...	168
Figura 85. Espectros IR del crudo C1 y sus fracciones.	172
Figura 86. Espectros IR del crudo C2 y sus fracciones.	173
Figura 87. Espectros IR del crudo C3 y sus fracciones.	174
Figura 88. Espectros Raman del crudo C1 y sus fracciones.	177
Figura 89. Espectros Raman del crudo C2 y sus fracciones.	178
Figura 90. Espectros Raman del crudo C3 y sus fracciones.	179
Figura 91. Espectros RMN de las fracciones de los crudos estudiados.	180
Figura 92. Espectros LDI-MS de los crudos y de sus fracciones interfacialmente activas.	182
Figura 93. Relación entre tensión interfacial y concentración.	186
Figura 94. Comparación entre fracciones de la reducción en la tensión interfacial.	188
Figura 95. Evolución temporal de la tensión interfacial de las fracciones de la muestra C1.	188
Figura 96. Evolución temporal de la tensión interfacial de las fracciones de la muestra C2.	189
Figura 97. Evolución temporal de la tensión interfacial de las fracciones de la muestra C1.	189
Figura 98. Preparación de emulsiones tipo O/W.	194
Figura 99. Tamaño de gota de la emulsión O/W preparada con la muestra C3.	195

Figura 100. Curva de calibración para la cuantificación de hidrocarburos suspendidos en emulsiones O/W.	196
Figura 101. Espectro UV-Vis de extracto de hidrocarburos de la emulsión O/W.	196
Figura 102. Comparación de espectros UV-Vis de extractos líquido-líquido de emulsiones O/W.	197
Figura 103. Concentración de hidrocarburos en las emulsiones.	197
Figura 104. Precipitación de hidrocarburos por adición de GO-4H.	198
Figura 105. Preparación de emulsiones de tipo W/O.	200
Figura 106. Emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos y asfaltenos en crudo de la muestra de crudo C1.	201
Figura 107. Emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos y asfaltenos en crudo de la muestra de crudo C2.	202
Figura 108. Emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos y asfaltenos en crudo de la muestra de crudo C3.	202
Figura 109. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos de la muestra C1.	205
Figura 110. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos en crudo de la muestra C1.	205
Figura 111. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos de la muestra C2.	205
Figura 112. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos en crudo de la muestra C2.	206
Figura 113. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos de la muestra C3.	206

Figura 114. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos en crudo de la muestra C3.....	206
Figura 115. Relación lineal entre esfuerzo de corte y velocidad de cizallamiento de emulsiones con diferente relación de fase preparadas a partir de la muestra C1.	209
Figura 116. Relación lineal entre esfuerzo de corte y velocidad de cizallamiento de emulsiones con diferente relación de fase preparadas a partir de la muestra C2.	209
Figura 117. Relación lineal entre esfuerzo de corte y velocidad de cizallamiento de emulsiones con diferente relación de fase preparadas a partir de la muestra C3.	209
Figura 118. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos de la muestra C1.	211
Figura 119. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos en crudo de la muestra C1.	211
Figura 120. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos de la muestra C2.	212
Figura 121. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos en crudo de la muestra C2.	212
Figura 122. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos de la muestra C3.	212
Figura 123. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos en crudo de la muestra C3.	213
Figura 124. Evolución del parámetro TSI de las emulsiones estabilizadas por la muestra C1.	214
Figura 125. Evolución del parámetro TSI de las emulsiones estabilizadas por la muestra C2.	215

Figura 126. Evolución del parámetro TSI de las emulsiones estabilizadas por la muestra C3.	215
Figura 127. Relación del estado de la emulsión y el código de color utilizado en las tablas de seguimiento de estabilidad.....	217
Figura 128. Evolución temporal de la retrodispersión (izquierda) y de la transmisión (derecha) de emulsiones de tipo W/O por adición de derivados de óxido de grafeno.	222
Figura 129. Reducción de la concentración de hidrocarburos por adsorción de asfaltenos sobre los materiales derivados de óxido de grafeno.	223
Figura 130. Curva de calibración de asfaltenos de la muestra C2 en tolueno.	223
Figura 131. Curva de calibración de asfaltenos de la muestra C3 en tolueno.	224
Figura 132. Seguimiento por espectroscopia UV-Vis de la reducción de concentración de asfaltenos por adsorción sobre derivados de óxido de grafeno.	224

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de saponificación.....	39
Esquema 2. Formación de la especie oxidante en la metodología de Hummers.....	82
Esquema 3. Preparación del grafito para la oxidación por aplicación de ultrasonido.....	96
Esquema 4. Productos de oxidación empleando diferentes medios de reacción.....	98
Esquema 5. Estructura de la bencilamina.....	115
Esquema 6. Estructura de la etilendiamina.....	115
Esquema 7. Estructura de la tert-butilamina.....	115
Esquema 8. Estructura de la etanolamina.....	115
Esquema 9. Estructura de la hexilamina.....	116
Esquema 10. Estructura de la dodecilamina.....	116
Esquema 11. Estructura de la octadecilamina.....	116
Esquema 12. Estructura de la oleilamina.....	116
Esquema 13. Estructura de la valina.....	116
Esquema 14. Estructura del triptófano.....	117
Esquema 15. Estructura del Dodecil sulfato de sodio.....	117
Esquema 16. Estructura del docusato de sodio.....	117

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de dispersiones heterogéneas.....	36
Tabla 2. Clasificación de surfactantes según la naturaleza de su segmento polar.....	41
Tabla 3. Relación del parámetro HLB y el uso recomendado de un surfactante dado.....	42
Tabla 4. Tensión superficial de líquidos comunes.	50
Tabla 5. Potencial Zeta crítico de algunas dispersiones en agua.....	61
Tabla 6. Efecto del incremento de algunas variables de una emulsión sobre el parámetro R de Winsor.....	68
Tabla 7. Causas frecuentes de la formación de emulsiones en la operación de explotación de petróleo.	74
Tabla 8. Ventaja y desventajas de los diferentes mecanismos de desestabilización de emulsiones	79
Tabla 9. Evolución de las metodologías de oxidación del grafito.....	83
Tabla 10. Reactivos utilizados en la obtención de óxido de grafeno.	93
Tabla 11. Parámetros estructurales del óxido de grafeno obtenidos mediante espectroscopía Raman.....	104
Tabla 12. Parámetros estructurales del óxido de grafeno obtenidos mediante difracción de rayos X.....	106
Tabla 13. Comparación entre R_g , obtenido mediante espectroscopia SAXS, y LD, obtenido mediante espectroscopia Raman.....	108
Tabla 14. Composición elemental del óxido de grafeno obtenido.	110
Tabla 15. Tensión interfacial agua-tolueno del óxido de grafeno en disolución acuosa....	113

Tabla 16. Reactivos utilizados durante la modificación del óxido de grafeno.....	114
Tabla 17. Relación de materiales obtenidos y estudiados en la primera etapa de evaluación de funcionalización de óxido de grafeno.....	122
Tabla 18 Relación de materiales obtenidos y estudiados en la segunda etapa de evaluación de funcionalización de óxido de grafeno.....	124
Tabla 19. Relación de recuperación de materiales desde la mezcla de reacción.....	125
Tabla 20. Relación general de dispersabilidad de los materiales derivados de óxido de grafeno en fase oleosa (izquierda) y en fase acuosa (derecha).....	127
Tabla 21. Dispersiones (200 ppm) en tolueno de los materiales derivados del óxido de grafeno después de 24 horas de reposo.....	128
Tabla 22. Dispersiones (200 ppm) en agua de los materiales derivados del óxido de grafeno después de 24 horas de reposo.....	129
Tabla 23. Relación de bandas D y G y distancia media entre defectos de los materiales obtenidos.....	139
Tabla 24. Comparación entre R_g , obtenido mediante espectroscopia SAXS, y LD, obtenido mediante espectroscopia Raman.....	144
Tabla 25 Composición elemental del óxido de grafeno y de los derivados por adición de oleilamina con mayor y menor relación estequiométrica.....	151
Tabla 26. Tensión interfacial agua-tolueno de los materiales derivados de óxido de grafeno en disolución oleosa.	153
Tabla 27. Solventes utilizados en el proceso de extracción y fraccionamiento de los surfactantes de crudo.	165
Tabla 28. Gravedad API y porcentaje de fracción asfáltica de las muestras de crudo. ..	168

Tabla 29. Tabla de correlación de las bandas observadas en el análisis por espectroscopia infrarroja de las muestras de crudo y sus fracciones.	175
Tabla 30 Relación de área entre señales aromáticas y alifáticas de espectros RMN.	180
Tabla 31. Pesos moleculares promedio e índice de polidispersión de los crudos y sus fracciones.....	183
Tabla 32. Relación de concentración de asfaltenos y concentración de crudo.....	185
Tabla 33. Tensión interfacial de las fracciones de la muestra C1.	188
Tabla 34. Tensión interfacial de las fracciones de la muestra C2.	189
Tabla 35. Tensión interfacial de las fracciones de la muestra C3.	190
Tabla 36. Reactivos empleados en la evaluación como rompedor de emulsión de GO-4H.	193
Tabla 37. Concentración de hidrocarburos remanentes en suspensión y porcentaje de remoción causado por cada aditivo.	197
Tabla 38. Listado de solventes y surfactantes empleados en la evaluación de estabilidad de emulsiones de tipo W/O.	199
Tabla 39. Relación de concentración de asfaltenos y concentración de crudo.....	201
Tabla 40. Tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos y crudos.	204
Tabla 41. Relación de la viscosidad de las emulsiones con su relación de fases.	208
Tabla 42. Interpretación de resultados por monitoreo Turbiscan.	210
Tabla 43. Relación de dispersabilidad en tolueno de los surfactantes empleados.	216
Tabla 44. Efecto de los surfactantes sobre emulsiones de tipo W/O en la etapa preliminar.	218

Tabla 45. Evolución del efecto de los surfactantes efectivos sobre emulsiones de tipo W/O.	219
Tabla 46. Reducción de concentración de hidrocarburos por adsorción sobre los materiales derivados de óxido de grafeno.....	224

ABREVIATURAS

DRX	Difracción de rayos X
EDX	Energy-dispersive X-ray
FTIR	Fourier Transform Infrared
GO	Graphene Oxide
HDL	hydrophilic-lipophilic deviation
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
IFT	Interfacial tension
LDI	laser desorption/ionization
O/W	Aceite en agua
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SAD	Surfactant Affinity Difference
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SEM	Scanning Electron Microscopy
TSI	Turbiscan Stability Index
UV-Vis	Ultravioleta visible
W/O	Agua en aceite

RESUMEN

Título: síntesis y caracterización de derivados de óxido de grafeno orientados a la desestabilización de emulsiones de agua en aceite elaboradas a partir de crudos colombianos

Autor: David Leonardo Cañas Jaimes

Palabras clave: emulsión, petróleo, asfaltenos, óxido de grafeno, derivados de óxido de grafeno

Descripción:

Se realizó una revisión exhaustiva de la literatura especializada relevante en los temas relativos a los sistemas emulsionados, los fenómenos coloidales del sector de extracción del petróleo y la química del óxido de grafeno. Sobre ese conocimiento se diseñó la síntesis y experimentación del trabajo de investigación. Se obtuvo óxido de grafeno mediante la modificación de Tour del método de Hummers y se caracterizó mediante diferentes técnicas instrumentales y por medición dinámica de la tensión interfacial. Se modificó el óxido de grafeno mediante reacciones, poco contaminantes, de adición de aminas. Se confirmó la adición por distintas técnicas espectroscópicas y se confirmó el incremento de la carga de carbono. Se evaluó el cambio en la afinidad de los materiales frente a solvente orgánico. De los 31 materiales sintetizados, 6 fueron dispersables en tolueno y demostraron comportarse como surfactantes en experimentos de medición dinámica de la tensión interfacial. Se extrajeron los componentes con actividad interfacial de tres muestras de crudo de campos colombianos. Se obtuvo la fracción asfáltica y el material hidrofílico, se caracterizó

estructuralmente a las fracciones y se evaluó su actividad interfacial. Se prepararon y caracterizaron emulsiones de distinto tipo y se evaluó el efecto del óxido de grafeno y sus derivados sobre su estabilidad. Se comprobó que dichos materiales adsorben hidrocarburos, por lo que permiten la desestabilización en emulsiones en las que la fase continua es agua, pero que se saturan rápidamente en emulsiones en las que la concentración de hidrocarburos en la fase continua es elevada.

SUMMARY

Title: synthesis and characterization of derivatives of graphene oxide oriented to the destabilization of water-in-oil emulsions made from colombian crude oil

Author: David Leonardo Cañas Jaimes

Keywords: emulsion, petroleum, asphaltenes, graphene oxide, graphene oxide derivatives

Description:

An exhaustive review of the relevant specialized literature was carried out on topics related to emulsified systems, colloidal phenomena in the oil extraction sector, and the chemistry of graphene oxide. Based on this knowledge, the synthesis and experimentation of the research work was designed. Graphene oxide was obtained by Tour's modification of Hummers' method and characterized by different instrumental techniques and by dynamic measurement of interfacial tension. Graphene oxide was modified by low-polluting amine addition reactions. The addition was confirmed by different spectroscopic techniques and the increase in carbon load was confirmed. The switch in affinity towards organic solvent was evaluated. Of the 31 synthesized materials, 6 were dispersible in toluene and demonstrated to behave as surfactants in dynamic interfacial tension measurement experiments. Components with interfacial activity were extracted from three samples of crude oil from Colombian fields. The asphaltenic fraction and the hydrophilic material were obtained, the fractions were structurally characterized and their interfacial activity was evaluated. Different emulsions were prepared and characterized and the effect of graphene oxide and its

derivatives on their stability was evaluated. It was found that these materials adsorb hydrocarbons, thus allowing destabilization in emulsions in which the continuous phase is water, but that they quickly saturate in emulsions in which the concentration of hydrocarbons in the continuous phase is high.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo humano ha experimentado un crecimiento sin paralelos desde que el avance en la ciencia y la ingeniería permitieron la sustitución de la mano de obra por maquinaria automatizada. La diferencia en productividad habilita la obtención de recursos en la cantidad y la calidad que requiere la crecientemente compleja cadena de valor que existe en la actualidad. Además del ingenio y las materias primas, la energía es un requisito insustituible para poner en marcha el sistema productivo. La obtención de fuentes estables de recursos energéticos es un asunto estratégico del desarrollo de las sociedades. Por lo que se ha explorado la explotación tanto de origen renovable (eólica, hidráulica, solar o mareomotriz) como de origen no renovable (nuclear o de combustibles fósiles).

Pese a que la explotación de los recursos no renovables está relacionada con efectos ambientales indeseables, tales como la contaminación del aire o el efecto invernadero, la abundancia, facilidad de obtención y relativo bajo costo hacen que sea la fuente más frecuente en el momento de escritura de este documento. Esto es particularmente importante para países en desarrollo, en los que la generación de energía mediante tecnologías alternativas se encuentra en un estado insuficiente para satisfacer la demanda de energía barata y abundante. En Colombia, por ejemplo, la explotación de los recursos energéticos de combustibles fósiles constituye el principal sector exportador, un importante generador de puestos de trabajo y una de las locomotoras del desarrollo industrial del país. Por lo que el desarrollo de soluciones a las problemáticas relacionadas a la extracción, transporte y refinamiento del

carbón, el gas natural y el petróleo es fundamental y debe ser uno de los principales focos de la investigación técnica especializada.

El trabajo de investigación que se presenta en este documento aborda el problema de la emulsificación indeseada de los fluidos de producción que se genera frecuentemente en la extracción y transporte del petróleo y que supone un obstáculo para introducir dichos recursos en la cadena de valor porque dificulta el transporte, al incrementar la viscosidad y estimular la corrosión de las infraestructuras metálicas, y porque suponen un riesgo de deteriorar o contaminar los procesos de refinamiento y purificación de las facilidades de tratamiento, al incorporar sales inorgánicas e iones metálicos que pueden dañar los instrumentos en las refinerías.

Para abordar el problema, se realizó una revisión exhaustiva de la literatura especializada relativa a los sistemas emulsionados, el fenómeno de formación y eliminación de emulsiones en el sector petrolero y la química de los surfactantes, que se presenta en la primera parte del capítulo 1 de este documento. Desde el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular se propone utilizar el conocimiento y *know-how* desarrollado en la última década sobre la obtención y química del óxido de grafeno para evaluar este novedoso material como precursor de productos que puedan ser utilizados en el contexto de la explotación de hidrocarburos. Toda vez que se encontraron antecedentes prometedores de uso del óxido de grafeno para desestabilizar emulsiones del sector petrolero (Contreras Ortiz et al., 2019; Jun Liu et al., 2021). Una detallada revisión de la química del óxido de grafeno se presenta en la segunda mitad del capítulo 1.

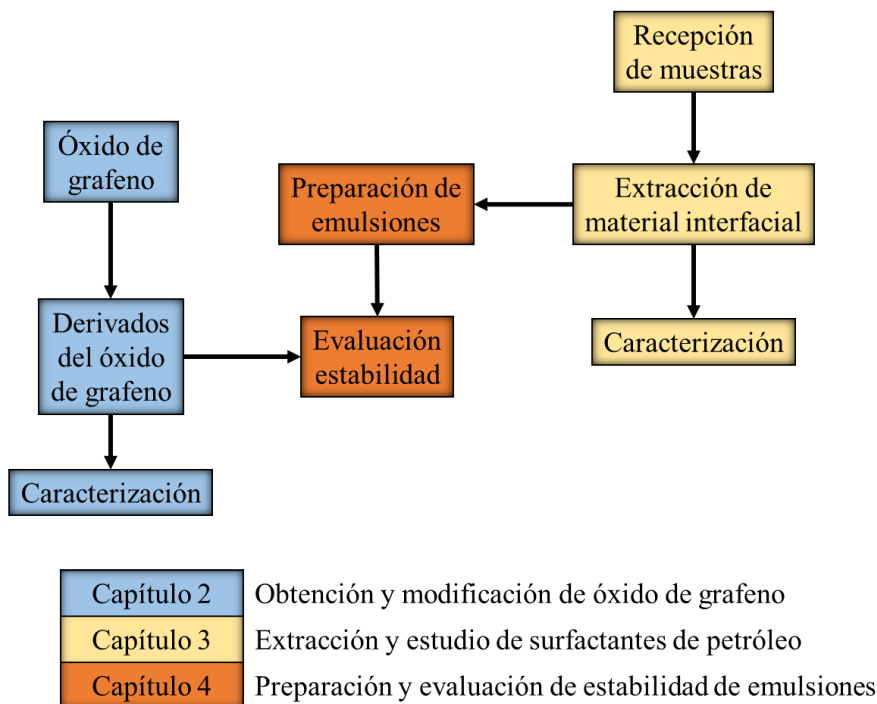


Figura 1. Diagrama de flujo de desarrollo del trabajo de investigación.

A partir de la revisión de la literatura, se propone un flujo de actividades dividido en tres partes. Tal como se muestra en la Figura 1, la primera etapa del desarrollo experimental de esta investigación se describe y analiza en el capítulo 2 y está relacionada con la obtención y caracterización de óxido de grafeno y la modificación de su estructura para poder ser usado como surfactante en sistemas emulsionados. La caracterización de los materiales obtenidos incluye tanto el análisis estructural mediante técnicas espectroscópicas como la evaluación de cambio de afinidad hacia las fases polar y apolar por pruebas de botellas y medición dinámica de la tensión interfacial.

La segunda etapa experimental, que se describe y analiza en el capítulo 3, implica el estudio de los materiales surfactantes de muestras de petróleo colombiano. Para lo cual se extrajeron todas las fracciones con actividad interfacial. Se obtuvo la fracción asfáltica

mediante la metodología descrita en ASTM D6560 (ASTM International. ASTM D6560-12, 2013) y el material hidrofílico mediante la novedosa metodología de la sílica húmeda. Se realizó una caracterización estructural comparada de las fracciones mediante distintas técnicas espectroscópicas y el análisis de la actividad interfacial mediante la medición dinámica de la tensión interfacial por la técnica de la gota pendiente.

En el capítulo 4 se describe y discute la evaluación del efecto como rompedores de emulsión de los materiales obtenidos en el trabajo desarrollado en el capítulo 2 sobre sistemas emulsionados preparados a partir de las fracciones de crudo que se obtuvieron en el trabajo desarrollado en el capítulo 3. Las emulsiones de ensayo se caracterizaron por determinación de tamaño de gota, medida por microscopía óptica, y mediante análisis reológico. El desempeño de los surfactantes se evaluó mediante prueba de botellas en condiciones de laboratorio y los resultados obtenidos se comparan con surfactantes comerciales disponibles en la industria.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

“If I have seen further, it is by standing on the shoulders of Giants”

-Isaac Newton

En este capítulo se presentan los conceptos relevantes para entender el fenómeno interfacial en el contexto de la ruptura de emulsiones en el sector de la explotación y extracción de petróleo. Se resume el conocimiento actual sobre la formación, estabilización y rompimiento de emulsiones. Se revisa el desarrollo de nuevas formas de obtener derivados oxidados de grafito con énfasis en el estudio del óxido de grafeno y se muestran ejemplos de su implementación en aplicaciones en fenómenos interfaciales y coloidales.

1.1. NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

1.1.1. Definiciones iniciales

Dispersiones

Una dispersión es una mezcla entre dos o más sustancias. Cuando los componentes se mezclan a escala microscópica, pero son insolubles; se produce un sistema heterogéneo en que uno de ellos se encuentra inmerso en el otro. Por convención, se denomina como material o fase dispersante a aquel en que se encuentra continuidad, es decir: todas las moléculas de la fase dispersante se pueden encontrar. En contraste, se denomina como material o fase dispersa a aquel que se encuentra confinado en espacios aislados y bien definidos, es decir; no todas las moléculas de la fase dispersa se pueden encontrar (Sjöblom, 2001). En la Figura 2 se ilustra el estado de las fases en una dispersión heterogénea.

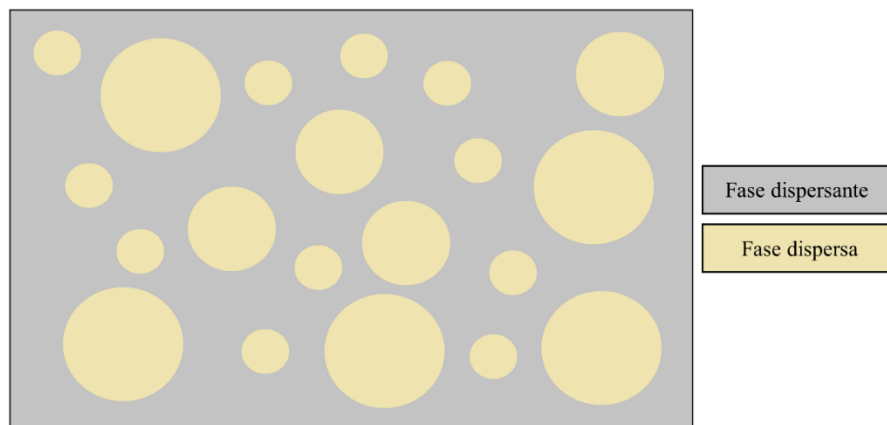


Figura 2. Esquema gráfico de una dispersión heterogénea.

El estado físico de las fases, la proporción y estructura determinan la naturaleza de la dispersión. Es frecuente que aquella fase con mayor volumen en la mezcla constituya la fase dispersante. Sin embargo, esta no es una regla absoluta. En algunos casos, como las espumas, la fase dispersa puede contribuir casi en la totalidad del volumen de la mezcla. En la Tabla 1 se muestra una clasificación de las dispersiones, con los nombres comúnmente utilizados y algunos ejemplos de cada una (Domenech y Peral, 2008). La investigación descrita en el presente documento se concentra en el estudio de emulsiones. Es decir, de dispersiones heterogéneas de dos líquidos.

Tabla 1. Clasificación de dispersiones heterogéneas.

		FASE DISPERSANTE		
		SÓLIDO	LÍQUIDO	GASEOSO
FASE DISPERSA	SÓLIDO	SOL SÓLIDO <i>SOLID SOL</i> (Aleaciones, gemas)	SOL <i>SOL</i> (Pinturas, mermelada)	AEROSOL SÓLIDO <i>SOLID AEROSOL</i> (Polución, polvo flotante)
	LÍQUIDO	EMULSIÓN SÓLIDA <i>SOLID EMULSION</i> (Mantequilla, queso)	EMULSIÓN <i>EMULSION</i> (Mayonesa, leche)	AEROSOL LÍQUIDO <i>LIQUID AEROSOL</i> (Niebla, nubes)
	GASEOSO	ESPUMA SÓLIDA <i>SOLID FOAM</i> (Piedra pómez, merengue)	ESPUMA <i>FOAM</i> (Crema afeitar, crema batida)	N/A

Emulsiones

Una emulsión es una dispersión heterogénea entre dos fases líquidas. La denominación del tipo de emulsión depende de la naturaleza de las fases dispersa y dispersante. Por convención se nombra la fase dispersa primero (Bancroft, 1912). Una emulsión en la que el agua es la fase dispersante y el aceite es la fase dispersa se denomina como emulsión de aceite en agua y se puede expresar como emulsión L/H (lipophilic-in-hydrophilic) o como O/W (oil-in-water). De forma inversa, una emulsión en la que el aceite es la fase dispersante y el agua es la fase dispersa se denomina como emulsión de agua en aceite y se puede expresar como emulsión H/L (hydrophilic-in-lipophilic) o como W/O (water-in-oil). En la Figura 3 se muestra gráficamente la diferencia.

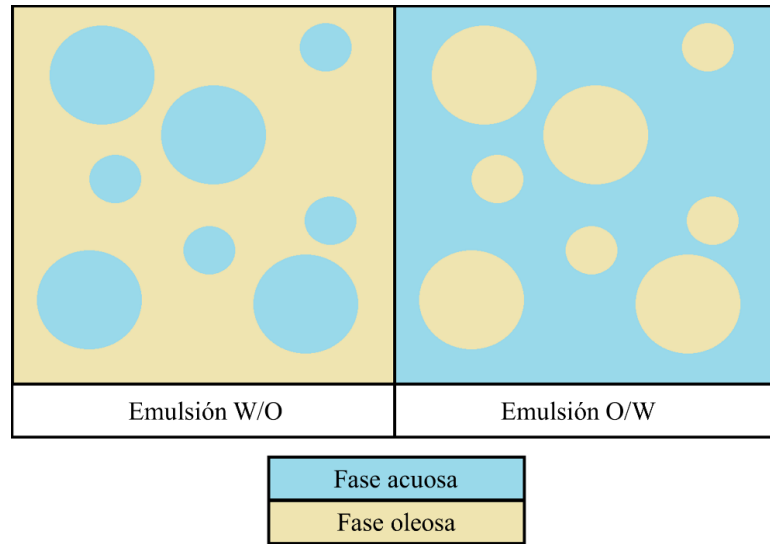


Figura 3. Ilustración gráfica de los tipos de emulsiones.

Existe otra forma común de identificar emulsiones, algunas fuentes refieren los términos emulsión directa o emulsión inversa. Sin embargo, la convención puede ser diferente en virtud de la disciplina. Para la mayoría de autores una emulsión directa es una emulsión del tipo O/W. Sin embargo, en el lenguaje vernáculo del sector de la explotación y tratamiento del petróleo, una emulsión directa es de tipo W/O. Para dar claridad, en este trabajo se denominarán las emulsiones preparadas como de tipo W/O u O/W, según corresponda.

También existen sistemas más complejos en los que dentro de las gotículas de fase dispersa se puede formar emulsión de la fase dispersante. A este tipo de sistemas se les llama emulsiones múltiples. La denominación es similar a la descrita anteriormente, con la dispersión más fina al comienzo del término. Por ejemplo, una emulsión múltiple de tipo O/W/O es aquella en la que el aceite está emulsionado dentro de la fase acuosa, que está emulsionada en el aceite. En la Figura 4 se muestra gráficamente cada caso.

Recientemente, se han reportado un nuevo tipo de sistemas emulsionados de tipo agua en agua o W/W (water-in-water). En estos, moléculas solvatadas de agua forman gotículas en solución acuosa (Esquena, 2016; Souza et al., 2019; Tea et al., 2019). Sin embargo, ese tipo de sistemas es ajeno al desarrollo e interés de este trabajo, por lo que no se comentará adicionalmente sobre ellos.

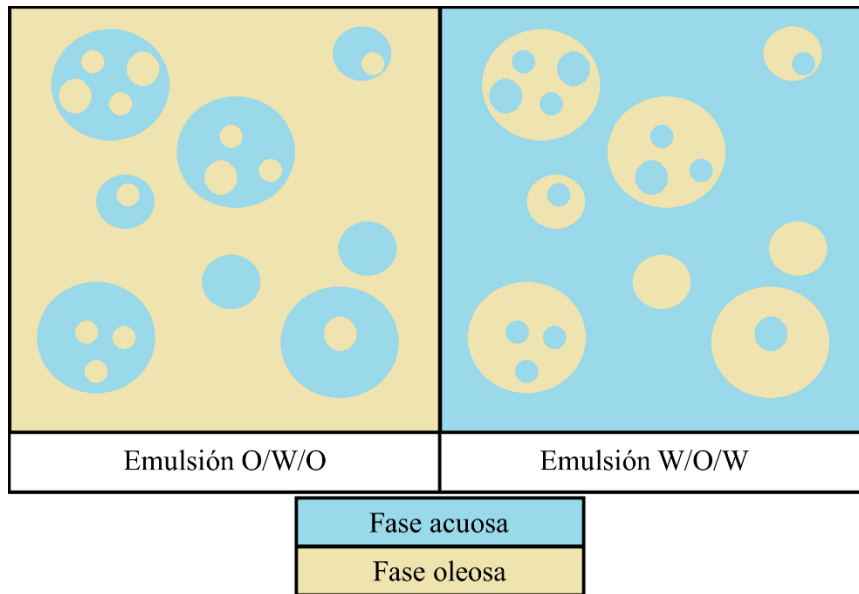


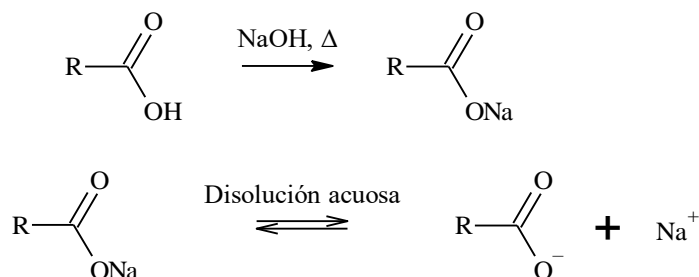
Figura 4. Ilustración gráfica de los tipos de emulsiones múltiples.

Surfactantes

La tendencia natural de una emulsión es la separación de las fases en dos espacios bien definidos en términos de su densidad: la fase más densa se depositará en el fondo y la menos densa flotará sobre la primera. Sin embargo, en la formación y estabilidad de un sistema emulsionado participa un tercer elemento que se ubica en la superficie entre las fases, interactúa con ellas y retrasa dicha tendencia. Estas sustancias deben tener afinidad por las

dos fases (pero no deben ser necesariamente solubles en ambas), por lo que su naturaleza es intermedia entre hidrofílica (afín al agua) y lipofílica (afín al aceite). Este tipo de moléculas anfifílicas (afín a las dos fases) son conocidas como surfactantes o tensoactivos (Rosen & Kunjappu, 2012).

El ejemplo paradigmático de un surfactante es el jabón común, que permite la eliminación con un lavado acuoso de grasas no solubles en agua. El jabón emulsifica las grasas y genera una emulsión del tipo aceite en agua o O/W que se puede retirar enjuagando.



Esquema 1. Reacción de saponificación.

Se puede comprender el mecanismo de acción del jabón entendiendo su estructura. Mediante la saponificación (Esquema 1), se convierte un ácido orgánico o un éster en una sal orgánica (Beal, 1926) con dos secciones bien definidas, pero con afinidad opuesta: la cola de carbono, apolar y lipofílica y la cabeza polar e hidrofílica. En disolución acuosa la sal se disocia para formar una extremo o cabeza iónica.

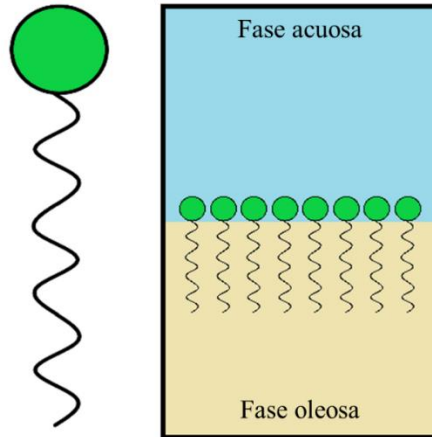


Figura 5. Estructura simplificada de un surfactante (izquierda) y su orientación en la interfase (derecha).

En la Figura 5 se muestra el modelo más simple de representación de la estructura de los surfactantes y su disposición sobre la interfase. Como puede verse, la cabeza polar se orienta en dirección a la fase acuosa, más polar, y la cola apolar se dirige hacia la fase oleosa. El ordenamiento de los surfactantes es responsable de muchas de las características de algunas interfases. Como puede inferirse, las propiedades y efectos de los surfactantes dependerán de la estructura y composición de los dos segmentos de afinidad opuesta.

Una clasificación de surfactantes frecuente los separa por la naturaleza de la carga presente en solución (Cullum, 1994). En la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos de surfactantes según corresponde. Como se puede concluir observando la Tabla 2 y la Figura 5 una emulsión puede tener gotículas con una superficie cargada, ya que todas las cabezas polares se orientarán en dirección de la fase polar. Además de que es posible que las moléculas de surfactante interactúen unas con otras formando películas superficiales que recubran la gotícula. Todo ello tiene consecuencias importantes que se discutirán más adelante.

Tabla 2. Clasificación de surfactantes según la naturaleza de su segmento polar.

TIPO DE SURFACTANTE	SEGMENTO POLAR	EJEMPLO
Aniónico	Carga negativa	Jabón (RCCO^-) Alquilsulfatos (ROSO_3^-)
No iónico	Sin carga formal	Dietanolaminas ($\text{RCON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$) Alcoholes orgánicos etoxilados ($\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$)
Catiónico	Carga positiva	Sales de alquiltrimetil amonio ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$) Sales de alquildimetilbencil amonio ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)
Anfotérico o Zwitteriónico	Carga positiva y negativa	Alquilamino propionatos ($\text{RNH}_2^+(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$) Alquilbetainas ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$)

La acción de los surfactantes sobre la interfase afecta las propiedades de las emulsiones mediante varios mecanismos. Sin embargo, se pueden dividir estas sustancias según su uso: se llaman emulsificantes a los surfactantes que incrementan la estabilidad de una emulsión y desemulsificantes (o rompedores) a los que disminuyen la estabilidad de una emulsión (estabilizada por otro surfactante).

La naturaleza del emulsificante es muy relevante en la preparación de una emulsión. La solubilidad del surfactante en una de las dos fases determina el tipo de emulsión que se formará. Un emulsificante soluble en la fase acuosa generará una emulsión de tipo O/W y un emulsificante soluble en aceite una emulsión de tipo W/O. Este fenómeno se describe mediante la regla empírica de Bancroft (Ruckenstein, 1996):

**“La fase en la que el agente estabilizante (surfactante) es más soluble será la fase
continua”**

“The phase in which the stabilizing agent is more soluble will be the continuous phase”

Una escala que permite estimar una formulación favorable y predecir el tipo de emulsión que se generará fue propuesta por Griffin mediante la introducción del parámetro HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) de un surfactante (Griffin, 1949). En su trabajo se utilizó ácido oleico y oleato de potasio como surfactantes para la estabilización de emulsiones preparadas en condiciones de laboratorio. De forma arbitraria, asignó el valor de HLB del ácido oleico puro como 1 y el del oleato de potasio puro como 20. Después, evaluó la estabilidad y el tipo de las emulsiones con formulaciones con diferentes relaciones de los dos surfactantes utilizados para ajustar la escala, suponiendo que el HLB de la mezcla es el promedio ponderado de ambos. Encontró una relación entre el HLB y el uso recomendado, tal como se relaciona en la Tabla 3.

Tabla 3. Relación del parámetro HLB y el uso recomendado de un surfactante dado.

Rango HLB	Uso
4-6	Emulsificante W/O
7-9	Agente humectante (dispersar sólidos en aceites)
8-18	Emulsificante O/W

Posteriormente (Griffin, 1954), presentó una relación entre la estructura y el valor de HLB de polímeros con presencia de polietileno y óxido de polietileno, con el segundo considerablemente más polar que el primero. Una participación superior del óxido de polietileno en el surfactante, resulta en un HLB mayor y viceversa, una mayor contribución de cadenas no polares disminuye el HLB.

Por lo tanto, se puede relacionar el efecto que producirá un surfactante con su composición y estructura. Los surfactantes no iónicos suelen tener un HLB menor que los

surfactantes iónicos. Se ha extrapolado la escala para surfactantes iónicos muy polares hasta valores de HLB de 60.

El valor de HLB de un surfactante es una propiedad que depende también de la temperatura de la dispersión. De forma general, el valor de HLB de un surfactante iónico aumenta lentamente con la temperatura hasta cierto punto (temperatura de Kraft (“Krafft Point,” n.d.)), en el que aumenta rápidamente. En contraste, en los surfactantes no iónicos (especialmente los polietoxilados) el valor de HLB disminuye con el aumento de la temperatura. Es decir, el aumento de la temperatura tiende a llevar el valor a los extremos.

Es posible que el HLB de un surfactante se modifique por acción de la temperatura de tal manera que en un intervalo favorezca la formación de emulsiones del tipo W/O y en otro, la formación de emulsiones de tipo O/W. A este fenómeno se le conoce inversión de fase y fue introducido por Shinoda con el parámetro PIT (*Phase Inversion Temperature*) (Shinoda, 1967).

El efecto de desestabilización de un demulsificante puede entenderse desde la perspectiva de la recientemente propuesta teoría HLD (*Hydrophilic-Lipophilic Deviation*) (Salager & Forgiarini, 2012). No obstante, el delicado equilibrio en un sistema emulsionado causa que una misma sustancia pueda ser demulsificante en un intervalo de concentración o condiciones, pero un emulsificante en otro (Chong et al., 2016).

Existe un análogo de los surfactantes moleculares para la preparación de emulsiones: los sólidos finos. De la misma manera en que el HLB expresa una afinidad dual hacia las dos fases y permite predecir el tipo de emulsión que se formará, el ángulo de contacto del sólido frente a las fases determina el tipo de emulsión estabilizada por sólidos. En la Figura 6 se

muestra la respuesta del ángulo de contacto de un líquido frente a un sólido en función de la afinidad entre ambos. Si es mayor, el líquido se extiende sobre la superficie y se considera mojado. En contraste, si hay poca afinidad; el líquido se retrae para minimizar el contacto con la superficie y se considera no mojado.

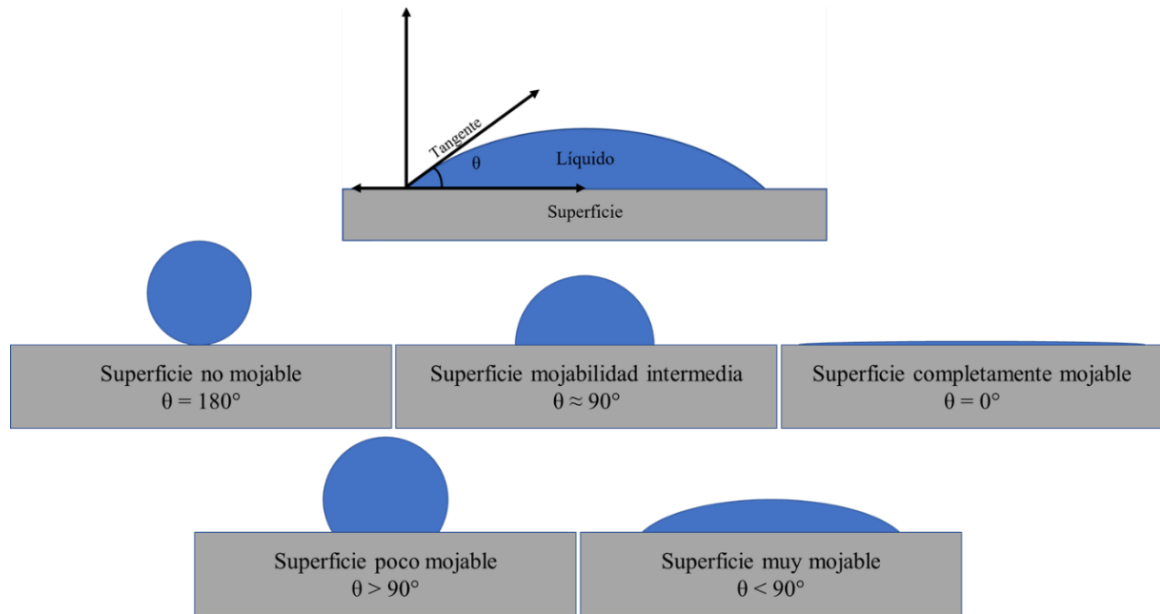


Figura 6. Interpretación del ángulo de contacto de un líquido frente a un sólido.

A diferencia de los surfactantes descritos anteriormente, los sólidos mojables no deben tener zonas bien diferenciadas de afinidad frente a una u otra fase. Su efecto interfacial recae sobre la capacidad de su superficie de mojarse por ambas superficies, con preferencia de una sobre la otra.

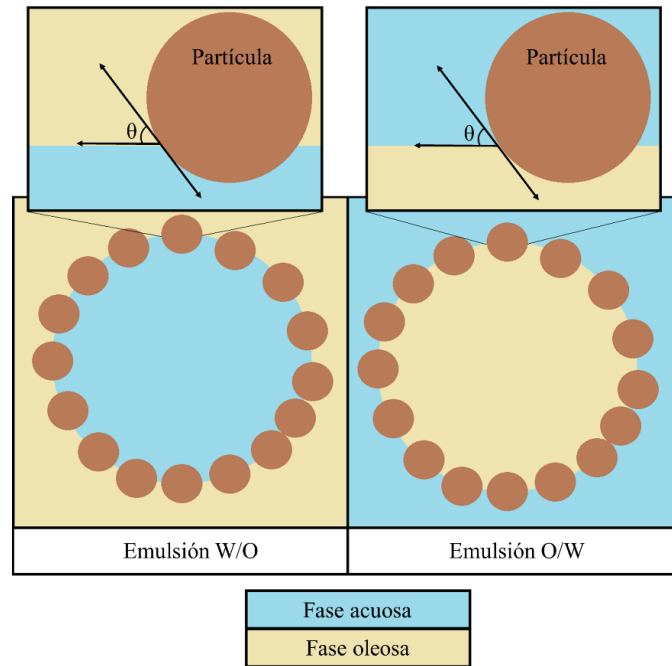


Figura 7. Formación de emulsiones estabilizadas por sólidos o de tipo Pickering.

En la Figura 7 se muestra la relación entre la mojabilidad del sólido, medida en términos del ángulo de contacto y el tipo de emulsión generada. Como puede verse, hay una reminiscencia de la regla de Bancroft: la fase más afín (mojable) a la partícula constituye la fase continua. Se debe tener en cuenta que las partículas no deben tener la regularidad de la figura. En la práctica, la superficie de los sólidos posee rugosidad.

A este tipo de emulsiones, estabilizadas por sólidos finos, se le conoce de forma genérica como de tipo Pickering.

1.1.2. Formación, estabilización y desestabilización de emulsiones.

La formación de emulsiones es un proceso frecuente en la naturaleza y en la industria, que requiere de tres elementos:

- i. Dos líquidos inmiscibles
- ii. Agitación
- iii. Emulsificante

Los líquidos inmiscibles constituyen las fases dispersa y dispersante, la agitación es el trabajo requerido para incorporar una fase en la otra y el emulsificante facilita la formación de la emulsión y retrasa u obstaculiza la tendencia natural de las fases a separarse.

Aunque esta generalización es útil, para profundizar en el conocimiento de las emulsiones es necesario hacer énfasis en el estudio de las propiedades y los fenómenos de la interfase. Casi la totalidad de aquello relevante en la formación y estabilidad de las dispersiones sucede en el reducido espacio en torno a la superficie entre fases. A continuación, se discutirán los parámetros interfaciales más importantes para la interpretación de los resultados que se presentarán en los capítulos de análisis y se discutirá su relación con las emulsiones.

Tensión superficial

La superficie (o interfase) entre las fases en el equilibrio es la mínima posible. Por tanto, la dispersión de una fase en otra supone un incremento del área interfacial. Mediante el siguiente experimento se puede entender dicho fenómeno.

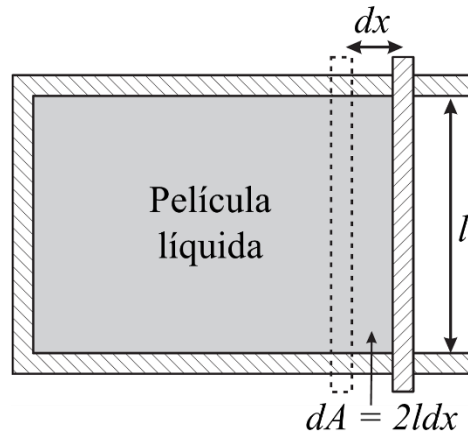


Figura 8. Esquema para definición de la tensión superficial.

Supongamos la formación de una película líquida contenida en un dispositivo con movilidad en uno de los extremos como se muestra en la Figura 8. Si la posición original del límite móvil es la indicada en el espacio puntuado, al finalizar el desplazamiento se ha incrementado el área en una magnitud dA que depende de la longitud del movimiento dx y de las dimensiones del instrumento. Mediante la introducción de una constante de proporcionalidad se puede relacionar el cambio de área y el trabajo requerido como se muestra en la ecuación (1).

$$dW = \gamma \cdot dA \quad (1)$$

La ecuación (1) es, simultáneamente, una ley empírica y una definición de uno de los parámetros más importantes de los fenómenos interfaciales. A la constante de proporcionalidad γ se le conoce como tensión superficial. En general, la proporcionalidad depende de la composición de las dos fases, de la temperatura y de la presión, pero no del área. Por lo que ecuación (1) se puede generalizar en la ecuación (2), para cambios macroscópicos.

$$\Delta W = \gamma \cdot \Delta A \quad (2)$$

En conclusión, la tensión superficial es el trabajo necesario para incrementar el área de contacto entre fases en una cantidad dada. En la literatura especializada, se puede encontrar de forma equivalente el término tensión superficial y tensión interfacial. Sin embargo, el término superficial suele ser utilizado para referirse a la medida del líquido frente al aire y tensión interfacial a la medida frente a otro líquido (Tobergte & Curtis, 2013).

Podemos expresar la tensión superficial como unidad de trabajo sobre unidad de área. Sin embargo, si descomponemos la expresión dimensional, como se muestra en la ecuación (3) también es posible expresarla en términos de fuerza por unidad de longitud. En la literatura se encuentran los valores de γ en unidades del sistema internacional como N/m, aunque en documentos más antiguos también pueden verse en términos de dinas/cm. La expresión energética es mucho menos frecuente, pero debe expresarse como Julio por metro cuadrado.

$$\frac{J}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^2} = \frac{N}{m} \quad (3)$$

Expresar la tensión superficial en términos de fuerzas, como se muestra en la ecuación (4), es una manera de comprender el fenómeno macroscópico a la luz de interacciones y fenómenos moleculares.

$$\text{Si } F \cdot dx = dW, 2l dx = dA \text{ y } dW = \gamma \cdot dA$$

$$F = 2\gamma l \quad (4)$$

En la Figura 9 se puede ver de forma comparada la interacción de una molécula en la superficie frente a las interacciones a las que está expuesta otra en el interior de un líquido. En el entorno de la superficie se genera una anisotropía de fuerzas con la consecuencia de que una molécula en esa posición experimenta una fuerza total hacia el interior. Esta fuerza cohesiva a nivel molecular es el origen de la oposición macroscópica que se observa en experimentos de medición de tensión interfacial. Aunque el ejemplo es una simplificación de un líquido frente a su vapor (o una mezcla de su vapor y los gases del espacio de cabeza), los principios que operan en este caso son los mismos que se esperan en la interfase entre dos líquidos inmiscibles. La intensidad de la interacción que experimentará una molécula será mayor con otra molécula idéntica a ella que a una molécula de la fase opuesta, por lo que también se generará una fuerza cohesiva en dirección del interior de cada fase. La orientación de la fuerza es uno de los motivos por los que las gotículas dispersas en una emulsión tienden a formar esferas, sin embargo, la forma y curvatura de las emulsiones se discutirá más adelante.

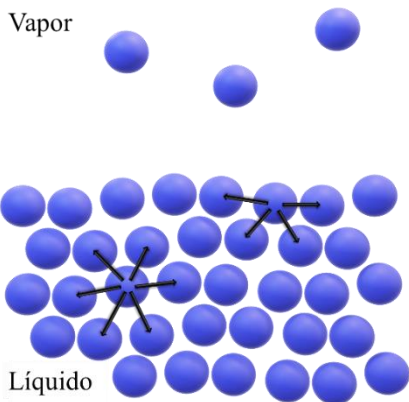


Figura 9. Interacciones moleculares comparadas en el entorno de la superficie vs en el interior de un líquido.

La interpretación de la tensión superficial como una consecuencia del balance de fuerzas de interacción permite comprender la tendencia que se muestra en Tabla 4. El valor

superior de la tabla corresponde al mercurio, los átomos de mercurio interactúan mediante una de las fuerzas intermoleculares más intensas: el enlace metálico. Por lo tanto, extender la superficie del mercurio cuesta considerablemente más que para los demás líquidos. En contraste, el valor inferior de la tabla se obtiene para el argón, y a condiciones extremas de enfriamiento (para obtener el estado líquido). Las interacciones entre dos átomos de gas noble son muy débiles, por lo que ofrecen mucha menos resistencia a la expansión de la superficie.

Siguiendo esta tendencia, se puede corroborar que las sustancias más polares, como el agua, tienen valores de tensión superficial superiores a las sustancias menos polares, como los hidrocarburos. En moléculas de polaridad semejante como en la serie homóloga de parafinas (nC₅ a nC₈), se puede ver que una cadena más larga supone un incremento en la tensión superficial porque el área de interacción por molécula es mayor y, por lo tanto, sus interacciones serán favorecidas. El efecto de la temperatura también puede explicarse desde la perspectiva de fuerzas; un incremento de la temperatura supone que las moléculas individuales se mueven más vigorosamente. El movimiento dificulta la interacción entre moléculas vecinas y genera una reducción en la tensión superficial.

Tabla 4. Tensión superficial de líquidos comunes.

Sustancia	T (°C)	γ (mN/m)	Sustancia	T (°C)	γ (mN/m)
Agua	10	74.23	Mercurio	25	485.48
	25	71.99	Fenol	50	38.2
	50	67.94	Benceno	25	28.22
	75	63.57	Tolueno	25	27.93
	100	58.91	Diclorometano	25	27.2
Argón	-183	11.9	n-pentano	25	15.49
Metanol	25	22.07	n-hexano	25	17.89
Etanol	10	23.22	n-heptano	25	19.65
	25	21.97	n-octano	10	22.57
	50	19.89		25	21.14
1-propanol	25	23.32		50	18.77

1-butanol	25	24.93		75	16.39
2-butanol	25	22.54		100	14.01
Acetona	25	23.46	Formamida	25	57.03

Tensión superficial y curvatura

Dado que en el equilibrio la interfase es mínima y que el menor valor posible en una superficie con los límites fijos es un plano bidimensional, el incremento de la interfase derivado de la formación de un sistema emulsionado inevitablemente supone una curvatura convexa frente a la fase dispersante.

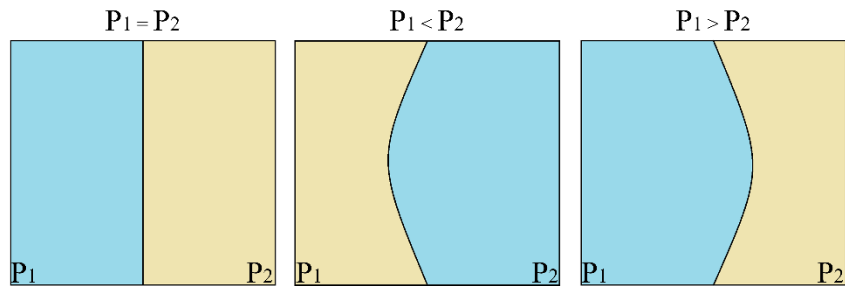


Figura 10. Relación entre curvatura de una interfase con la presión relativa de las fases.

En la Figura 10 se muestra un corte longitudinal de dos espacios limitados por una membrana elástica y la deformación esperada en virtud de la diferencia de presión.

Mediante la Ecuación (5) o **ecuación de Young-Laplace** se pueden relacionar la diferencia de presión experimentada por la interfase (o presión de Laplace), la forma de la gotícula y la tensión superficial.

$$\Delta P = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5)$$

En la Figura 11 se muestran los radios principales de dos formas geométricas comunes para dar facilidad a la interpretación de la Ecuación (5). Aunque la orientación es arbitraria la dirección uno respecto del otro debe ser perpendicular. La identificación de los ejes nos permite conocer los aportes relativos de la curvatura. Por ejemplo, si el cilindro se extiende indefinidamente en el eje horizontal R_2 tiende al infinito y su aportación tendería a cero dado que la expresión utiliza el recíproco $1/R_2$.

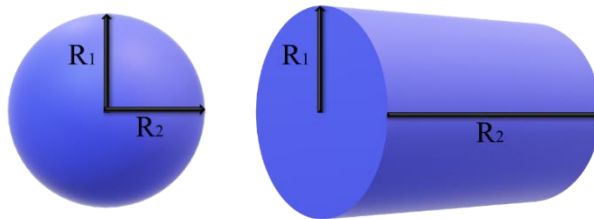


Figura 11. Identificación de los radios principales en dos formas geométricas comunes.

En fluidos, la diferencia de presión también es afectada por la gravedad. Sin embargo, en una gotícula dispersa, la distancia entre el punto más elevado y el más inferior es muy pequeña. En general, si la curvatura (radio) es inferior a la constante de capilaridad del líquido, que se muestra en la Ecuación (6), se puede omitir la contribución hidrostática de la gravedad. La constante de capilaridad Ca a 25 °C es de 3.8 mm para el agua y de 2.4 mm para el hexano. En la mayoría de las emulsiones se puede omitir el efecto de la gravedad.

$$Ca = \sqrt{2\gamma/\rho g} \quad (6)$$

La ecuación de Young-Laplace tiene consecuencias muy relevantes:

- Si conocemos la forma (curvatura) de una interfase y la tensión superficial (que no depende del área) podemos calcular la diferencia de presión (presión de Laplace).

- En ausencia de fuerzas de deformación externa tales como las asociadas al flujo y la agitación o a la gravedad (si se fija uno de los extremos de la gota), la curvatura tenderá a ser la misma porque la presión en toda la superficie es la misma. Por lo tanto, las gotículas dispersas tienden a ser esferas regulares.
- Si conocemos la presión de Laplace y la tensión superficial podemos predecir la forma en el equilibrio.
- La interfase de gotículas de menor tamaño (radio) tienen una presión de Laplace (hacia afuera) superior que las gotículas de mayor tamaño.

Tensión superficial y presión de vapor

Como se discutió previamente, la curvatura de la superficie de un líquido tiene como consecuencia la aparición de la presión de Laplace. Dicha diferencia de presión tiene otro efecto relevante en los fenómenos interfaciales: la modificación de la presión de vapor del líquido.

Los valores de presión de vapor enlistados en la literatura de referencia corresponden a superficies planas. Sin embargo, el valor para un líquido en forma de gotas en las mismas condiciones es diferente: la presión de vapor de una superficie convexa (gotas) es superior a la de una superficie plana. Por tanto, un líquido se evaporará más rápidamente si se incrementa su superficie. La relación de dependencia entre estos parámetros fisicoquímicos se puede expresar en la ecuación (7) o **ecuación de Kelvin**. En donde P_0^k es la presión de

vapor de la superficie curvada, P_0 es la presión de vapor de la superficie plana y V_m es el volumen molar.

$$RT \cdot \ln \frac{P_0^K}{P_0} = \gamma V_m \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7)$$

El subíndice 0 indica que esta relación es válida únicamente en el equilibrio, y como en el equilibrio la curvatura de la superficie de un líquido es la misma en todos los puntos; se puede simplificar la ecuación de Kelvin para una gotícula esfera de radio r con la ecuación (8). El exponente de Euler es una constante que depende de la tensión superficial y del volumen molar y que vale 1.05 nm para el agua y 1.03 nm para el etanol, en general la menor tensión superficial (sustancias menos polares, interacciones intermoleculares más débiles) está relacionada con un valor menor de la constante γ , por lo tanto, un menor incremento de la presión en la superficie.

$$P_0^K = P_0 e^{\frac{2\gamma V_m}{RT r}} \quad (8)$$

La relación del incremento con la presión de vapor es relevante en uno de los mecanismos de desestabilización de emulsiones: la maduración de Ostwald (Ostwald ripening). Mediante el cual las gotículas de menor tamaño se evaporan (o disuelven) más rápidamente que las de mayor tamaño. Lo que causa la transferencia de masa desde las unas a las otras con la eventual integración de la fase dispersa en un solo espacio.

Termodinámica de interfaces

Dado un sistema de dos fases como se muestra en la Figura 12, en el que se pueden identificar tres elementos: la fase α , la fase β y la interfase σ . Con el ancho de la interfase infinitesimalmente estrecho y por lo tanto con V^σ (volumen de interfase) despreciable (aproximación de Gibbs), se puede expresar el volumen total como la suma de volúmenes de las fases como se muestra en la ecuación (9).

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (9)$$

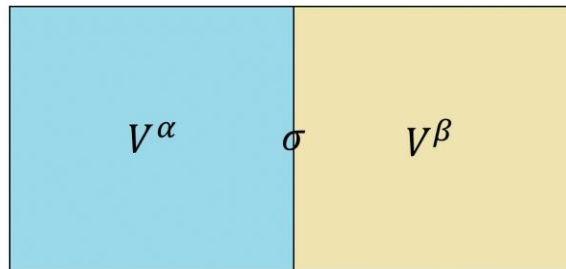


Figura 12. Aproximación de Gibbs para una interfase.

Adicionalmente, se pueden expresar algunas cantidades extensivas del sistema como la sumatoria de la contribución de los tres participantes como muestran las ecuaciones (10) energía interna, (11) número de moléculas y (12) entropía.

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad (10)$$

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma \quad (11)$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad (12)$$

Podemos partir de la definición de la energía libre de Gibbs en la ecuación (13) y utilizar la ecuación (1), la ecuación (9) y la suposición de que la superficie es completamente plana ($P^\alpha = P^\beta$) para obtener la ecuación (14).

$$dG = -SdT + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta + \sum \mu_i dN_i + dW \quad (13)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (14)$$

En el equilibrio (todos los μ_i iguales) y en condiciones de temperatura, presión y número de moléculas iguales podemos definir a la tensión superficial mediante la ecuación (15).

$$\left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{T, P, N_i} \equiv \gamma \quad (15)$$

Esta es una definición importante porque nos permite interpretar γ en términos energéticos: la tensión superficial es el incremento de energía libre de Gibbs asociado con el aumento de área superficial (a T , P y N_i constantes). Por tanto, si por efecto de la aplicación de un trabajo, se vence a la tensión interfacial y se incrementa el área superficial de un sistema; se incrementa la energía libre de Gibbs y el sistema se convierte en termodinámicamente inestable. En conclusión: los sistemas emulsionados tienden a la minimización del área de contacto y a la eventual separación de las dos fases dispersas.

Para entender el efecto de la participación de los surfactantes sobre estado termodinámico del sistema es necesario introducir un nuevo concepto: la isoterma de absorción de Gibbs. Mediante la ecuación (16) se describe la energía interfacial, se omite el

término PdV^σ porque se supone despreciable el volumen de la interfase (modelo de Gibbs). Si se integra manteniendo constante T , μ_i y γ se obtiene la ecuación (17).

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sum \mu_i dN_i^\sigma + \gamma dA \quad (16)$$

$$U^\sigma = TS^\sigma + \sum \mu_i N_i^\sigma + \gamma A \quad (17)$$

La derivación de la ecuación (17) y la igualación con la ecuación (16) genera la ecuación (18) que para temperatura constante (isoterma) se puede simplificar en la ecuación (19). A dicha expresión se le conoce como isoterma de absorción de Gibbs y expresa el cambio en la tensión superficial en función del parámetro exceso superficial (Γ) que puede entenderse como la concentración por unidad de área de una sustancia en la superficie entre fases (N_i^σ/A).

$$0 = S^\sigma dT + \sum N_i^\sigma d\mu_i + A d\gamma \quad (18)$$

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (19)$$

A aquellas sustancias con la capacidad de interactuar con las dos fases y migrar a la interfase se les conoce como surfactantes y, como puede inferirse de la ecuación (19) tienen un efecto reductor sobre la tensión superficial y, por lo tanto, facilitan la formación de la emulsión porque incrementan la magnitud del área generada por unidad de energía invertida. Los sólidos estabilizantes en las emulsiones de tipo Pickering tienen un efecto similar: su participación en la interfase modifica la curvatura e intermedia entre las fases.

Desestabilización de emulsiones

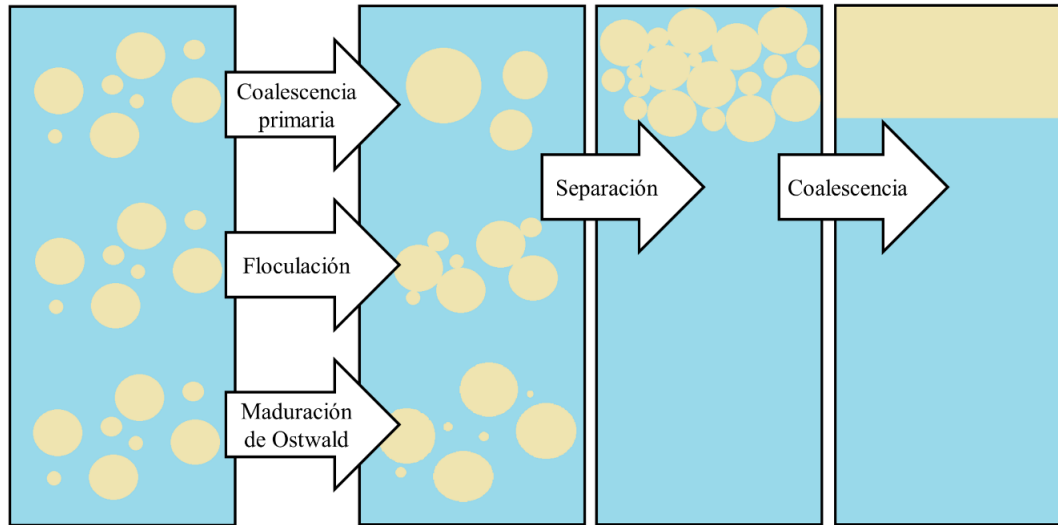


Figura 13. Mecanismos de desestabilización y rompimiento de emulsiones.

La desestabilización de un sistema emulsionado implica la reconstitución de las fases en dos espacios bien diferenciados. Para que tal cosa suceda, se han identificado tres mecanismos de agregación que se describirán a continuación y se presentan gráficamente en la Figura 13.

Floculación

Las gotículas de la fase dispersa colisionan y se adhieren unas con otras en grupos (flóculos) de formación reversible, una agitación suave de un sistema en la etapa de floculación reconstituye a la emulsión.

La facilidad para la formación de flóculos determina la estabilidad de la emulsión, si es difícil que se formen flóculos; la emulsión es más estable. Algunos parámetros relevantes en este fenómeno son la viscosidad de la fase dispersante, el tamaño de las gotículas, la acumulación superficial de cargas y la relación en volumen de fases. (Sinko, 2013)

La viscosidad del medio tiene una relación directa con la movilidad de las gotículas, por lo que una emulsión preparada en un medio muy viscoso será más estable. La modificación de la viscosidad, por ejemplo, por cambios en la temperatura; afecta la estabilidad de la emulsión. El calentamiento disminuye la viscosidad y acelera la separación de las fases. Mediante la ecuación (20) o ecuación de difusión de Stokes-Einstein (Edward, 1970; Stokes-Einstein, 1924), válida para sistemas con partículas esféricas (aproximación apropiada para gotículas líquidas dispersas en medio líquido), se puede comprender el efecto de las condiciones y características del sistema sobre la capacidad de cada gotícula dispersa para movilizarse en el medio: el incremento de temperatura incrementa la movilidad y el incremento de la viscosidad la disminuye. Por tanto, se puede predecir que los sistemas emulsionados serán más estables a bajas temperaturas y que si la fase dispersante o continua es más viscosa, la emulsión será más estable.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (20)$$

El proceso de floculación se puede expresar mediante su caso más simple, la agregación de dos gotículas (A) equivalentes, tal que $A+A \rightarrow A_2$. Para dicho fenómeno, la cinética de formación del dímero se puede expresar mediante la ecuación (21), en donde N_1 es el número de partículas de las gotículas libres y N_2 es el número de agregados de dos gotículas.

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{k}{2} N_1^2 \quad (21)$$

El factor k , que no debe confundirse con la constante de Boltzman de la ecuación (20), se conoce como coeficiente de agregación y puede estimarse mediante la aproximación de Smoluchowski, para sistemas en los que las partículas esféricas que no interactúan mediante la ecuación (22). Se verifica la relación de la facilidad/velocidad del fenómeno de floculación con la temperatura y la viscosidad tal como se discutió previamente.

$$k = \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (22)$$

Los modelos presentados anteriormente son válidos para partículas neutras. No obstante, y por los motivos discutidos en la sección 1.1.1, en los sistemas reales se pueden generar cargas superficiales en sobre las gotículas que aportan un nivel adicional de profundidad al análisis de las dispersiones.

Dado el caso de dos gotículas similares, la carga superficial tendrá el mismo sentido para ambas. El efecto de repulsión resultante dificulta su aproximación y eventual agregación. Esto es un fenómeno común para todas las suspensiones, por lo que se puede

utilizar el concepto de potencial zeta crítico como una medida de la relación entre la carga en la superficie y la estabilidad de la suspensión/emulsión.

En la Tabla 5 se relaciona el umbral estabilidad de diferentes suspensiones acuosas. Como se muestra, el valor de potencial Zeta crítico para las emulsiones de aceite en agua es de 15 mV. La acumulación de cargas puede generar un resultado positivo o negativo, en virtud de la naturaleza del medio y del surfactante. Sin embargo, el valor de la Tabla 5 debe entenderse como el valor absoluto o la magnitud del potencial generado. Por encima del umbral, las partículas o gotículas se repelen. En contraste, si el potencial Zeta es inferior al potencial Zeta crítico; se favorece la agregación y se disminuye considerablemente la estabilidad de la dispersión.

Tabla 5. Potencial Zeta crítico de algunas dispersiones en agua.

Suspensión	Potencial Zeta Crítico (mV)
Emulsiones O/W	>15
Matrices poliméricas	>20
Óxidos metálicos	>40
Soles metálicos	>70

La etapa de floculación depende también de la fuerza iónica de la fase dispersante. En la teoría desarrollada por Derjaguin y Landau e independientemente por Verwey y Overbeek y que se conoce como teoría DLVO (por las iniciales de sus desarrolladores) se describe el potencial total de interacción entre dos partículas dispersas cargadas como la resultante de las fuerzas de repulsión que se generan por la presencia de la doble capa cargada eléctricamente que recubre las partículas y las fuerzas de atracción de interacciones de van der Waals. En la Figura 14 se muestra el potencial entre dos partículas separadas por una distancia d y su evolución con el cambio de la fuerza iónica de la fase dispersante, en donde

L corresponde al ancho de la doble capa eléctrica y r al radio de la partícula. Se observa que en las condiciones en las que se reduce el ancho de la doble capa (mayor fuerza iónica) se forma un mínimo secundario, que se muestra en el espacio indicado en violeta, que corresponde a un arreglo macroscópico poco estable (pozo de potencial poco profundo) que se conoce como floculación (Ohshima, 2014). La teoría DLVO permite entender formalmente la regla empírica de Schulze-Hardy, que relaciona el efecto de los agentes coagulantes con su valencia en solución y que explica que, por ejemplo, el ion Al^{+3} tiene un mayor efecto floculante que otros de menor valencia y que aportan menos a la fuerza iónica de la solución (Trefalt et al., 2020).

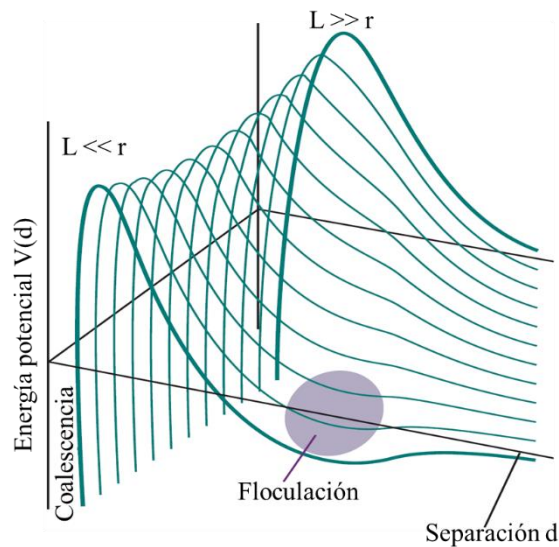


Figura 14. Evolución del potencial entre dos partículas separadas por una distancia d frente a la fuerza iónica de la fase dispersante.

Coalescencia

Una vez se ha producido el contacto entre las gotículas en dispersión y se han formado los flóculos de la fase dispersa, se debe superar la barrera energética entre el mínimo de potencial de poca profundidad de flocculación y el mínimo principal de coalescencia irreversible. La altura de dicha barrera dependerá del potencial Zeta de la superficie de las gotículas y de su radio, además de la constante de Hamaker y de la fuerza iónica de la fase dispersante. Por tanto, la estabilidad de la dispersión puede modularse mediante el ajuste del pH (potencial Z) o de la reducción de la fuerza iónica por precipitación de iones (fuerza iónica).

Lo descrito previamente es relevante a la luz de la teoría DLVO y, por tanto, puede denominarse como el mecanismo electrostático de estabilidad de dispersiones. Sin embargo, es posible que una barrera física ofrezca un impedimento estérico para la agregación de las gotículas. En tal caso, el obstáculo que se debe superar para producir la agregación irreversible dependerá de las características físicas/mecánicas de las membranas superficiales de las gotículas.

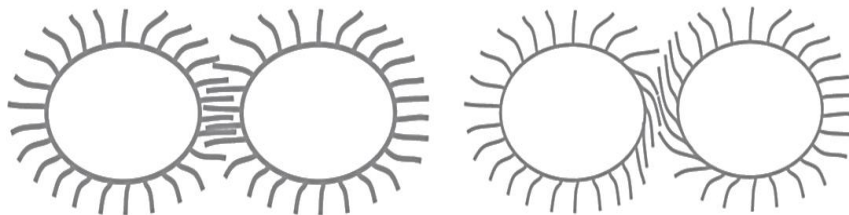


Figura 15. Esquema simplificado de impedimento estéricos a la agregación de gotículas en dispersión.

El mecanismo estérico de estabilidad es frecuente en emulsiones de tipo W/O, ya que en esa dispersión las secciones apolares, normalmente más voluminosas, se proyectan hacia afuera, como se muestra en la Figura 15. La disrupción del mecanismo estérico requiere que se afecte la fortaleza de la membrana (Wardhono et al., 2015) o que se incorpore un agente

emulsificante que desestabilice el cuasiequilibrio de la membrana mediante el mecanismo de Marangoni-Gibbs (Firouzi & Nguyen, 2017).

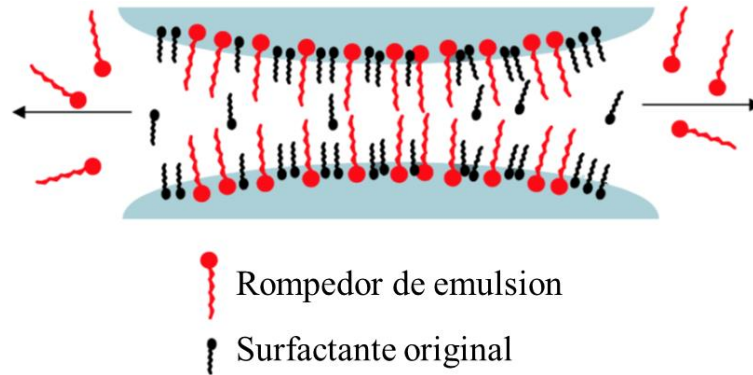


Figura 16. Efecto Marangoni-Gibbs en el espacio entre membranas por adición de un segundo surfactante

En la Figura 16 se muestra el efecto causado por la adición de un segundo surfactante (figura roja) sobre una membrana estabilizada por otro surfactante (figura negra). Como la tensión superficial se verá afectada en el segmento en donde se empiece a depositar el rompedor de emulsión, en aquel punto en donde se reduzca la tensión superficial se experimentará una tensión tangencial que adelgazará/debilitará la membrana. La resistencia de la membrana frente a la coalescencia depende de las condiciones fisicoquímicas de la emulsión y de la capacidad de los surfactantes para ordenarse, dado que la capacidad del segundo surfactante (rompedor de emulsión) para incorporarse en la interfase es determinante para producir algún efecto sobre la membrana.

Maduración de Ostwald

Cómo se discutió en la sección relativa a la tensión superficial y su relación con la presión de vapor, una consecuencia de la aparición de la presión de Laplace es que las gotículas de menor tamaño experimentan una mayor tendencia a disolverse y, por tanto, aquellas de menor tamaño desaparecerán en favor del incremento de volumen de las de mayor tamaño, tal como se muestra en la Figura 13.

A diferencia de la coalescencia o la floculación, este es un fenómeno que sucede a escala molecular, por lo que suele ocurrir más lentamente. Sin embargo, se hace más relevante cuando el radio de las gotículas es muy pequeño, cuando la viscosidad del medio dificulta la floculación o cuando existen barreras electrostáticas o estéricas importantes que impidan la agregación (Taylor & Kabalnov, 2007).

1.1.3. Parametrización de las emulsiones y formulación óptima

Aproximación de la R de Winsor

En su extenso trabajo (“P. A. Winsor, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. Butterworths Scientific Publications. London, 207 S. Mit Zahlr. Tabb. u. Abb. Preis £ 40.—, 1956; Winsor, 1948) sobre la relación entre el comportamiento de las emulsiones y la naturaleza de los diferentes componentes de un sistema ternario integrado por la fase acuosa, la fase oleosa y el surfactante, Winsor establece tres categorías posibles, tal como se muestra en la Figura 17. En los diagramas mostrados se identifican varias regiones, correspondientes a las coordenadas composicionales monofásicas y multifásicas. Cualquier composición

contenida en el espacio debajo de la línea curva supone una dispersión heterogénea con un reparto diferente del surfactante. La descripción e interpretación del valor de R se dará en las próximas páginas.

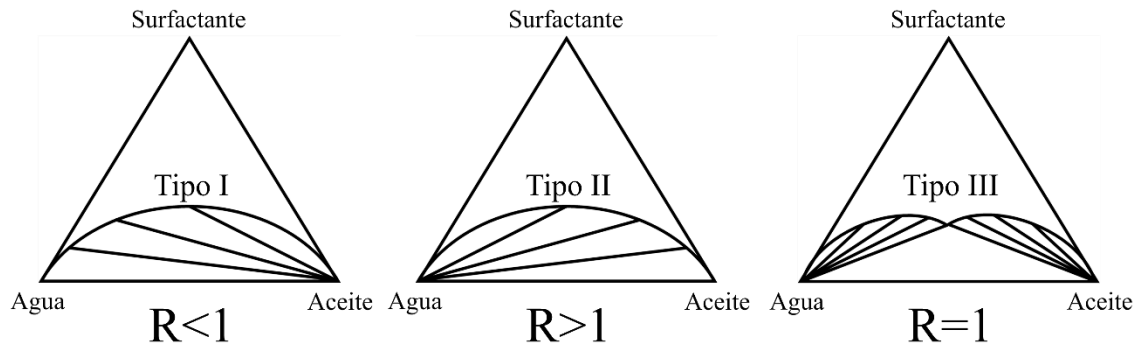


Figura 17. Diagramas ternarios de las categorías de Winsor de sistemas emulsionados.

Como se puede observar, en un sistema Winsor Tipo I el surfactante es soluble principalmente en el la fase acuosa y, por tanto, supone la formación de una emulsión de tipo O/W. En contraste, un sistema de tipo Winsor II supone una emulsión de tipo W/O, mientras que el sistema de tipo Winsor III incluye una región con tres fases que es el resultado de que el surfactante tiene afinidad similar tanto a una fase como a la otra, este comportamiento puede entenderse como una inversión de fase dispersa-dispersante y es una condición crítica para entender la estabilidad o ruptura de un sistema emulsionado.

La importancia de la contribución de Winsor radica en su aproximación molecular a la explicación de las categorías que propuso. En la Figura 18 se relacionan gráficamente las interacciones posibles en un sistema de los cuatro elementos en la interfase: las dos fases (agua W y aceite O) y los sectores hidrofílico (H) y lipofílico (L) del surfactante. En dicho sistema, las interacciones A_{OO} , A_{WW} , A_{HH} y A_{LL} promueven la separación de las fases,

mientras que las interacciones A_{HW} , A_{LW} , A_{HO} Y A_{LO} promueven la estabilidad de la emulsión por la mediación del surfactante.

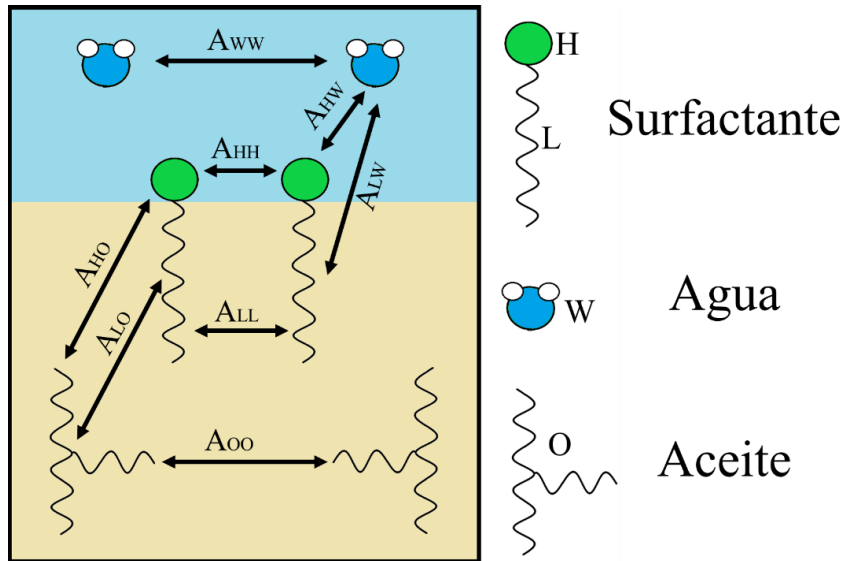


Figura 18. Interacciones moleculares interfaciales en la nomenclatura de Winsor.

Se define como la R de Winsor a la relación entre las interacciones menos polares (oleosas-lipofílicas) respecto de las interacciones más polares (acuosas-hidrofílicas) con la consideración de que el signo positivo indica una aportación a la dispersión y el signo negativo una aportación a la separación de las fases, tal como muestra la ecuación (23). Un Valor de R menor a 1 supone una emulsión de tipo O/W, superior a 1 una de tipo W/O y un R igual a uno es el punto de inversión de fase.

$$R = \frac{A_{HO} + A_{LO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{HW} + L_W - A_{WW} - A_{HH}} \quad (23)$$

Si definimos las interacciones de las fases frente al surfactante como se expresa en la ecuación (24) para el agua y en la ecuación (25) para el aceite y sustituimos los valores

correspondientes en la ecuación (23), obtenemos la ecuación (26) que es la definición convencional del parámetro R de Winsor

$$A_{SW} = A_{HW} + A_{LW} \quad (24)$$

$$A_{SO} = A_{HO} + A_{LO} \quad (25)$$

$$R = \frac{A_{SO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{SW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (26)$$

La disección del fenómeno de formación de emulsiones realizada por Winsor permite predecir los efectos de la modificación de las principales variables de la formulación sobre el parámetro R y, por tanto, sobre el tipo de emulsión de emulsión que se favorecerá. En la Tabla 6 se muestran dichas relaciones. Esto resulta importante para comprender el comportamiento de un sistema emulsionado más allá de su preparación, porque es posible modificar la naturaleza de la emulsión modificando las condiciones de la emulsión o la composición de las fases o de la interfase (Nielloud & Marti-Mestres, 2000).

Tabla 6. Efecto del incremento de algunas variables de una emulsión sobre el parámetro R de Winsor

Variable que se incrementa	Efecto en las interacciones	Efecto en R
Segmento hidrófobo del surfactante	A _{SO} incrementa	↑
Segmento hidrófilo del surfactante	A _{SW} incrementa	↓
Salinidad de la fase acuosa	A _{SW} disminuye	↑
Valencia del electrolito en la fase acuosa (Na ⁺ → Ca ²⁺)	A _{SW} disminuye	↑
Longitud de la cadena de carbono de la fase oleosa	A _{SO} incrementa A _{OO} incrementa	↓
Incremento de temperatura (surfactante no iónico)	A _{SW} disminuye	↑
Incremento de temperatura (surfactante iónico)	A _{SW} incrementa	↓

Parámetro HDL (hydrophilic-lipophilic deviation) de Salager

En su trabajo (Salager et al., 2000) con surfactantes etoxilados en sistemas emulsionados, Jean-Louis Salager y colaboradores proponen un nuevo parámetro que reinterpreta la aproximación de Winsor pero en términos de una expresión que recoge las contribuciones de las composiciones del surfactante, de la fase acuosa, de la fase oleosa y de la temperatura en la ecuación (27) que es la suma algebraica de cada uno de ellos. Este enfoque es importante en la medida que incorpora variables macroscópicas que pueden modificarse fácilmente y, por lo tanto, se puede utilizar como una herramienta de formulación.

$$HLD = f(\text{surfactante}) + f(\text{aceite}) + f(\text{fase acuosa}) + f(T) \quad (27)$$

Para una emulsión estabilizada por un surfactante no iónico la expresión para el parámetro HLD se muestra en la ecuación (28).

$$HLD = k\beta + kACN + bS + C_T(T - 25^\circ C) \quad (28)$$

En donde:

β es un parámetro característico del surfactante que también puede encontrarse en la literatura como C_c y que es negativo para surfactantes con afinidad predominante al agua (muy hidrófilos, alto HLB) y positivo para surfactantes con afinidad predominante al aceite (muy hidrófobos, bajo HLB). El valor efectivo de C_c en una mezcla es el promedio ponderado por la fracción composicional interfacial de cada uno de los surfactantes.

ACN es el número de carbono de alcano que es un parámetro característico de la composición de la fase oleosa e incorpora el grado de apolaridad del aceite.

S es la salinidad de la fase acuosa expresada como porcentaje en peso de cloruro de sodio.

T es la temperatura del sistema.

k, b y C_T son constantes que dependen de la naturaleza de los componentes

A diferencia de la expresión de Winsor (una división), que muestra un valor crítico en la unidad ($R=1$), el valor crítico del parámetro HLD (una sumatoria) es el cero ($HLD=0$). Si la suma algebraica es un resultado negativo, la emulsión favorecida es de tipo O/W (Winsor tipo III). En contraste, un HLD positivo implica una emulsión de tipo W/O (Winsor tipo I).

Un sistema con $HLD=0$ se encuentra en un estado en el que se obtiene la menor estabilidad posible de la emulsión, tal como en la inversión de fase de curvatura cero del estado tipo Winsor II. La Figura 19 fue tomada de la primera entrega (Rondón et al., 2006) de la serie en desarrollo de Salager y colaboradores (Alvarado et al., 2019; Borges Belsay, Rondon Miguel, Sereno Onely, 2009; Delgado-linares et al., 2016; Delgado-Linares et al., 2016; Marquez et al., 2019; Pereira et al., 2011; Rondón et al., 2006, 2008; I. Silva et al., 2014) sobre el uso de la aproximación HLD para entender y optimizar la desestabilización deliberada de emulsiones y muestra como el parámetro HLD recoge efectivamente las contribuciones de las variables de formulación y que para el valor HLD de 0 se obtiene el

sistema menos estable posible, con la estabilidad medida como el tiempo en minutos que toma recuperar la mitad del volumen disperso.

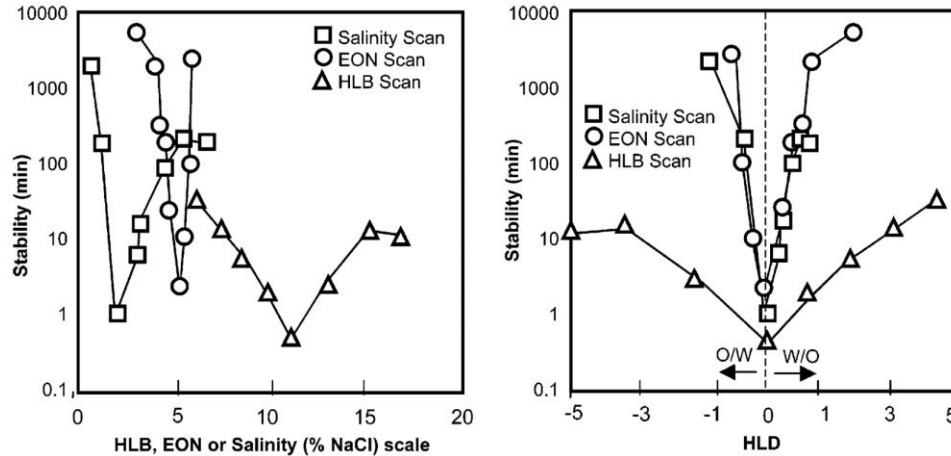


Figura 19. Izquierda: estabilidad de emulsiones en función de diferentes variables de formulación. Derecha: estabilidad de emulsiones en función del HLD (Rondón et al., 2006)

Por tanto, cualquier intento de desestabilización de un sistema emulsionado requiere el ajuste de la formulación de tal manera que se lleve el valor del parámetro HLD a su valor crítico. Si la modificación incluye la adición de un surfactante que actúe como rompedor de emulsión el HLB del surfactante debe ser tal que desplace el valor de HLD en la dirección correspondiente, esto es: desestabilizar una emulsión de tipo W/O (Winsor III, surfactante con bajo HLB) estabilizada por un surfactante X requiere la adición de un surfactante Y que pueda incorporarse en la interfase pero que tenga un HLB mayor (Mercado et al., 2014).

En la Figura 20 se muestra gráficamente como se puede utilizar el parámetro HLB para modificar la estabilidad de la emulsión. En el lado izquierdo del gráfico se encuentra las condiciones de formación de las emulsiones de tipo O/W y se muestra con una flecha roja el valor de HLD de un sistema emulsionado que esta estabilizado por un surfactante X_w , al que se pone el subíndice w (water) para recordar que debe ser soluble en la fase acuosa (Regla de Bancroft, página 41). Para tal caso, la participación de un segundo surfactante Y_w tendrá un

efecto estabilizante si desplaza el HLD del sistema hacia la izquierda, esto es: si el HLB de la mezcla es superior al HLB del surfactante inicial X_w . En contraste, si la adición de Y_w desplaza el valor de HLD del sistema hacia la derecha, porque el HLB de la mezcla es inferior al HLB de X_w , se aproximará dicha emulsión a las condiciones de menor estabilidad posible ($HLD=0$) y se estimulará el rompimiento o desestabilización.

En el costado derecho de la se muestran las condiciones de un sistema emulsionado de tipo W/O. En tal caso, y siguiendo la lógica del párrafo anterior, un surfactante X_o , soluble en la fase orgánica, estabiliza el sistema de partida sobre el que se adiciona el surfactante Y_o . Dicha adición estabilizará el sistema W/O si disminuye el HLB de la mezcla de surfactantes en la interfase y desestabilizará la emulsión si lo incrementa.

Esta interpretación desde el enfoque de los valores de HLB de los surfactantes es válida exclusivamente en las condiciones en las que se conserven los demás factores que construyen el parámetro HLD. Esto es: temperatura, salinidad y composición de fases inalterados.

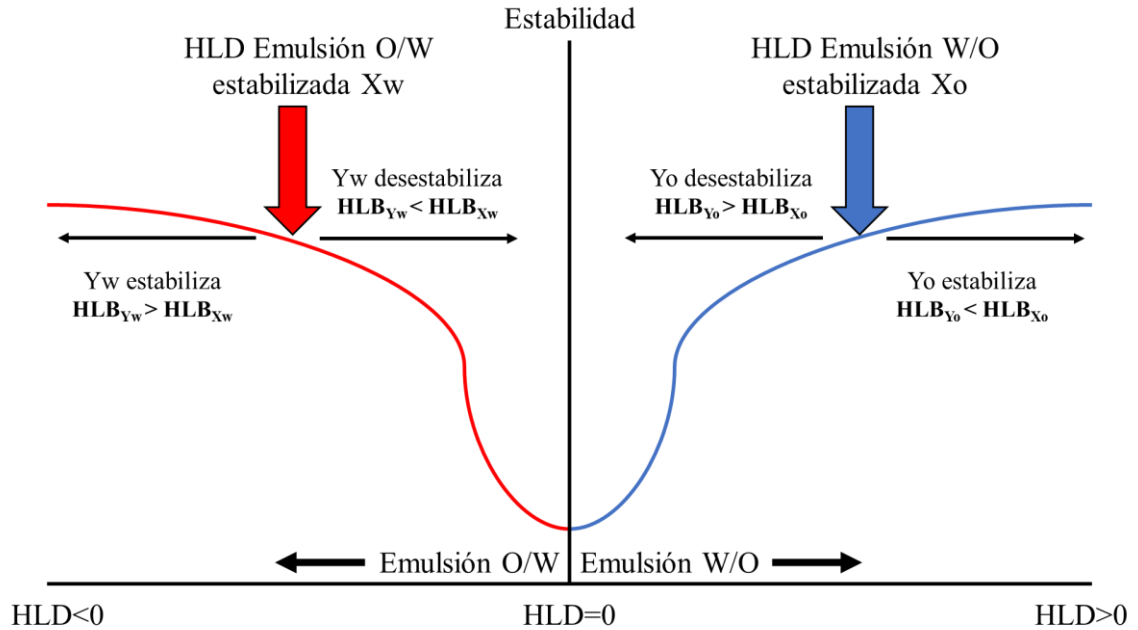


Figura 20. Esquema de interpretación del parámetro HLD y el efecto de la modificación del HLB de los surfactantes en la interfase.

A la luz de la teoría de Salager, se comprende que la elección del surfactante demulsificante o rompedor de emulsión está limitada por las condiciones del sistema emulsionado sobre el que debe actuar. En general, y con los demás factores fisicoquímicos fijos, un rompedor de emulsión debe ser soluble en la misma fase que los surfactantes nativos, pero debe tener más afinidad por la fase contraria.

Además, la teoría SAD (Surfactant Affinity Difference) y su parámetro HLD permite entender claramente el riesgo de sobredosificación. Si se desplaza el parámetro HLD más allá del valor crítico ($HLD=0$) se puede ocasionar un fenómeno de inversión de fase, en la que un sistema emulsionado de tipo W/O se convierta en una emulsión de tipo O/W, o viceversa.

1.2. SISTEMAS EMULSIONADOS EN EL SECTOR PETROLERO

La explotación de los recursos energéticos fósiles requiere de la extracción de hidrocarburos atrapados en formaciones subterráneas. Sin embargo, el fluido obtenido durante el proceso es una mezcla de agua, petróleo y gas, cuya naturaleza y proporción relativa de fases depende de la formación y de las operaciones realizadas durante la perforación y la estimulación (Manning & Thompson, 1995; Zolfaghari et al., 2016). La formación de emulsiones a partir de las fases constituyentes puede suceder antes (Cheng, 2011; Evdokimov & Losev, 2014) o después de la extracción. En la Tabla 7 se relacionan las causas más frecuentes.

Tabla 7. Causas frecuentes de la formación de emulsiones en la operación de explotación de petróleo.

Antes de la extracción	Después de la extracción
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Flujo de las fases a través de los poros de la formación ▪ Agitación vigorosa en el bombeo ▪ Caída de presión en las válvulas de choque ▪ Inyección deliberada de agua, álcali o surfactantes para estimulación ▪ Inyección deliberada de agua para estimulación 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Adición de agua a crudos pesados o extrapesados para facilitar el transporte. ▪ Uso de agua en la operación de remoción de sal.

La emulsificación tiene consecuencias operativas negativas (Thompson et al., 1985) derivadas de presencia de una fase en la otra. Las emulsiones de tipo O/W impiden la reincorporación del agua en los procesos industriales y de estimulación, reducen la cantidad de hidrocarburos recuperados, impiden el vertimiento y disposición del agua e incrementan su posible efecto sobre el medio ambiente. Las emulsiones de tipo W/O suponen que una fracción del fluido que se transporta carece del valor de los hidrocarburos, que se estimula la corrosión de bombas, tuberías y demás facilidades de la operación, que se incrementa la

viscosidad, que se afectan las instalaciones de refinamiento de petróleo y el no cumplimiento de los parámetros de calidad necesarios para la exportación de los hidrocarburos.

Las emulsiones de tipo W/O generadas en el sector petrolero son mezclas muy complejas en las que resulta frecuente la incorporación de sólidos finos de la formación. La fase acuosa es una disolución que puede incluir sales minerales, metales pesados y algunas sustancias agregadas artificialmente de forma intencionada o no, tales como surfactantes o reguladores de viscosidad y pH. La fase oleosa de las emulsiones son los hidrocarburos de la formación. Finalmente, los surfactantes de las emulsiones son fracciones del crudo con presencia de heteroátomos que confieren el carácter anfipático necesario para interactuar también con la fase acuosa. Entre las especies de sustancias con actividad interfacial se incluyen los sólidos inorgánicos, los ácidos orgánicos, las resinas y los asfaltenos (Mukherjee & Kushnick, 1988; Oren & MacKay, 1977; Poindexter & Marsh, 2009). Sin embargo, son estos últimos los principales contribuyentes a los fenómenos interfaciales del sector petrolero (Lv et al., 2017; Pradilla et al., 2016; Tavakkoli et al., 2016; Xiaogang et al., 2009; L. Zhang et al., 2017).

1.2.1. Asfaltenos

La fracción del crudo conocida como asfaltenos es una categoría de solubilidad. Son todas aquellas sustancias que se precipitan del crudo por disolución en n-alcano (típicamente nC_7 o nC_5), pero completamente solubles en tolueno (Mullins, 2010; Speight, 2020).

Los asfaltenos son las moléculas de mayor peso molecular del petróleo, además de las de mayor polaridad. En la Figura 21 se muestran estructuras típicas de una molécula de tipo asfalteno. Como se muestra, su estructura se caracteriza por la presencia de segmentos poliaromáticos y por la presencia de heteroátomos tales como el oxígeno, azufre o nitrógeno que le confieren a los asfaltenos sus principales características: son moléculas con sectores polares que aportan afinidad al agua y tienen la capacidad de agregarse en estructuras multimoleculares. En la Figura 22 se muestra como una molécula de asfalteno individual interactúa con sus similares para formar nanoagregados y posteriormente, clústeres. (Mullins, 2011; Mullins et al., 2007)

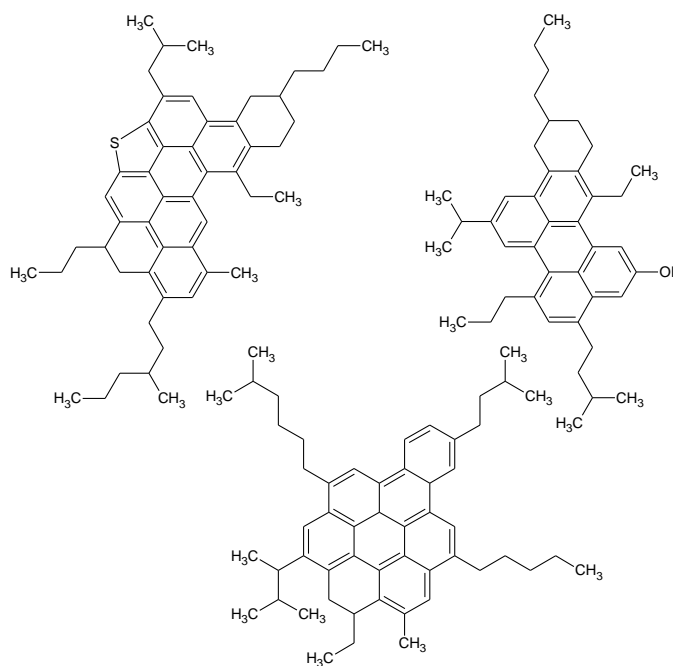


Figura 21. Estructuras típicas de asfaltenos de tipo isla.

Los agregados de asfaltenos pueden precipitarse del crudo causando la oclusión de los poros de la formación o la oclusión de las tuberías de transporte. Pero también tiene

consecuencias negativas sobre la formación y estabilidad de emulsiones de agua en crudo. Aunque la migración de los asfaltenos hacia la interfase con el agua es lenta, una vez se encuentran en el limitado espacio entre fases forman una membrana rígida que supone un obstáculo significativo frente al fenómeno de coalescencia. Por tal motivo, el envejecimiento de la emulsión es uno de los parámetros más importantes en la estabilidad de las emulsiones con asfaltenos como surfactantes. (Langevin & Argillier, 2016)



Figura 22. Grados de asociación de asfaltenos.

El contenido de asfaltenos es mayor en los crudos llamados pesados, el elevado peso molecular de los asfaltenos incrementa la densidad (gravedad API). Otra característica de los crudos pesados es la viscosidad superior, por lo que las emulsiones de crudos pesados son mucho más difíciles de separar en virtud del elevado contenido de surfactantes naturales y de la mayor dificultad a la coalescencia que representa una viscosidad elevada.

La desestabilización química de este tipo de emulsiones se ha discutido previamente, es necesario que se adicione un surfactante que compita con el surfactante pero que reduzca la rigidez de la membrana y modifique el gradiente de tensión interfacial (Figura 16) (Ese et al., 1999; Fan et al., 2010; Y. H. Kim & Wasan, 1996; Le Follotec et al., 2010; Yeung et al., 1999).

1.2.2. Rompimiento de emulsiones en el sector petrolero

Dada la importancia de la eliminación del agua emulsionada del fluido de producción, es frecuente que se utilicen varios enfoques para separar las fases. Adicionalmente a la aproximación química (Adilbekova et al., 2015; Al-Sabagh et al., 2009; Bratskaya et al., 2006; Hartland, 1995; Krawczyk et al., 1991; Maia et al., 2012; Mohammed et al., 1994; Razi et al., 2011; Roodbari et al., 2016; Tong et al., 2013; J. Wang et al., 2010; Zaki, 1997; R. Zhang et al., 2006; Z. Zhang et al., 2004, 2005), existen la alternativa biológica (Bach & Gutnick, 2004; Huang et al., 2013; Kosaric, 1992; Leppchen et al., 2006; A. Singh et al., 2007; Stewart et al., 1983) al rompimiento de las emulsiones, el uso de membranas (Cheryan & Rajagopalan, 1998; Cui et al., 2008; Del Colle et al., 2009; Hong et al., 2002; Karhu et al., 2013; Ko & Pellegrino, 1992; Lipp et al., 1988; Matthiasson & Sivik, 1980; Zhong et al., 2003), la desémulsificación eléctrica (Bresciani et al., 2009; T. Y. Chen et al., 1994; Chiesa et al., 2006; Coutinho et al., 2011; Eow et al., 2001; Eow & Ghadiri, 2002, 2003; C. M. Lee et al., 2001; Lesaint et al., 2009; G. Liu et al., 2003; Sample et al., 1970; Suemar et al., 2012; Yanzhen Zhang et al., 2011) y la irradiación de microondas (Binner et al., 2013; Chan & Chen, 2002; E. B. Da Silva et al., 2014; C. S. Fang et al., 1988; C. S. Fang & Lai, 1995; Ferreira et al., 2013; S. H. Kim et al., 2006; Kuo & Lee, 2010; Mutyala et al., 2010; Parvasi et al., 2014; Samanta & Basak, 2010; S. Wang et al., 2011). En la Tabla 8 se relacionan los diferentes mecanismos mediante los cuales se pueden resolver las emulsiones producidas durante la operación petrolera.

CAPÍTULO 1 – MARCO TEÓRICO

Los aditivos comerciales que fungen como rompedores de emulsión suelen ser mezclas de surfactantes preparadas a la medida y probadas en las condiciones particulares de operación del fluido de producción. Ya que la formulación óptima depende de múltiples factores, cuyos efectos no se pueden prever a priori (Al-sabagh et al., 2011). Las pruebas preliminares requieren del ensayo a pequeña escala de en condiciones de laboratorio con una batería de muchos productos en varios niveles de concentración (Journal et al., 2015). Las estructuras de los rompedores de emulsión incluyen sales orgánicas, copolímeros, dendrímeros, resinas y, recientemente, nanoestructuras.

Tabla 8. Ventaja y desventajas de los diferentes mecanismos de desestabilización de emulsiones

Mecanismo	Ventajas	Desventajas
Químico	Formulación ajustable a medida de la emulsión Separación rápida	Contaminación de la emulsión Contaminación del medio ambiente Impide la emulsificación deseada posterior
Biológico	Ambientalmente compatible Biodegradable Reutilizable	Limita las condiciones operacionales de tratamiento
Membrana	Apto para separar gotículas de dimensiones de micrones No se contamina la emulsión Menor uso de energía que el uso de temperatura	Limitado a emulsiones de tipo O/W Costoso para emulsiones de alto contenido de hidrocarburos
Eléctrica	No se contamina la emulsión Ambientalmente limpio Requiere menos energía que el calentamiento y la centrifugación	Limitado a emulsiones con bajo contenido de agua
Microondas	Acción selectiva en el espacio deseado Calentamiento rápido Disminuye la energía necesaria para calentar No contamina la emulsión	Requiere la adición de rompedor de emulsión para actuar eficazmente

1.3. QUÍMICA Y APLICACIONES DEL ÓXIDO DE GRAFENO

1.3.1 Origen y obtención del óxido de grafeno

El óxido de grafeno es un derivado oxidado de un material natural de características extraordinarias conocido como grafeno (Atilhan et al., 2017; Boyes et al., 2020; Cao et al., 2013; Deka & Chowdhury, 2016; Guilhon et al., 2017; Jung et al., 2012; H. W. Kim et al., 2018; S. Kim et al., 2020; Langer et al., 2020; B. Lee et al., 2010; J. K. Lee et al., 2013; Perreault et al., 2015; Rajapaksha et al., 2019; Shi et al., 2019; A. K. Singh et al., 2013; Tu et al., 2017; S. Zhang et al., 2010; Zhao et al., 2010; P. Zhu et al., 2013), que ha ganado especial notoriedad desde su aislamiento (Novoselov et al., 2004) y cuyo estudio (Geim & Novoselov, 2007) les concedió la condecoración del premio Nobel en 2010 a los investigadores correspondientes (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2010).

A partir de la estructura bidimensional de carbono con hibridación sp^2 se pueden obtener derivados de dimensión 0 (fulereno), dimensión 1 (nanotubo de carbono) o de dimensión 2 (grafeno), tal como se muestra en la Figura 23.

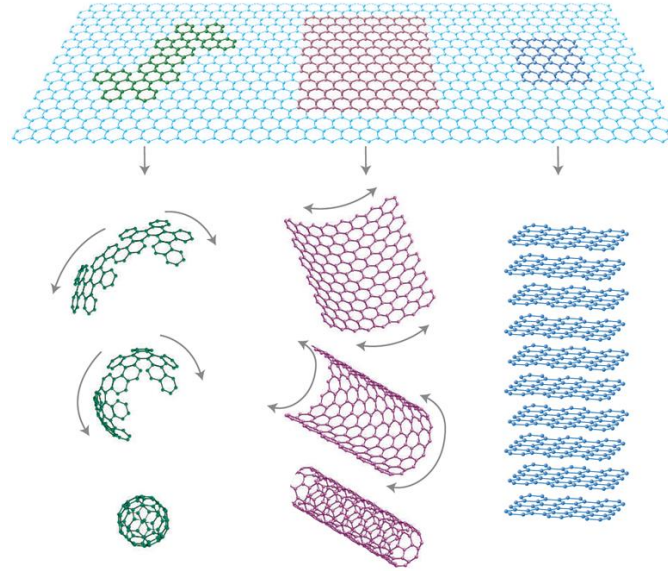


Figura 23. Estructuras de alótipos del carbono derivadas del plano de hibridación sp^2 . (Geim & Novoselov, 2007)

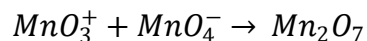
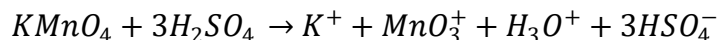
Las capas apiladas de grafeno constituyen un material natural frecuente conocido como grafito. Por tal motivo, la obtención del grafeno y de sus derivados se puede realizar mediante la exfoliación de sus láminas. Dicha aproximación, conocida como top-down, es la más frecuente en la literatura especializada y en la implementación industrial del grafeno, aunque la síntesis a partir de moléculas y estructuras más simples (aproximación bottom-up) también se ha reportado y puede ser más apropiada para la obtención de materiales con propiedades muy específicas (W. Liu et al., 2014).

La disposición poliarómica de las láminas de grafito confiere inercia química al grafeno frente a la mayoría de reacciones, por lo que la modificación química del grafito suele requerir de condiciones extremas. En 1859, Brodie reportó la primera modificación del grafito mediante la oxidación en condiciones fuertemente oxidantes (clorato de potasio en ácido nítrico fumante) durante periodos largos de tiempo. En su trabajo (Brodie, 1983), reportó la obtención de una solución de color amarillo que contiene un material compuesto

por carbono, hidrógeno y oxígeno. 40 años después, Staudenmaier modifica la metodología de Brodie mediante la introducción de ácido sulfúrico y la adición del clorato de potasio de forma repetida, en contraste a la única adición de la propuesta original de Brodie. En ambos casos, la etapa de oxidación puede tomar varios días y se puede liberar dióxido de cloro, por lo que el riesgo de explosión debe tenerse en cuenta.

Un siglo después del trabajo de Brodie, Hummers propone una alternativa de oxidación del grafito mediante la sustitución del clorato de potasio en ácido nítrico por permanganato de potasio y nitrato de sodio en ácido sulfúrico concentrado (Hummers & Offeman, 1958). Si se controla la humedad y la temperatura, la metodología propuesta por Hummers reduce considerablemente la duración de la reacción desde días a horas e incrementa el grado de oxidación del grafito.

En el Esquema 2 se muestra cómo, en las condiciones de reacción, se forma una especie oxidante más fuerte (Mn_2O_7) que el oxidante adicionado originalmente (Koch & Krause, 1982). Sin embargo, el heptóxido de dimanganeso es inestable por encima de los 50 °C, por lo que el control de temperatura es crítico durante la oxidación.



Esquema 2. Formación de la especie oxidante en la metodología de Hummers.

Se ha reportado que se puede incrementar el grado de oxidación mediante el acondicionamiento previo del material de partida. Gorchinskiy propuso en su trabajo de 1999 la exfoliación térmica del grafito en medio ácido como una manera de incrementar la

accesibilidad de la superficie de las láminas de grafeno frente a la acción del oxidante (Kovtyukhova et al., 1999).

Recientemente, Tour propuso una modificación a la metodología de Hummers que implica la eliminación del nitrato (que descarta la generación de óxidos tóxicos de nitrógeno) y la incorporación de ácido fosfórico (Marcano et al., 2010), que resulta en una mayor conservación de la estructura basal de carbono (Higginbotham et al., 2010).

En la Tabla 9 se resumen las principales metodologías utilizadas para la oxidación de grafito (Chua et al., 2012). En el presente trabajo se utilizó la modificación de Tour de la metodología propuesta por Hummers debido a la rapidez y seguridad de la oxidación y a la garantía que ofrece de conservar la estructura basal de grafeno.

Tabla 9. Evolución de las metodologías de oxidación del grafito.

Año	Metodología	Oxidante	Medio
1859	Brodie	KCl ₃	HNO ₃ + H ₂ SO ₄
1898	Staudenmaier	KCl ₃	HNO ₃
1958	Hummers	KMnO ₄ + NaNO ₃	H ₂ SO ₄
2010	Tour	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄

1.3.2 Estructura y química del óxido de grafeno

La primera propuesta de estructura de los derivados oxidados del grafito fue presentada por Hofmann en 1939 (Hofmann & Holst, 1939), en la que se considera que se conserva el carácter plano del grafito de partida y que la oxidación genera anillos epóxicos que se distribuyen de forma aleatoria sobre toda la estructura. En contraste, Ruess (G Ruess, 1946) propone que la oxidación también forma grupos hidroxilos y que el cambio en la hibridación del carbono genera rugosidad sobre el plano basal. Posteriormente, Scholz y

colaboradores (Scholz & Boehm, 1969) desarrollan el modelo de Ruess con la modificación del tipo de funciones presentes: se descartan los grupos epoxi y se agregan los grupos carbonilos y los grupos carboxilos. La versión del modelo de Ruess más reciente fue presentada por Szabo y Décány (Szabó et al., 2006), que conservan el modelo de Scholz Boehm, pero con la adición de los grupos epoxi.

En la actualidad, el modelo más ampliamente aceptado es el propuesto por Lerf y Klinowski (Anton Lerf, Heyong Heb, Thomas Riedl, Michael Forster, 1997; H. He et al., 1998; Lerf et al., 1998), que recoge la hipótesis de Hofmann de planaridad, pero incorpora la presencia de los grupos funcionales ya descritos con la consideración de que su distribución no es aleatoria, sino que los anillos epóxicos y los grupos hidroxilos se encuentran sobre toda la estructura del marco de carbono, pero los grupos carbonilos y carboxilos se encuentran sobre el perímetro de la lámina de óxido de grafeno. La generación de agujeros (defectos) por sobreoxidación genera las condiciones para la generación de grupos carbonilos y carboxilos en posiciones distintas al perímetro, sin embargo, esta alteración del plano basal de partida tiene efectos sobre las características del producto de la reacción (Dimiev et al., 2013). En la Figura 24 se muestran las principales estructuras propuestas.

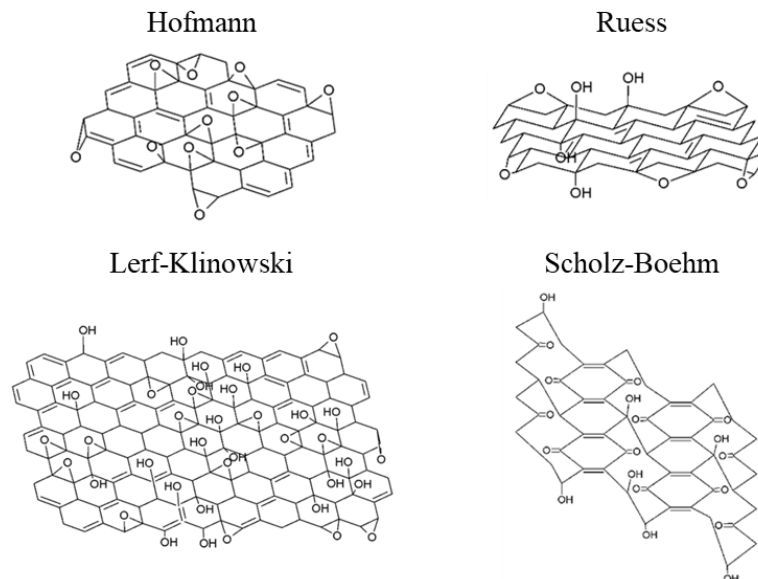


Figura 24. Estructuras propuestas para explicar la reactividad y análisis instrumental del óxido de grafeno

El estudio de mecánica molecular y la reactividad experimental del óxido de grafeno apoyan el modelo de Lerf - Klinowski (Casabianca et al., 2010; Lerf et al., 1998). Por tal motivo, en el presente trabajo se proponen hipótesis y se ofrecen explicaciones suponiendo la veracidad de dicha propuesta estructural.

En la Figura 25 se muestran los tipos y disposición de los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura del óxido de grafeno. Como se puede ver, existen segmentos poliaromáticos heredados del grafito que coexisten con carbonos enlazados a oxígeno. Sobre los primeros se pueden adicionar moléculas orgánicas mediante reacciones de tipo Diels Alder (Sarkar et al., 2011; S. Tang et al., 2017; J. Zhang et al., 2020) o por adición de sales de diazonio (Hetemi et al., 2020; A. Wang et al., 2016). Sin embargo, la reactividad de los segundos es considerablemente mayor y se puede realizar más fácilmente en medio acuoso, en donde es bastante más sencillo suspender el óxido de grafeno (Dreyer et al., 2010).

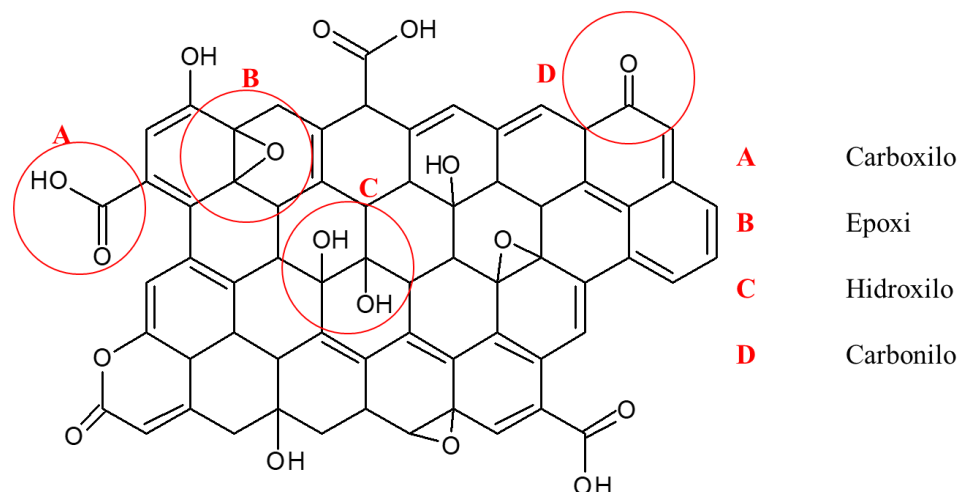


Figura 25. Tipos y distribución de los grupos funcionales oxigenados en el óxido de grafeno.

De entre todas las subestructuras presentes, la más reactiva es el ácido carboxílico (Figura 25A). Si se activa previamente con SOCl_2 , el carbono de la función carboxilo se hace muy reactivo frente a la adición de nucleófilos (Z. B. Liu et al., 2009; Niyogi et al., 2006; X. Z. Tang et al., 2011; Y. Xu et al., 2009), lo que permite hacer una funcionalización muy específica sobre el perímetro de la lámina de óxido de grafeno. Además, en presencia de aminas terminales (para reducir el impedimento estérico) es posible la formación de un enlace tipo amida sobre el carboxilo (Hu et al., 2012; Mejias Carpio et al., 2014; Wu et al., 2014; Yujie Zhang et al., 2011). También es posible la reacción con isocianatos (Dreyer et al., 2011).

Los grupos epoxi (Figura 25B) del óxido de grafeno soportan mucha tensión, en virtud del ángulo del anillo de tres miembros, por lo que posee la inclinación a la apertura del anillo. Se ha reportado que en medio básico y con ayuda de temperatura, moléculas con aminas terminales se pueden adicionar sobre uno de los carbonos (J. L. Chen & Yan, 2010; Eda et al., 2009; Jianghua Liu et al., 2011), lo que permite la funcionalización sobre la

superficie de la lámina del óxido de grafeno y ejecuta una acción reductora sobre los grupos epoxi atacados.

Los grupos hidroxilo (Figura 25C) pueden servir como nucleófilos en adiciones nucleofílicas sobre átomos con deficiencia electrónica tales como cetonas (Gonalves et al., 2010). También se ha reportado la sustitución del grupo hidroxilo por reacción mediada con nitrilos (McGrail et al., 2014).

Por la rapidez y seguridad de la síntesis, la amplia disponibilidad de grupos epoxi sobre el óxido de grafeno y el efecto reductor, se utilizó la aproximación de apertura de los grupos epoxi por adición de aminas en la etapa de modificación del óxido de grafeno descrita en el presente trabajo.

1.3.3 Aplicaciones del óxido de grafeno y uso en sistemas emulsionados.

Tal como se describió en la sección anterior, el óxido de grafeno posee segmentos apolares del esqueleto carbonáceo y funciones oxigenadas polares. Dicha composición le confiere la capacidad de interactuar con la fase acuosa y la fase oleosa de una emulsión dada (Gu et al., 2021). Se ha reportado la formación de membranas de óxido de grafeno (disuelto en agua) en la interfase con aceite (S. Fang, Chen, Wang, et al., 2016). En la Figura 26 se muestra la evidencia presentada por Fang y colaboradores de la migración y organización de GO en la interfase, las fotografías muestran arrugas en la superficie una gota de solución de GO formada en keroseno. La capacidad de formar membranas que recubren fase oleosas se ha aprovechado para estabilizar una clase novedosa de emulsiones de tipo O/O, en la que el

óxido de grafeno sirve como delimitador entre fases apolares (Creighton et al., 2016). Otros estudios han confirmado la actividad surfactante de óxido de grafeno y su capacidad para estabilizar emulsiones (S. Fang, Chen, Chen, et al., 2016; Gudarzi & Sharif, 2011).



Figura 26. Deformación de membrana de GO en interfase agua-aceite. (S. Fang, Chen, Wang, et al., 2016)

La reducción de la tensión interfacial por efecto del óxido de grafeno se ha demostrado para sistemas con solventes polares (D. Chen et al., 2017; Zheng, 2014). Sin embargo, la magnitud del efecto depende fuertemente del pH de la fase acuosa (J. Kim et al., 2010), el tamaño de la lámina de óxido de grafeno (Yuan et al., 2020) y su grado de oxidación (Yang et al., 2019). En la Figura 27 se muestra la relación entre el pH de la solución acuosa de GO y la tensión interfacial frente a tolueno. La diferencia se explica por la protonación de las funciones carboxílicas a pH bajo. Esto es un indicio muy relevante de la posibilidad de ajustar a medida el efecto interfacial causado por el óxido de grafeno si se modifica apropiadamente su estructura y composición polar/apolar: dado que el óxido de grafeno es muy hidrofílico, la reducción en la polaridad de las funciones carboxilo por pasar de su forma deprotonada (carga formal negativa) a su forma protonada (sin carga formal), incrementa la capacidad del GO de interactuar con el tolueno y, por tanto, su actividad en la interfase agua-tolueno.

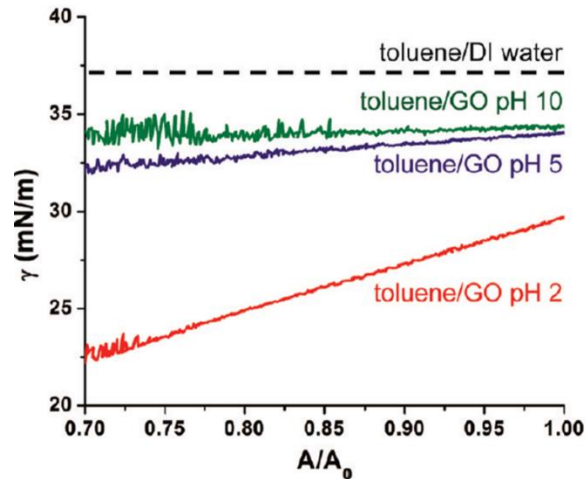


Figura 27. Tensión interfacial Agua-Tolueno en función del exceso superficial y el pH de la fase acuosa. (J. Kim et al., 2010)

La naturaleza anfipática del óxido de grafeno se ha aprovechado extensamente en la formación de emulsiones de tipo Pickering (Y. He et al., 2013; Luo et al., 2018; Nagarajan et al., 2018; Xue et al., 2020; J. Zhu et al., 2020), en las que se ha demostrado que también son muy dependientes del grado de oxidación del GO utilizado (Yang et al., 2019). Por ejemplo, se ha reportado la implementación de emulsiones estabilizadas por óxido de grafeno y sus derivados en aplicaciones de ciencia de materiales mediante la incorporación de asfaltos en cemento (Ma et al., 2020) o en el sector de la explotación petrolera para aplicaciones de recobro mejorado (Khoramian et al., 2019; Radnia et al., 2019).

El carácter de surfactante del óxido de grafeno también se ha explorado en aplicaciones de rompimiento (desestabilización) de emulsiones estabilizadas por moléculas análogas a los asfaltenos mediante estudio de dinámica molecular (Lan et al., 2019) o en ensayos a escala de laboratorio con emulsiones preparadas con crudo (L. Shen et al., 2021).

Existe una gran cantidad de estudios que muestran la efectividad del óxido de grafeno como rompedor de emulsión del tipo O/W en ensayos por adición de solución del GO (Juan

Liu et al., 2015a; Jun Liu et al., 2021; H. Xu et al., 2018), en aplicaciones por filtración en estructuras a base del óxido de grafeno (Ahmed et al., 2021; Contreras Ortiz et al., 2019) o en la incorporación de derivados del GO en materiales compuestos recuperables (Juan Liu et al., 2017; H. Xu et al., 2021). En contraste, la evaluación de los derivados de óxido de grafeno para el rompimiento de emulsiones de tipo W/O, particularmente las del sector petrolero, es muy escasa. Esto puede obedecer a la natural solubilidad del óxido de grafeno en la fase acuosa y a que el rompedor de emulsión debe disolverse en la fase dispersante. Por lo que la implementación del GO como desestabilizante en emulsiones de tipo W/O requiere su modificación estructural para conferirle solubilidad en fase oleosa.

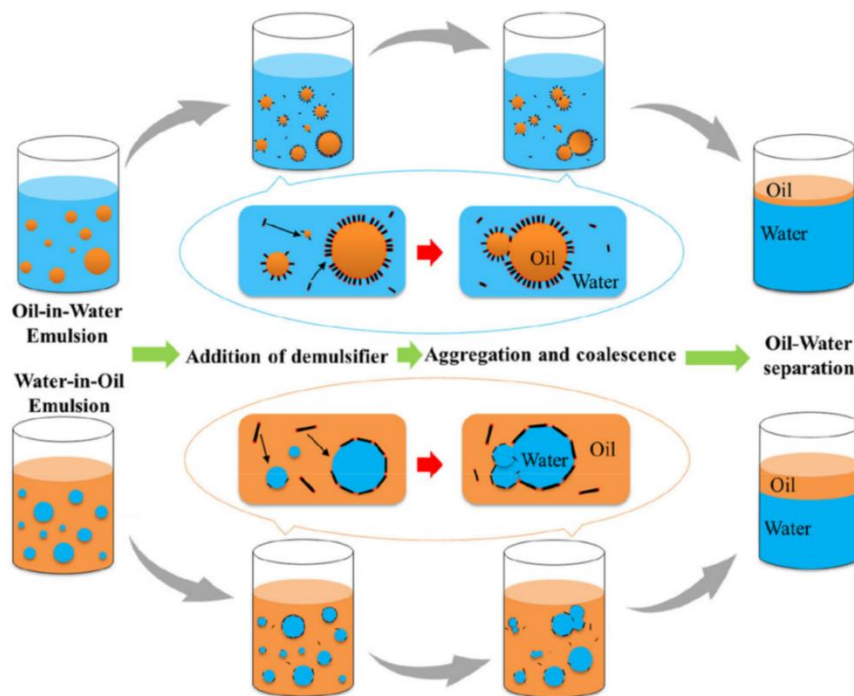


Figura 28. Mecanismo propuesto de la acción del óxido de grafeno como rompedor de emulsión (L. Shen et al., 2021).

El mecanismo propuesto para explicar la acción del óxido de grafeno como rompedor de emulsiones estabilizadas por asfaltenos se muestra en la Figura 28 e implica la interacción del GO con los segmentos poliaromáticos de los asfaltenos en la interfase mediante

interacciones del tipo π - π (Juan Liu et al., 2015b), su captura y el consecuente debilitamiento de la membrana que recubre las gotículas (L. Shen et al., 2021). La disrupción de la membrana reduce considerablemente el impedimento estérico que representa frente a la coalescencia de la gota. Sin embargo, dicho mecanismo requiere que el óxido de grafeno puede movilizarse en la fase continua para poder acceder a la interfase en la que se formó la membrana y que allí pueda interactuar con los surfactantes nativos de la emulsión.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

- La formación de emulsiones requiere de tres elementos fundamentales: dos fases inmiscibles, agitación y un agente estabilizante.
- Los surfactantes (o tensoactivos) son moléculas con capacidad de interactuar con la fase dispersa y la fase continua, cuya naturaleza y concentración determinan la estabilidad y el tipo de emulsión que se formará.
- La desestabilización química, por adición de un surfactante X, de un sistema emulsionado que es estabilizado por un surfactante Y, requiere que se modifique la composición interfacial de tal forma que se aproxime el valor de HLD al mínimo del sistema. Esto es: para romper una emulsión de tipo W/O se debe adicionar un rompedor de emulsión que sea soluble en la fase oleosa (fase dispersante) pero que sea más afín al agua que el surfactante nativo que estabiliza la emulsión.

- Las emulsiones de tipo W/O que se forman durante las operaciones de explotación de hidrocarburos están estabilizadas principalmente por asfaltenos.
- El óxido de grafeno se ha probado como un material con capacidad de desestabilizar emulsiones de tipo O/W en virtud de su solubilidad en agua y su capacidad de interactuar/capturar hidrocarburos en dispersión acuosa. Se ha demostrado su actividad interfacial y la posibilidad de ajustar a medida la naturaleza y composición de sus derivados.

CAPÍTULO 2

OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO

“In graphene we have a unique combination of properties, which are not seen together anywhere else”

-Konstantin Novoselov

En este capítulo se describen las metodologías de obtención y modificación del óxido de grafeno. Se presenta la caracterización instrumental y el estudio interfacial de los materiales obtenidos.

2.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

2.1.1. Materiales y reactivos

Tabla 10. Reactivos utilizados en la obtención de óxido de grafeno.

REACTIVO		GRADO	CAS
Grafito	C	99.99%	7782-42-5
Ácido fórmico	HCOOH	98-100% ACS	64-18-6

Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	85% ACS	7664-38-2
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-98% ACS	7664-93-9
Permanganato de potasio	KMnO ₄	99.0% ACS	7722-64-7
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	30% ACS	7722-84-1

En la Tabla 10 se relacionan los reactivos utilizados durante el procedimiento de síntesis. Todos fueron utilizados en las condiciones de presentación comercial y dentro de su periodo de vigencia (si aplica). Las medidas de masa se realizaron con balanza analítica (sensibilidad ± 1 mg). Las medidas de volumen se realizaron con material volumétrico clase A, debidamente limpio y purgado.

2.1.2. Procedimiento de síntesis

Se obtuvo óxido de grafeno mediante una ruta *top-down* siguiendo la modificación de Tour (Marcano et al., 2010) del método de Hummers (Hummers & Offeman, 1958) implementada previamente en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (Gómez, 2012). En la Figura 29 se muestra un esquema simplificado de la ruta de obtención de óxido de grafeno.



Figura 29. Etapas de la obtención de óxido de grafeno (GO).

Exfoliación

En la primera etapa se acondiciona el grafito para la oxidación mediante la aplicación de ultrasonido en un medio fuertemente ácido. En la Figura 30 se ilustra el proceso de exfoliación y recuperación del grafito exfoliado. Se agrega 1 gramo de grafito en un vaso de precipitado y se agregan 50 mL una mezcla 1:1 en volumen de ácido fórmico y ácido fosfórico. La suspensión de grafito se homogeniza con un agitador magnético a 500 rpm por 10 minutos y con aplicación de ultrasonido durante 120 minutos. El grafito se recupera de la mezcla mediante filtración al vacío y posterior lavado exhaustivo con agua destilada hasta pH neutro. El sólido obtenido se seca en horno a 110 °C durante la noche.

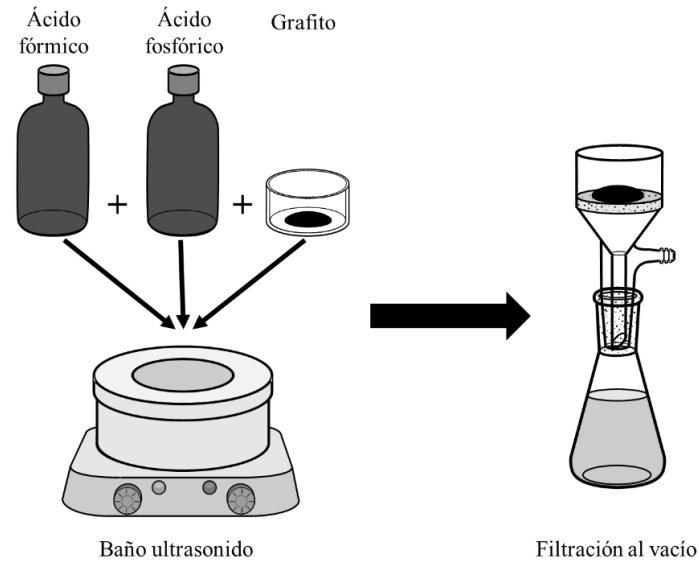
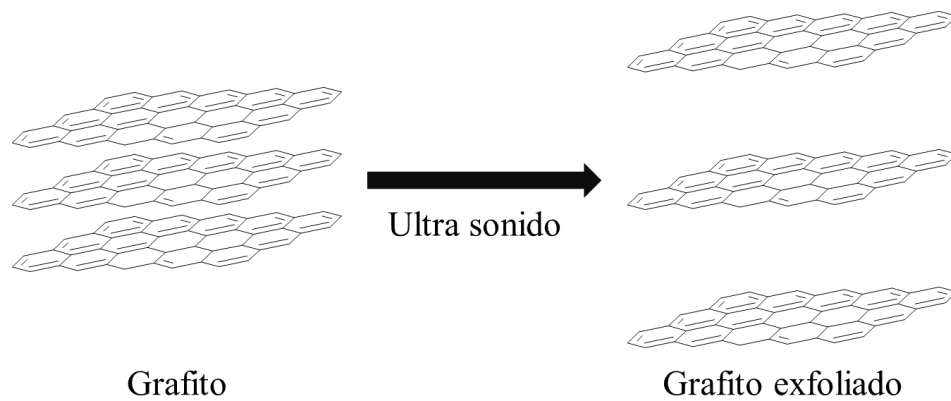


Figura 30. Proceso de exfoliación de grafito.

Durante la exfoliación se incrementa el espacio interlaminar de las capas apiladas en el grafito como se muestra en Esquema 3 . Se ha reportado que esto incrementa la eficiencia en la oxidación del grafito porque se aumenta el acceso de las especies oxidantes a la superficie de las láminas (Geng et al., 2009).



Esquema 3. Preparación del grafito para la oxidación por aplicación de ultrasonido.

Oxidación

En la segunda etapa se expone el grafito exfoliado a un medio fuertemente oxidante generado por la adición de permanganato de potasio en medio muy ácido. En la Figura 31 se muestra el proceso de oxidación con el viraje de color asociado a cada paso. Se agregan 0.5 gramos de grafito exfoliado, 60 mL de ácido sulfúrico y 6,7 mL de ácido fosfórico en un vaso de precipitado. Se homogeniza la mezcla con un agitador magnético a 500 rpm y se lleva a 50 °C. Se adicionan lenta y cuidadosamente 3 gramos de permanganato de potasio y se conserva la temperatura durante 4 horas. Se interrumpe el calentamiento y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se interrumpe la reacción por adición gota a gota de (aproximadamente) 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30% hasta viraje de color al amarillo mate y ausencia de efervescencia en la adición. Se enfría la mezcla con adición de 150 mL de agua destilada a temperatura inferior a 5 °C y se deja reposar durante 24 horas.

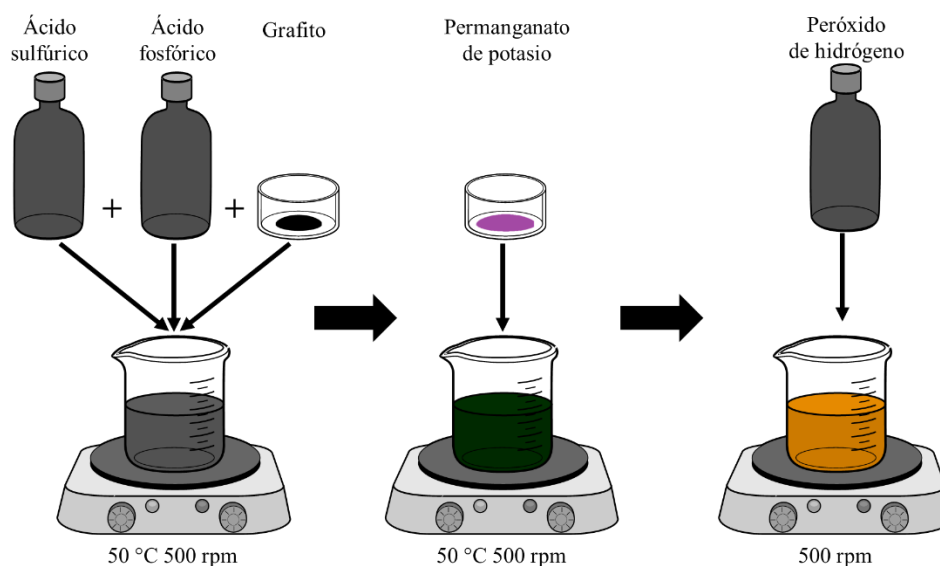
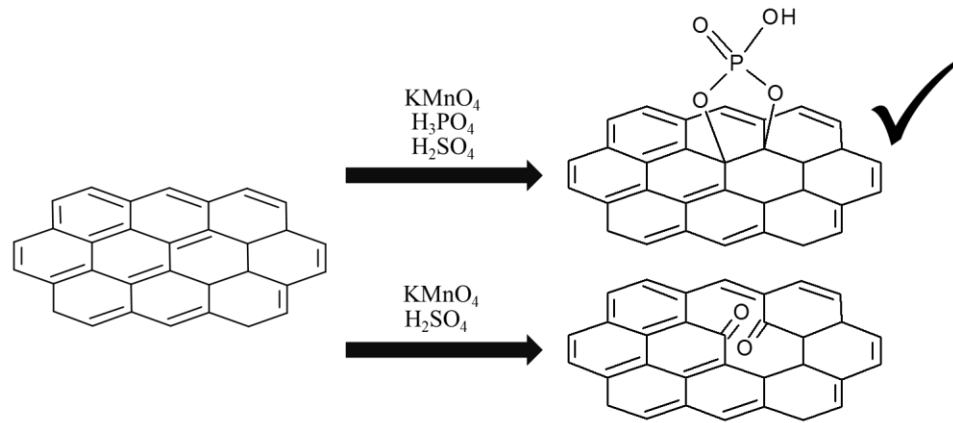


Figura 31. Proceso de oxidación del óxido de grafeno.

En el Esquema 4 se muestran los productos de oxidación posibles en función del medio de reacción. La presencia de ácido fosfórico impide la desconexión de los átomos vecinos de carbono por sobre oxidación. Se utilizó la aproximación de Tour para minimizar el daño al esqueleto basal de carbono (Higginbotham et al., 2010), de manera que se incremente la capacidad del GO producido de interactuar con los asfaltenos.



Esquema 4. Productos de oxidación empleando diferentes medios de reacción.

Purificación y conservación

En la tercera etapa se recupera y limpia el óxido de grafito y se convierte en óxido de grafeno por exfoliación vigorosa con ultrasonido en medio acuoso. En la Figura 32 se muestra el cambio de coloración asociado a la conversión.

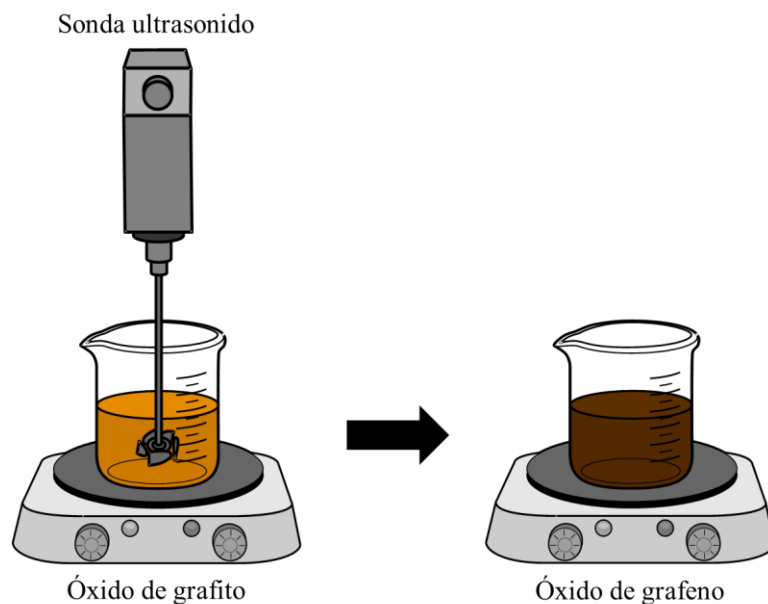


Figura 32. Exfoliación de óxido de grafito y conversión en óxido de grafeno.

Después de 24 horas de reposo a temperatura ambiente, el óxido de grafito se deposita en el fondo del recipiente. Por tal motivo, se retira el sobrenadante del último paso de la etapa anterior y se transfiere la pasta precipitada en viales de centrifuga de 50 mL. Se adiciona agua tipo 1 y se agita manualmente hasta disolver completamente la pasta, se centrifuga a 4000 rpm por 15 minutos. Se retira el sobrenadante y se repite el lavado hasta obtener pH neutro. La solución final se somete a ultrasonido de sonda durante una hora y media en ciclos de 15 minutos. El óxido de grafeno en solución que se obtuvo se muestra en la Figura 33.

El óxido de grafeno se recupera de la solución final mediante liofilización. El sólido obtenido es una espuma de color pardo oscuro que se conserva en desecador. En adelante, este material se refiere como GO-4H.

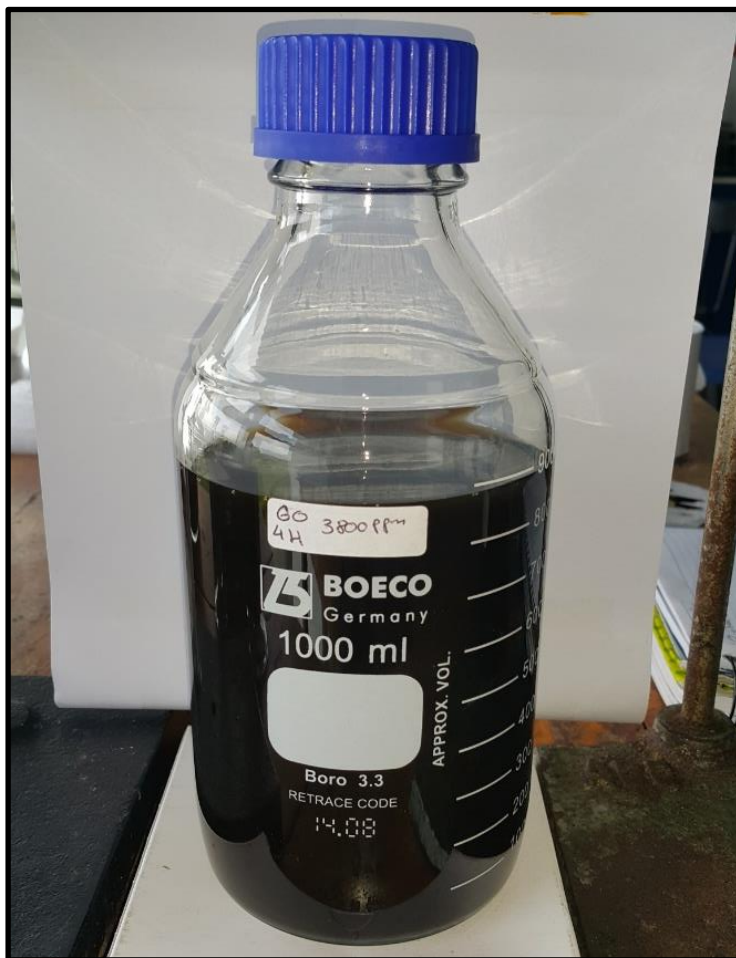


Figura 33. Solución acuosa de óxido de grafeno preparado.

2.1.3. Caracterización del óxido de grafeno

Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)

Óxido de grafeno almacenado en desecador por siete días se dispuso sobre la superficie de lectura en modo ATR (Attenuated total reflection) de un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific (MIR:400-4000 cm^{-1} , NIR: 4000-11000

cm^{-1}) y se condujo el análisis espectroscópico, que se realizó entre los 4000 cm^{-1} y los 400 cm^{-1} con 32 escaneos.

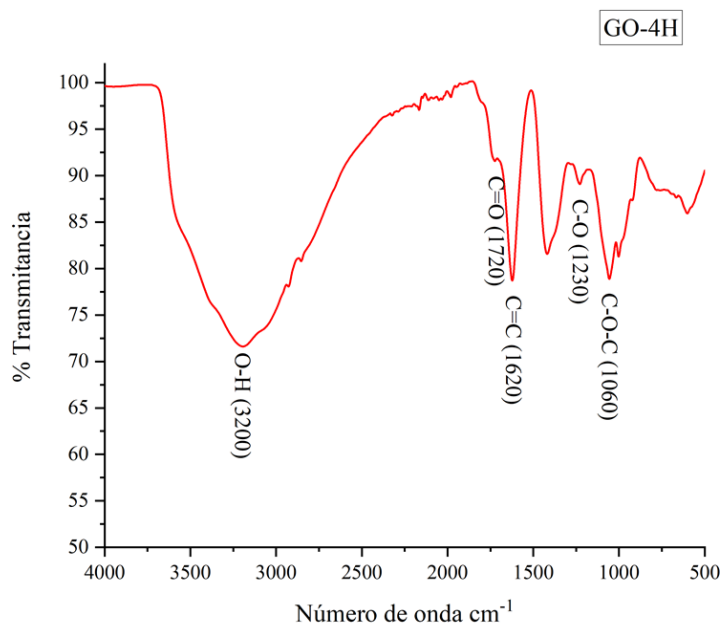


Figura 34. Espectro IR del óxido de grafeno sintetizado.

En la Figura 34 se muestra el espectro FTIR del óxido de grafeno obtenido tal como se describió en la sección 2.1.2. Se observan las bandas características del óxido de grafeno que han sido extensamente descritas en la literatura especializada (Çiplak et al., 2015; Emiru & Ayele, 2017; Jalili-Firoozinezhad et al., 2017a, 2017b; Khalili, 2016; Juan Liu et al., 2015b). La banda ancha entre 3500 y 2500 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace oxígeno – hidrógeno (O-H) de los abundantes grupos hidroxilos presentes en la superficie del óxido de grafeno. La banda débil sobre 1720 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de estiramiento del doble enlace carbono (C=O) de la función orgánica carbonilo de los grupos carboxílicos. La banda de intensidad media sobre 1620 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del doble enlace carbono – carbono (C=C) de la estructura basal del óxido de grafeno que se ha conservado del grafito precursor. Finalmente, las bandas en

torno a 1230 y 1060 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces carbono – oxígeno de los grupos epoxi (C-O-C).

La presencia en el espectro infrarrojo de las bandas descritas confirma instrumentalmente la generación de grupos oxigenados en el material obtenido como consecuencia de la oxidación del grafito.

Espectroscopia Raman

Óxido de grafeno almacenado en desecador por siete días se dispuso sobre un portamuestras de microscopía limpio y seco. La muestra se ubicó en un microscopio confocal Raman LabRam HR Evolution-Horiba Scientific para el análisis instrumental por espectroscopia Raman. Los parámetros de adquisición de la toma de datos fueron: objetivo de 100X, filtro de 1%, láser de 532 nm tiempo del láser 1 y 50 escaneos.

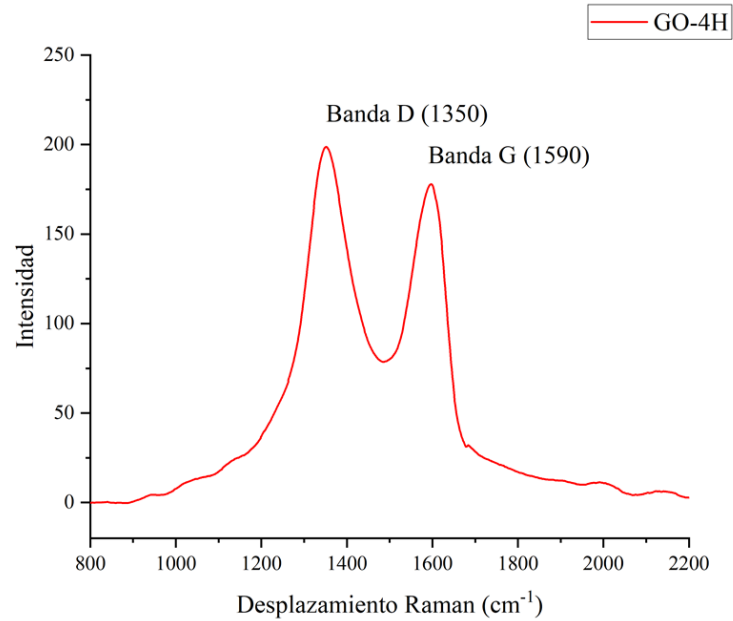


Figura 35. Espectro Raman del óxido de grafeno sintetizado.

En la Figura 35 se muestra el espectro Raman del óxido de grafeno (GO-4H) obtenido mediante el método descrito en la sección 2.1.2. Se evidenció la presencia de las dos señales características de los materiales gráfiticos y extensamente descritas en la literatura especializada (Das et al., 2008; Mattevi et al., 2009; Pimenta et al., 2007; Scardaci & Compagnini, 2021; J. Shen et al., 2009; J. Wang et al., 2014): una banda con máximo en 1590 cm^{-1} que depende de los átomos de carbono con hibridación sp^2 propias del esqueleto basal heredado del grafito de partida, por lo que se denomina como banda G; y una banda con máximo en 1350 cm^{-1} que depende de los átomos de carbono con hibridación sp^3 y que corresponde a las posiciones sobre las que se interrumpe deslocalización electrónica de la estructura poliaromática por la adición de las funciones oxigenadas sobre el óxido de grafeno, por lo que se consideran defectos de la estructura y explica denominación de la banda como D.

El análisis de la información proporcionada por el espectro Raman permite estimar el grado de oxidación del material gráfitico mediante la relación expresada en la ecuación (29). La relación es una media entre los átomos con hibridación sp² y aquellos con hibridación sp³. Por tal motivo, un valor del parámetro R_{DG} mayor sugiere una mayor modificación del esqueleto de grafito por efecto de la oxidación.

$$R_{DG} = I_D/I_G \quad (29)$$

Adicionalmente, se puede estimar la distancia media entre defectos (LD) de la estructura de óxido de grafito mediante la expresión de Tuinstra-Koenig (Dresselhaus et al., 2010; TUINSTRA F & KOENIG JL, 1970) que se muestra en la ecuación (30). En donde C(λ) corresponde a la longitud de onda de excitación Raman.

$$LD = \sqrt{\frac{C(\lambda)}{R_{DG}}} \quad (30)$$

Tabla 11. Parámetros estructurales del óxido de grafito obtenidos mediante espectroscopía Raman.

Material	Relación D/G	LD
GO-4H	1.50	8.25 nm

En la Tabla 11 se muestran los parámetros calculados para el óxido de grafito. Más adelante se compararán estos valores con los correspondientes a los de los materiales derivados.

Difracción de rayos X

Óxido de grafeno almacenado en desecador por 7 días se analizó en un difractómetro de polvo Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci. El análisis se condujo con un barrido de 2θ en el rango de 3.5° hasta 70° . En la Figura 36 se muestra el difractograma de rayos X del GO obtenido tal como se describió en la sección 2.1.2. Se observó el pico característico del apilamiento entre láminas (002) sobre 9.28° en el eje 2θ , que ha sido descrito extensamente en la literatura especializada (Boukhvalov & Katsnelson, 2008; Kaushal et al., 2019; Szabó et al., 2005).

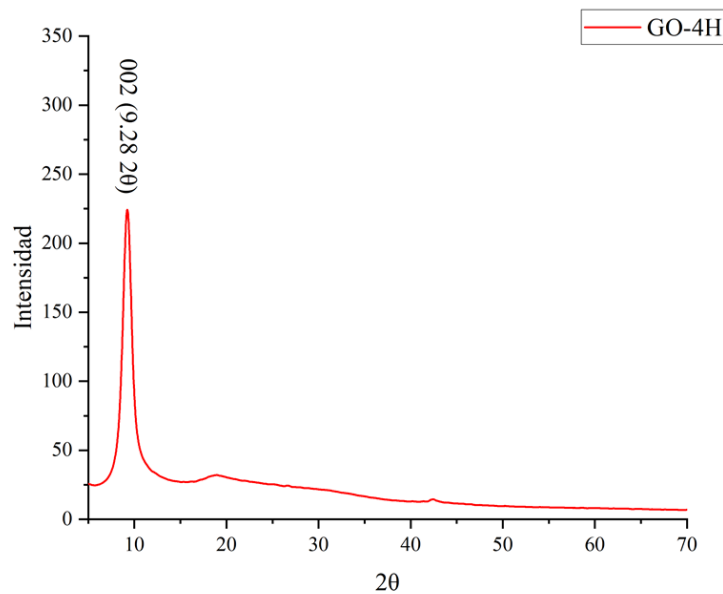


Figura 36. Difractograma de rayos X del óxido de grafeno obtenido.

Utilizando la expresión de Bragg que se muestra en la ecuación (31) se puede determinar la distancia media de láminas de óxido de grafeno (Stobinski et al., 2014). El cálculo de la anchura promedio de las hojuelas apiladas se realizó mediante la expresión de

Scherrer que se muestra en la ecuación (32). En donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, $\beta_{(h,k,l)}$ es la anchura del pico a mitad de altura y θ es el ángulo de máxima intensidad (en radianes) Con la d_{002} (distancia entre láminas) y L_a (anchura de la estructura apilada de varias láminas) se puede estimar el número de hojuelas de óxido de grafeno que componen cada agregado de GO.

$$d_{(h,k,l)} = \frac{\lambda}{2 \text{sen} \left(\frac{2\theta}{2} \right) \left(\frac{2\pi}{360} \right)} \quad (31)$$

$$L_a = \frac{\lambda}{\beta_{(h,k,l)}} \cos \theta \quad (32)$$

Tabla 12. Parámetros estructurales del óxido de grafeno obtenidos mediante difracción de rayos X.

GO-4H	
Reflexión 002 (2θ)	9.280
Ángulo θ (Rad)	0.081
β₀₀₂ [°]	1.428
β₀₀₂ [rad]	0.024
d₀₀₂ [Å]	9.520
L_a [Å]	57.560
Nº láminas	6

En la Tabla 12 se relaciona los parámetros estructurales del óxido de grafeno que se obtuvieron mediante el análisis por difracción de rayos X. El desplazamiento del pico 002 del grafito (esperado sobre un valor de 2θ aproximado de 25-30°) es una manifestación de la pérdida de cristalinidad del material de partida por efecto de la incorporación de las funciones oxigenadas del óxido de grafeno.

Difracción de rayos X de ángulo pequeño

El análisis SAXS (Small Angle X-ray Scattering) se realizó en el Laboratorio de Difracción del Instituto de Química Avanzada de Cataluña (IQAC). Para lo cual se depositó el óxido de grafeno en las capsulas portamuestras del espectrómetro Hecus X-ray Systems GMBH Graz modelo S3 Micro con focalización puntual, dos detectores lineales y detector 2D. La potencia de radiación del equipo se fijó a 50 kV y 1 mA. Se realizó el análisis por duplicado en el intervalo de 2θ entre 0.2° hasta 8° .

En la Figura 37 se muestra el difractograma de ángulo pequeño del óxido de grafeno y se acompaña con la regresión lineal del primer tramo, que permite estimar el radio de giro medio (R_g) de los segmentos cristalinos mediante la aproximación de Guinier (Amundaraín Hurtado et al., 2011; Guinier & Fournet, 1955; Storm et al., 1993) de la dispersión de radiación que se muestra en la ecuación (33). Para poder obtener información a partir de los resultados experimentales se puede entender dicha ecuación como una recta con la pendiente m que contiene el valor R_g , tal como se muestra en la ecuación (34).

$$\ln I(Q) = \ln I(0) - q^2 \left(\frac{R_g^2}{3} \right) \quad (33)$$

$$y = mx + b$$

En donde:

$$y = \ln I(q)$$

$$b = \ln I(0)$$

$$m = -\frac{R_g^2}{3}$$

$$R_g = \sqrt{-3m} \quad (34)$$

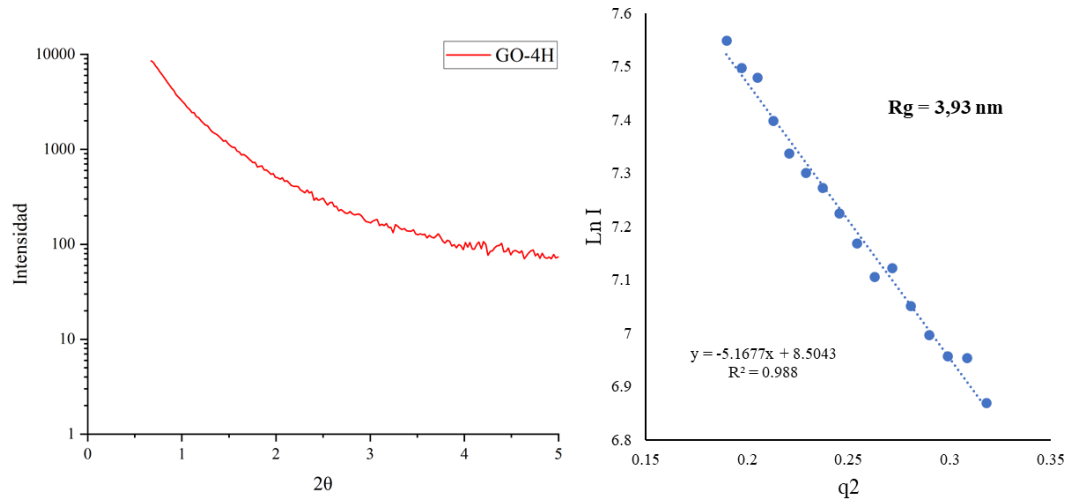


Figura 37. Análisis SAXS del óxido de grafeno obtenido. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.

Es notable que el valor del radio de giro que se calculó mediante el análisis SAXS es, aproximadamente, la mitad de la distancia media entre defectos (interrupción de la continuidad poliarómica de la estructura basal del grafeno) que se pudo calcular a partir de la espectroscopia Raman mediante la expresión de Tuinstra-Koenig que se muestra en la ecuación (30). En la Tabla 13. Comparación entre R_g , obtenido mediante espectroscopia SAXS, y LD, obtenido mediante espectroscopia Raman

Tabla 13. Comparación entre R_g , obtenido mediante espectroscopia SAXS, y LD, obtenido mediante espectroscopia Raman.

Material	R_g	$2 R_g$	LD
GO-4H	3.93nm	7.86 nm	8.25 nm

Microscopia electrónica de barrido (SEM y EDX)

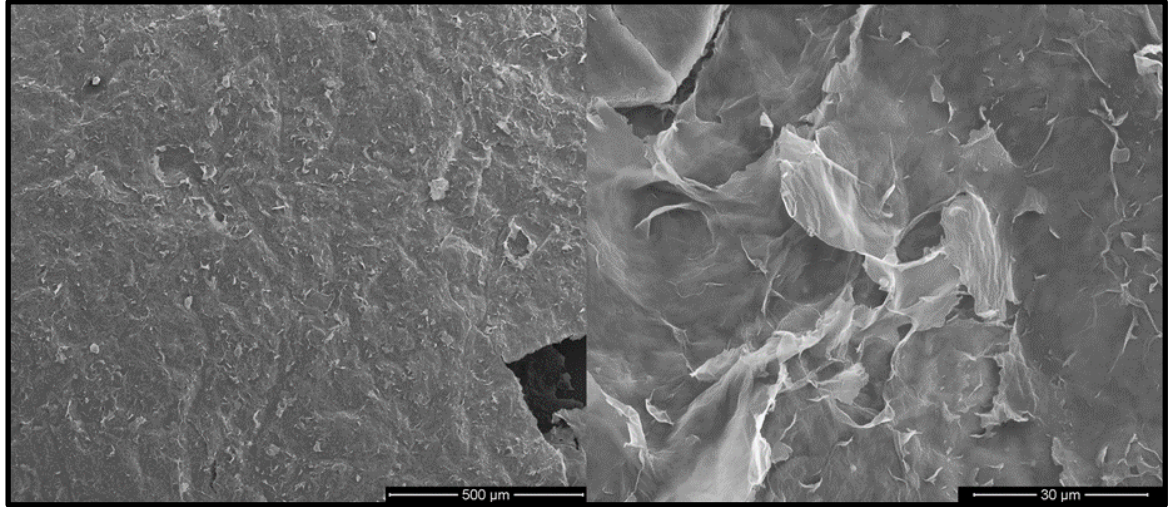


Figura 38. Microfotografía SEM del óxido de grafeno obtenido. Izquierda: 200X. Derecha: 3000X.

Óxido de grafeno liofilizado y seco se inspeccionó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Se utilizó un microscopio electrónico FEI Quanta 650 FEG ubicado en el Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander. En la Figura 38 se muestra la morfología superficial en seco del óxido de grafeno con dos diferentes niveles de magnificación. Se observaron pliegues similares a velo que es consistente a la descripción morfológica que se ha encontrado en la literatura especializada (Wilson et al., 2009). En la imagen de mayor magnificación se ve claramente la naturaleza laminar del material.

El instrumento utilizado también permite el análisis elemental del material mediante la técnica EDX (Energy-dispersive X-Ray). En la Figura 39 se muestra el espectro EDX del óxido de grafeno que se complementa con los valores correspondientes de la relación

composicional en términos de masa y de relación atómica que se muestran en la Tabla 14. La participación composicional del oxígeno es consistente con los valores encontrados en la literatura especializada (Boehm, 2002; Feng et al., 2011) y se puede aproximar con la fórmula aproximada de 1.8 átomos de carbono por cada átomo de oxígeno.

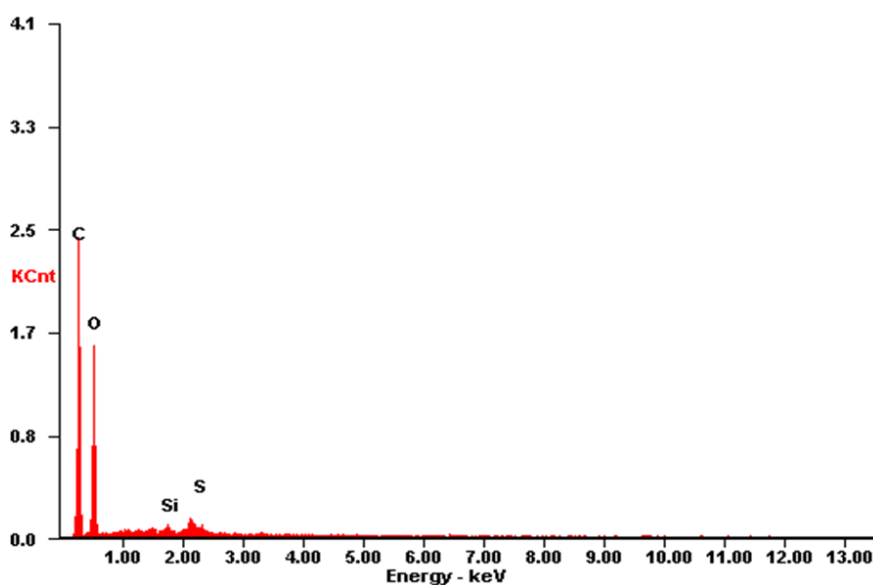


Figura 39. Espectro EDX del óxido de grafeno obtenido.

Tabla 14. Composición elemental del óxido de grafeno obtenido.

Átomo	Porcentaje en masa	Porcentaje atómico
Carbono	57.2	64.0
Oxígeno	42.8	36.0

Tensiometría interfacial

La adquisición de datos de la medida de tensión interfacial (IFT, interfacial tension) se realizó en condiciones normales de laboratorio (presión atmosférica y 25 °C) utilizando

un tensiómetro OCA-15EC (Dataphysics) en la modalidad de gota pendiente tal como se muestra en la Figura 40. Los experimentos se extendieron por 30 minutos, en los que se realizó 1 medida por segundo durante los primeros 5 minutos y una medida cada 5 segundos en el tiempo restante. Los cálculos para la conversión de las fotografías en valores de tensión interfacial se realizaron con ayuda del software accesorio de Dataphysics SCA20 (Versión 4.3.11). El parámetro de las dimensiones de la aguja se corrigió midiendo su diámetro con un pie de rey electrónico calibrado.

Todo el material utilizado fue escrupulosamente purgado con solución de ácido nítrico 5% vol y enjuagado repetidamente con agua desionizada. Se garantizó la completa limpieza del material midiendo la tensión interfacial aire-agua de una burbuja (20 μL) formada tal como se muestra en la Figura 40. Se consideró aceptable el estado del equipo si el promedio de un triplicado se encontraba en el rango de 72 ± 0.5 mN/m. En todos los casos, es la fase acuosa aquella que constituye el medio externo en el que se forma la gota.

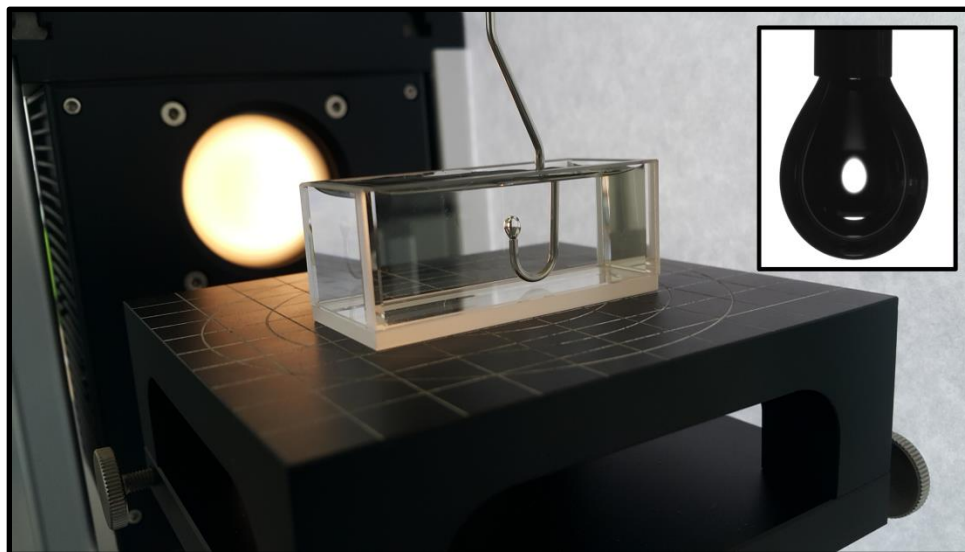


Figura 40. Medida de tensión interfacial.

Se preparó una disolución acuosa de 1000 ppm óxido de grafeno (GO-4H) y se aplicó ultrasonido durante 10 minutos para garantizar la homogeneidad de la solución. Posteriormente se prepararon 2 diluciones: 500ppm y 1000 ppm y se realizó por triplicado una medida de tensión interfacial de una gota de tolueno (30 μ L) formada en cada solución de óxido de grafeno. En la Figura 41 se observa el cambio en la tensión interfacial con respecto al tiempo durante el experimento. Se constata que el óxido de grafeno sintetizado tiene un débil efecto como surfactante que se manifiesta en la disminución sostenida en la IFT.

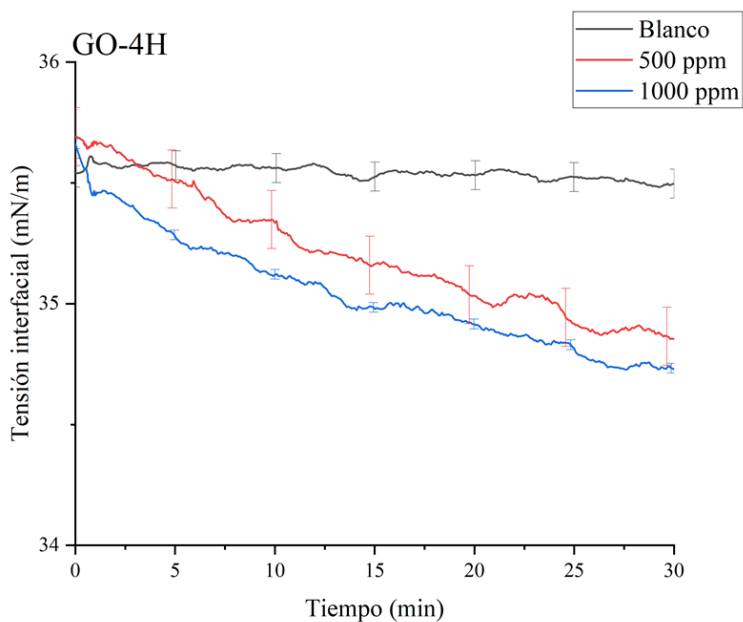


Figura 41. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición del óxido de grafeno obtenido.

Se utilizó el promedio de las medidas de IFT del último minuto de cada experimento y se registró dicho valor como el de tensión interfacial en el equilibrio. En la Tabla 15 se relacionan los resultados del blanco (tolueno puro) y de las dos diluciones empleadas.

Tabla 15. Tensión interfacial agua-tolueno del óxido de grafeno en disolución acuosa.

Material	Concentración	Tensión interfacial (mN/m)		
		\bar{X}	S	Coficiente de variación (%)
Blanco	0 ppm	35.52	0.06	0.17
GO-4H	500 ppm	34.81	0.12	0.33
GO-4H	1000 ppm	34.74	0.02	0.05

No se observa una diferencia estadísticamente significativa entre los valores registrados para las dos diluciones, así como tampoco una dependencia de la concentración del material con su efecto en la disminución de la IFT del sistema. Por tal motivo, se

considera que el valor de la concentración micelar crítica ya se ha alcanzado a las 500 ppm, aunque su efecto es muy reducido.

2.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS DERIVADOS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

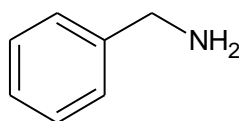
2.2.1. Materiales y reactivos

En la Tabla 16 se relacionan los reactivos utilizados durante la etapa de obtención de derivados del óxido de grafeno del óxido de grafeno. Todos fueron utilizados en las condiciones de presentación comercial y dentro de su periodo de vigencia (si aplica). Las medidas de masa se realizaron con una báscula con sensibilidad ± 1 mg. Las medidas de volumen se realizaron con material volumétrico clase A, debidamente limpio y purgado.

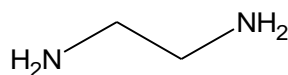
Tabla 16. Reactivos utilizados durante la modificación del óxido de grafeno.

REACTIVO	GRADO	CAS	
Hidróxido de sodio	NaOH	98%	1310-73-2
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	99.50%	64-17-5
Bencilamina	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	99%	100-46-9
Etilendiamina	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	98%	107-15-3
tert-Butilamina	(CH ₃) ₃ CNH ₂	98%	75-64-9
Hexilamina	CH ₃ (CH ₂) ₅ NH ₂	99%	111-26-2
Dodecil amina	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	99%	124-22-1
Octadecilamina	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₂	99%	124-30-1
Oleilamina	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₂ NH ₂	70% (cis)	112-90-3
Etanolamina	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	98%	141-43-5
Dodecilsulfato de sodio	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	99%	151-21-3
Docusato de sodio	C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S	99%	577-11-7
Valina	(CH ₃) ₂ CHCH(NH ₂)CO ₂ H	98%	72-18-4
Triptófano	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	99%	73-22-3

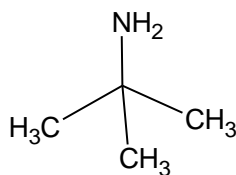
Tanto el hidróxido de sodio como el etanol son parte de la formulación del medio de reacción. Todas las demás sustancias relacionadas en la Tabla 16 se utilizaron para incrementar la carga de carbono del óxido de grafeno mediante reacciones de adición. Las estructuras de los aditivos se muestra continuación, desde el Esquema 5 hasta el Esquema 16.



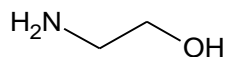
Esquema 5. Estructura de la bencilamina.



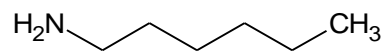
Esquema 6. Estructura de la etilendiamina.



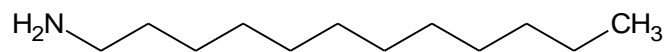
Esquema 7. Estructura de la tert-butilamina.



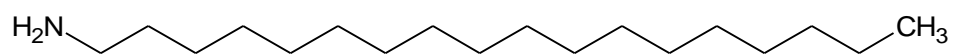
Esquema 8. Estructura de la etanolamina.



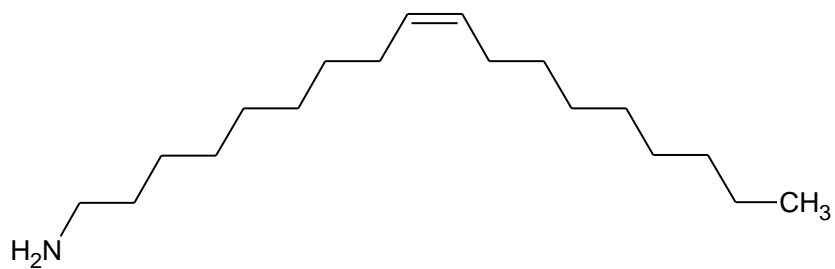
Esquema 9. Estructura de la hexilamina.



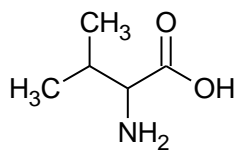
Esquema 10. Estructura de la dodecilamina.



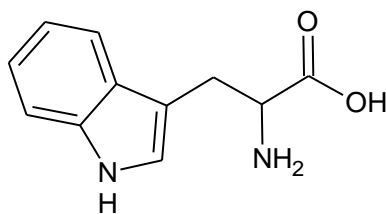
Esquema 11. Estructura de la octadecilamina.



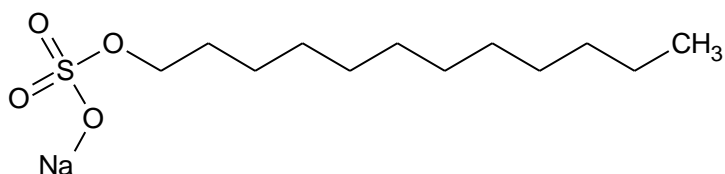
Esquema 12. Estructura de la oleilamina



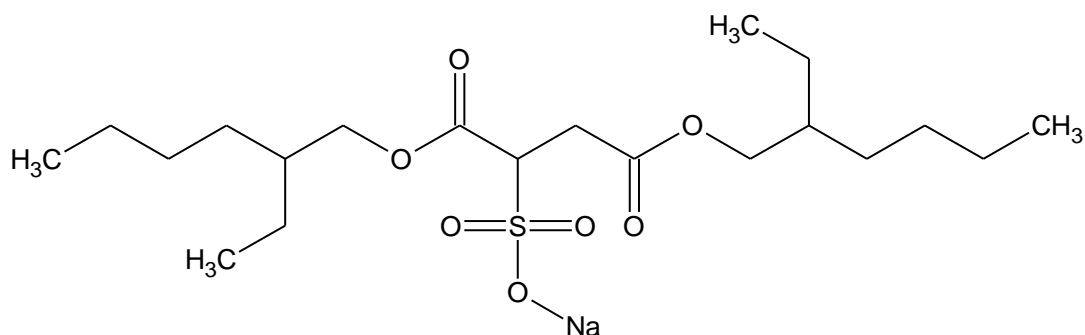
Esquema 13. Estructura de la valina



Esquema 14. Estructura del triptófano



Esquema 15. Estructura del Dodecil sulfato de sodio.



Esquema 16. Estructura del docusato de sodio

2.2.2. Procedimiento de síntesis

Se siguió el mismo procedimiento de síntesis para la adición de todas las sustancias descritas en la Tabla 16. El procedimiento utilizado es una modificación de varias metodologías encontradas en la literatura especializada (Lu et al., 2015; Xue et al., 2015). Se

toman 100 mg de óxido de grafeno liofilizado y se agregan a 50 mL de agua deionizada. Se utiliza baño de ultrasonido por 1 hora, en intervalos de 15 minutos, para garantizar la dispersión homogénea y translúcida de GO. Se utiliza hidróxido de sodio en solución (1% peso) para llevar la dispersión a pH 10.

En otro recipiente se disuelve la cantidad apropiada de aditivo (según la relación estequiométrica seleccionada) en 50 mL de etanol absoluto. Se agita vigorosamente para garantizar la disolución completa.

La Figura 42 muestra la diferencia entre la disolución de las aminas en agua o etanol como solvente. Se evidencia la necesidad de la preparación por separado para garantizar la completa solubilidad, en la Figura 42 se muestra la solución de octadecilamina en ambos solventes. Sin embargo, la misma tendencia se observó para todas las aminas utilizadas.

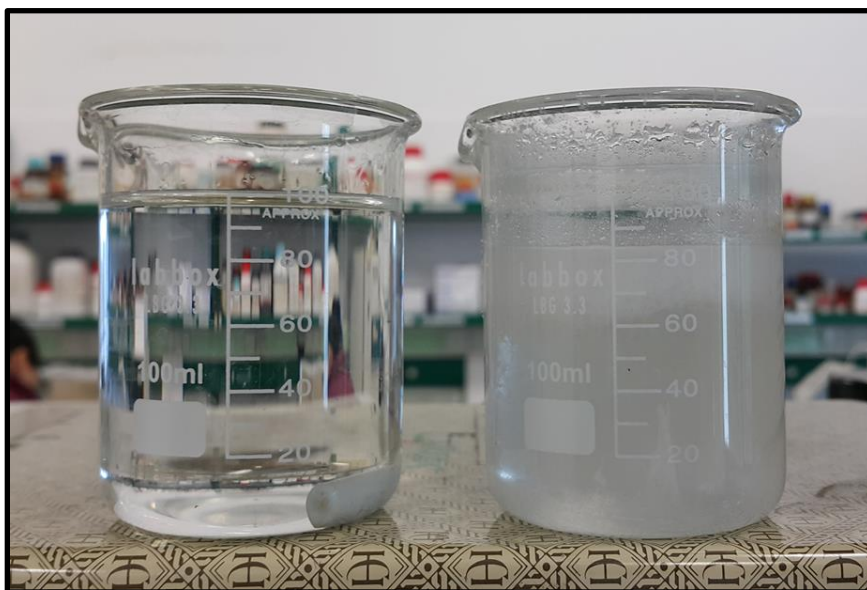


Figura 42. Disolución de las aminas (octadecilamina) utilizadas como aditivos en etanol (izquierda) y en agua (derecha)

Se agrega la solución de óxido de grafeno a un balón de fondo redondo de 250 mL y se agita a 500 rpm. Se adiciona la disolución etanólica de la amina seleccionada y se lleva un baño de aceite a 90 °C con agitación a 500 rpm. Se deja desarrollar la reacción en condiciones de reflujo durante 24 horas. En la Figura 43 se muestra gráficamente el procedimiento de síntesis y el cambio de coloración relacionado con el avance de la reacción.

Completado el periodo de reacción, se filtra por gravedad en caliente y se lava abundantemente con una mezcla 1:1 de agua-etanol. El sólido recuperado se seca en horno a 75 °C durante 2 días (o hasta que se estabilice el peso) y se conserva en desecador.

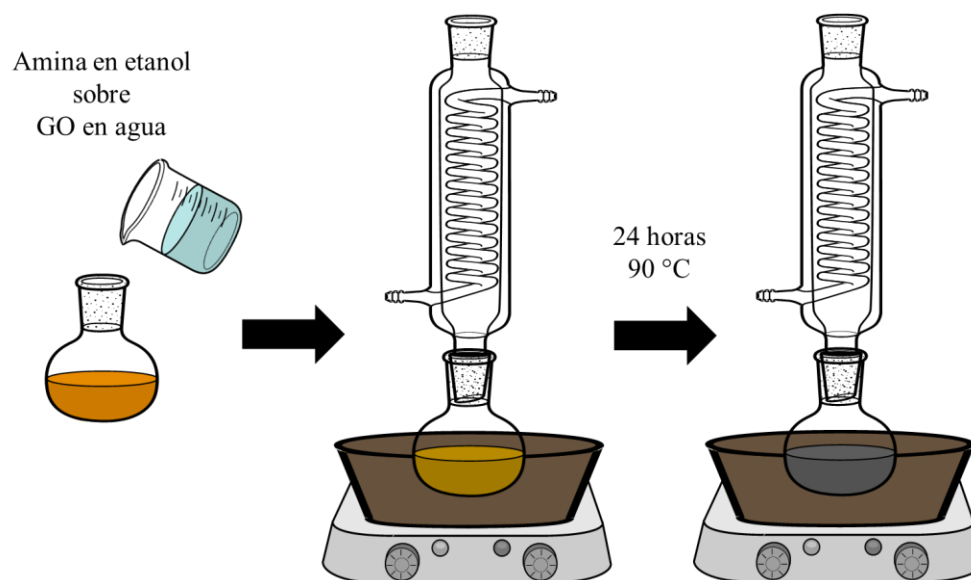


Figura 43. Procedimiento de funcionalización de óxido de grafeno por adición de aminas.

En la Figura 44 se muestra como el GO vira de color por efecto de la adición/reducción sobre el óxido de grafeno y pasa del marrón característico que se muestra en la Figura 33 a un sólido negro con coloración similar al grafito. Para verificar que dicha

transformación sucede por efecto de la acción del aditivo sobre el óxido de grafeno y no por las condiciones de reacción (particularmente por una posible reducción causada el incremento de temperatura), se realizó una réplica de la reacción de funcionalización como se describió anteriormente (Figura 43), pero sin la adición del aditivo.

En la Figura 45 se muestra que no se evidenció un cambio significativo en el aspecto, coloración o estabilidad del óxido de grafeno en la mezcla de reacción (1:1 agua-etanol). Por lo que no se registraron indicios de transformación por efecto del calentamiento. Más adelante se aportarán evidencias instrumentales a esta hipótesis.

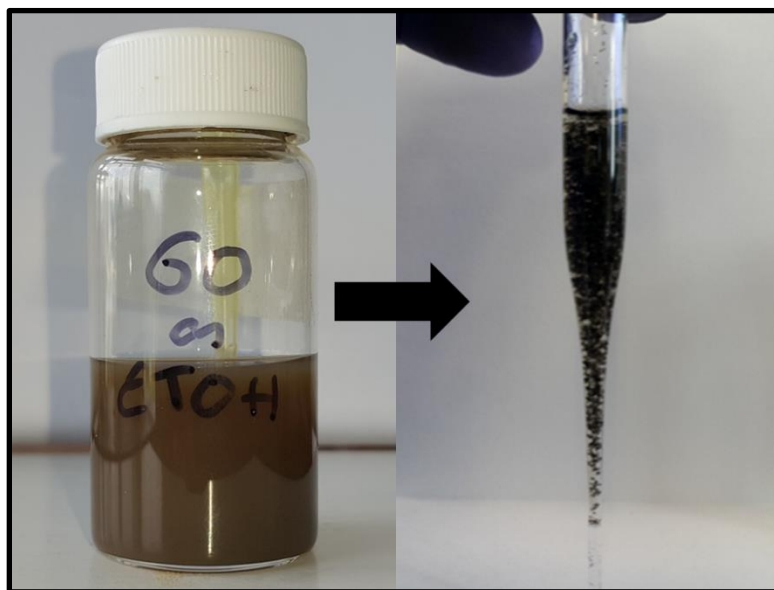


Figura 44. Cambio en el aspecto del óxido de grafeno como consecuencia del avance de la reacción.

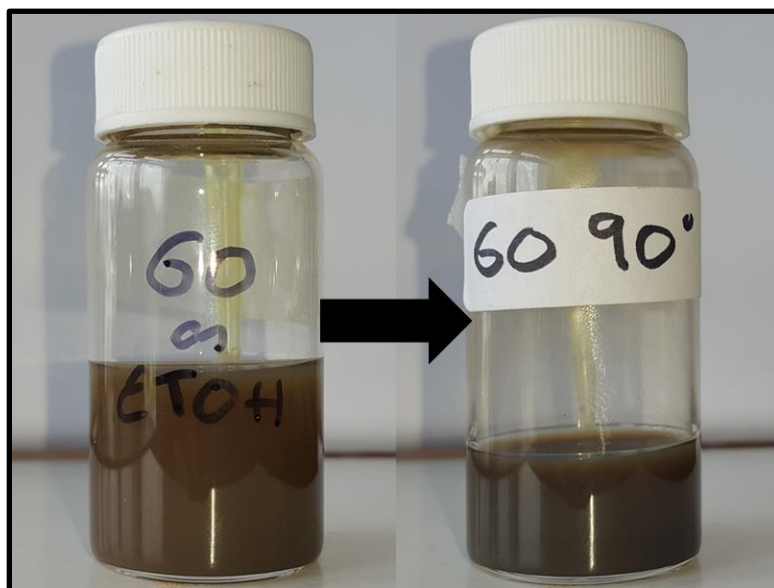


Figura 45. Aspecto del óxido de grafeno antes (izquierda) y después (derecha) de ser sometido a las condiciones de reacción de funcionalización, pero sin presencia de aditivo.

2.2.3. Derivados del óxido de grafeno

Primera etapa

La selección de los aditivos para la obtención de derivados de óxido de grafeno y la evaluación de los materiales generados se realizó en 2 etapas. En la primera etapa se utilizó una única cantidad de aditivo por masa de óxido de grafeno y se examinó la posibilidad de solubilizar/dispersar en solvente orgánico. Se identificaron las características de los aditivos que permiten obtener materiales con la solubilidad deseada y se seleccionaron aquellos que se utilizarían posteriormente. En la Tabla 17 se relacionan los 5 materiales obtenidos y evaluados en dicho análisis preliminar.

Tabla 17. Relación de materiales obtenidos y estudiados en la primera etapa de evaluación de funcionalización de óxido de grafeno.

Aditivo	Abreviatura	Relación estequiométrica (mmol aditivo por g de GO)
Bencilamina	GO-BA	10
Etilendiamina	GO-EDA	10
tert-Butilamina	GO-TBA	10
Dodecil amina	GO-12A	10
Octadecil amina	GO-18A	10

En la literatura especializada la relación de óxido de grafeno frente a la amina suele reportarse en términos de relación de masas. Sin embargo, y para facilitar la comparación entre aditivos, en este trabajo se utilizó una relación mixta: el óxido de grafeno se mide en masa, como miligramos de material, y el aditivo se mide en milimoles de la función activa en la reacción. Para tomar esta consideración se supuso que la densidad de puntos reactivos frente a la adición nucleofílica presentes en el óxido de grafeno es la misma en todo material de partida utilizado. De tal manera que se la adición sobre el plano del GO se realiza como la incorporación de (aproximadamente) la misma cantidad de moléculas con diferentes cargas de carbono.

Por las razones expuestas en la sección 1.1.3, el material requerido para actuar en emulsiones de tipo W/O debe ser soluble/dispersable en la fase continua orgánica. Por lo tanto, el primer filtro que se utilizó para seleccionar los aditivos que se utilizaron fue una prueba de botellas en la que se evaluó la estabilidad de dispersiones de 200 ppm de cada material en tolueno.

Para preparar las dispersiones, se adicionó lentamente la cantidad correspondiente de material sobre tolueno a temperatura ambiente y con agitación a 500 rpm. Inmediatamente después, se aplicó ultrasonido durante media hora en intervalos de 10 minutos. Se dejó

reposar durante 24 horas y se registró el aspecto de la dispersión. En la Figura 46 se muestra la estabilidad de las dispersiones en tolueno de los materiales evaluados en la primera etapa.

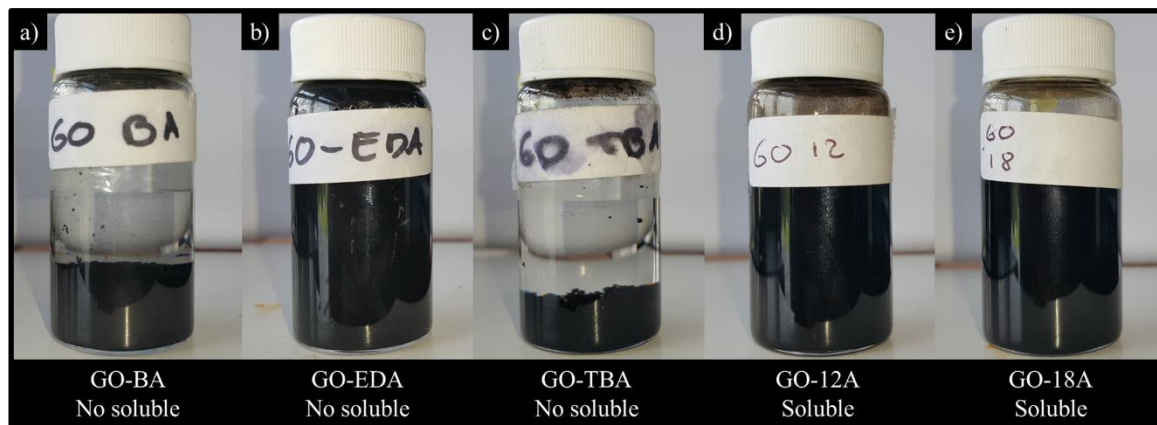


Figura 46. Solubilidad en tolueno de los productos de reacción del óxido de grafeno con a) Bencilamina, b) Etilendiamina, c) tert-Butilamina, d) Dodecilamina y e) Octadecilamina.

Los derivados de GO por adición de bencilamina (Figura 46a) y tert-butilamina (Figura 46c) se depositaron completamente. En contraste, los derivados con aditivos con cadenas lineales más largas como la dodecilamina (Figura 46d) y la octadecilamina (Figura 46e) permanecieron completamente dispersos en el intervalo de tiempo evaluado. El material generado por la adición de etilendiamina no se pudo solubilizar en tolueno, el aspecto mostrado en la Figura 46b corresponde a la deposición del material sobre la superficie del recipiente. Es posible que los dos extremos activos de la diamina cumplan el propósito de vinculación (crosslinker) de láminas de óxido de grafeno y se generen estructura demasiado pesadas para ser suspendidas.

Sobre estos resultados se propone la experimentación más profunda en la funcionalización con aminas lineales con mayor carga de carbono.

Segunda etapa

Se realizó un barrido de relación estequiométrica del aditivo con respecto a la masa del óxido de grafeno y se evaluó la solubilidad del material obtenido en agua o solvente orgánico. En la Tabla 18 se relacionan los 36 materiales obtenidos en dicha etapa.

Tabla 18 Relación de materiales obtenidos y estudiados en la segunda etapa de evaluación de funcionalización de óxido de grafeno.

Aditivo	Abreviatura	Relación estequiométrica (mmol aditivo por g de GO)			
		1	4	7	10
Hexilamina	GO-6A	1_GO-6A	4_GO-6A	7_GO-6A	10_GO-6A
Dodecil amina	GO-12A	1_GO-12A	4_GO-12A	7_GO-12A	10_GO-12A
Octadecil amina	GO-18A	1_GO-18A	4_GO-18A	7_GO-18A	10_GO-18A
Oleil amina	GO-18(c)A	1_GO-18(c)A	4_GO-18(c)A	7_GO-18(c)A	10_GO-18(c)A
Etanol amina	GO-EA	1_GO-EA	4_GO-EA	7_GO-EA	10_GO-EA
Dodecilsulfato de sodio	GO-SDS	1_GO-SDS	4_GO-SDS	7_GO-SDS	10_GO-SDS
Docusato de sodio	GO-DCS	1_GO-DCS	4_GO-DCS	7_GO-DCS	10_GO-DCS
Valina	GO-Val	1_GO-Val	4_GO-Val	7_GO-Val	10_GO-Val
Triptófano	GO-Trip	1_GO-Trip	4_GO-Trip	7_GO-Trip	10_GO-Trip

Los cuatro primeros aditivos se seleccionaron sobre las conclusiones sacadas en la primera etapa de evaluación. Se utilizaron aminas terminales lineales con carga de carbono creciente: 6 carbonos (Esquema 9), 12 carbonos (Esquema 10) y 18 carbonos. Los aditivos de 18 carbonos tienen una conformación completamente lineal (Esquema 11) o con una insaturación que modifica la geometría de la cadena de carbono (Esquema 12).

La experimentación con etanolamina (Esquema 8) se realizó con el propósito de obtener un material reducido por la adición de la amina, pero que conserve una cabeza polar que pueda interactuar con la fase acuosa mediante los enlaces de hidrógeno en los que pueda participar el grupo hidroxilo. Con similar propósito se utilizan los aminoácidos valina (Esquema 13) y triptófano (Esquema 14).

La experimentación con las moléculas portadoras de azufre (Esquema 15 y Esquema 16) se realizó por recomendación experta del doctor Carlos Rodríguez (Instituto de Química Avanzada de Cataluña) para evaluar la posibilidad de la adición nucleófila de la especie sulfato de forma análoga a como se realiza la adición de la función amina.

Tabla 19. Relación de recuperación de materiales desde la mezcla de reacción.

Aditivo	Material	Es recuperable de la mezcla de reacción			
		1	4	7	10
		mmol aditivo por g de GO			
Hexilamina	GO-6A	Sí	Sí	Sí	Sí
Dodecil amina	GO-12A	Sí	Sí	Sí	Sí
Octadecil amina	GO-18A	Sí	Sí	Sí	Sí
Oleilamina	GO-18(c)A	Sí	Sí	Sí	Sí
Etanol amina	GO-EA	Sí	Sí	Sí	Sí
Dodecilsulfato de sodio	GO-SDS	Sí	Sí	Sí	Sí
Docusato de sodio	GO-DCS	Sí	Sí	Sí	Sí
Valina	GO-Val	No	No	No	No
Triptófano	GO-Trip	No	No	No	No

En la Tabla 19 se relaciona la posibilidad de recuperar el material desde la mezcla de reacción de la funcionalización. Se evidenció que los materiales derivados por adición de aminoácidos conservan su estabilidad en dispersión acuosa, el paso de filtración no permitió separar el material derivado de los posibles remanentes de aditivo en solución. Debido a que todos los aditivos podrían tener un efecto surfactante por sí mismos (cabeza polar y cola

apolar), se considera que el lavado del material obtenido es crítico para poder determinar los posibles efectos interfaciales que pudiera causar el material. Por tal motivo, se descartan las pruebas posteriores de los derivados de óxido de grafeno con adición de aminoácidos. Aunque estos materiales pueden ser de utilidad en emulsiones de tipo O/W por su capacidad de ser dispersados en fase acuosa, el propósito del presente trabajo es la obtención de materiales que puedan ser usados en emulsiones de tipo W/O.





























Posteriormente, se realizaron pruebas de estabilidad siguiendo una metodología similar a la utilizada en la primera etapa de selección de aditivos. Se prepararon dispersiones en tolueno o agua de 200 pm de material derivado de GO con aplicación de ultrasonido durante media hora y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 24 horas. En la Tabla 20 se relaciona la estabilidad de dispersiones en agua y tolueno de los materiales derivados del óxido de grafeno que se obtuvieron durante la funcionalización. Se considera que dispersa si el material no muestra ninguna señal de precipitación y el material disperso no forma grumos u otra heterogeneidad dentro de las primeras 24 horas desde la preparación. Se considera que no dispersa si el material está completamente separado y el solvente se encuentra completamente translucido. Finalmente, se registra que dispersa poco si se observa separación del material, pero también coloración del solvente por presencia del material en dispersión. El aspecto comparado de las dispersiones después de 24 horas se muestra en la Tabla 21 para las preparadas en tolueno y en la Tabla 22 para aquellas preparadas en agua.

CAPÍTULO 2 – OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO

Tabla 20. Relación general de dispersabilidad de los materiales derivados de óxido de grafeno en fase oleosa (izquierda) y en fase acuosa (derecha)





























Aditivo/material	DISPERSION EN TOLUENO				DISPERSION EN AGUA			
	mmol aditivo por g de GO				mmol aditivo por g de GO			
	1	4	7	10	1	4	7	10
Hexilamina GO-6A								
Dodecil amina GO-12A								
Octadecil amina GO-18A								
Oleil amina GO-18(c)A								
Etanol amina GO-EA								
Dodecilsulfato de sodio GO-SDS								
Docusato de sodio GO-DCS								
 No dispersa Dispersa poco Dispersa								

Tabla 21. Dispersiones (200 ppm) en tolueno de los materiales derivados del óxido de grafeno después de 24 horas de reposo.

DISPERSIÓN EN TOLUENO					
Aditivo	Material	mmol aditivo por g de GO			
		1	4	7	10
Hexilamina	GO-6A				
Dodecil amina	GO-12A				
Octadecil amina	GO-18A				
Oleil amina	GO-18(c)A				
Etanol amina	GO-EA				
Dodecilsulfato de sodio	GO-SDS				
Docusato de sodio	GO-DCS				

CAPÍTULO 2 – OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO

Tabla 22. Dispersiones (200 ppm) en agua de los materiales derivados del óxido de grafeno después de 24 horas de reposo.

DISPERSIÓN EN AGUA					
Aditivo	Material	mmol aditivo por g de GO			
		1	4	7	10
Hexilamina	GO-6A				
Dodecil amina	GO-12A				
Octadecil amina	GO-18A				
Oleil amina	GO-18(c)A				
Etanol amina	GO-EA				
Dodecilsulfato de sodio	GO-SDS				
Docusato de sodio	GO-DCS				

Se observa que los derivados de GO por adición de etanolamina (GO-EA) y de los surfactantes con azufre (GO-SDS y GO DCS) no resultaron dispersables en tolueno en el intervalo de relación estequiométrica utilizado. Por lo que dichos materiales no se pueden incorporar en las posteriores pruebas de evaluación del comportamiento interfacial en sistemas del tipo W/O.

Los derivados de óxido de grafeno por adición de aminas terminales presentaron un comportamiento interesante, aunque predecible: una mayor carga de carbono incrementa la afinidad del material frente al solvente orgánico. Esta observación es válida cuando se incrementa la carga de carbono por modificación de la relación estequiométrica (Tabla 20, evolución de las columnas) como cuando se incrementa la carga de carbono mediante la selección de un aditivo con una cola apolar más larga (Tabla 20, evolución de filas).

La mayor dispersabilidad en tolueno se observó en los materiales derivados de GO por adición de aminas terminales con 18 carbonos (la más larga utilizada). Sin embargo, la geometría de la cola de carbono tiene un efecto importante en la capacidad del material para interactuar con la fase apolar y mantener una dispersión estable. La configuración curva que le confiere la insaturación de la oleilamina (Esquema 12) incrementa la estabilidad de la dispersión respecto a aquella con la misma relación estequiométrica, pero con el material derivado por adición de octadecilamina (Esquema 11, amina lineal sin insaturación). Los materiales con relación estequiométrica de 4 mmoles por gramo de óxido de grafeno evidencian esta observación. El derivado de oleilamina (4_GO-18(c)A) es completamente soluble en tolueno. En contraste, el derivado de octadecilamina (4_GO-18A) es solo parcialmente dispersable (Tabla 21).

De forma complementaria, la dispersabilidad en agua de los materiales obtenidos sigue la tendencia opuesta: solamente las aminas con menos carga de carbono conservaron algo de la disponibilidad del óxido de grafeno a permanecer en dispersión acuosa. Se evidenció que los únicos materiales derivados de aminas que pudieron ser dispersados en agua fueron aquellos a los que se les adicionó la menor cantidad de aditivo (1 mmol por gramo de GO) y en los que el aditivo posee la cadena de carbono más corta (1_GO-6A y 1_GO-12A).

Se considera que los fenómenos observados y previamente descritos respaldan la hipótesis de partida de la investigación que se presenta en este documento y que sostiene que se puede modular la afinidad del material derivado del óxido de grafeno mediante la selección de la estructura del aditivo y su relación estequiométrica con respecto a GO basal.

2.2.4. Caracterización y estudio de los derivados del óxido de grafeno

Espectroscopia infrarroja

Los derivados de óxido de grafeno se prepararon para el análisis infrarrojo tal como se describió anteriormente (sección 2.1.3.) para el óxido de grafeno de partida: los materiales se almacenaron en desecador por siete días se posicionaron sobre la superficie de lectura en modo ATR (Attenuated total reflection) de un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific (MIR:400-4000 cm^{-1} , NIR: 4000-11000 cm^{-1}) y se condujeron los

análisis espectroscópicos, que se realizaron entre los 4000 cm^{-1} y los 400 cm^{-1} con 32 escaneos.

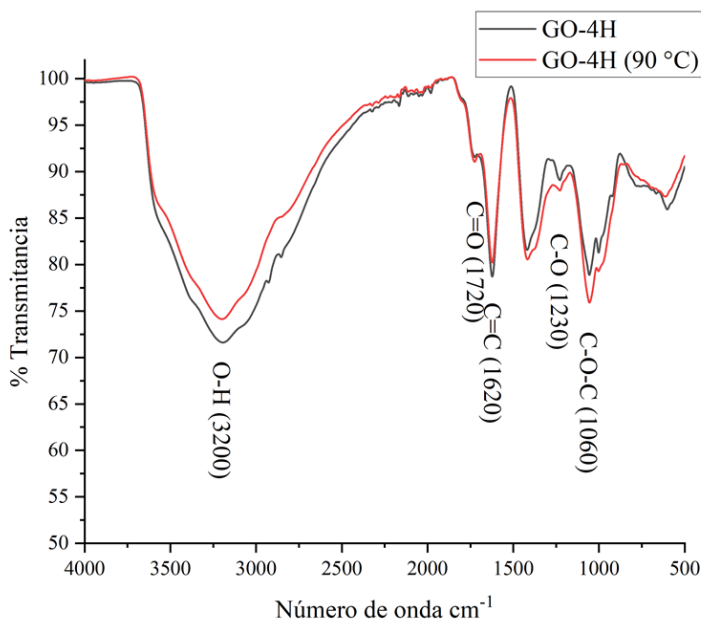


Figura 47. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del óxido de grafeno sometido a las condiciones de reacción en ausencia de aditivo (rojo).

Las señales descritas y asignadas en el análisis de infrarrojo del óxido de grafeno de partida de la sección 2.1.3 se observaron en los espectros infrarrojos de los materiales derivados. Sin embargo, las diferencias entre el derivado y el precursor (GO) arrojan información muy relevante con respecto a la modificación obtenida como consecuencia de la reacción desarrollada durante la funcionalización.

En la Figura 47 se comparan los espectros infrarrojos del óxido de grafeno precursor (GO-4H) y el óxido de grafeno (GO-4H 90 °C) sometido a las mismas condiciones de reacción (medio de reacción, temperatura de reacción y tiempo de reacción), pero en ausencia del aditivo nucleofílico. Aunque existe una leve reducción de la banda sobre 3200 cm^{-1} que

indica una débil oxidación por temperatura, no se observaron diferencias significativas en las bandas correspondientes a los grupos funcionales oxigenados. Por lo tanto, es razonable proponer cualquier modificación en los materiales derivados es consecuencia de la reacción con el aditivo nucleofílico.

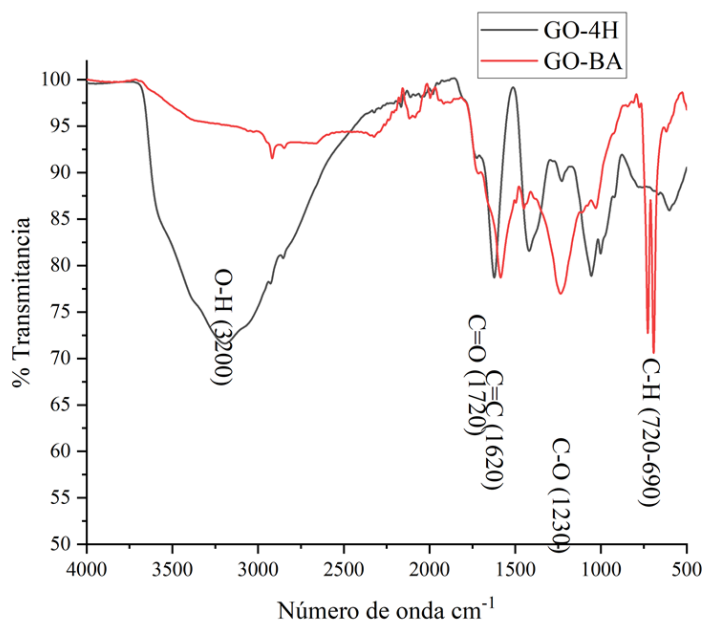


Figura 48. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de bencilamina (rojo).

En la Figura 48 se comparan los espectros infrarrojos del óxido de grafeno (GO-4H) y del material derivado (GO-BA) por adición de la bencilamina (Esquema 5). Se observa una disminución muy significativa de la intensidad de la señal correspondiente a la función hidroxilo que se puede interpretar como una reducción del óxido de grafeno y a la eliminación de grupos O-H. El cambio en la intensidad de esta banda fue mayor en el GO-BA, en comparación a lo observado para los materiales derivados por adición de las demás aminas.

Es posible que esto se pueda explicar por el menor impedimento estérico que se presenta durante la aproximación del aditivo o a que es una amina con un grupo cercano que aporta densidad electrónica (anillo aromático) y, por lo tanto, incrementa el carácter nucleofílico de la amina en la adición.

Adicionalmente, se evidenció la aparición de unas bandas muy intensas entre 720 cm^{-1} y 690 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones fuera de plano de los enlaces carbono – hidrógeno (C-H) del anillo aromático del benceno presente en extremo opuesto a la amina en la bencilamina. Esta es una evidencia muy importante dado que confirma que la molécula del aditivo nucleofílico permanece unida a la estructura de óxido de grafeno y sugiere que la acción de la amina no es exclusivamente la de un agente reductor.

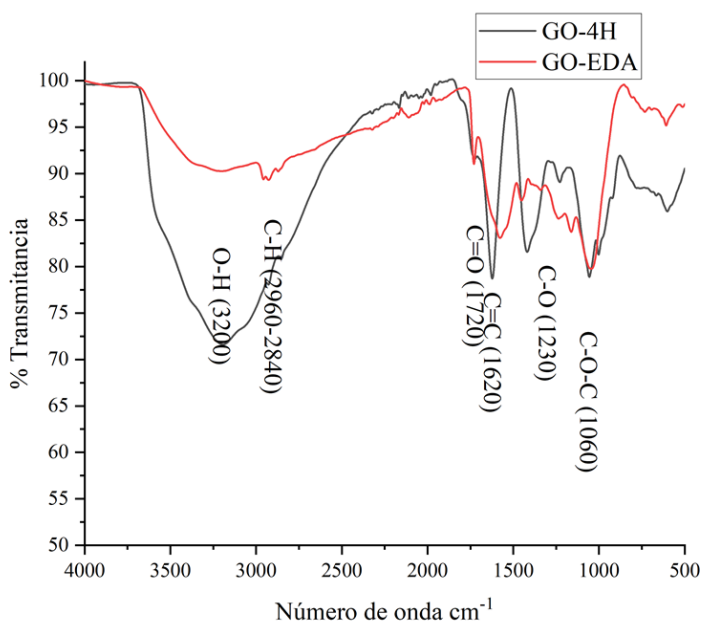


Figura 49. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de etilendiamina (rojo).

En la Figura 49 se muestra que el material derivado de óxido de grafeno (GO-EDA) por adición de etilendiamina (Esquema 6) también ha sido químicamente reducido, en

comparación al óxido de grafeno de partida. Adicionalmente, se observó la aparición de una señal débil entre 2960 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de los enlaces carbono – hidrógeno (C-H) sobre los carbonos alifáticos (-CH₂-) de la cadena apolar entre las funciones amina del aditivo y que confirma la unión permanente del aditivo sobre la estructura del óxido de grafeno.

En la Figura 50 se muestra el espectro infrarrojo del material derivado del óxido de grafeno (GO-TBA) por adición de tert-butilamina (Esquema 7). Se observa que la disminución de la intensidad de la banda es la menor observada entre todos los materiales derivados obtenidos. Es posible que la cercanía (1 enlace) entre la amina reactiva y un carbono cuaternario suponga un impedimento estérico importante que dificulta la aproximación del nucleófilo. También se evidenció la aparición de una banda débil entre 2960 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} que corresponde a la vibración de los enlaces carbono – hidrógeno (C-H) sobre los carbonos alifáticos (-CH₃) de la tert-butilamina, lo que sugiere la adición del nucleófilo. Sin embargo, la tert-butilamina se reveló como el aditivo con menor efecto sobre el óxido de grafeno.

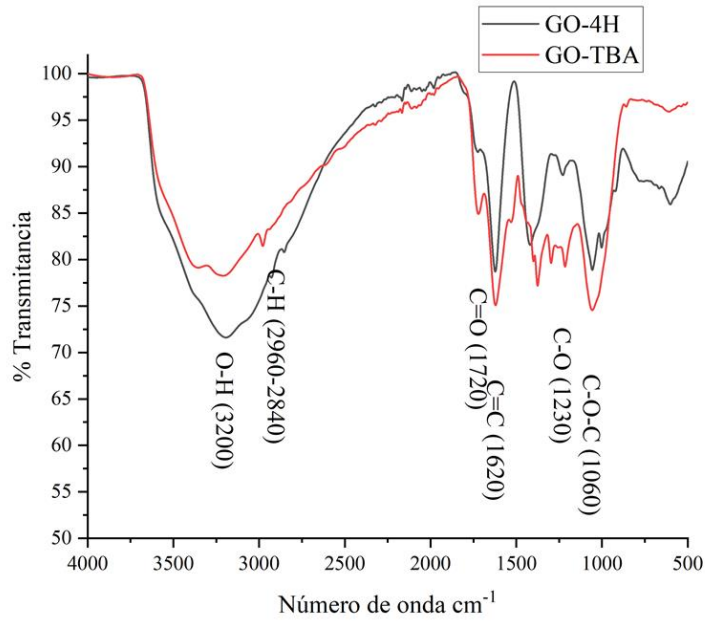


Figura 50. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de tert-butilamina (rojo).

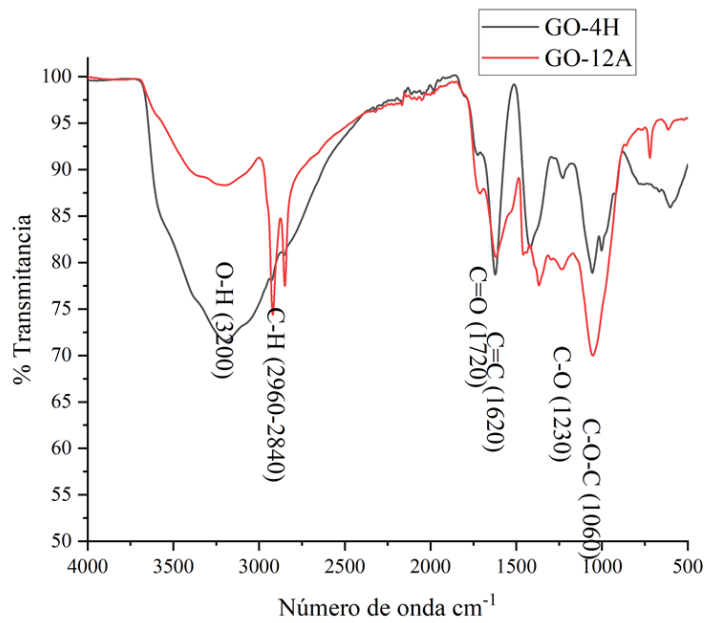


Figura 51. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de dodecilamina (rojo).

En la Figura 51 se muestra como el material derivado del óxido de grafeno (GO-12A) por adición de dodecilamina (Esquema 10) también experimenta reducción y pérdida de hidroxilos que se evidencia por la disminución de la banda sobre 3200 cm^{-1} . Adicionalmente, se encontró una diferencia significativa en la intensidad de las bandas entre 2960 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} . La presencia de esas señales confirma que la dodecilamina se vinculó a la estructura del óxido de grafeno y que la longitud de la cadena apolar incrementa la carga de carbonos alifáticos del material derivado. Esta observación aporta en el entendimiento de la diferencia en la capacidad del solvente orgánico (tolueno) para suspender el GO-12A, la larga cadena alifática ofrece la oportunidad de interactuar con el solvente apolar y permite que el material se mantenga disperso. En contraste, los materiales derivados por adición de moléculas más pequeñas y previamente revisados, aunque también se encuentran reducidos químicamente, no poseen ese elemento alifático satélite que incrementa la interacción con el solvente orgánico (Figura 46). Por tal motivo se puede concluir que es necesaria una carga mínima (o longitud mínima) de carbono apolar que aporte el nucleófilo para poder obtener el material apropiado para la experimentación como surfactante en los sistemas emulsionados de tipo W/O.

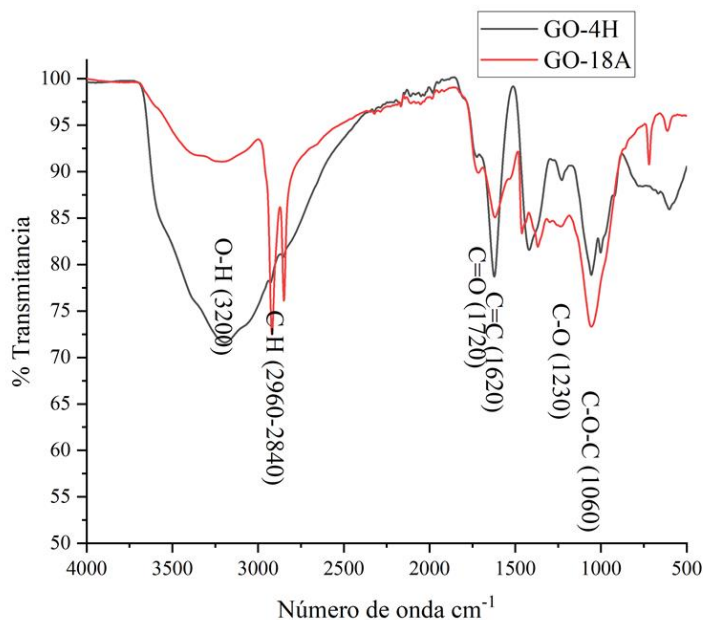


Figura 52. Espectros IR comparados del óxido de grafeno (negro) y del derivado de óxido de grafeno por adición de octadecilamina (rojo).

En la Figura 52 se muestra como el material derivado de óxido de grafeno (GO-18A) por adición de octadecilamina (Esquema 11) exhibe un espectro infrarrojo similar al del GO-12A con respecto a la reducción química y a la presencia de enlaces carbono – hidrógeno (C-H) de carbonos alifáticos. GO-18A también posee la capacidad adicional de interactuar con el solvente orgánico y, en consecuencia, también es dispersable en él.

Espectroscopia Raman

Los materiales derivados se prepararon y analizaron tal como se hizo para el óxido de grafeno (GO-4H) y se describió en la sección 2.1.3. Los espectros Raman correspondientes todos los materiales derivados se muestran desde la Figura 53 hasta la Figura 58. A simple vista no se observa una diferencia significativa, de manera que para

poder extraer información relevante se utilizaron la ecuación (29) y la ecuación (31) para obtener los parámetros estructurales correspondientes que se muestran en la Tabla 23.

Se observa un incremento general de la relación D/G por efecto de la modificación del óxido de grafeno por adición de las aminas. Esto se puede explicar por la incorporación en la estructura de muchos átomos de carbono con hibridación sp^3 que modifican la respuesta Raman en favor de la banda D y confirman la adición del carbono que portan los aditivos sobre el óxido de grafeno.

La única disminución observada se registró para el espectro Raman del óxido de grafeno al que se sometió a las mismas condiciones de reacción, pero en ausencia del aditivo. El favorecimiento de la banda G confirma la débil reducción por efecto de la temperatura que se observó en la Figura 47.

Tabla 23. Relación de bandas D y G y distancia media entre defectos de los materiales obtenidos.

Material	Ratio D/G	LD
GO-4H	1.50	8.25
GO-4H (90C)	1.45	8.39
GO-BA	1.64	7.89
GO-EDA	1.66	7.83
GO-TBA	1.66	7.84
GO-12A	1.61	7.96
GO-18A	1.66	7.84

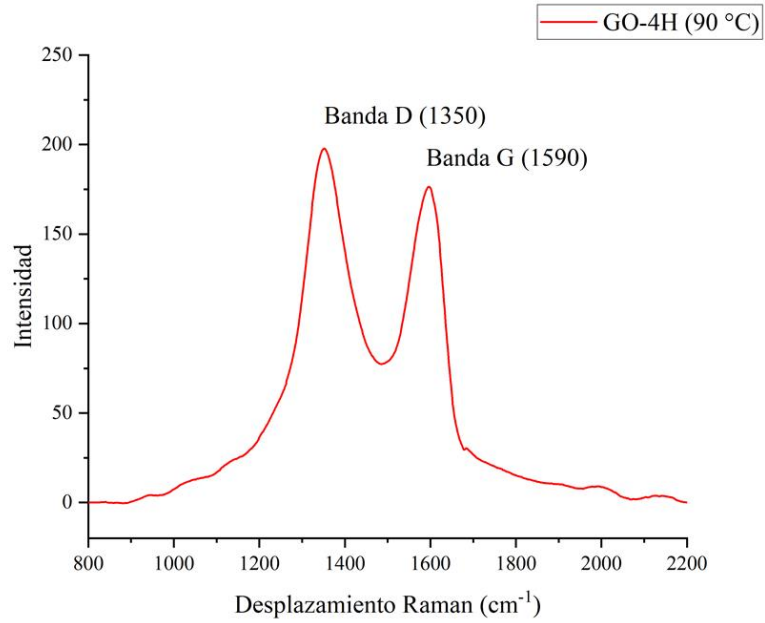


Figura 53. Espectro Raman del óxido de grafeno sometido a las mismas condiciones de oxidación, pero en ausencia de aditivo.

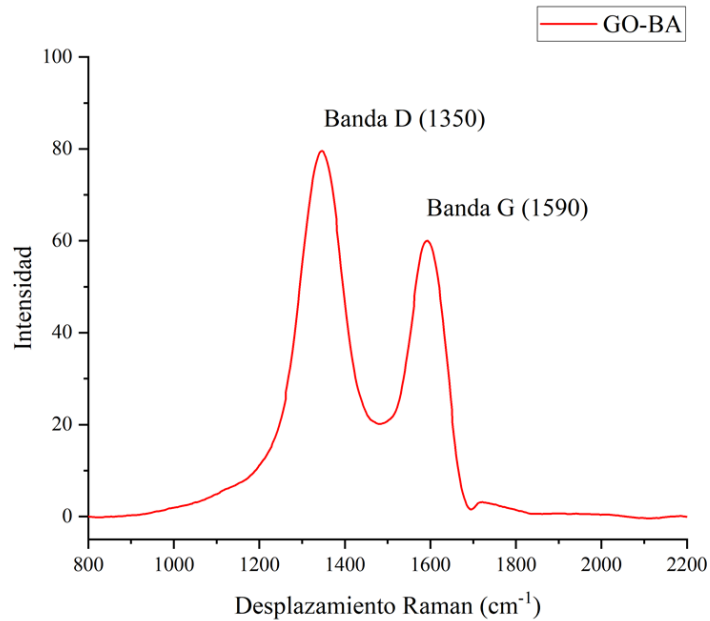


Figura 54. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de bencilamina.

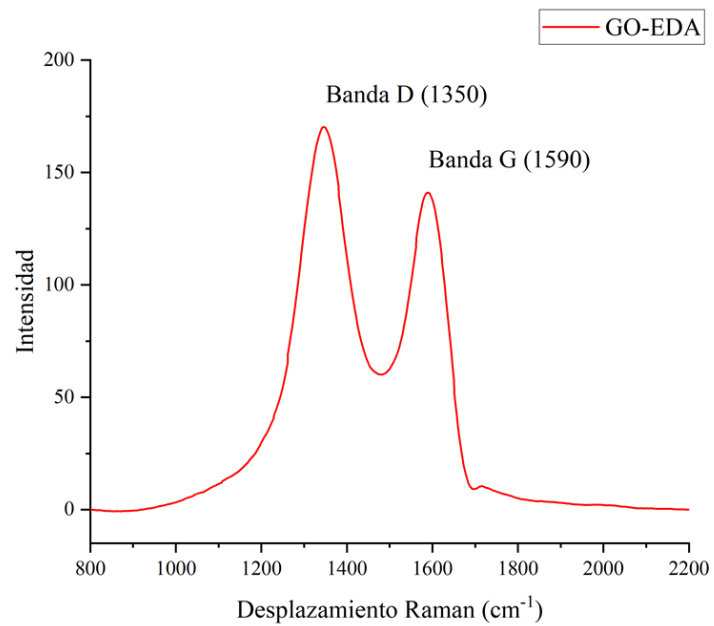


Figura 55. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de etilendiamina.

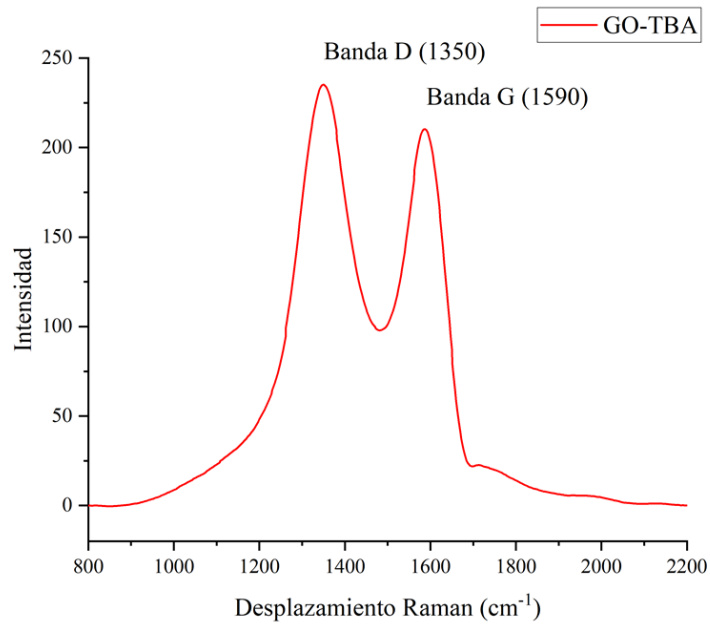


Figura 56. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de tert-butilamina.

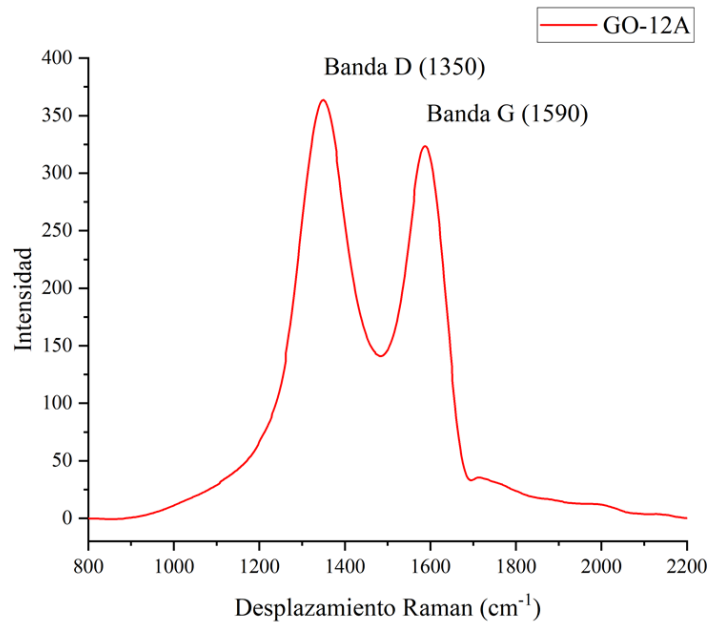


Figura 57. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de dodecilamina.

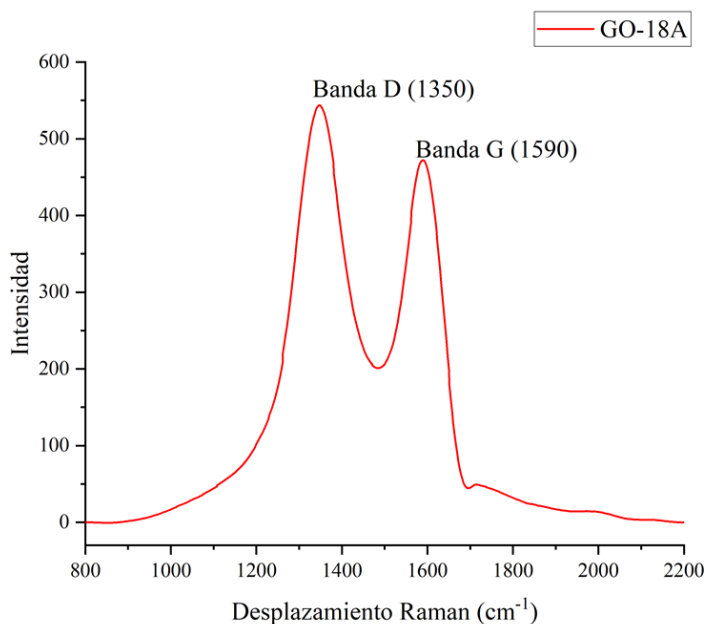


Figura 58. Espectro Raman del derivado de óxido de grafeno por adición de octadecilamina.

Difracción de rayos X de ángulo pequeño

Los materiales derivados de óxido de grafeno por adición de aminas obtenidos en la primera etapa de funcionalización se analizaron por espectroscopia de difracción de ángulo pequeño de rayos X siguiendo la misma metodología y utilizando el mismo instrumento que se describió en la sección 2.1.3 (subsección de análisis SAXS del óxido de grafeno).

Los difractogramas SAXS del óxido de grafeno y de los materiales derivados se muestran a continuación, desde la Figura 59 hasta la Figura 64. Se acompañan con las gráficas de regresión lineal, que incluyen la ecuación de regresión y el valor calculado de R_g .

En la Tabla 24 se relacionan los valores del radio de giro (R_g) de los segmentos semicristalinos de cada material, que se calcularon mediante el uso de la ecuación (34) con

los datos del análisis SAXS, y se comparan con los valores de distancia media entre defectos (LD) que se calcularon utilizando la ecuación (30) con los datos del análisis de espectroscopia Raman. Estos resultados sugieren que existe una longitud media cercana a los 8 nm de segmentos de la superficie del óxido de grafeno que conservan la continuidad poliaromática del grafito precursor.

Tabla 24. Comparación entre R_g , obtenido mediante espectroscopia SAXS, y LD, obtenido mediante espectroscopia Raman.

Material	R_g	$2R_g$	LD
GO-4H	3.93	7.86	8.25
GO-4H (90C)	4.04	8.08	8.39
GO-BA	3.67	7.34	7.89
GO-EDA	3.16	6.32	7.83
GO-TBA	3.70	7.40	7.84
GO-12A	3.79	7.58	7.96
GO-18A	3.72	7.44	7.84

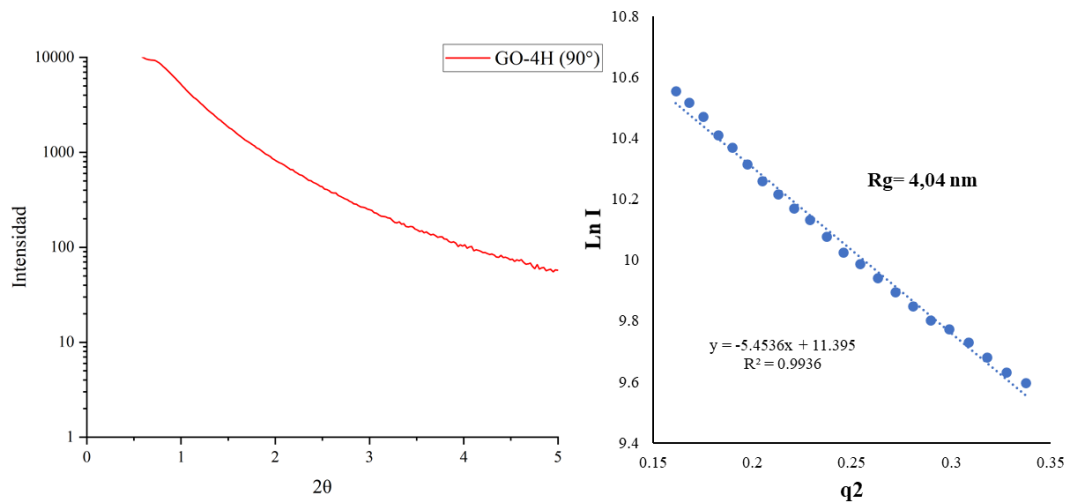


Figura 59. Análisis SAXS del óxido de grafeno sometido a las mismas condiciones de reacción, pero en ausencia de reactivo. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.

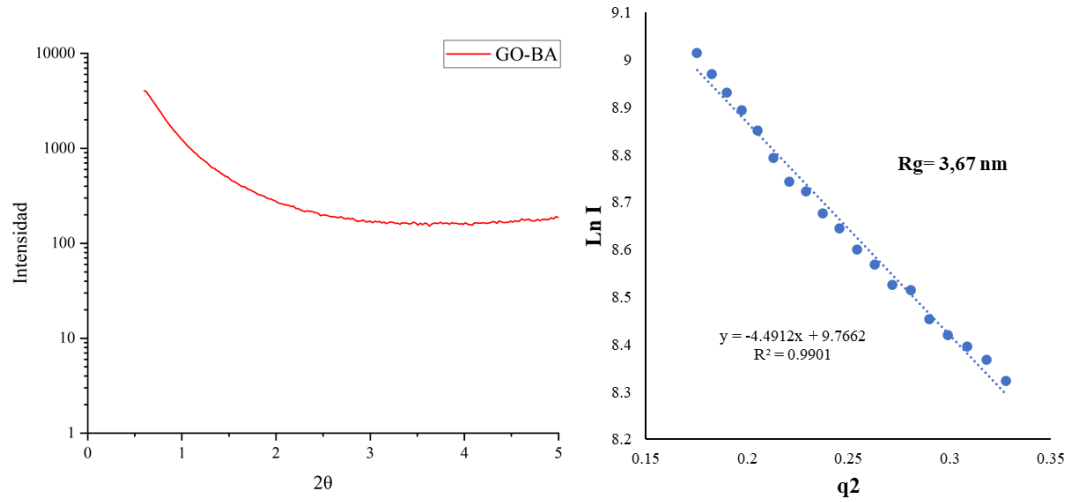


Figura 60. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de bencilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.

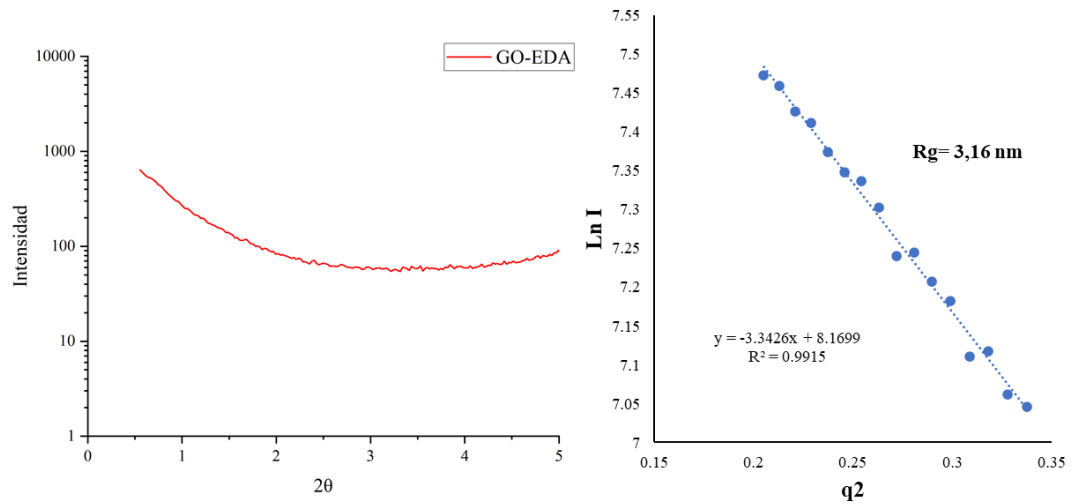


Figura 61. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de etilendiamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.

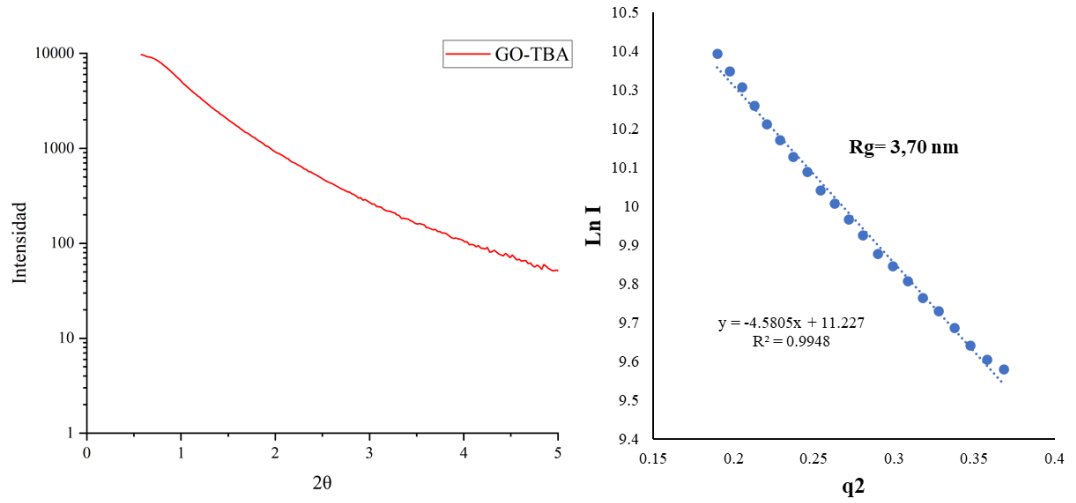


Figura 62. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de tert-butilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.

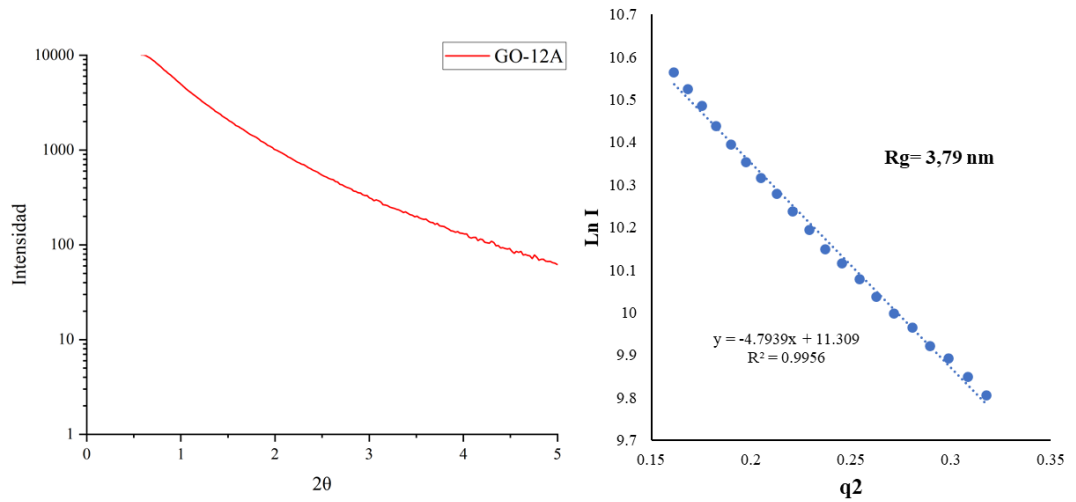


Figura 63. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de dodecilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.

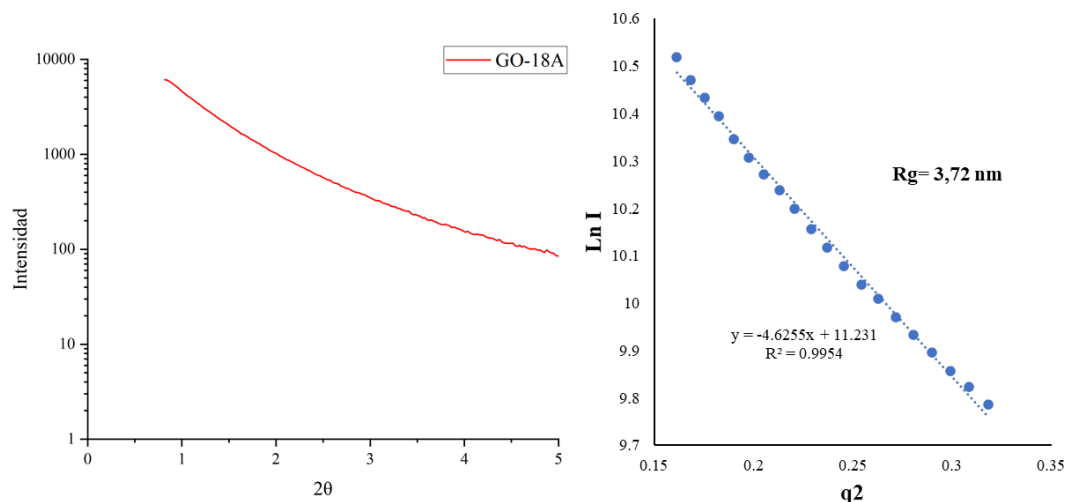


Figura 64. Análisis SAXS del derivado de óxido de grafeno por adición de octadecilamina. Izquierda: difractograma. Derecha: regresión lineal.

Microscopía electrónica de barrido

El análisis por microscopía electrónica de barrido de los materiales derivados se realizó tal como se describió en la sección 2.1.3 para el óxido de grafeno. Se estudiaron mediante esta técnica los materiales derivados por adición de oleilamina con la menor y mayor relación estequiométrica (1_GO-18(c)A y 10_GO-18(c)A, respectivamente). Se dio prioridad a los derivados de oleilamina debido a que fueron los que mejor dispersabilidad exhibieron frente al solvente orgánico y, por tanto, lo que más se aproximan a la naturaleza requerida para poder ser implementados en los sistemas emulsionados de tipo W/O que se utilizaran para evaluar el efecto sobre la estabilidad de ese tipo de emulsiones.

En la Figura 65 se muestra la morfología superficial del material derivado 1_GO-18(c)A (1 milimol de oleilamina por gramo de óxido de grafeno en la mezcla de reacción) y

se observa una textura laminada similar a la observada para el óxido de grafeno sin modificar (Figura 38).

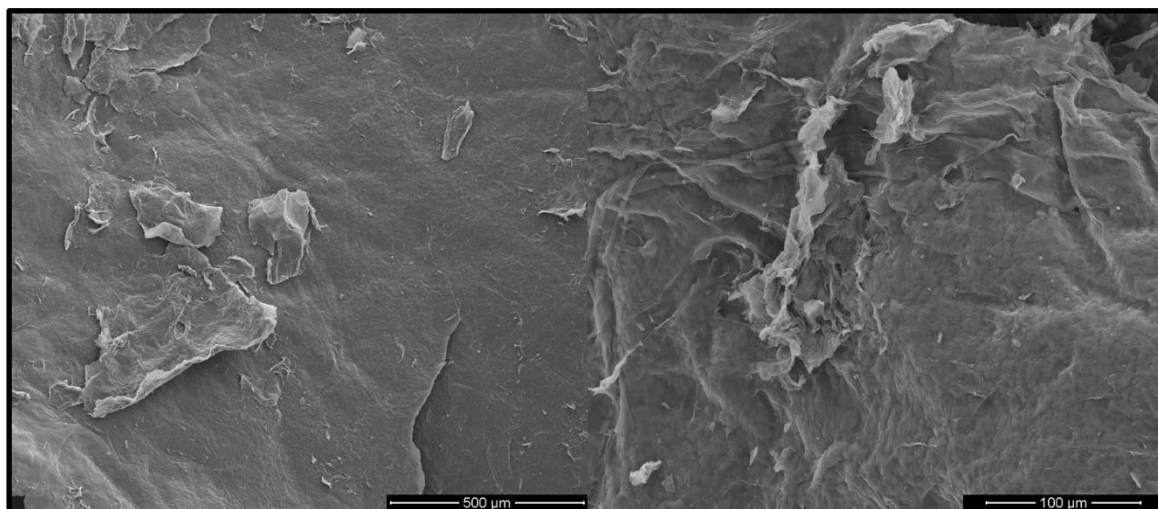


Figura 65. Microfotografía SEM del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 1 mmol de aditivo por gramo de GO. Izquierda: 200X. Derecha:800X.

En la Figura 66 se muestran dos niveles de magnificación del material derivado 10_GO-18(c)A (10 milimoles de oleilamina por gramo de óxido de grafeno en la mezcla de reacción). Se evidencia una diferencia significativa en la apariencia frente a la exhibida por GO-4H (Figura 38) y 1_GO-18(c)A (Figura 65). Aunque 10_GO-18(c)A se dispersa completamente en los ensayos de dispersión en tolueno (Tabla 21), se observó que en seco se forman grumos muy bien definidos con una superficie que pierde la suavidad y naturaleza laminada exhibidas por GO-4H y 1_GO-18(c)A. Es posible que esto se pueda explicar por qué la incorporación de un gran número de cadenas de oleilamina sobre la superficie del GO impide el apilamiento ordenado de láminas que puede esperarse para el óxido de grafeno sin modificar o muy levemente modificado.

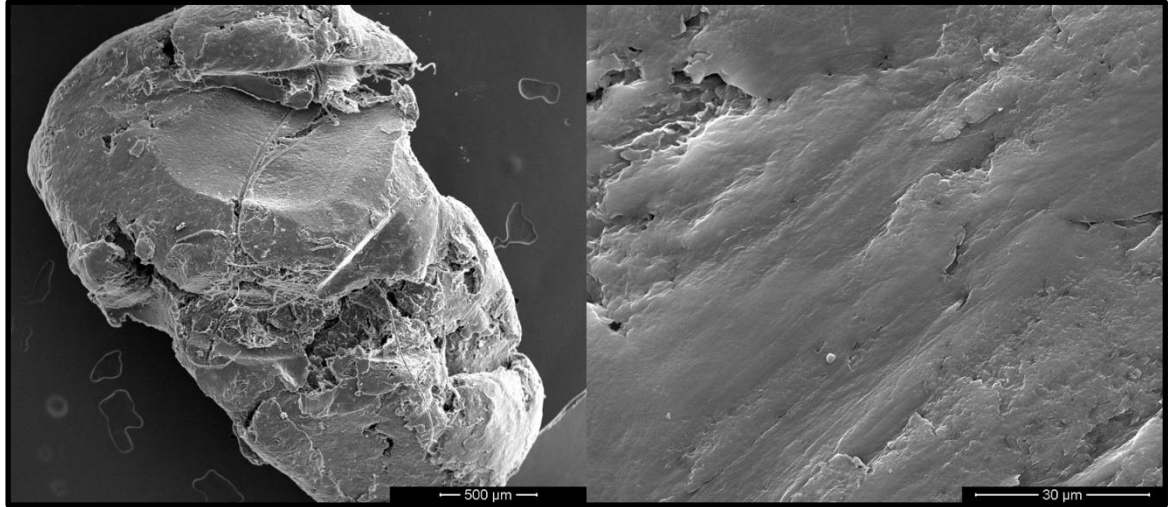


Figura 66. Microfotografía SEM del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 10 mmol de aditivo por gramo de GO. Izquierda: 100X. Derecha: 3000X.

El análisis se complementó con el estudio de composición elemental de los materiales mediante la técnica EDX, tal como se realizó para el óxido de grafeno sin modificar (Tabla 14 ,sección 2.1.3). En la Figura 67 se muestra el espectro correspondiente de 1_GO-18(c)A y en la Figura 68 el correspondiente a 10_GO-18(c)A.

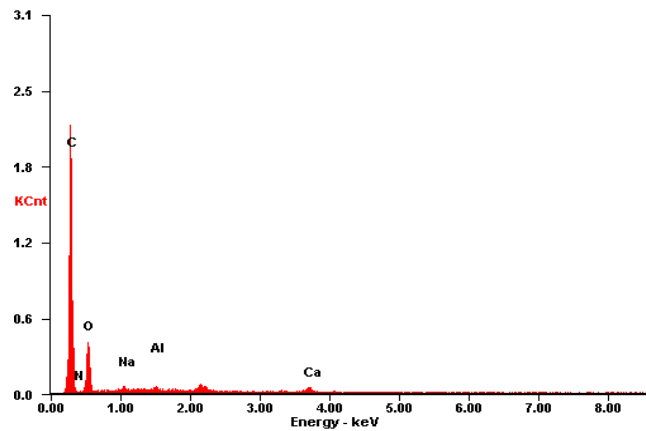


Figura 67. Espectro EDX del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 1 mmol de aditivo por gramo de GO (1_GO-18(c)A).

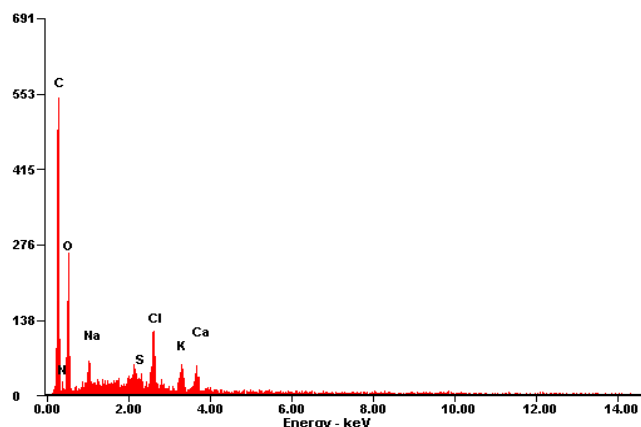


Figura 68. Espectro EDX del derivado de óxido de grafeno por adición de oleilamina en relación 10 mmol de aditivo por gramo de GO (10_GO-18(c)A).

En la Tabla 25 se consolidan los valores de participación composicional de carbono, nitrógeno y oxígeno en los tres materiales. Los resultados se expresan tanto en porcentaje por aportación de masa como en aportación por relación atómica. En la Figura 69 se comparan los materiales de forma gráfica en la expresión por masa, mientras que en la Figura 70 se hace para la relación atómica. En ambas figuras se revela claramente la tendencia en composición por efecto de la adición de la oleilamina:

1. Una disminución importante la participación de oxígeno, que puede suceder por efecto de la reducción o porque durante la modificación no se aporta oxígeno, pero sí carbono (cadena apolar de la amina) y nitrógeno.
2. La incorporación de nitrógeno en el material derivado en contraste su inexistencia en el óxido de grafeno de partida. Además de que la cantidad de N en el material derivado depende directamente de la relación estequiométrica utilizada durante la reacción.

- Un incremento en la participación de carbono, que se entiende porque la amina adicionada sobre el óxido de grafeno tiene una larga cadena apolar (Esquema 12).

Se considera que estos resultados confirman que la carga de carbono se incrementó como consecuencia de la reacción de adición descrita en la sección 2.1.2. Esto implica que para obtener el resultado de dispersabilidad que se muestra en la Tabla 21 es indispensable la modificación química del óxido de grafeno para disminuir el carácter hidrofílico del óxido de grafeno y que la modificación en la afinidad está directamente relacionada con la cantidad y el tipo de aditivo utilizado.

Tabla 25 Composición elemental del óxido de grafeno y de los derivados por adición de oleilamina con mayor y menor relación estequiométrica.

Átomo	Porcentaje en masa			Porcentaje atómico		
	GO	1_GO-18(c)A	10_GO-18(c)A	GO	1_GO-18(c)A	10_GO-18(c)A
Carbono	57.2	66.6	72.8	64.0	72.4	77.3
Nitrógeno	0.0	2.0	4.9	0.0	1.9	4.5
Oxígeno	42.8	31.4	22.4	36.0	25.7	18.2

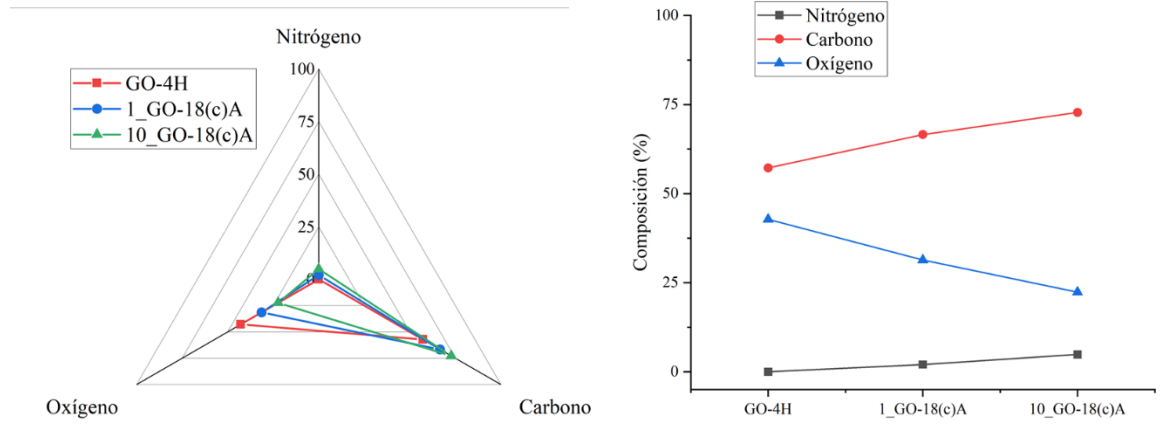


Figura 69. Comparación de la composición elemental por masa del óxido de grafeno y de los derivados por adición de oleilamina con mayor y menor relación estequiométrica.

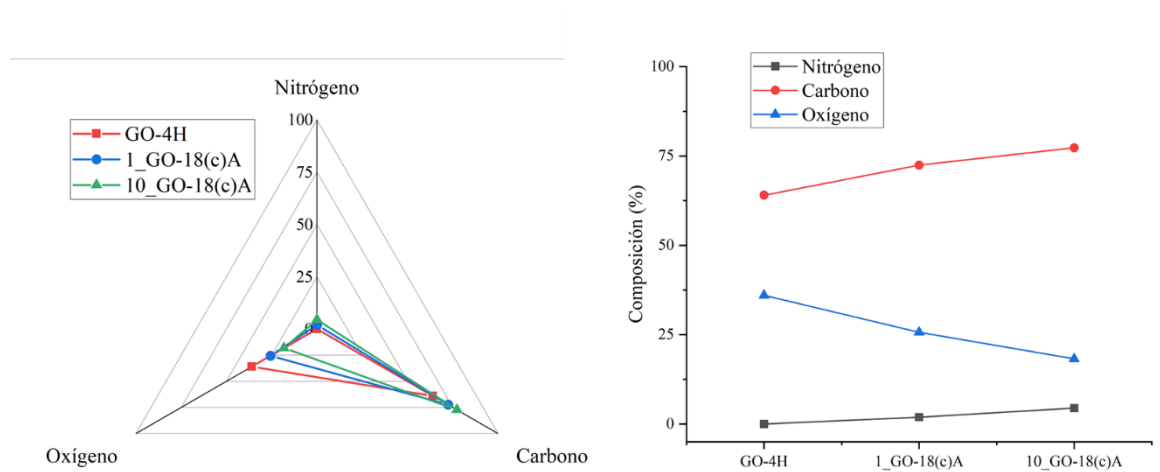


Figura 70. Comparación de la composición elemental por relación atómica del óxido de grafeno y de los derivados por adición de oleilamina con mayor y menor relación estequiométrica.

Tensiometría interfacial

Se realizó la medida de tensión interfacial de los 6 materiales solubles en tolueno. Se utilizaron 3 niveles de concentración: 100 ppm, 500 ppm y 1000 ppm y se complementó con la medida del sistema agua-tolueno puro, que se utilizó como referencia para verificar el cambio por efecto de la participación del material. Las medidas de tensión interfacial se realizaron tal como se describió en la sección 2.1.3 con una modificación importante: los materiales evaluados se disolvieron en tolueno y no en agua. En la Tabla 26 se relacionan los resultados de la tensión interfacial correspondientes, expresados como el promedio y la desviación estándar del triplicado de la medida en cada caso.

Tabla 26. Tensión interfacial agua-tolueno de los materiales derivados de óxido de grafeno en disolución oleosa.

Material	100 ppm		500 ppm		1000 ppm	
	\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
Blanco	35.52	0.06	35.52	0.06	35.52	0.06
10_GO-12A	34.02	0.07	33.93	0.10	33.81	0.13
7_GO-18A	31.17	0.06	29.61	0.11	29.13	0.14
7_GO-18A	30.94	0.11	30.53	0.13	30.15	0.07
10_GO-18(c)A	31.75	0.07	31.02	0.10	30.21	0.12
7_GO-18(c)A	33.32	0.09	32.21	0.14	31.45	0.15
4_GO-18(c)A	34.62	0.10	33.68	0.14	33.17	0.14

Tal como se muestra en la Tabla 20, la modificación del GO por adición de dodecilamina (Esquema 10) rindió un único material derivado soluble en tolueno: 10_GO-12A. En la Figura 71 se muestra la evolución de la tensión interfacial por efecto de su participación como surfactante. Se observó un débil efecto, tal como para el óxido de grafeno (Figura 41) no se evidenció una relación importante en la concentración y la reducción del IFT (Figura 72). Por tal motivo, se considera que en el menor valor de concentración (100

ppm) ya se ha alcanzado la concentración micelar crítica. Por tanto, se puede considerar a 10_GO-12A como un débil surfactante, aunque se confirma su actividad interfacial.

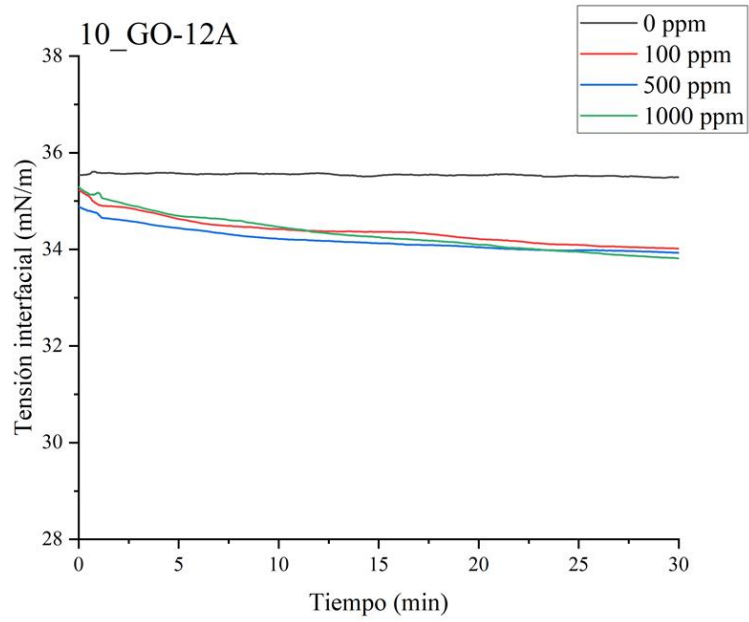


Figura 71. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 10_GO-12A.

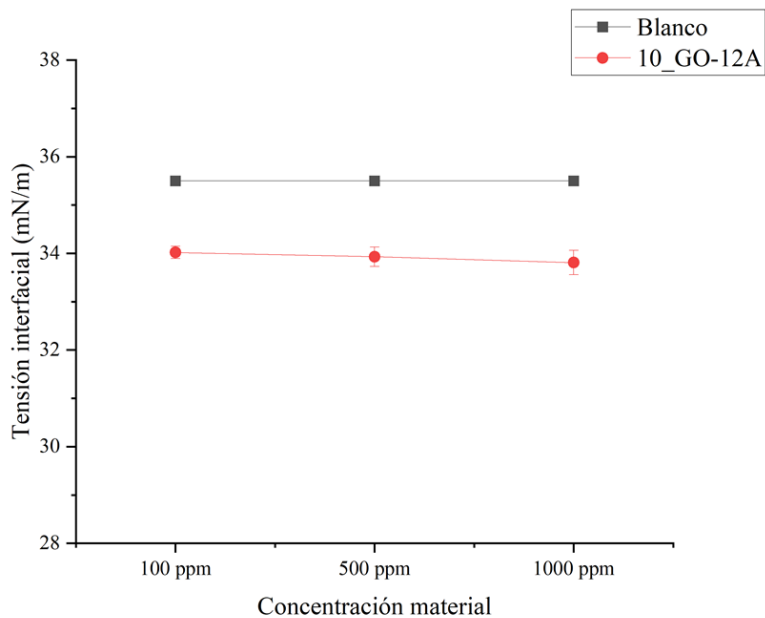


Figura 72. Relación de la tensión interfacial agua-tolueno con la concentración del material derivado de GO por adición de dodecilamina.

La modificación del GO por adición de octadecilamina (Esquema 11) rindió 2 materiales derivados solubles en tolueno: 7_GO-18A y 10_GO-18A. Su efecto sobre la tensión interfacial se muestra en la Figura 73 y Figura 74, respectivamente. Se puede ver que el efecto causado es significativamente mayor al registrado para el óxido de grafeno. En la Figura 74 se evidencia una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de tensión interfacial en el equilibrio, lo que confirma que la relación estequiométrica en la reacción de modificación afecta sensiblemente el desempeño del material como surfactante. La mayor reducción en la tensión interfacial se registró para 10_GO-18A.

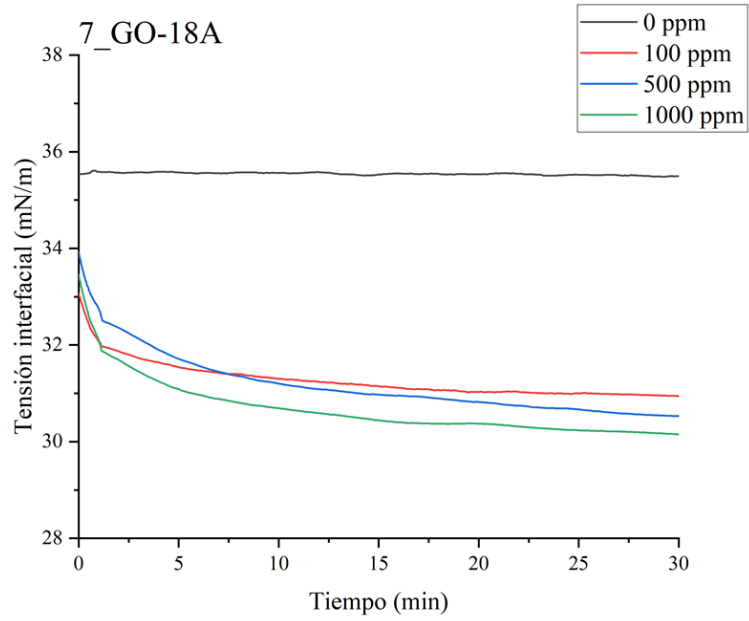


Figura 73. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 7_GO-18A.

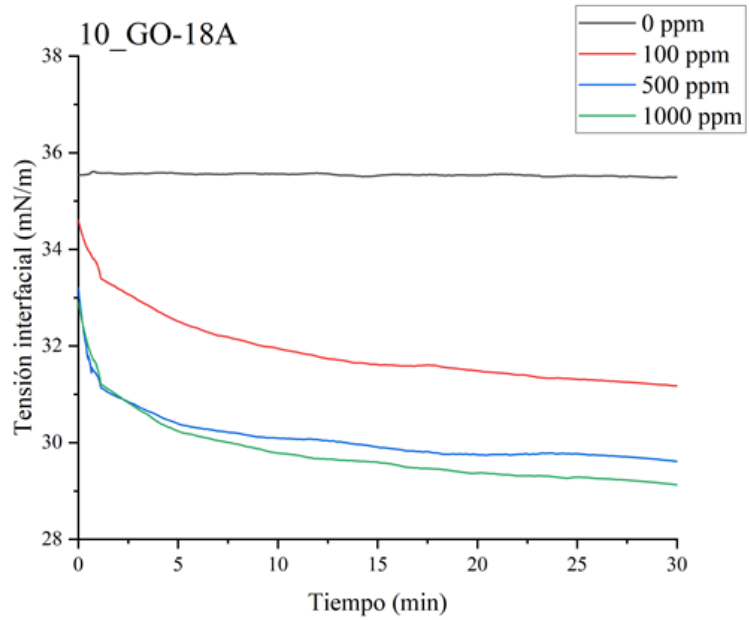


Figura 74. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 10_GO-18A.

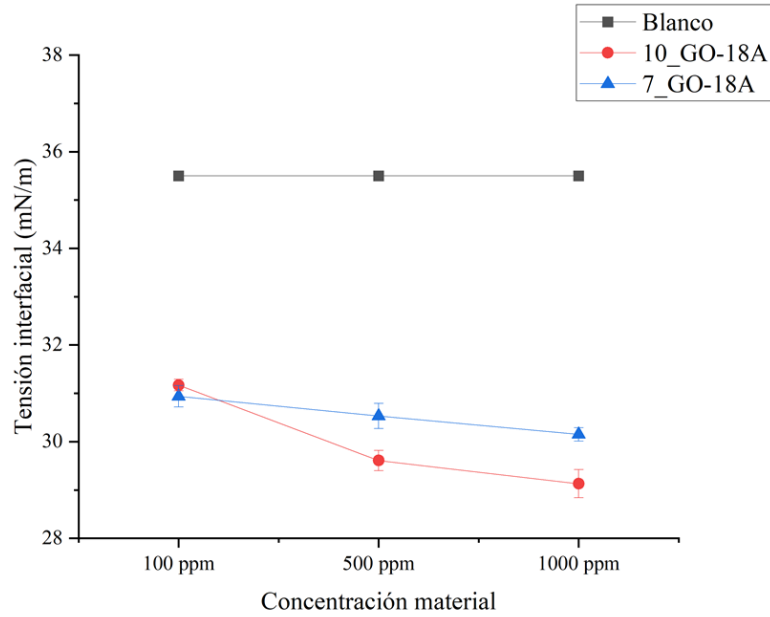


Figura 75. Relación de la tensión interfacial agua-tolueno con la concentración de los materiales derivados de GO por adición de octadecilamina.

La evolución de la IFT en el sistema agua-tolueno con los tres derivados de óxido de grafeno obtenidos por adición de oleilamina se muestran en la Figura 76, la Figura 77 y la Figura 78. Se observa la misma tendencia descrita previamente: una curva de suave caída que estabiliza asintóticamente antes de la finalización del experimento. Para todos los casos, se encuentra una relación entre la concentración y la caída de la IFT, a mayor concentración; mayor efecto. En la Figura 79 se comparan los materiales y se evidencia que es el de mayor carga de carbono adicionada el que rinde la mayor actividad interfacial por unidad de concentración.

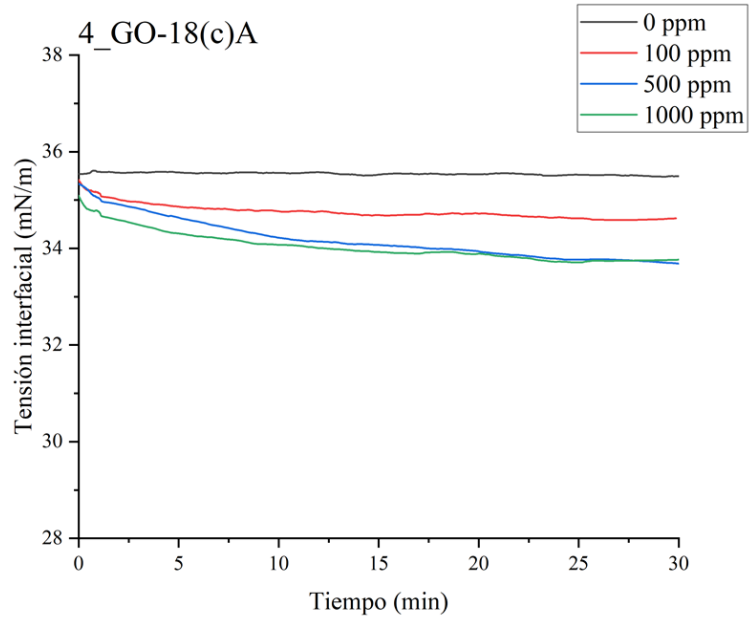


Figura 76. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 4_GO-18(c)A.

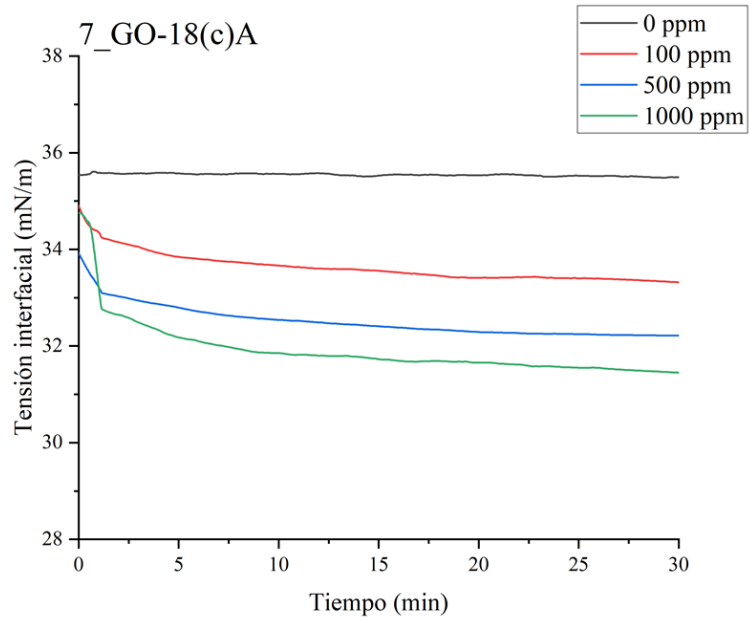


Figura 77. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 7_GO-18(c)A.

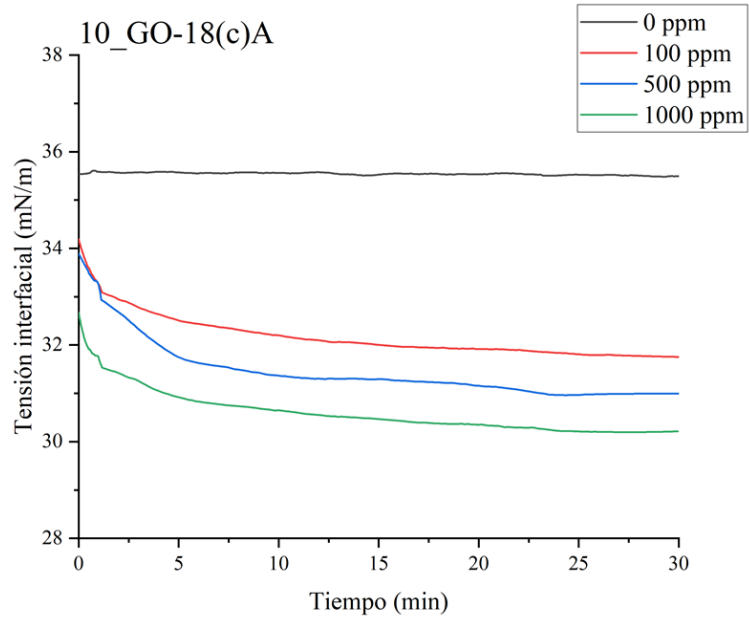


Figura 78. Evolución temporal de la tensión interfacial agua-tolueno por adición de 10_GO-18(c)A.

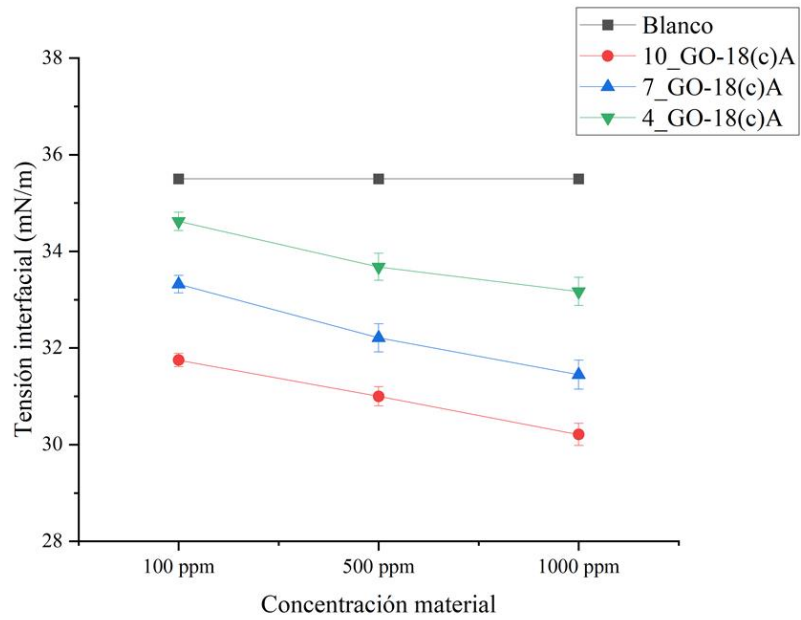


Figura 79. Relación de la tensión interfacial agua-tolueno con la concentración de los materiales derivados de GO por adición de oleilamina.

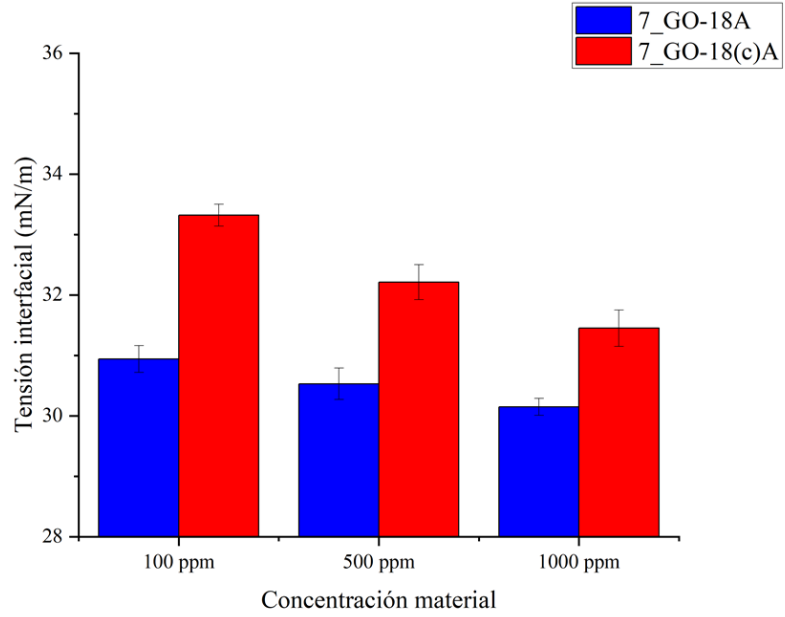


Figura 80. Comparación del efecto sobre la tensión interfacial de los materiales derivados del óxido de grafeno con la misma relación estequiométrica: 7 milimoles por gramo de GO.

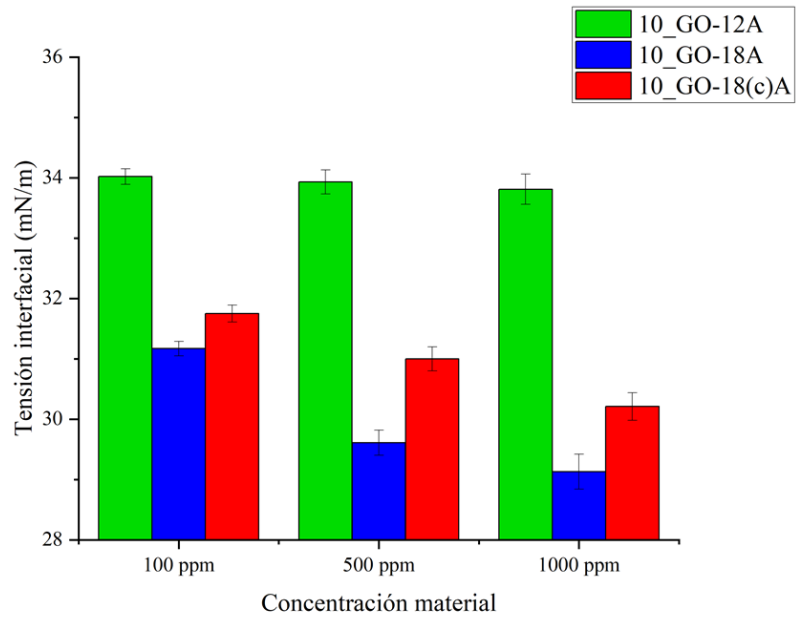


Figura 81. Comparación del efecto sobre la tensión interfacial de los materiales derivados del óxido de grafeno con la misma relación estequiométrica: 10 milimoles por gramo de GO.

En la Figura 80 y la Figura 81 se comparan materiales derivados por adición de distintas aminas, pero con la misma relación estequiométrica. Se observa que la amina que genera los materiales que aportan el mayor efecto sobre la tensión interfacial es la octadecilamina. Sin embargo, es la oleilamina la que aporta más a que el material sea disperso en solvente orgánico (Tabla 20). Para explicar esta aparente contradicción, en la Figura 82 se ordenaron los materiales utilizando la información provista por la prueba de dispersión (Tabla 20) y por la medida de tensión interfacial (Tabla 26). Como se muestra allí, el óxido de grafeno de partida es un material soluble en agua con afinidad a la fase apolar, lo que le confiere un débil carácter como surfactante de alto HLB que podría promover emulsiones del tipo O/W. Como consecuencia de la modificación por reducción y adición de las aminas sobre el óxido de grafeno se invirtió la afinidad de los materiales (Tabla 20) para convertirlos en solubles en solvente apolar, pero afines también a la fase acuosa. Sin embargo, la mayor dispersabilidad de los materiales derivados de óxido de grafeno por adición de oleilamina (GO-18(c)A) corrobora que en ellos se incrementó la afinidad de dicho material.

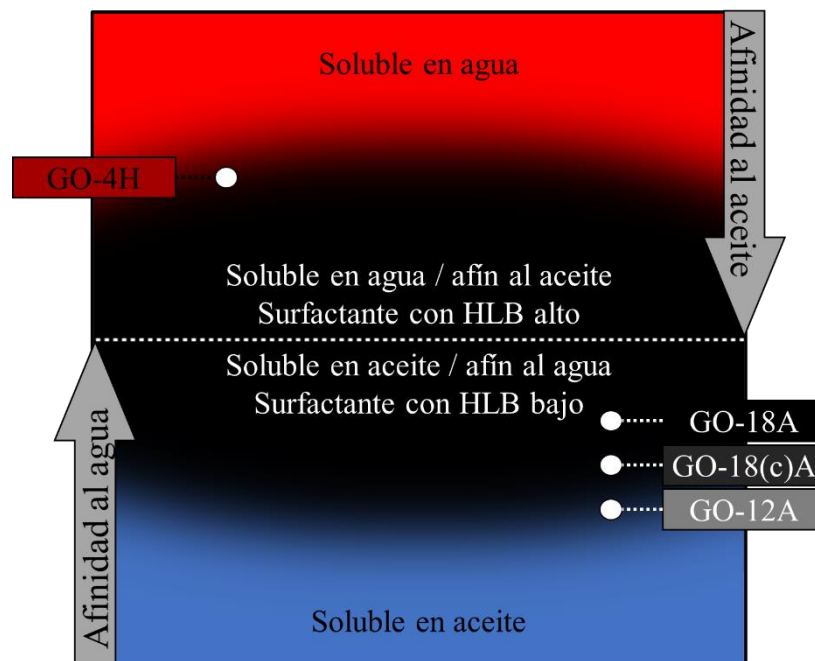


Figura 82. Clasificación interfacial cualitativa de los materiales evaluados.

Se muestra en la Figura 82 que existe un gradiente de afinidad (espacio negro central) que está relacionado con su naturaleza de surfactante, si se aproxima desde el espacio inferior un material va ganando afinidad al agua y actividad interfacial. Por tanto, es posible que GO-18(c)A genere una menor reducción en la tensión interfacial por el mismo motivo por el que es más dispersable en solvente apolar: es más afín al tolueno que GO-18A.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

- La modificación de Tour del método de Hummers en una ruta efectiva para la obtención de óxido. Se confirmó instrumentalmente la obtención de GO mediante la caracterización por varias técnicas espectroscópicas.

- Es posible la modificación del óxido de grafeno por adición/reducción mediante reacciones con aminas. La adición se confirmó por comparación de la información instrumental obtenida por análisis espectroscópico y de microscopia. El diseño experimental de la fase de modificación tuvo en consideración la estructura de la amina y la relación estequiométrica amina-GO.
- Las modificaciones realizadas afectan la solubilidad de los materiales resultantes en agua o tolueno. De los 31 materiales sintetizados se encontró que 6 de ellos forman dispersiones estables en tolueno. Se observó una relación directa entre la carga de carbono adicionado y la estabilidad del material en dispersión en solvente orgánico. Adicionalmente, se evidenció que la estructura de la cola de carbono también tiene un efecto importante en la capacidad de material ser dispersado en tolueno.
- Se confirmó que los materiales derivados de óxido de grafeno dispersables en tolueno se comportan como surfactantes. Se utilizó la medición dinámica de la IFT para evaluar su actividad interfacial. El efecto causado sobre sistemas agua-tolueno depende de la concentración, de la estructura de la amina y de la cantidad de carga de carbono que aporta la amina al óxido de grafeno.

CAPÍTULO 3

EXTRACCIÓN Y ESTUDIO DE SURFACTANTES DEL PETRÓLEO

“The whole is greater than the sum of its parts”

-Aristóteles

En este capítulo se describen la extracción, purificación y caracterización instrumental de los surfactantes presentes en los crudos que se utilizaron como base de la preparación de las emulsiones de las pruebas de efectividad descritas en el capítulo 4. Los resultados del capítulo 3 se presentaron en el *19th International Conference on Petroleum Phase behavior and Fouling* (Petrophase 2018) y se publicaron en la revista especializada *Energy & Fuels* (Cañas-Jaimes et al., 2019) (*Energy Fuels* 2019, 33, 5, 3753–3763, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03090>).

3.1. OBTENCIÓN DE LAS FRACCIONES DE CRUDO

3.1.1. Materiales y reactivos

En la Tabla 27 se relacionan los solventes empleados en la extracción y fraccionamiento de las muestras de crudo. Todos fueron utilizados en las condiciones de presentación comercial y dentro de su periodo de vigencia (si aplica). Las medidas de masa se realizaron con balanza analítica (sensibilidad ± 1 mg). Las medidas de volumen se realizaron con material volumétrico clase A, debidamente limpio y purgado.

Tabla 27. Solventes utilizados en el proceso de extracción y fraccionamiento de los surfactantes de crudo.

REACTIVO	GRADO	CAS	
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	$\geq 99.5\%$	108-88-3
n-Heptano	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	$\geq 99.5\%$	124-82-5
Metanol	CH_3OH	$\geq 99.5\%$	67-56-1
Heptol	Mezcla 1:1 n-Heptano - Tolueno		
Metatol	Mezcla 2:5 Metanol - Tolueno		

Las mezclas de solventes (heptol y metatol) necesarias para ejecutar las separaciones por solubilidad que se describirán más adelante se utilizaron inmediatamente después de su preparación para evitar modificaciones de la relación de concentración por evaporación de alguno de sus componentes.

Los elementos consumibles tales como filtros, dedales de celulosa, pipetas Pasteur, etcétera se purgaron con ambas mezclas de solventes para evitar que alguna sustancia surfactante presente en dichos implementos se identificara como un componente de las muestras. Por el mismo motivo, se completó el lavado del material de vidrio no desechable con solución de ácido nítrico al 5% (peso) y enjuague con abundante agua desionizada.

En general, fue necesario ser muy escrupuloso en la mitigación de la contaminación de las muestras en virtud de la ubicuidad de los surfactantes de limpieza (jabones y detergentes) en el entorno de laboratorio.

Las muestras de crudo, que se referirán como C1, C2 y C3, se obtuvieron de tres diferentes campos de extracción petrolera, activos en los departamentos del Meta (C1 y C2) y Santander (C3), en Colombia. Las muestras se almacenaron en recipiente de vidrio y a condiciones normales de laboratorio. La toma de alícuotas se realizó después de agitar vigorosamente el recipiente correspondiente.

3.1.2. Extracción

Tal como se discutió en la sección 1.2.1, la fracción asfáltica es la principal contribuyente a los fenómenos interfaciales en las operaciones petroleras. Aunque se cree que no todos los asfaltenos son interfacialmente activos (Ligiero, Bouriat, et al., 2017; Ligiero, Dicharry, et al., 2017; Rahham et al., 2020). Por tal motivo, se utilizaron dos diferentes enfoques para obtener las sustancias surfactantes presentes en el crudo. Para la obtención de los asfaltenos se utilizó la norma estándar ASTM D6560 (ASTM International. ASTM D6560-12, 2013), en la que se separan las fracciones por criterio de solubilidad. En la Figura 83 se describe el flujo de actividades del método y se muestra que se obtienen dos fracciones. Indicados en fondo negro: los maltenos, que son todas aquellas sustancias solubles en n-heptano. Indicados en fondo rojo: los asfaltenos, que son todas aquellas sustancias insolubles en n-alcano, pero son completamente solubles en solvente tolueno.

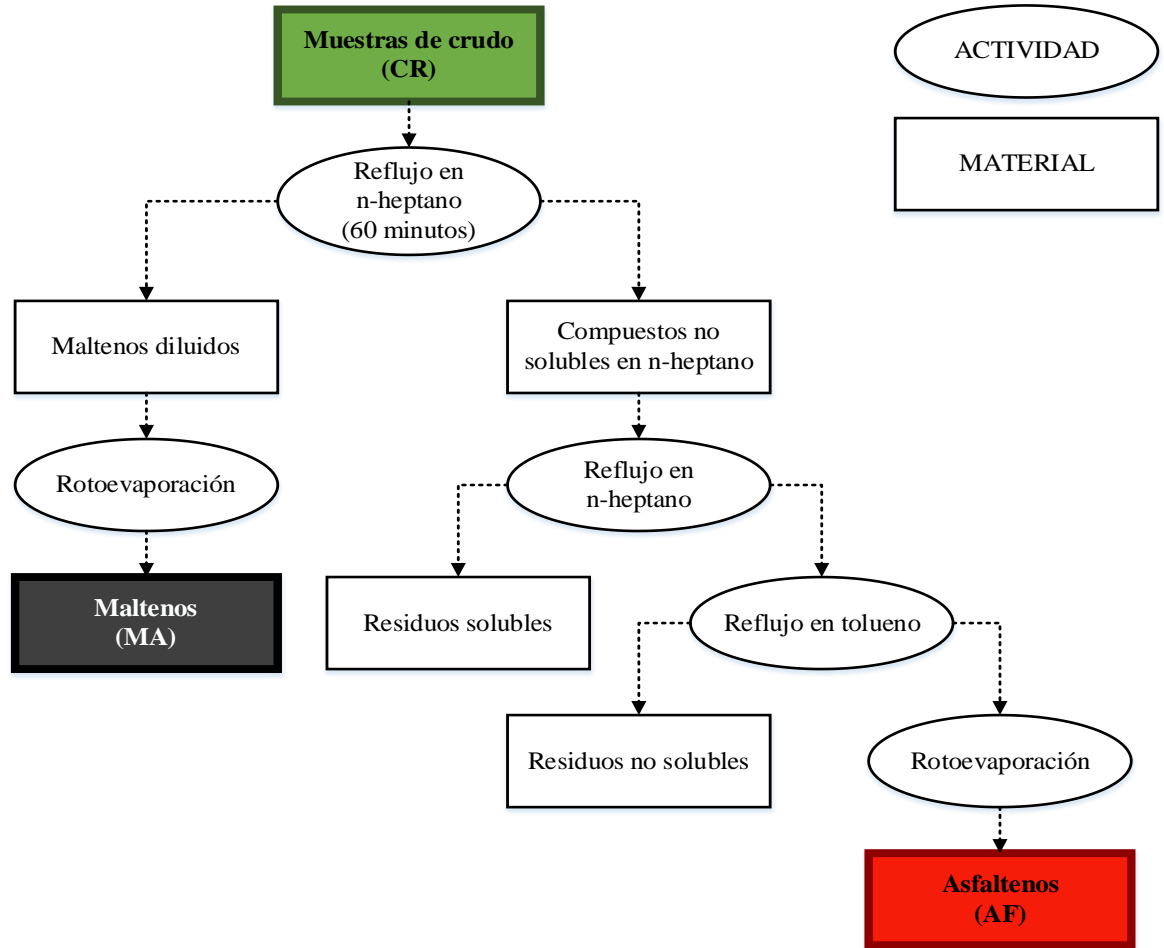


Figura 83. Extracción de asfaltenos según estándar ASTM D6560.

En la Tabla 28 se relacionan los valores de concentración de asfaltenos obtenidos utilizando el método descrito en la Figura 83, se registra el promedio y a desviación estándar de 8 extracciones realizadas para cada crudo. Tal como se puede deducir a partir de los valores de contenido de asfaltenos, de viscosidad y de gravedad API, las muestras C1 y C2 corresponden a crudos más pesados que C3.

Tabla 28. Gravedad API y porcentaje de fracción asfáltica de las muestras de crudo.

MUESTRA	% ASFALTENOS		GRAVEDAD API	VISCOSIDAD DINÁMICA (Pas)
	\bar{X}	S		
C1	17.33	0.05	8.2	828
C2	16.61	0.08	9.4	1597
C3	9.76	0.04	19.5	1.18

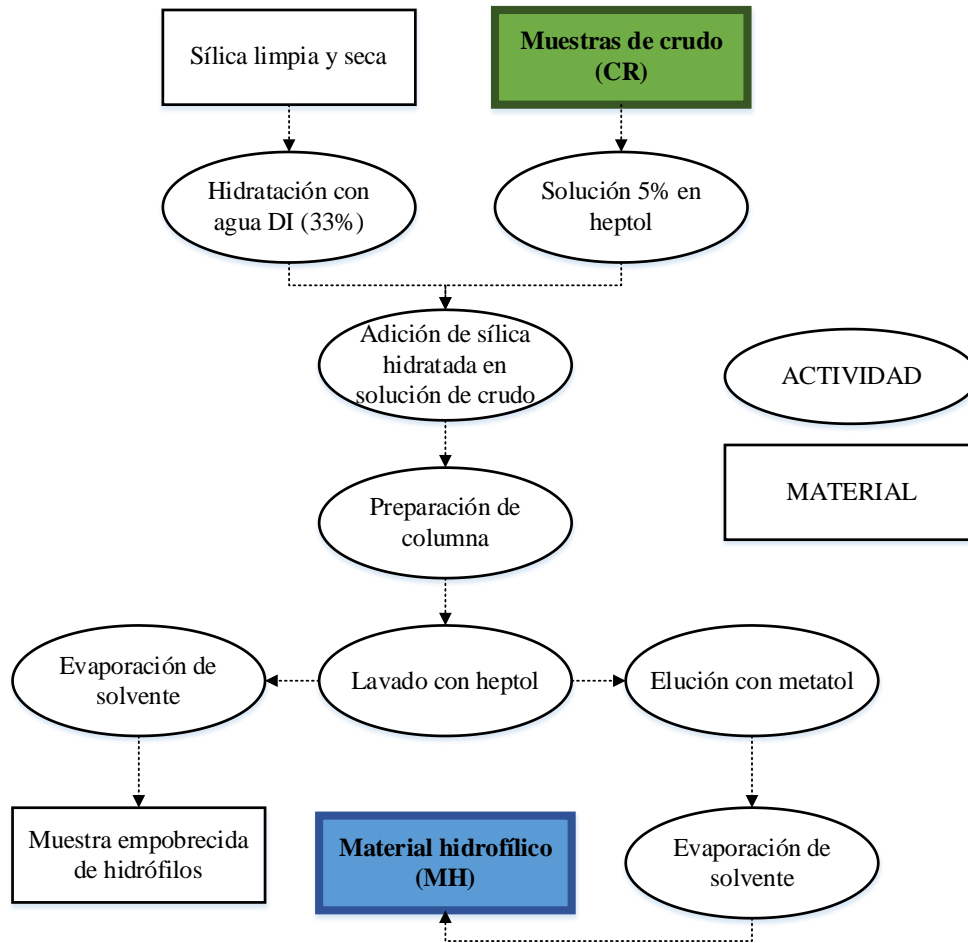


Figura 84. Extracción del material hidrofílico según la metodología de sílica húmeda.

La extracción de la fracción hidrofílica se realizó siguiendo la metodología propuesta por Jarvis y colaboradores que se describe en la Figura 84 y nombrada como de “sílica húmeda” (wet sílica) por sus desarrolladores (Jarvis et al., 2015).

Recibe ese nombre porque se adiciona a disoluciones de crudo una pequeña cantidad de sílica en polvo que ha sido previamente hidratada. La delgada película de agua que recubre las partículas de sílica captura específicamente a las sustancias que pueden interactuar con el agua. La sílica se recupera fácilmente y se lava con una mezcla tolueno-alcano para lavar los componentes no adsorbidos sobre la capa de agua y con una mezcla tolueno-alcohol para retirar los compuestos hidrofílicos. Tal como se discutió en la sección 1.1.1, una sustancia de naturaleza apolar con afinidad al agua constituye un surfactante y posee actividad interfacial. Este método es un avance muy significativo que permite estudiar específicamente al material interfacialmente activo de una muestra de crudo. Sin embargo, debido a la naturaleza del método, la cantidad de material recuperado es muy pequeña

Para facilitar la interpretación de resultados se utilizará el código de colores y una abreviatura para cada fracción en este capítulo, tal como se mostró en la Figura 83 y la Figura 84: el crudo (CR) será verde, los maltenos (MA) serán negros, los asfaltenos (AF) serán rojos y el material hidrofílico (MH) se mostrará en azul.

3.2. ANÁLISIS DE LAS FRACCIONES DE CRUDO

3.2.1 Caracterización instrumental

Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)

Alícuotas de los crudos y sus fracciones se dispusieron sobre la superficie de lectura en modo ATR (Attenuated total reflection) de un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific (MIR:400-4000 cm^{-1} , NIR: 4000-11000 cm^{-1}) y se condujo el análisis espectroscópico, que se realizó entre los 4000 cm^{-1} y los 400 cm^{-1} con 32 escaneos.

En la Figura 85, la Figura 86 y Figura 87 se comparan los espectros de infrarrojo del crudo y las fracciones de las muestras C1, C2 y C3, respectivamente. La consolidación de la asignación e interpretación de las bandas observadas se muestra en el resumen de correlación de la Tabla 29 (Asemani & Rabbani, 2016, 2020; Gawel et al., 2014; Ilyin et al., 2016).

En todas las fracciones de todas las muestras se observó una predominancia de las bandas entre 2850 cm^{-1} y 2950 cm^{-1} , que se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de $-\text{CH}_2-$ y de $-\text{CH}_3$ típicos de las estructuras alifáticas como las que pueden esperarse en el petróleo. Estas señales no están necesariamente relacionadas con la actividad interfacial de las moléculas dado que implican estructuras alifáticas apolares, no afines a la fase acuosa.

En todas las muestras se observó una banda ancha y débil sobre los 3200 cm^{-1} para los asfaltenos (AF) y el material hidrofílico (MH) que se atribuye a la vibración de estiramiento de los grupos funcionales hidroxilo (O-H) y amina (N-H). La presencia de esta banda es evidencia de la presencia de sustancias con capacidad de formar enlaces del tipo puente de hidrógeno y que les confiere actividad interfacial a los asfaltenos y otras moléculas anfipáticas (Mullins, 2011). La intensidad de esta señal es mayor en las fracciones en las que se sospecha que están contenidas las moléculas con actividad interfacial: los asfaltenos (AF) y el material hidrofílico (MH). En contraste, la fracción malténica (MA) carece de esta señal.

La banda de intensidad intermedia entre 1650 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} se atribuyó al enlace carbono-oxígeno de los grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) y se encontró exclusivamente en las fracciones asfáltica (AF) e hidrofílica (MH). De la misma manera, la banda entre 1250 cm^{-1} y 1270 cm^{-1} , que se atribuyó al estiramiento del enlace carbono-oxígeno ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), no se encontró en la fracción malténica (MA), pero sí en las que presentan actividad interfacial (AF y MH). La presencia de estas funciones orgánicas aporta polaridad a las moléculas que las contienen, por lo que suponen una contribución positiva al carácter anfipático y a la actividad interfacial.

Las señales relacionadas con la presencia de moléculas aromáticas se encontraron en los espectros de todas las fracciones. Sin embargo, son considerablemente más intensas en la fracción asfáltica (AF).

La banda en torno a 3050 cm^{-1} se asignó al estiramiento del enlace carbono hidrógeno del C-H en los bordes de las estructuras con carácter aromático se encontró en todos los espectros de las fracciones asfálticas. La agrupación de tres bandas entre 740 cm^{-1} y 870 cm^{-1} se asignó a la flexión fuera de plano del enlace C-H de los anillos aromáticos y se encontró tanto en la fracción asfáltica como en la malténica. Es posible que la fracción de resinas, que está contenida en los maltenos aporten la aromaticidad observada.

Finalmente, la banda sobre 1600 cm^{-1} se asignó como la vibración de los enlaces carbono – carbono ($\text{C}=\text{C}$) de los anillos aromáticos y se encontró en todas las fracciones, pero es más intensa en la fracción asfáltica y en la fracción interfacial.

En general, se encontró similitud en la información estructural obtenida por espectroscopia infrarroja entre dos grupos, el crudo total y la fracción malténica carecen de

las señales relacionadas con funciones orgánicas oxigenadas y la formación de enlaces de hidrógeno que se evidenciaron claramente en las fracciones asfálticas e hidrofílicas. La presencia de heteroátomos en estas últimas fracciones explica la actividad interfacial que se mostrará más adelante.

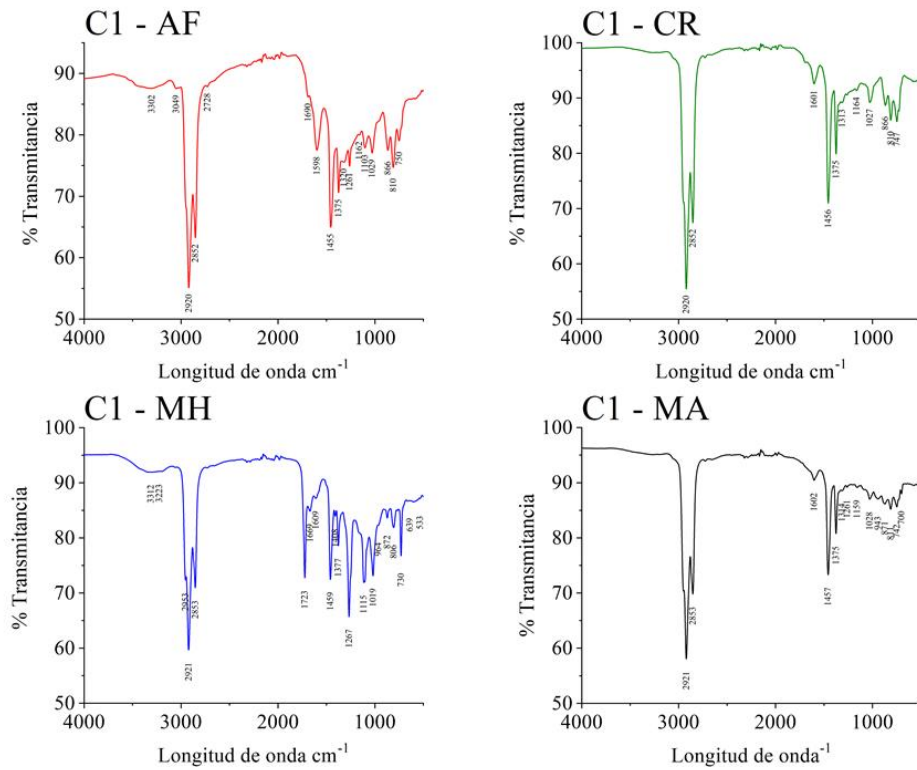


Figura 85. Espectros IR del crudo C1 y sus fracciones.

CAPÍTULO 3 – EXTRACCIÓN Y ESTUDIO DE SURFACTANTES DEL PETRÓLEO

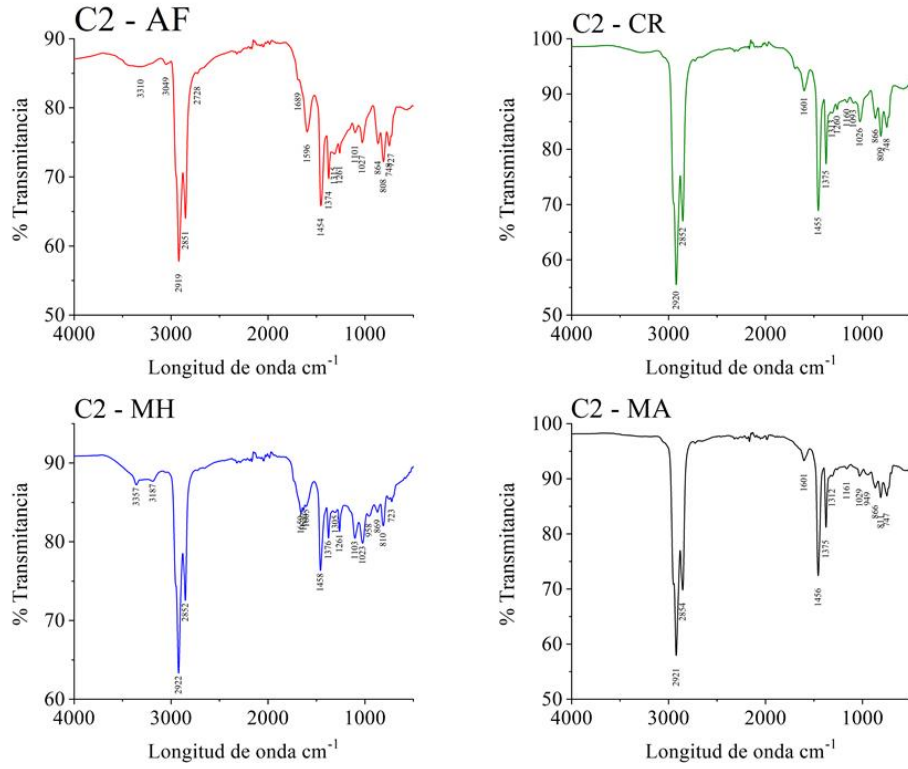


Figura 86. Espectros IR del crudo C2 y sus fracciones.

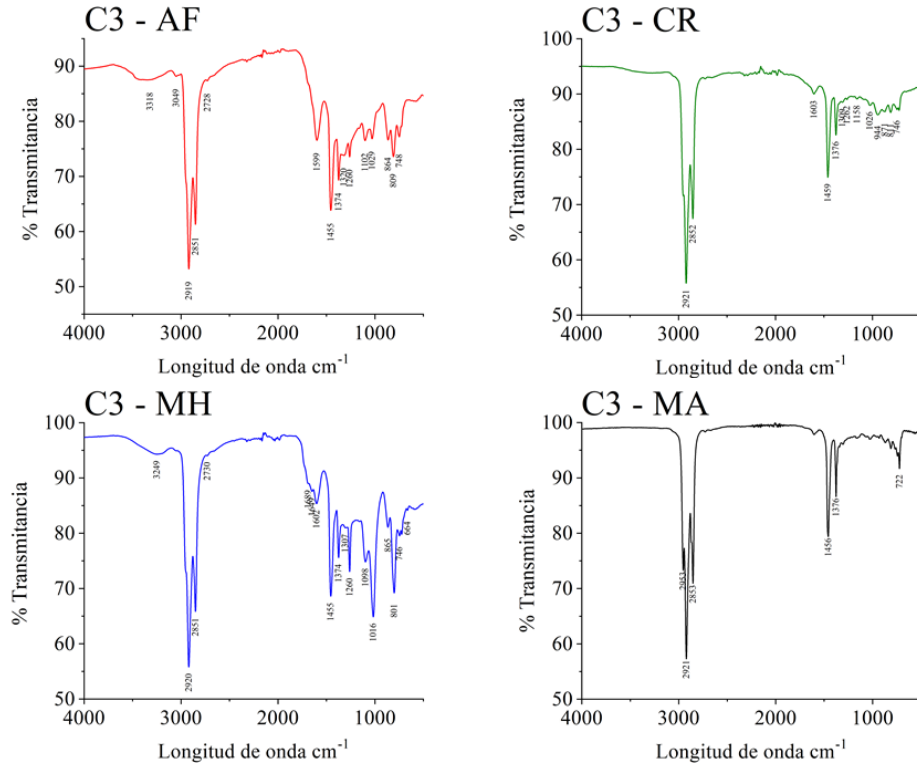


Figura 87. Espectros IR del crudo C3 y sus fracciones.

Tabla 29. Tabla de correlación de las bandas observadas en el análisis por espectroscopia infrarroja de las muestras de crudo y sus fracciones.

INTERPRETACIÓN	MUESTRA DE CRUDO C1				MUESTRA DE CRUDO C2				MUESTRA DE CRUDO C3			
	AF	MH	MA	CR	AF	MH	MA	CR	AF	MH	MA	CR
Estiramiento de O-H y N-H	3300-3100	3300-3100			3300-3100	3300-3100			3300-3100	3300-3100		
Estiramiento C-H de compuestos aromáticos (= C-H o sp ² C-H)	3049				3049				3049			
Estiramiento asimétrico de C-H en CH ₂	2920	2921	2921	2920	2919	2922	2921	2920	2919	2920	2921	2921
Estiramiento simétrico de C-H en CH ₃ ; Estiramiento asimétrico de C-H bond en CH ₂	2852	2853	2853	2852	2851	2852	2854	2852	2851	2851	2853	2852
Estiramiento de C=O		1723			1689	1659			1689	1689		
Estiramiento de C=C en compuestos aromáticos	1598	1609	1602	1601	1596	1605	1601	1601	1599	1602	1603	1603
Flexión simétrica de C-H en CH ₂ ; Flexión asimétrica de C-H en CH ₃ ; Estiramiento asimétrico de C=C en anillos aromáticos	1455	1459	1457	1456	1454	1458	1456	1455	1455	1455	1450	1459
Flexión simétrica de C-H en CH ₃	1375	1377	1375	1375	1374	1376	1375	1375	1374	1374	376	1376
Estiramiento de C-O-C en compuestos aromáticos	1261	1267			1261	1261			1260	1260		
Deformación de C-O-C en compuestos aromáticos	1103	1115				1103			1102	1098		
Estiramiento de S=O en sulfóxidos	1029	1019	1028	1027	1027	1023	1029	1026	1029	1016		
Flexión fuera de plano de C-H en compuestos aromáticos	866-750	872-730	871-742	866-747	864-748	869-723	866-747	866-748	864-748	865-746	722	871-749

Espectroscopia Raman

Alícuotas de los crudos y sus fracciones se dispusieron sobre un portamuestras de microscopía limpio y seco. Las muestras se ubicaron en un microscopio confocal Raman LabRam HR Evolution-Horiba Scientific para el análisis instrumental por espectroscopia Raman. Los parámetros de adquisición de la toma de datos fueron: objetivo de 100X, filtro de 1%, láser de 532 nm tiempo del láser 1 y 50 escaneos.

Se utilizó espectroscopia Raman para evaluar la similitud entre las fracciones, especialmente la fracción hidrofílica y la asfáltica. En la Figura 88, la Figura 89 y Figura 90 se comparan los espectros Raman del crudo y las fracciones de las muestras C1, C2 y C3, respectivamente. Se evidenció la aparición de las bandas sobre 1350 cm^{-1} y sobre 1600 cm^{-1} que se identificaron como la banda D y banda G, respectivamente, y que son típicos de estructuras poliaromáticas y de naturaleza similar al grafito (Abdallah & Yang, 2012; Koike, 1988; Riedeman et al., 2016; Yunus et al., 2018).

Se observó que las bandas D y G están bien definidas en todos los espectros Raman de las fracciones asfálticas (AF). Esto es consistente con el actual conocimiento de la estructura y composición de los asfaltenos, esto: moléculas poliaromáticas de gran peso molecular. En contraste, la fracción malténica (MA) y la muestra de crudo total (CR) muestran una banda compuesta de muchas señales, testimonio de la riqueza y diversidad molecular contenida en esas fracciones.

Se observó un comportamiento similar entre muestras para todas las fracciones excepto para el material hidrofílico (MH). Las fracciones hidrofílicas de las muestras de

campos del Meta (C1 y C2) muestran las bandas D y G bien definidas. Esto es evidencia de la preponderancia de moléculas de tipo asfalteno entre aquellas con actividad interfacial. En contraste, la muestra, más liviana, del campo de Santander muestra un perfil Raman en el que no se observan claramente las bandas D y G, sino una banda compuesta por la superposición de muchas señales en el intervalo entre 1000 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} . Se considera que esto es evidencia de que, para la muestra C3, los compuestos con actividad interfacial no están exclusivamente contenidos en la fracción asfáltica.

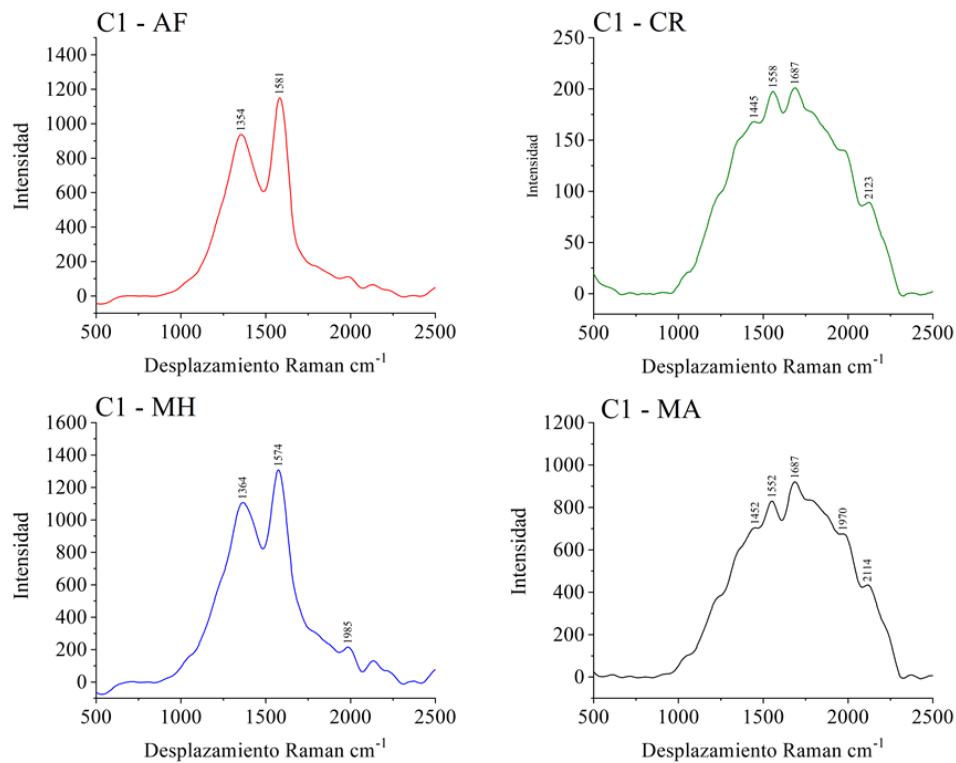


Figura 88. Espectros Raman del crudo C1 y sus fracciones.

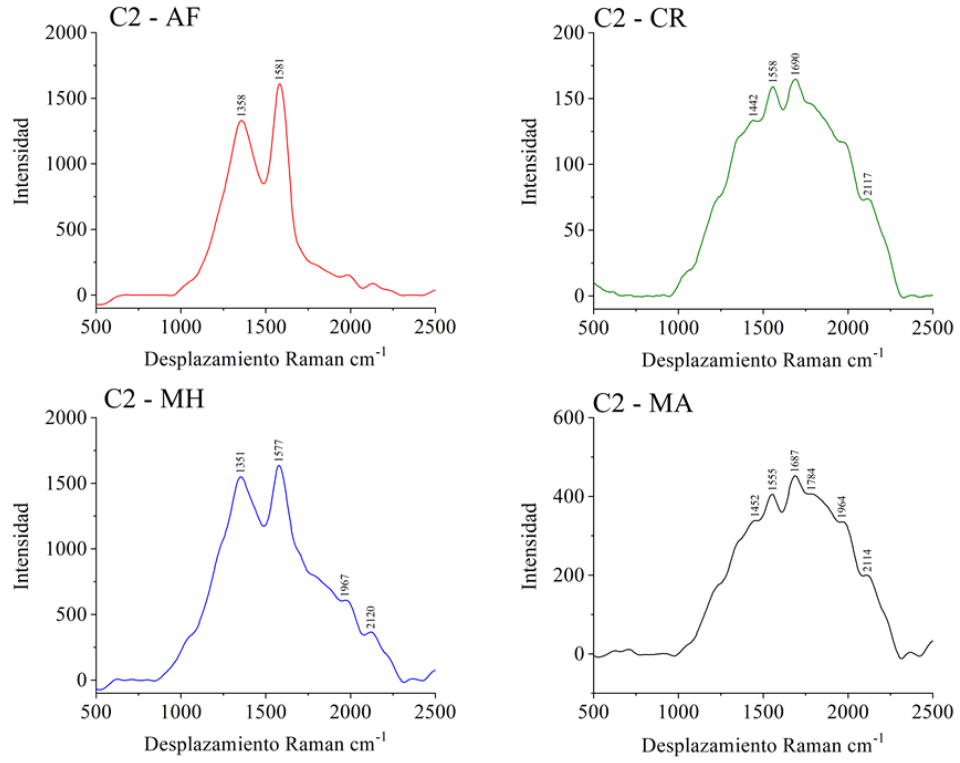


Figura 89. Espectros Raman del crudo C2 y sus fracciones.

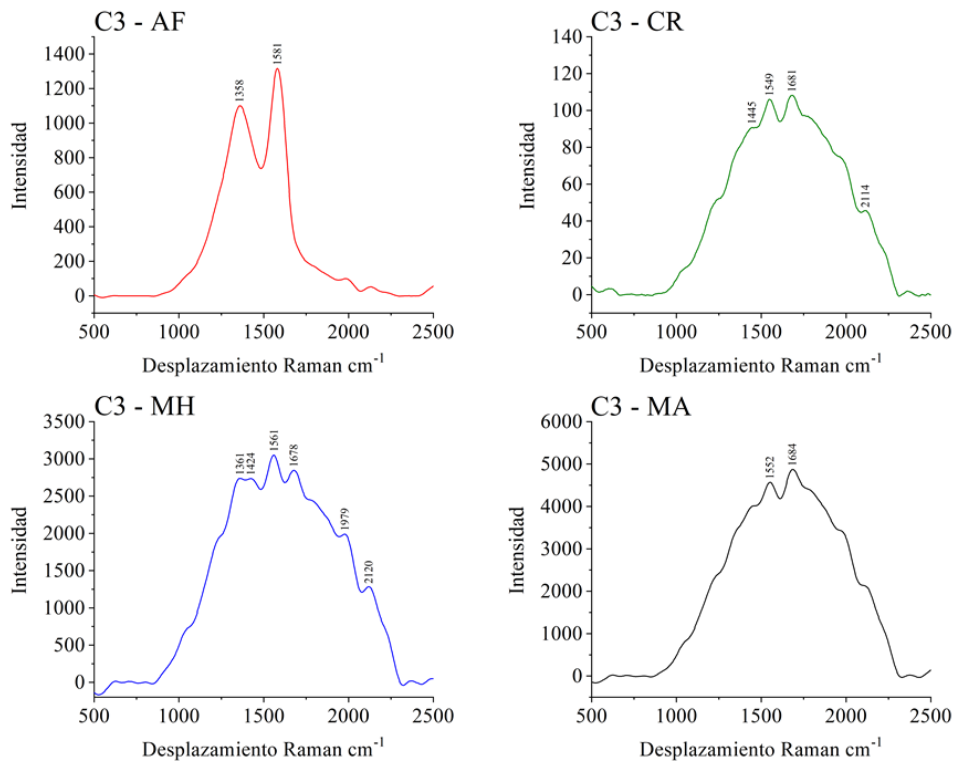


Figura 90. Espectros Raman del crudo C3 y sus fracciones.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Se realizó el análisis de las fracciones por resonancia magnética nuclear (RMN) de protones utilizando un espectrómetro Bruker Advance III 400 MHz. En la Figura 91 se muestran de forma comparada los espectros de las tres fracciones (filas) de las tres muestras (columnas).

Se utilizó la relación (AlHumaidan et al., 2017) entre el área asignada a los protones alifáticos en el intervalo entre 0.5 ppm y 4.5 ppm (H_{al}) y el área asignada a los protones aromáticos en el intervalo entre 6.5 ppm y 9.0 ppm. Los valores de la relación H_{al}/H_{ar} se relacionan en la Tabla 30. Se encontró una tendencia entre fracciones para las tres muestras,

los maltenos y los asfaltenos exhiben unos valores muy diferentes: H_{al}/H_{ar} está en el intervalo entre 4.8 y 5.2 para los primeros y entre 7 y 10 para los últimos.

Un mayor valor de la relación entre áreas se debe esperar para una composición predominantemente alifática, un menor valor, para una predominantemente aromática, por tal motivo ambas fracciones (AF y MA) tienen valores en los extremos. Sin embargo, H_{al}/H_{ar} de la fracción hidrofílica se encuentra en el intervalo entre 7 y 10 para todas las muestras, un valor intermedio que sugiere que las moléculas con actividad interfacial contienen segmentos aromáticos y alifáticos o que componentes tanto de la fracción malténica como asfáltica aportan al fenómeno interfacial.

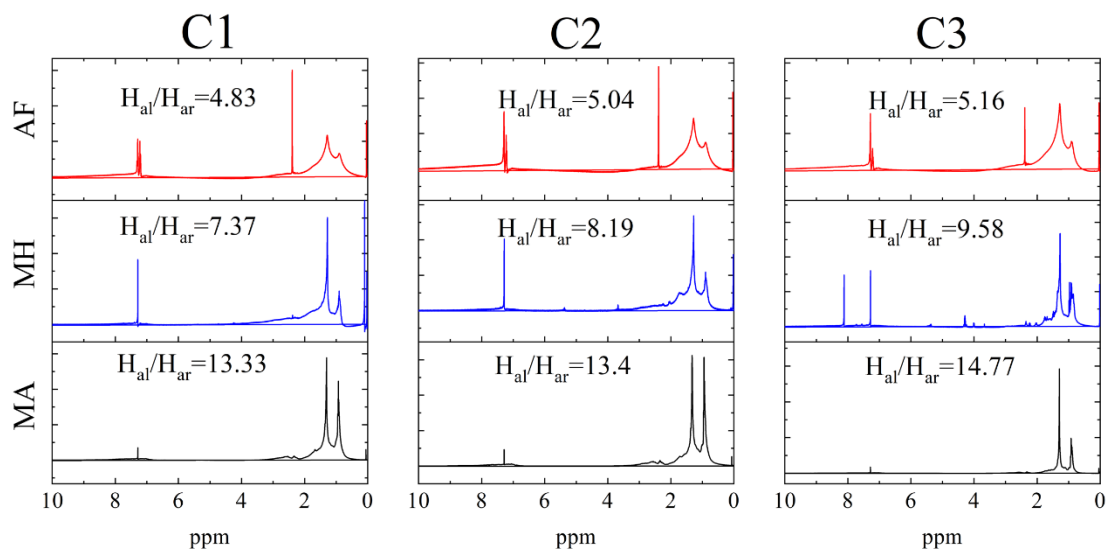


Figura 91. Espectros RMN de las fracciones de los crudos estudiados.

Tabla 30 Relación de área entre señales aromáticas y alifáticas de espectros RMN.

Fracción	C1	C2	C3
	H_{al}/H_{ar}	H_{al}/H_{ar}	H_{al}/H_{ar}
Fracción asfaltenos (AF)	4.83	5.04	5.16
Fracción hidrofílica (MH)	7.37	8.19	9.58
Fracción malténica (MA)	13.33	13.4	14.77

Espectrometría de masas

Se utilizó el análisis de las fracciones por espectrometría de masas por desorción/ionización por láser (LDI) para determinar la diferencia en distribución de pesos moleculares entre las fracciones interfacialmente activas. Se utilizó un espectrómetro Bruker MALDI-TOF/TOF UltrafleXtreme, ubicado en el parque tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

En la Figura 92 se muestran de forma comparada los espectros de las fracciones y el crudo total (filas) de las tres muestras (columnas). Se observó un máximo de intensidad en torno a 300 m/z en todos los espectros. Sin embargo, tanto los asfaltenos (AF) como el material hidrofílico (MH) presentaron una distribución secundaria entre 400 m/z y 500 m/z que no se observó en el espectro de crudo total. Esto se atribuye a la mayor concentración de compuestos poliaromáticos más pesados en las fracciones. Esta similitud también sugiere que el material hidrofílico incluye algunos componentes de la fracción asfáltica. Esto es consistente con lo observado mediante el análisis espectroscópico previamente descrito.

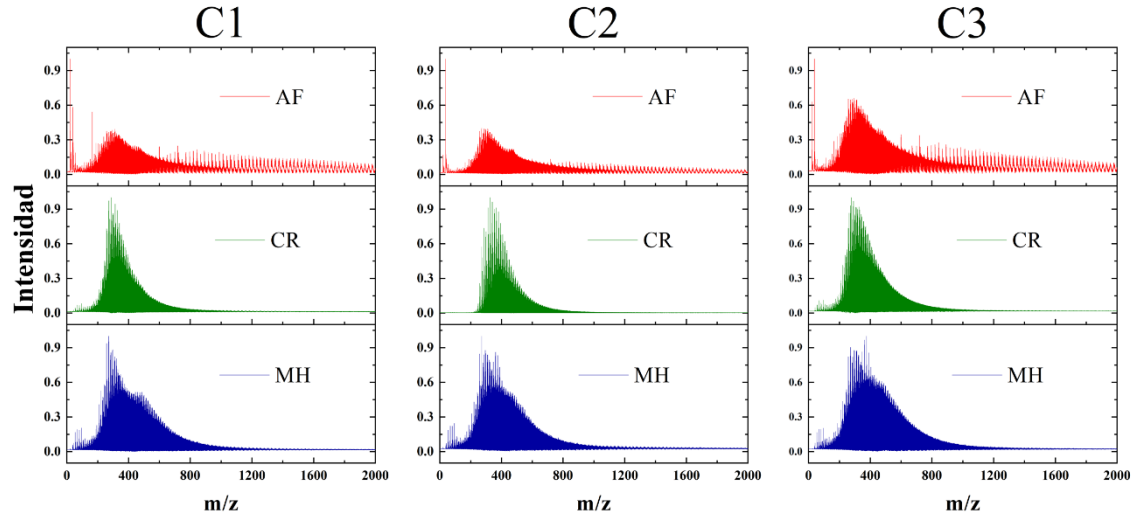


Figura 92. Espectros LDI-MS de los crudos y de sus fracciones interfacialmente activas.

Adicionalmente, se utilizaron las ecuaciones (35), (36) y (37) para calcular los *valores de number average molecular weight* (M_n), *weight average molecular weight* (M_w) y *polydispersity index* (PDI) (Palacio Lozano et al., 2016). En donde I_i corresponde a la intensidad y M_i al valor de masa de cada pico en el espectro. En la Tabla 31 se relacionan los valores correspondientes. Se observa que el valor del índice de polidispersión es mayor para los asfaltenos, eso se ha atribuido a la formación inducida por láser de nanoagregados de asfaltenos (Headen et al., 2009). Sin embargo, esto no se observó en los espectros de crudo o de la fracción hidrofílica.

$$M_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} \quad (35)$$

$$M_w = \frac{\sum I_i M_i^2}{\sum I_i M_i} \quad (36)$$

$$PDI = M_w / M_n \quad (37)$$

Tabla 31. Pesos moleculares promedio e índice de polidispersión de los crudos y sus fracciones.

Muestra	Fracción	Mn	Mw	PDI
C1	AF	799	1415	1,77
	CR	416	578	1,39
	MH	479	660	1,38
C2	AF	700	1218	1,74
	CR	521	688	1,32
	MH	490	704	1,44
C3	AF	732	1257	1,72
	CR	440	614	1,40
	MH	480	624	1,30

3.2.2 Caracterización interfacial

Se utilizó la tensiometría de gota pendiente (*pendant drop*) para evaluar la actividad interfacial de los crudos y las fracciones por monitoreo de la tensión interfacial de sistemas agua-tolueno. Se utilizó el mismo instrumento (OCA-15EC, Dataphysics) y las mismas condiciones de experimentación que se describieron en el componente de tensión interfacial de la sección 2.1.3. En todos los casos, la fase acuosa fue agua deionizada. La fase oleosa y la fase oleosa constó de disoluciones en tolueno tal como se describirá a continuación.

Preparación de muestras

Las disoluciones que constituyeron la fase oleosa de los experimentos se prepararon por adición del crudo y las fracciones sobre un recipiente de vidrio con tolueno en condiciones normales de laboratorio y agitación moderada (500 rpm). Se sostuvo la agitación por 10 minutos y se aplicó ultrasonido de baño durante 10 minutos para garantizar la

completa disolución. Se seleccionó el intervalo de concentración de 50 ppm a 500 ppm siguiendo la metodología reportada en la literatura especializada para el estudio de la cinética de adsorción de asfaltenos en sistemas agua-aceite (Rane et al., 2012; Zarkar et al., 2015).

La preparación de las disoluciones se hizo utilizando la ecuación (38). Los niveles de concentración utilizados fueron 50, 100, 200 y 500 ppm. Para la preparación de las disoluciones de las fracciones asfáltica (AF) e hidrofílica (MH) se adicionó la cantidad en masa correspondiente para satisfacer la ecuación (38). Sin embargo, se realizó una corrección de la concentración en la preparación de las disoluciones de las muestras de crudo (CR). Esto se hizo porque, tal como se demostró en las secciones anteriores de caracterización del crudo y sus fracciones, los componentes con actividad interfacial están principalmente contenidos en la fracción asfáltica. Por lo tanto, se prepararon soluciones de crudo en las que los valores de concentración correspondan a los asfaltenos disueltos y no a la totalidad de la muestra.

$$\text{Concentración (ppm)} = \frac{\text{masa (mg)}}{\text{Volumen (L)}} \quad (38)$$

El cálculo de masa para obtener una concentración asfalteno-equivalente en las disoluciones de crudo se hizo mediante la ecuación (39). En dicha expresión, V es el volumen, C_a es la concentración de asfalteno deseada y P_a es el porcentaje de asfalteno en la muestra de crudo que se registró en la Tabla 28. La relación entre la concentración de asfaltenos y de crudo total se muestra en la Tabla 32. Por lo tanto, se cambia la nomenclatura para indicar los experimentos con soluciones de crudo, las muestras que se denominarían como (CR), se registrarán como de asfaltenos en crudo y se abreviarán como AF(CR).

$$m_c = \frac{100 (VC_a)}{P_a} \quad (39)$$

Esta aproximación de experimentación es un enfoque novedoso de esta propuesta de investigación que permite comparar los resultados entre fracciones y poner a prueba la hipótesis de que los surfactantes nativos del petróleo están contenidos en la fracción asfáltica y que basta con simular la concentración de asfaltenos para reproducir los fenómenos interfaciales.

Tabla 32. Relación de concentración de asfaltenos y concentración de crudo

CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS (ppm)	CONCENTRACIÓN TOTAL DE CRUDO (ppm)		
	C1	C2	C3
50	288.5	301	512
100	577	602	1025
200	1154	1204	2049
500	2885	3010	5123

Tensiometría interfacial

La evolución temporal de la tensión interfacial se muestra en la Figura 95, la Figura 96 y la Figura 97 para las muestras C1, C2 y C3, respectivamente. Se muestra que la caída en la IFT observada se estabiliza en el periodo de experimentación y tiende asintóticamente al valor en el equilibrio. El valor de tensión interfacial reportado en la Tabla 33, Tabla 34 y la Tabla 35 corresponde al IFT medido en el último minuto del experimento. Todas las

medidas se realizaron por triplicado, por lo que se pudo estimar la dispersión de los datos, que se reporta en la columna correspondiente de cada tabla.

Para facilitar la interpretación, en la Figura 93 se comparan los valores en el equilibrio de las fracciones frente a los valores de concentración correspondiente. Se observa que para todas las muestras la mayor reducción en la tensión interfacial fue causada por la fracción hidrofílica (MH), que concentra los surfactantes presentes en el crudo. Este es un resultado predecible, toda vez que el tipo de extracción por afinidad al agua garantiza que las moléculas que lo componen tienen actividad interfacial.

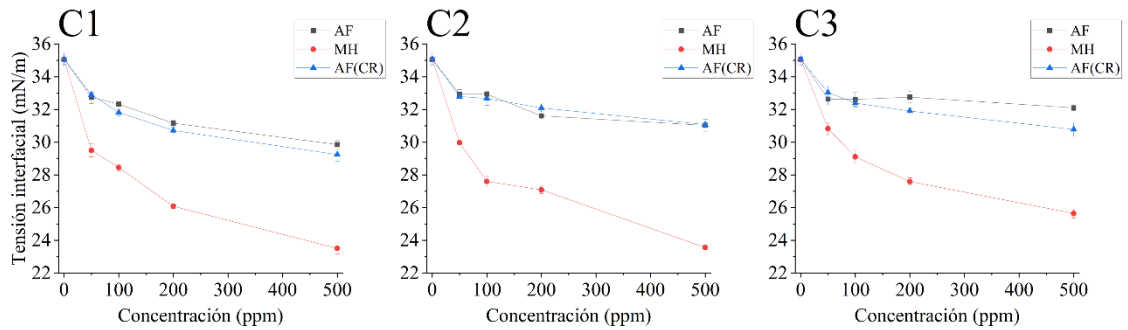


Figura 93. Relación entre tensión interfacial y concentración.

La reducción en la tensión interfacial causada por los asfaltenos aislados (AF) es similar a la causada por los asfaltenos en el crudo (AF(CR)). Aunque su diferencia es estadísticamente significativa para todas las muestras, solamente para la muestra C3 se observó una diferencia considerable. Estos resultados sugieren que para C3, los asfaltenos no representan todas las moléculas que participan en el fenómeno interfacial. Esto es consistente con la información proporcionada por el análisis mediante espectroscopia

Raman, en el que se observó que C1 y C2 tienen una gran similitud entre AF y MH, pero que C1 exhibe diversidad en el tipo de estructuras que conforman la fracción hidrofílica (surfactante).

En la Figura 94 se muestran los valores de IFT de la mayor concentración de las fracciones. Se puede ver que en las muestras C1 y C2, la fracción de asfaltenos representa la práctica totalidad de los compuestos surfactantes. Esto es, los surfactantes de los crudos más pesados se encuentran en la fracción asfáltica. Adicionalmente, se evidencia que la reducción en la tensión interfacial por los surfactantes en las muestras C1 y C2 es muy similar entre ellos, pero significativamente diferente a la reducción causada por los surfactantes de C3.

Tal como se discutió detalladamente en la sección 1.1.2. una menor tensión interfacial está relacionada con una mayor cantidad de área en la superficie entre fases por unidad de trabajo de la agitación y una mayor cantidad de fase dispersa. Es decir, para las muestras estudiadas, los surfactantes de los crudos más pesados facilitan más la formación de emulsiones.

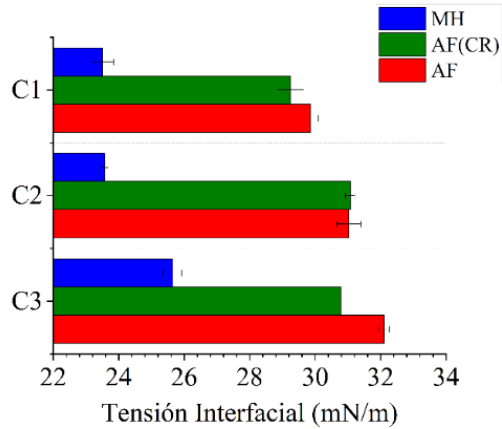


Figura 94. Comparación entre fracciones de la reducción en la tensión interfacial.

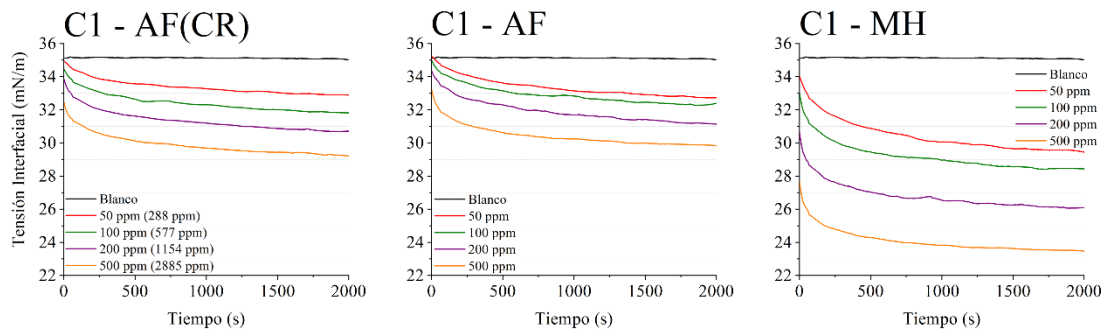


Figura 95. Evolución temporal de la tensión interfacial de las fracciones de la muestra C1.

Tabla 33. Tensión interfacial de las fracciones de la muestra C1.

Muestra	Fracción	Concentración (ppm)	\bar{X}	S
BLANCO		0	35.06	0.18
C1	AF	50	32.74	0.20
		100	32.32	0.07
		200	31.16	0.08
		500	29.85	0.13
	MH	50	29.50	0.20
		100	28.45	0.10
		200	26.08	0.07
		500	23.51	0.17
	AF(CR)	50 (288)	32.91	0.07
		100 (577)	31.82	0.10
200 (1154)		30.71	0.10	
500 (2885)		29.25	0.20	

CAPÍTULO 3 – EXTRACCIÓN Y ESTUDIO DE SURFACTANTES DEL PETRÓLEO

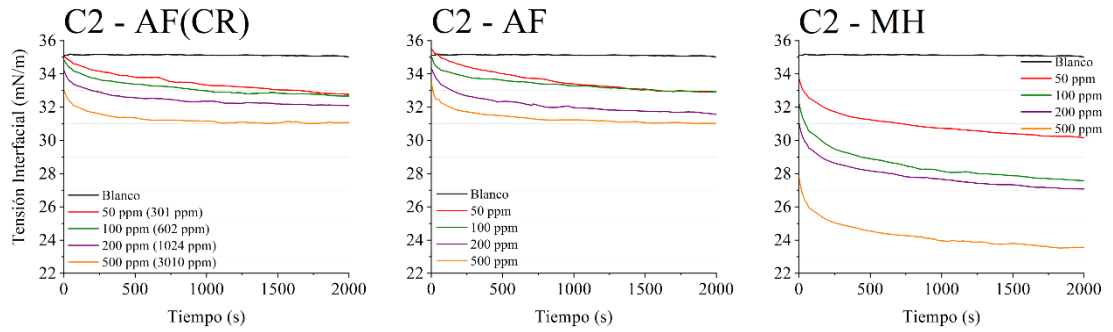


Figura 96. Evolución temporal de la tensión interfacial de las fracciones de la muestra C2.

Tabla 34. Tensión interfacial de las fracciones de la muestra C2.

Muestra	Fracción	Concentración (ppm)	\bar{X}	S
BLANCO				
C2	AF	0	35.06	0.18
		50	32.93	0.14
		100	32.94	0.05
		200	31.61	0.09
	MH	50	29.96	0.05
		100	27.60	0.17
		200	27.08	0.12
		500	23.57	0.06
	AF(CR)	50 (301)	32.79	0.07
		100 (602)	32.67	0.21
		200 (1204)	32.10	0.12
		500 (3010)	31.07	0.07

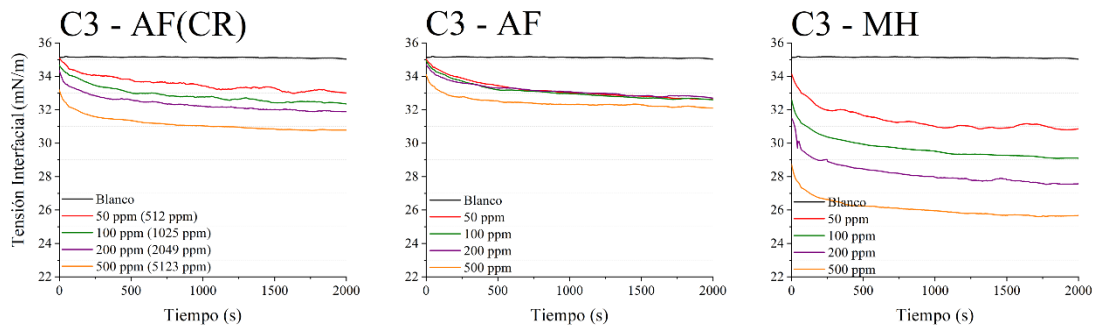


Figura 97. Evolución temporal de la tensión interfacial de las fracciones de la muestra C1.

Tabla 35. Tensión interfacial de las fracciones de la muestra C3.

Muestra	Fracción	Concentración (ppm)	\bar{X}	S
BLANCO		0	35.06	0.18
C3	AF	50	32.63	0.17
		100	32.62	0.21
		200	32.75	0.18
		500	32.10	0.09
		50	30.83	0.19
	MH	100	29.10	0.20
		200	27.59	0.11
		500	25.64	0.14
		50 (512)	33.04	0.18
	AF(CR)	100 (1025)	32.39	0.12
		200 (2049)	31.90	0.10
		500 (5123)	30.78	0.21

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

- Se extrajeron las fracciones con contenido de surfactantes de tres muestras de crudo. Se obtuvo la fracción asfáltica por separación por solubilidad según el procedimiento descrito en la norma ASTM D6560 y la fracción hidrofílica mediante la captura selectiva de las moléculas con afinidad al agua tal como se describe en la metodología de sílica húmeda.
- El análisis del crudo y sus fracciones por espectroscopia infrarroja evidencia que las fracciones con contenido de surfactantes poseen moléculas con capacidad de formar puentes de hidrógeno. Adicionalmente, la fracción asfáltica y la fracción hidrofílica muestran una considerable similitud en el espectro IR, que no se observa con la fracción malténica complementaria.

- Los espectros Raman de los asfaltenos de todas las muestras son similares, exhiben las señales características (banda D y G) de los materiales con estructuras poliaromáticas similares a los materiales grafiticos. Dichas señales se observaron en las fracciones hidrofílicas de las muestras de crudo más pesados (C1 y C2). Sin embargo, el espectro Raman de la fracción hidrofílica del crudo más liviano revela una mayor diversidad estructural, sugiriendo que las moléculas surfactantes de C3 no están exclusivamente contenidas en la fracción asfalténica.
- El análisis mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear revela que las fracciones asfalténica y malténica suponen dos extremos en términos de la relación en la relación entre protones alifáticos y aromáticos. Se observó una predominancia de protones aromáticos en los asfaltenos y una predominancia de protones alifáticos en los maltenos. El material interfacial muestra valores a mitad de camino entre ambos. Lo que se interpreta como que los surfactantes del crudo son asfaltenos con presencia de estructuras alifáticas complementarias.
- Se realizaron medidas de tensión interfacial y se verificó que la fracción asfalténica contiene los surfactantes de las muestras de crudo más pesados C1 y C2. En contraste, la fracción asfalténica de la muestra más liviana C3 no puede reproducir los resultados de reducción en la tensión interfacial. Esto se pudo concluir mediante el uso de una preparación asfalteno equivalente en la que se garantiza una concentración de asfaltenos igual a la utilizada para los asfaltenos aislados, pero con crudo total.

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

“For, the great enemy of knowledge is not error, but inertness. All that we want is discussion, and then we are sure to do well, no matter what our blunders may be. One error conflicts with another; each destroys its opponent, and truth is evolved”

-Henry Thomas Buckle

En este capítulo se describe la preparación y caracterización de emulsiones de tipo O/W para la evaluación como desemulsificante del óxido de grafeno y la preparación y caracterización de emulsiones de tipo W/O para la evaluación como desemulsificante de los derivados de óxido de grafeno. Se discute sobre el desempeño de los materiales sintetizados y se compara con el de algunos surfactantes comerciales. Finalmente se discute el fenómeno de adsorción de hidrocarburos sobre los materiales derivados del óxido de grafeno y su efecto sobre su actividad como desemulsificante.

4.1. EFECTO DEL ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE EMULSIONES O/W

En la sección 4.1 se muestra la evaluación de óxido de grafeno (GO-4H) como desestabilizador de emulsiones del tipo O/W. Los resultados descritos se presentaron en el *XXV International Materials Research Congress*.

4.1.1. Materiales y reactivos

Todos los reactivos utilizados en la sección 4.1 fueron utilizados en las condiciones de presentación comercial y dentro de su periodo de vigencia (si aplica). Las medidas de masa se realizaron con balanza analítica (sensibilidad ± 1 mg). Las medidas de volumen se realizaron con material volumétrico clase A, debidamente limpio y purgado. En la Tabla 36 se relacionan los reactivos empleados en la extracción líquido-líquido de las emulsiones para la cuantificación de los hidrocarburos remanentes después de la acción de los surfactantes adicionados. Para efectos de comparación, se utilizaron dos rompedores de emulsión para sistemas O/W proporcionados por el Laboratorio de Química de Producción que, por motivos de confidencialidad no fueron identificados, por lo que se denominarán como RI1 y RI2.

Tabla 36. Reactivos empleados en la evaluación como rompedor de emulsión de GO-4H.

REACTIVO		GRADO	CAS
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	$\geq 99.5\%$	108-88-3
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	$\geq 99\%$ anhidro	7757-82-6
Cloruro de sodio	$NaCl$	$\geq 99\%$	7647-14-5

4.1.2. Preparación de emulsiones

La fase acuosa utilizada en todos los casos la constituyeron disoluciones de cloruro de sodio al 0.1 M, preparadas sobre agua deionizada. Dichas soluciones se llevaron a 50 °C y se inició la agitación a 20000 rpm con un homogeneizador de alta cizalla Micra D-15. Lenta y cuidadosamente se agrega la cantidad necesaria de crudo de la muestra C3 para obtener una emulsión con una concentración de 10000 ppm de hidrocarburos en suspensión (1% vol) y se sostiene la agitación durante 15 minutos. La emulsión resultante tiene una coloración débilmente marrón y gana turbidez, tal como se muestra en la Figura 98.

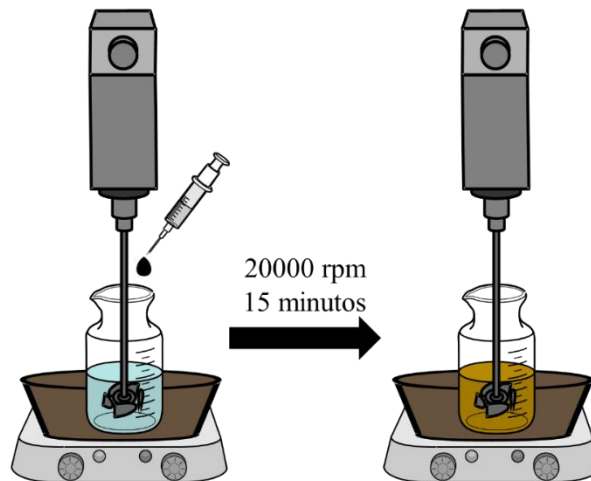


Figura 98. Preparación de emulsiones tipo O/W.

4.1.3. Caracterización

Determinación de tamaño de gota por microscopía óptica

Se tomó una alícuota de la emulsión en frío y se depositó en un portaobjeto para microscopía con muesca. Su utilizó un microscopio Olympus BX51-TRF-6 para tomar microfotografías de la gotículas dispersas. En la Figura 99 se muestra el aspecto microscópico de la emulsión. Se utilizó el software de código abierto ImageJ (versión 1.52a) para determinar la distribución de tamaño de gotas, para lo cual se realizó el conteo manual con 300 mediciones.

Se encontró una mediana poblacional de 2.2 μm con un promedio de 2.4 μm y una desviación estándar de 0.75.

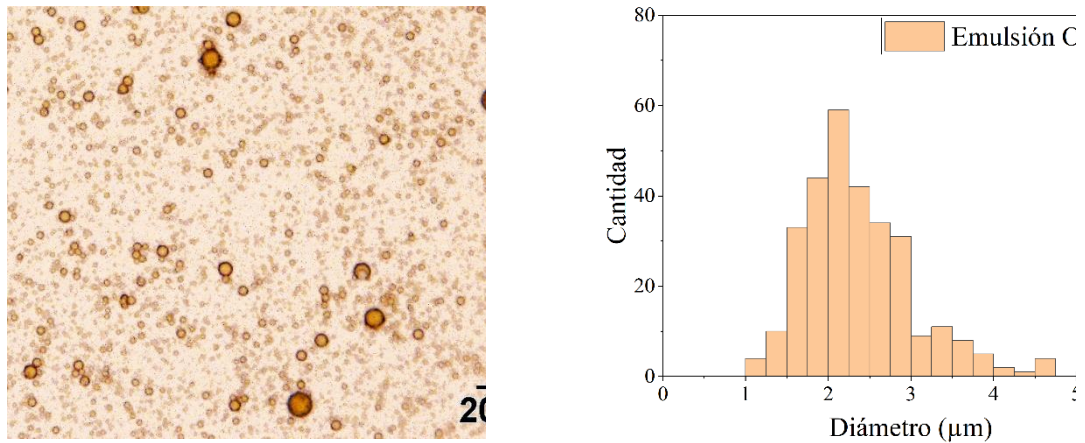


Figura 99. Tamaño de gota de la emulsión O/W preparada con la muestra C3.

Cuantificación de grasas suspendidas por espectroscopía UV-Vis

Concentración (ppm)	Absorbancia	
	X	S
5	0.097	0.020
10	0.297	0.061
15	0.582	0.036
20	0.782	0.026
30	1.160	0.092
40	1.411	0.035
50	1.712	0.063

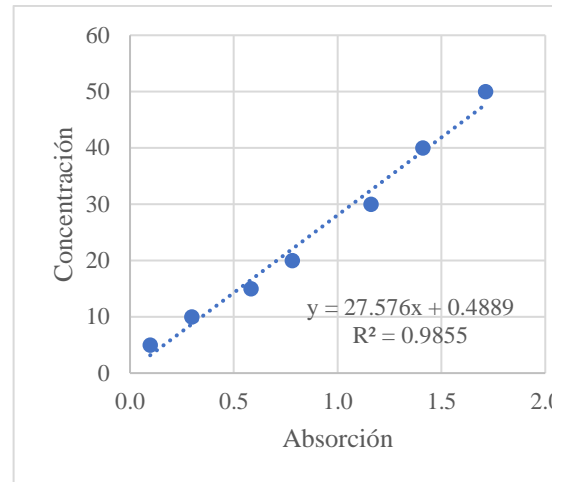


Figura 100. Curva de calibración para la cuantificación de hidrocarburos suspendidos en emulsiones O/W.

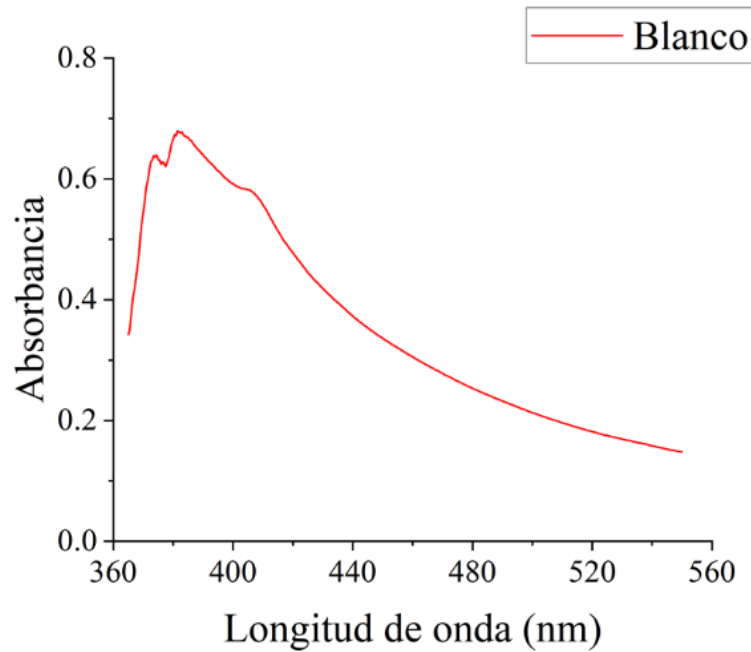


Figura 101. Espectro UV-Vis de extracto de hidrocarburos de la emulsión O/W.

4.1.4. Ensayo de estabilidad

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

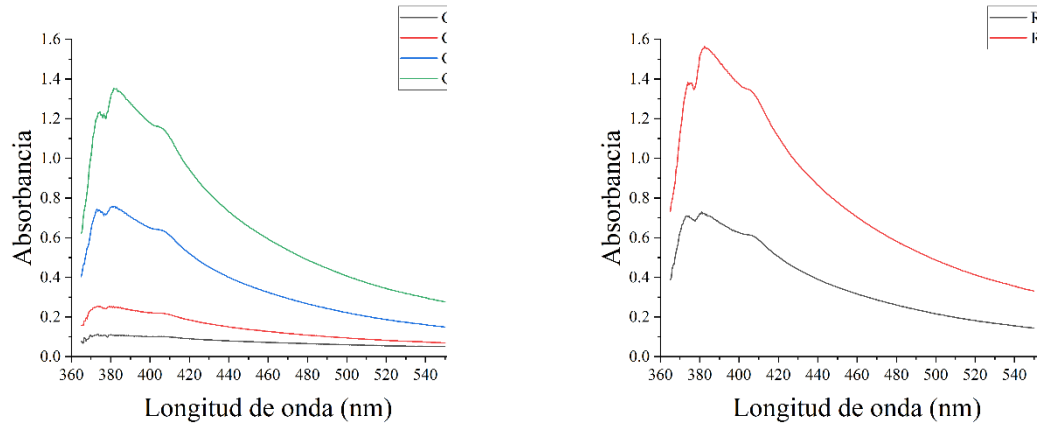


Figura 102. Comparación de espectros UV-Vis de extractos líquido-líquido de emulsiones O/W.

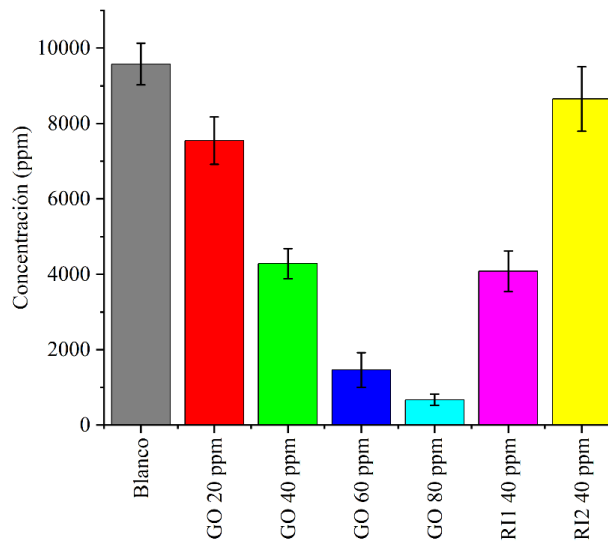


Figura 103. Concentración de hidrocarburos en las emulsiones.

Tabla 37. Concentración de hidrocarburos remanentes en suspensión y porcentaje de remoción causado por cada aditivo.

Aditivo	Concentración (ppm)		Remoción
	X	S	%
Blanco	9578.93	277.79	---
GO 20 ppm	7543.30	314.39	21.25
GO 40 ppm	4283.82	200.90	55.28
GO 60 ppm	1460.03	230.78	84.76
GO 80 ppm	671.36	75.21	92.99
RI1 40 ppm	4079.75	270.35	57.41
RI2 40 ppm	8651.86	428.07	9.68

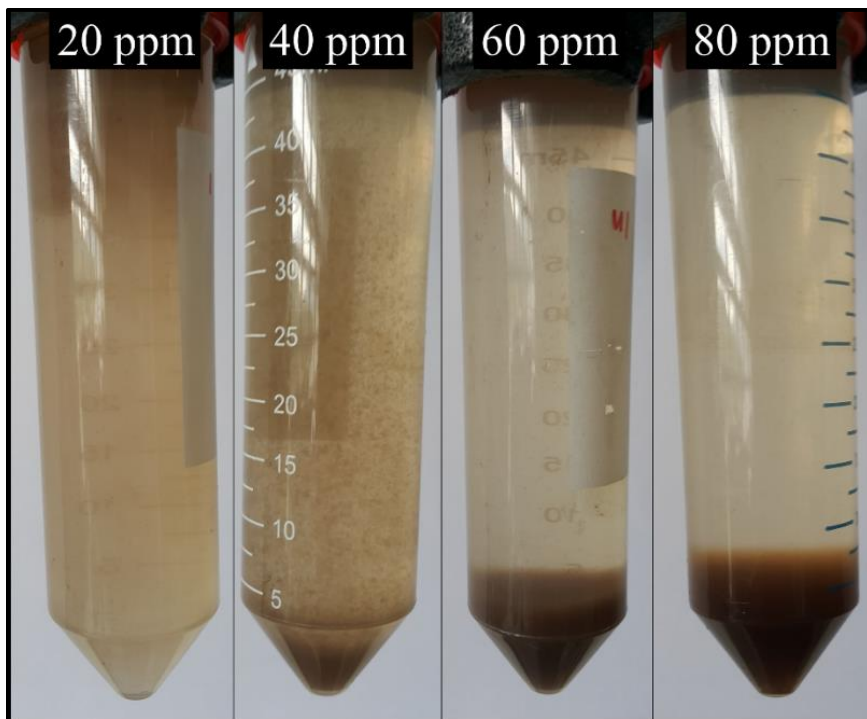


Figura 104. Precipitación de hidrocarburos por adición de GO-4H.

4.2. EFECTO DE LOS DERIVADOS DE ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE EMULSIONES W/O

4.2.1. Materiales y reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron utilizados en las condiciones de presentación comercial y dentro de su periodo de vigencia (si aplica). Las medidas de masa se realizaron con balanza analítica (sensibilidad ± 1 mg). Las medidas de volumen se realizaron con material volumétrico clase A, debidamente limpio y purgado. En la Tabla 38 se relacionan

los reactivos y surfactantes empleados en la evaluación de estabilidad de emulsiones de tipo W/O.

Tabla 38. Listado de solventes y surfactantes empleados en la evaluación de estabilidad de emulsiones de tipo W/O.

REACTIVO	GRADO	CAS	
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	≥99.5%	108-88-3
Oleato de sodio	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COONa	≥99%	143-19-1
Dodecil sulfato de sodio	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	≥99%	151-21-3
Bromuro de dodeciltrimetil amonio	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃ Br	≥98%	119-94-4
Cloruro de N-Cetilpiridinio	C ₂₁ H ₃₈ ClN	≥99%	6004-24-6
Dodecil dimetil (3-sulfopropil) amonio	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₂ [(CH ₂) ₃ SO ₃]	≥98%	14933-08-5
Docusato de sodio	C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S	≥99%	577-11-7
Bromuro de tetraoctilamonio	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₄ N(Br)	≥98%	14866-33-2
Decaetileno Glicol monodecil eter	C ₃₂ H ₆₆ O ₁₁	≥98%	9002-92-0
Desemulsificante 36056	Surfactante comercial		
Desemulsificante 3563C	Surfactante comercial		
Pluronic P123	Surfactante comercial		
Pluronic PE 3500	Surfactante comercial		
Pluronic PE 6200	Surfactante comercial		
Pluronic PE 6800	Surfactante comercial		
Pluronic PE 10100	Surfactante comercial		
Pluronic PE 10300	Surfactante comercial		

4.2.2. Preparación de emulsiones

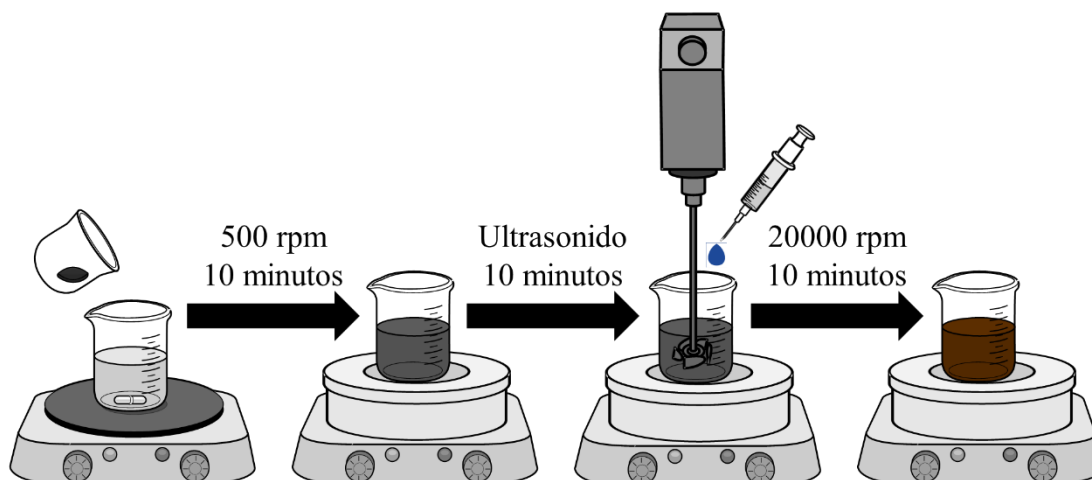


Figura 105. Preparación de emulsiones de tipo W/O.

Las emulsiones de tipo W/O se prepararon tal como se describe gráficamente en la Figura 105. Se adicionó la cantidad correspondiente de crudo total o fracción asfáltica sobre tolueno en condiciones de agitación moderada (500 rpm) para obtener una concentración de asfaltenos de 10000 ppm (1%). Se aplicó ultrasonido de baño durante 10 minutos a temperatura ambiente para garantizar la completa disolución de los asfaltenos. Finalmente, se adiciona lenta y cuidadosamente la cantidad correspondiente de fase acuosa en condiciones de agitación vigorosa (20000 rpm), aplicada con un homogeneizador Micra D15 (ultraturax) durante 10 minutos.

En todos los casos, la fase acuosa fue constituida por agua desionizada. Se evaluaron emulsiones con tres distintas relaciones de fases: 10% 30% y 50 % de fase acuosa. La fase oleosa fue constituida por disoluciones en tolueno de crudo y asfaltenos. Tal como se describió en la sección 3.2.2. y se detalló en la Tabla 32 se utilizó el conocimiento de la concentración de la fracción asfáltica presentada en la Tabla 28 para preparar disoluciones de crudo con una cantidad conocida de asfaltenos. En la Tabla 39 se muestra la concentración

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

correspondiente de crudo total requerida para obtener una solución con 10000 ppm de asfaltenos. En la Figura 106, la Figura 107 y la Figura 108 se muestra el aspecto de las emulsiones con 24 horas de reposo preparadas a partir de C1, C2 y C3, respectivamente.

Tabla 39. Relación de concentración de asfaltenos y concentración de crudo.

CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS (ppm)	CONCENTRACIÓN TOTAL DE CRUDO (ppm)		
	C1	C2	C3
10000	57700	60200	102460

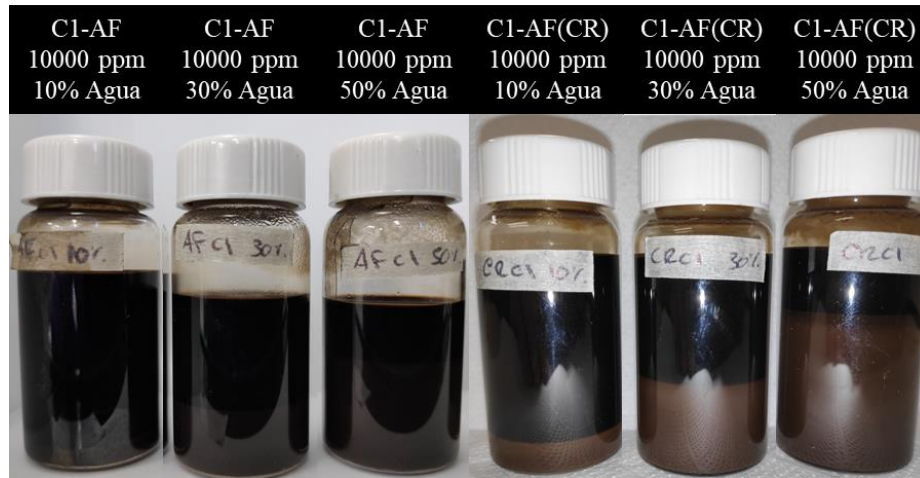


Figura 106. Emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos y asfaltenos en crudo de la muestra de crudo C1.

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

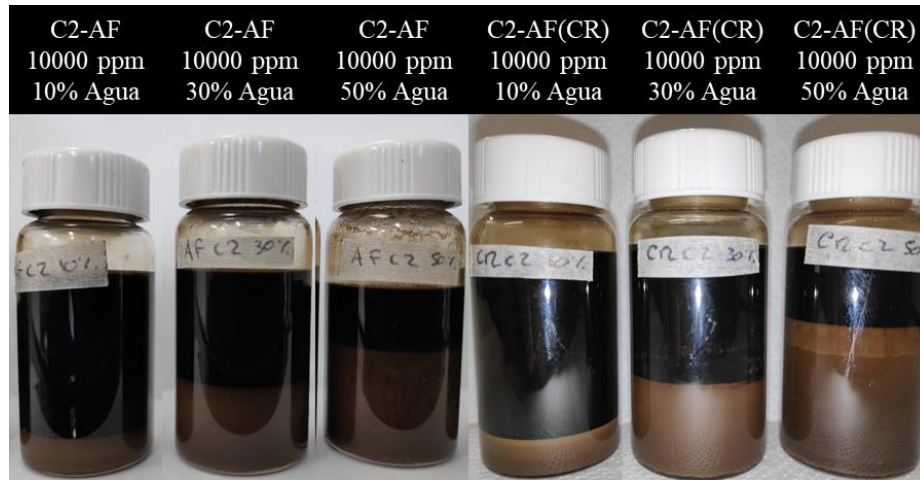


Figura 107. Emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos y asfaltenos en crudo de la muestra de crudo C2.

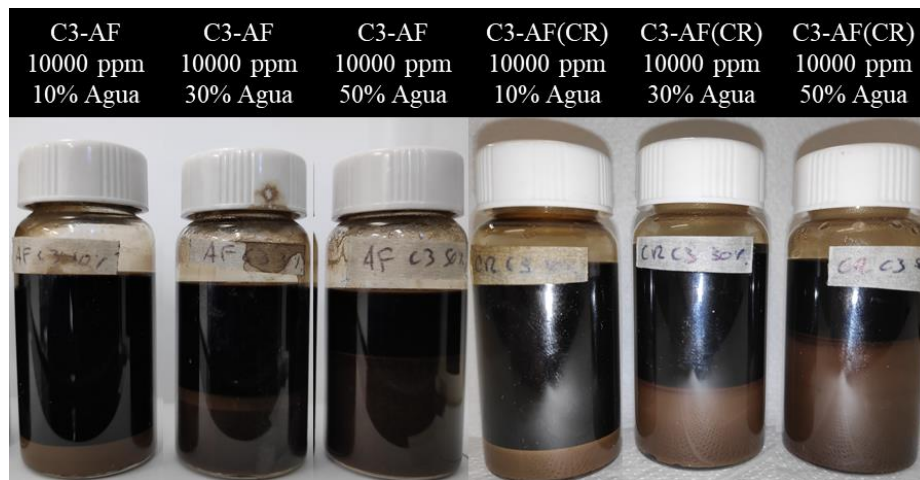


Figura 108. Emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos y asfaltenos en crudo de la muestra de crudo C3.

Todas las emulsiones permanecieron no resueltas en el primer mes después de su preparación. A pesar de la decantación de la gotículas de agua, no se observó coalescencia. Por lo que se consideran emulsiones estables y sujetos aceptables en la evaluación de estabilidad por adición de surfactantes adicionales.

4.2.3. Caracterización de emulsiones

Se seleccionó la emulsión con el mayor contenido de agua (50%) como sujeto de estudio para las posteriores evaluaciones de estabilidad debido a que los fluidos de producción de los campos de origen de las muestras tienen altos valores de corte de agua (BS&W).

Determinación de tamaño de gota por microscopía óptica

Se tomó una alícuota de cada emulsión y se depositó en un portaobjeto con muesca. Se utilizó un microscopio Olympus BX51-TRF-6 para tomar microfotografías de las gotículas de agua dispersas en las disoluciones de hidrocarburos en tolueno. Se utilizó el software de código abierto ImageJ (versión 1.52a) para determinar la distribución de tamaño de gotas, para lo cual se realizó el conteo manual con 300 mediciones. Los resultados correspondientes de la determinación de tamaño de gota se muestran acompañados del aspecto microscópico de las emulsiones en la Figura 109 y la Figura 110 para las preparadas a partir de C1, en la Figura 111 y la Figura 112 para las preparadas a partir de C2 y en la Figura 113 y la Figura 114 para las preparadas a partir de C3. En la Tabla 40 se relaciona los valores correspondientes de diámetro de las gotas. Se observa que el diámetro de las gotículas es significativamente mayor en las emulsiones de tipo W/O que en las emulsiones de tipo O/W (sección 4.1.3), esto es consistente con lo reportado en la literatura especializada sobre el

efecto de la viscosidad del medio en el tamaño de gota: un medio más viscoso implica que una mayor cantidad de energía de agitación se consume en superar la viscosidad del medio (Graaf, 2006; Yao et al., 2019). Los tamaños de gota que se encontraron se encuentran en el intervalo reportado para emulsiones de tipo W/O preparadas previamente con muestras de crudo colombiano (Sandoval-Rodríguez et al., 2014).

El diámetro de gota de las soluciones preparadas exclusivamente con la fracción asfáltica es inferior al de las emulsiones preparadas con crudo total. Esto puede explicarse por la solvatación de los asfaltenos por efecto de las demás fracciones (Spiecker et al., 2003), disminuyendo su movilidad y disponibilidad en la interfase, o por diferencia en la viscosidad de la disolución en tolueno, debido a que la carga total de hidrocarburos es mayor en las emulsiones preparadas con una concentración asfáltico-equivalente preparadas con crudo total que en las preparadas con la fracción asfáltica.

Tabla 40. Tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos y crudos.

Muestra	Diámetro de gota (μm)					
	AF			CR		
	Mediana	X	S	Mediana	X	S
C1	5.62	5.90	1.89	6.48	6.89	2.28
C2	6.45	6.74	2.00	6.50	6.88	3.03
C3	6.56	7.06	2.26	8.51	9.43	4.11

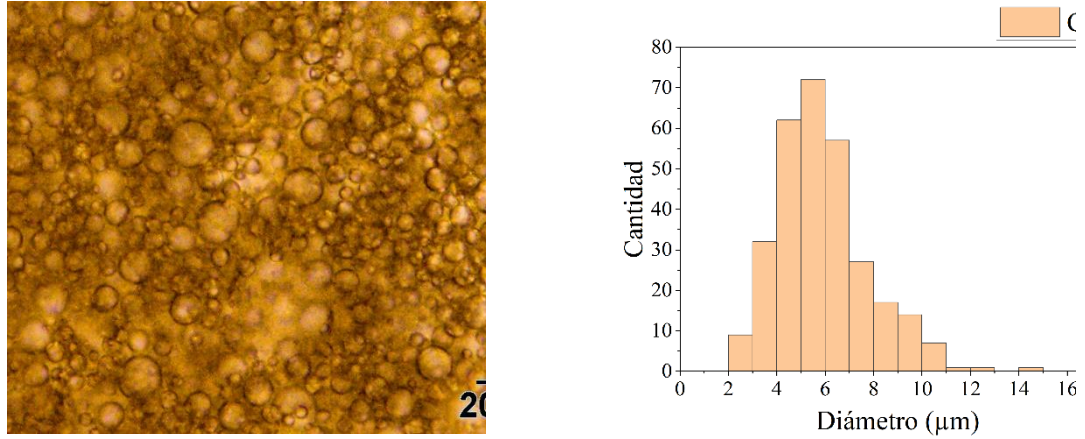


Figura 109. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos de la muestra C1.

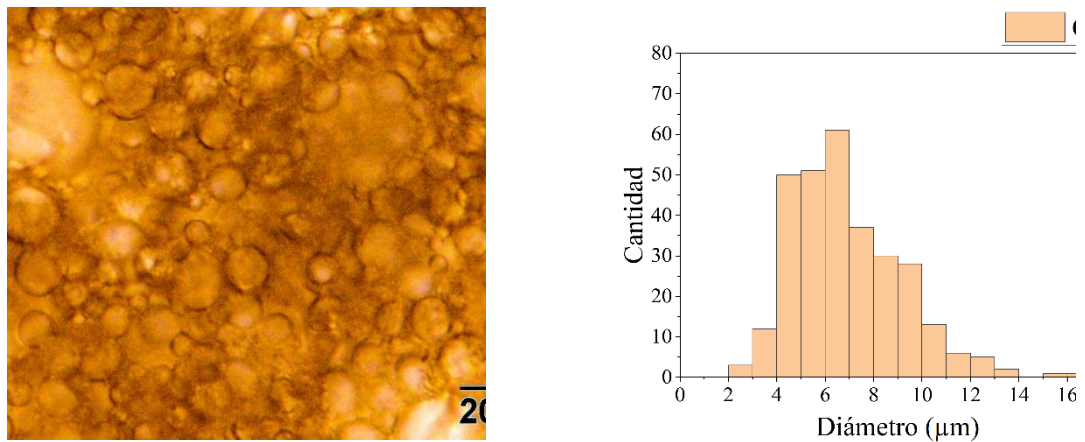


Figura 110. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos en crudo de la muestra C1.

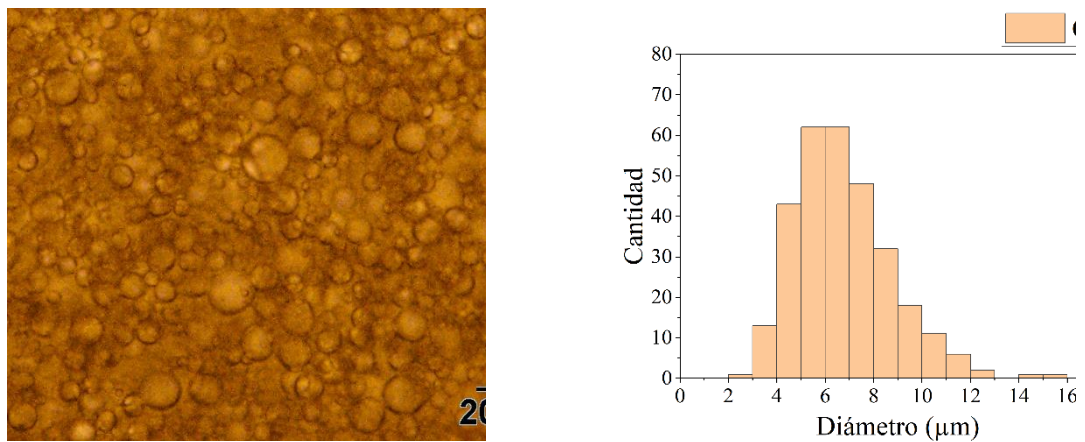


Figura 111. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos de la muestra C2.

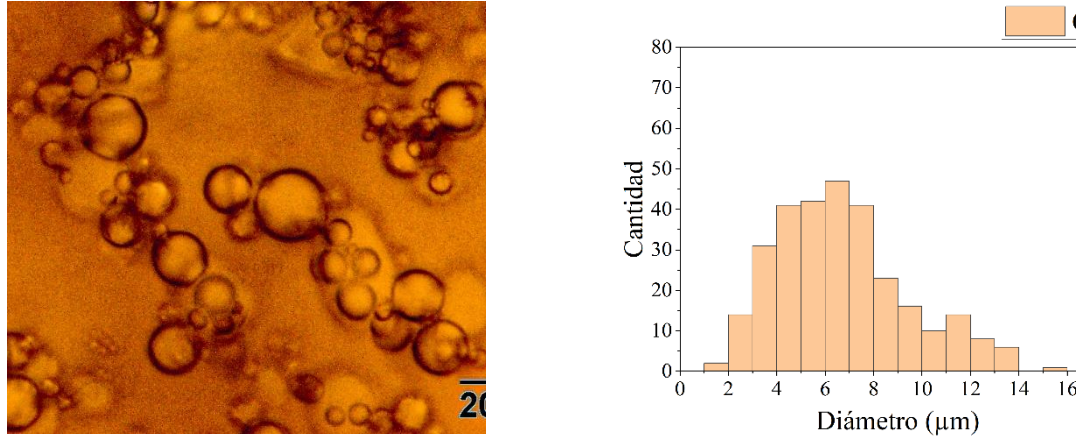


Figura 112. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos en crudo de la muestra C2.

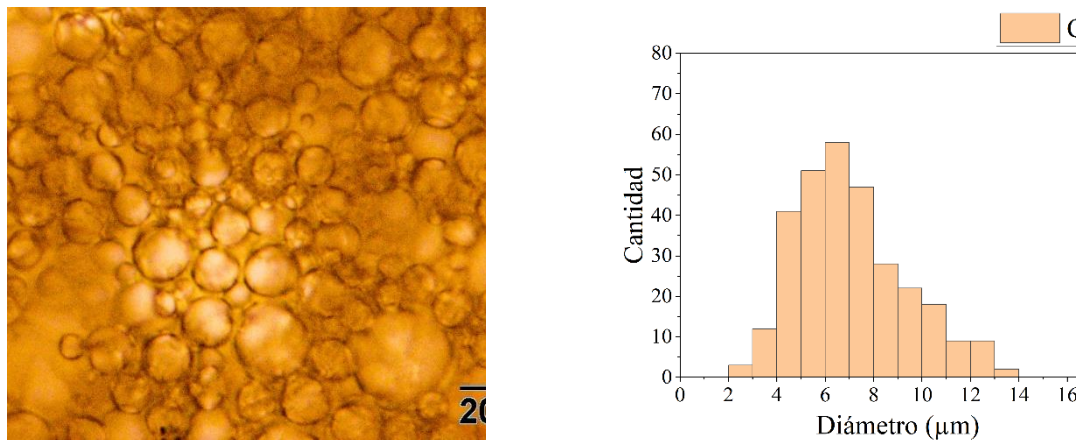


Figura 113. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos de la muestra C3.

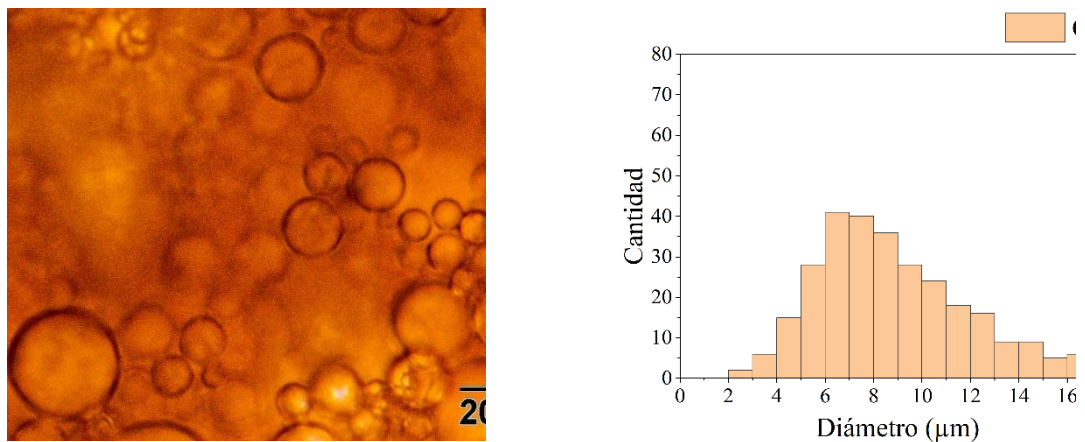


Figura 114. Aspecto microscópico y distribución de tamaño de gota de emulsiones de tipo W/O estabilizadas por asfaltenos en crudo de la muestra C3.

Análisis reológico

El análisis reológico se realizó inmediatamente después de la preparación de las emulsiones. Se tomaron alícuotas de 20 mL y se adicionaron a una geometría de copa (bob and cup) de un reómetro AR-G2 (T.A. Instruments). Las medidas se realizaron por triplicado a 25 °C siguiendo el esfuerzo de corte (shear stress) con un barrido de velocidad de corte (shear rate) en el intervalo desde 1 s⁻¹ hasta 1000 s⁻¹. Los resultados de la medida de viscosidad se muestran en la Figura 115. Relación lineal entre esfuerzo de corte y velocidad de cizallamiento de emulsiones con diferente relación de fase preparadas a partir de la muestra C1. Figura 115 para las emulsiones preparadas a partir de la muestra C1, en la Figura 116 para las emulsiones preparadas a partir de la muestra C2 y en la Figura 117 para las emulsiones preparadas a partir de la muestra C3.

Se observó que en el intervalo de velocidad de corte (shear rate) desde 50 s⁻¹ hasta 500 s⁻¹ la relación con el esfuerzo de corte (shear stress) es lineal. Esto es un comportamiento conocido como de fluido newtoniano (Goodwin & Hughes, 2008) y permite el cálculo de viscosidad del sistema según la ecuación (40).

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (40)$$

En donde σ es el esfuerzo de corte (eje vertical), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte (eje horizontal) y η es la viscosidad dinámica del sistema. Por lo tanto, se obtuvo el valor de viscosidad de las emulsiones a partir de la pendiente de la recta de la ecuación de regresión

lineal de la gráfica con la velocidad de corte en las abscisas y el esfuerzo de corte en las ordenadas. Los resultados correspondientes a cada emulsión se relacionan en la Tabla 41.

Tabla 41. Relación de la viscosidad de las emulsiones con su relación de fases.

Muestra		Viscosidad (mPas)					
		C1		C2		C3	
		X	S	X	S	X	S
AF	0%	3.44	0.12	3.55	0.26	3.56	0.18
	10%	3.59	0.09	3.99	0.10	3.94	0.26
	30%	5.00	0.20	4.83	0.24	4.57	0.27
	50%	9.64	0.23	7.05	0.27	9.88	0.12
CR	0%	3.73	0.17	3.88	0.31	4.01	0.18
	10%	3.81	0.11	3.96	0.30	4.22	0.19
	30%	6.15	0.31	5.04	0.12	4.67	0.27
	50%	10.00	0.18	9.81	0.24	12.26	0.20

Se observó una relación directa entre la relación de fases y la viscosidad de la emulsión resultante. Aunque la diferencia entre la fase oleosa pura y la emulsión al 10 % de agua no es significativa, a 30 % y 50 % de contenido de agua, la viscosidad se incrementa notablemente. En todos los casos, la tendencia se conserva, la emulsión con el mayor contenido de agua emulsionada es la más viscosa. Esto es consistente con lo reportado en la literatura especializada (Alves et al., 1999; Yildirim et al., 2017) y está relacionado con el incremento en la probabilidad de colisiones entre las gotículas de la emulsión.

Se evidenció que la viscosidad de las emulsiones preparadas a partir de crudo total es superior a la de las emulsiones preparadas exclusivamente a partir de la fracción asfáltica. Esto se debe al mayor contenido total de hidrocarburos necesario para poder garantizar la concentración asfáltico-equivalente que es un factor de aproximadamente 5 para las muestras C1 y C2 y de aproximadamente 10 para la muestra C3 (Tabla 39). Por tal motivo se entiende que la mayor diferencia entre la viscosidad a una misma relación de fases para emulsiones estabilizadas con asfaltenos y crudos es mayor para C3.

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

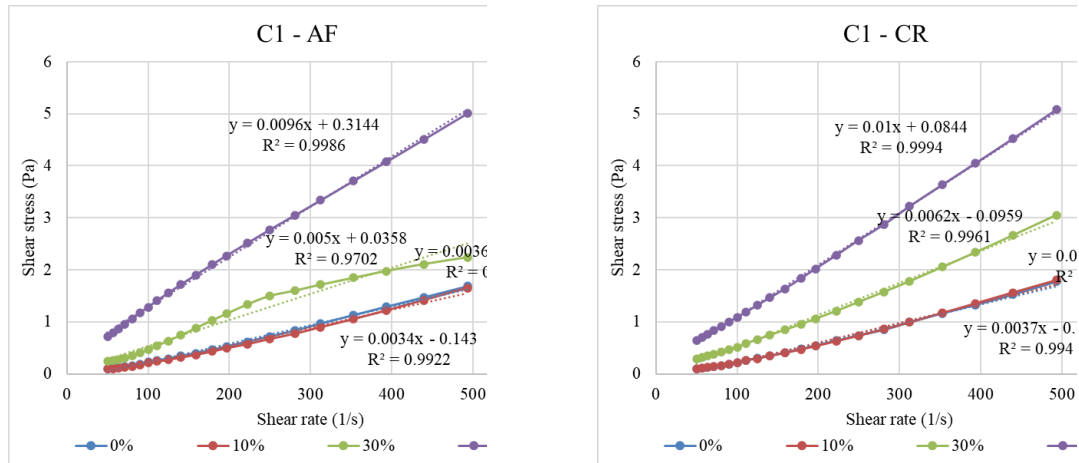


Figura 115. Relación lineal entre esfuerzo de corte y velocidad de cizallamiento de emulsiones con diferente relación de fase preparadas a partir de la muestra C1.

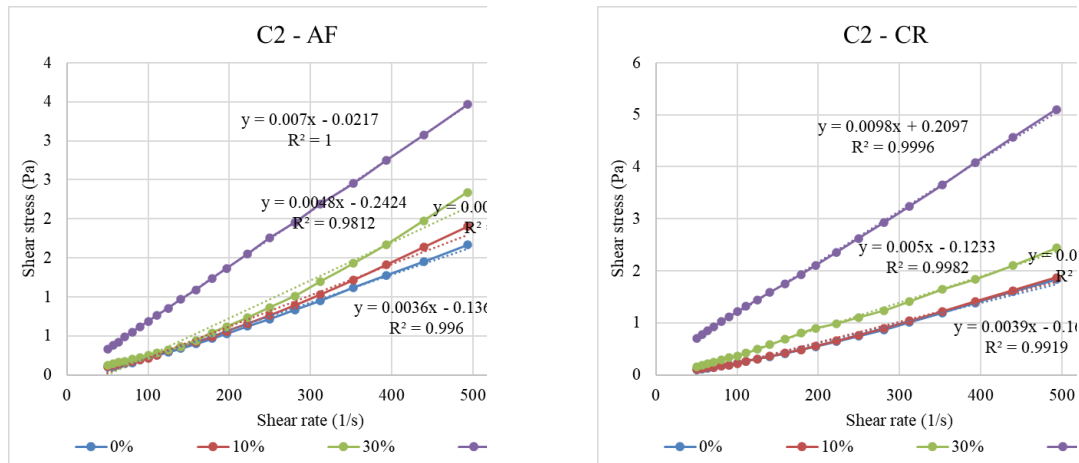


Figura 116. Relación lineal entre esfuerzo de corte y velocidad de cizallamiento de emulsiones con diferente relación de fase preparadas a partir de la muestra C2.

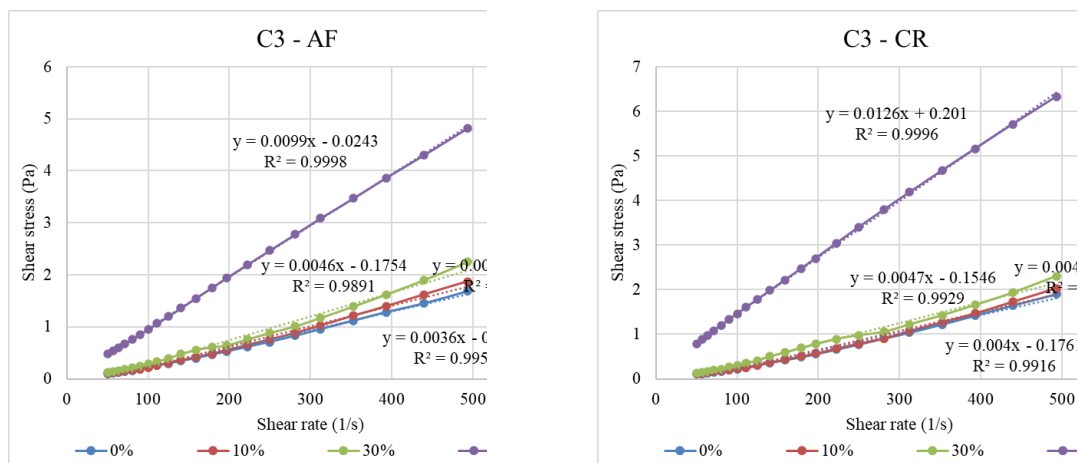


Figura 117. Relación lineal entre esfuerzo de corte y velocidad de cizallamiento de emulsiones con diferente relación de fase preparadas a partir de la muestra C3.

Seguimiento de estabilidad

Se evaluó la estabilidad de las emulsiones inmediatamente después de su preparación mediante el seguimiento de la retrodispersión y la transmisión de luz utilizando un monitor de estabilidad Turbiscan LabExpert (Formulation) en experimentos de una hora con medidas cada 2 minutos y a temperatura ambiente. Los resultados del análisis se procesaron con el software FAnalyzer (version 1.1.25).

El instrumento utiliza un haz monocromático (850 nm) y dos sensores sincronizados, uno a 180 grados desde la fuente de luz (transmisión) y otro a 45 grados (retrodispersión). La interpretación del incremento o la disminución de cada parámetro se relaciona en la Tabla 42 (Delgado-Sánchez et al., 2017; Fustier et al., 2015).

Tabla 42. Interpretación de resultados por monitoreo Turbiscan.

Correlación de resultados con fenómenos en el análisis Turbiscan		
Parámetro	Fenómeno	
	Incremento	Disminución
Retrodispersión	Acumulación de partículas por cremado o decantación.	Perdida de contenido de partículas por migración a otra zona o por coalescencia.
Transmisión	Perdida de contenido de partículas por migración a otra zona o por coalescencia (en solventes translucidos)	Acumulación de partículas por cremado o decantación que hacen más opaco el sistema

A continuación, se muestran los resultados de evolución de la retrodispersión de las emulsiones preparadas. En todas las figuras el extremo izquierdo corresponde al fondo del vial. No se muestran los resultados de transmisión porque no se observó coalescencia de la emulsión en ningún caso. Por lo que la única fase translúcida (fase acuosa) nunca se resolvió para permitir que la luz atravesase el vial de la muestra.

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

En la Figura 118 y la Figura 119 se relacionan los resultados de seguimiento de estabilidad de las emulsiones preparadas a partir de la muestra C1, en la Figura 120 y la Figura 121 los resultados de las emulsiones preparadas a partir de la muestra C2 y en la Figura 122 y la Figura 123 los correspondientes de las emulsiones preparadas a partir de la muestra C3.

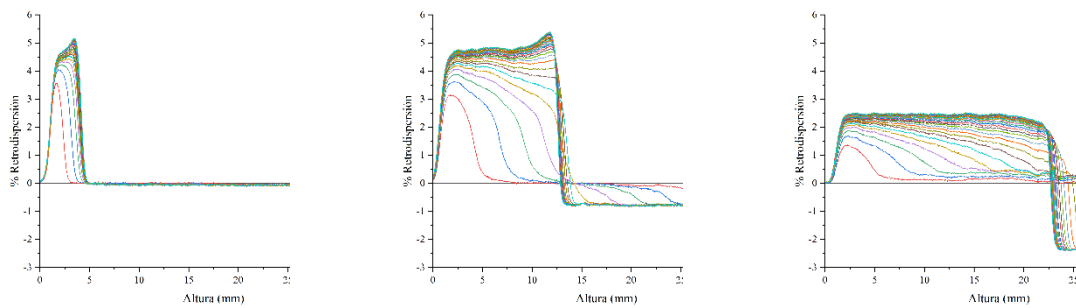


Figura 118. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos de la muestra C1.

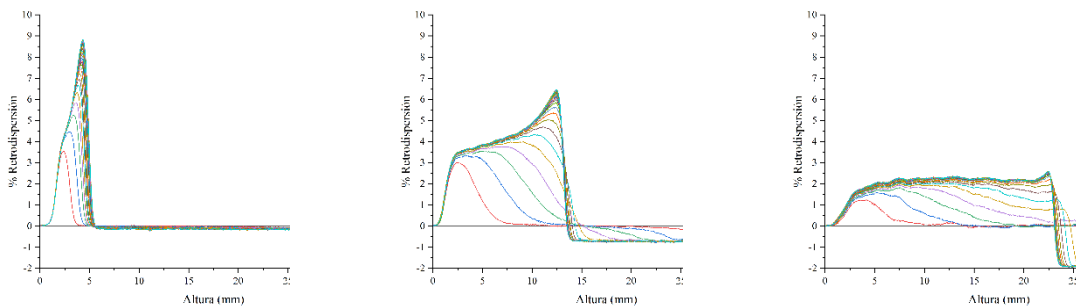


Figura 119. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos en crudo de la muestra C1.

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

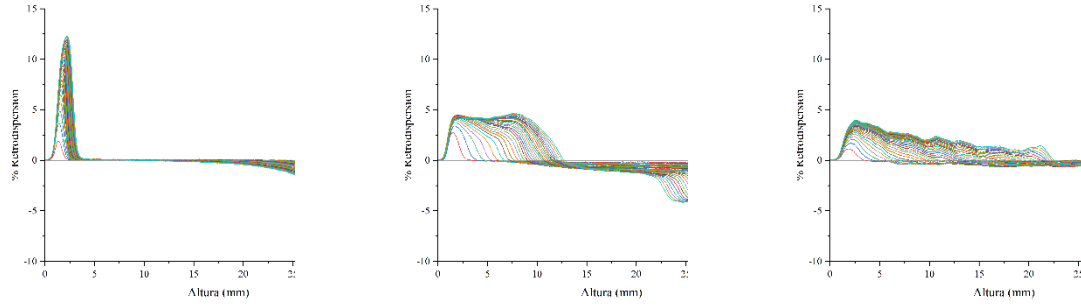


Figura 120. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos de la muestra C2.

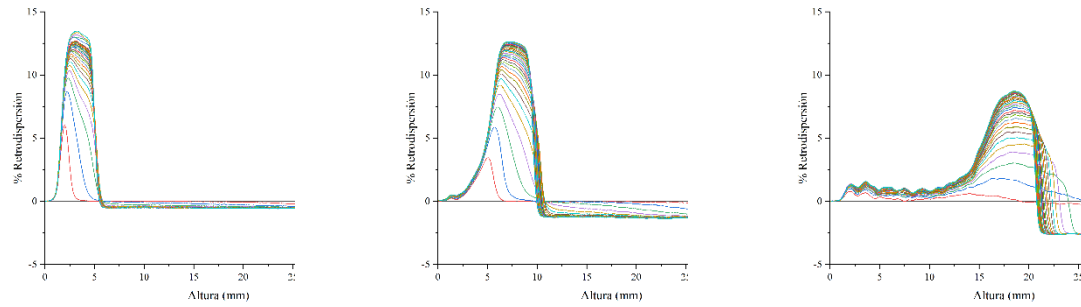


Figura 121. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos en crudo de la muestra C2.

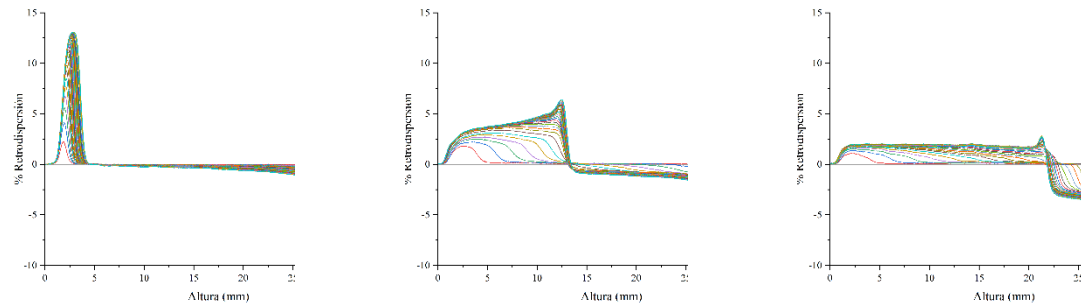


Figura 122. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos de la muestra C3.

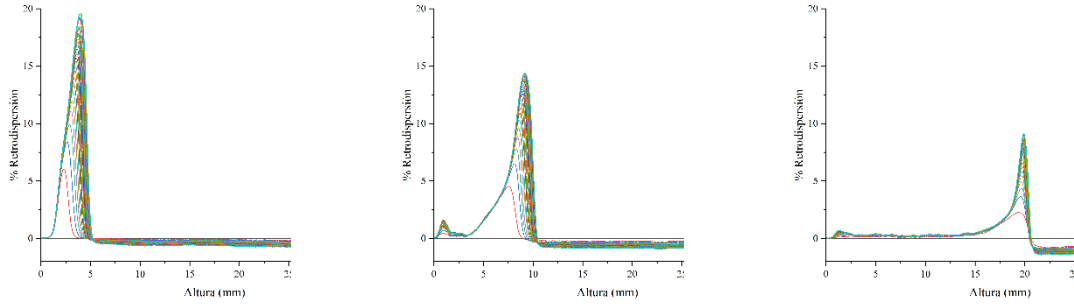


Figura 123. Evolución temporal de la retrodispersión por efecto de la desestabilización de las emulsiones de estabilizadas por los asfaltenos en crudo de la muestra C3.

En todos los casos se observó una evolución consistente con un fenómeno de precipitación: se incrementó la retrodispersión en el fondo del vial a expensas de la retrodispersión del espacio sobrenadante. Esto significa que las gotículas de agua se acumulan en el fondo por acción de la gravedad. La caída en la retrodispersión se observa muy débilmente en las emulsiones con un bajo contenido de agua porque para poder obtener una lectura de retrodispersión se requiere un mínimo de concentración de partículas que solamente se alcanza por acumulación en el fondo un tiempo después de que se inicie el reposo y decantación.

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{BS})^2}{n - 1}} \quad (41)$$

Los resultados se pueden interpretar mediante el parámetro TSI (Turbiscan Stability Index) propuesto por el fabricante del instrumento, que se define mediante la ecuación (41) y que recoge la variabilidad de la retrodispersión para un tiempo dado (Fustier et al., 2015). Desde la Figura 124 hasta la Figura 126 se muestra la evolución temporal del parámetro TSI de las emulsiones preparadas con asfaltenos (izquierda) y crudo total (derecha) de las

emulsiones preparadas con las muestras C1 a C3. Se observa como la variabilidad es máxima en el inicio del experimento y el sistema se va estabilizando cerca de la hora de experimentación.

En todos los casos, el TSI es mayor para las emulsiones con mayor contenido de agua. Eso es así porque se percibe una modificación en todo el espacio de la emulsión y no solamente en el fondo. Y porque la intensidad del cambio es mayor porque el valor inicial de concentración es mayor y, por tanto, es mayor la diferencia cuando las gotículas precipitan.

Estos resultados muestran que las gotículas no permanecen homogéneamente distribuidas en la emulsión, lo que se puede explicar por la baja viscosidad de la fase continua. Sin embargo, eso no debe interpretarse como una baja estabilidad, dado que las fases no se resolvieron, las gotículas precipitadas no coalescen y no se ha separado la fase acuosa.

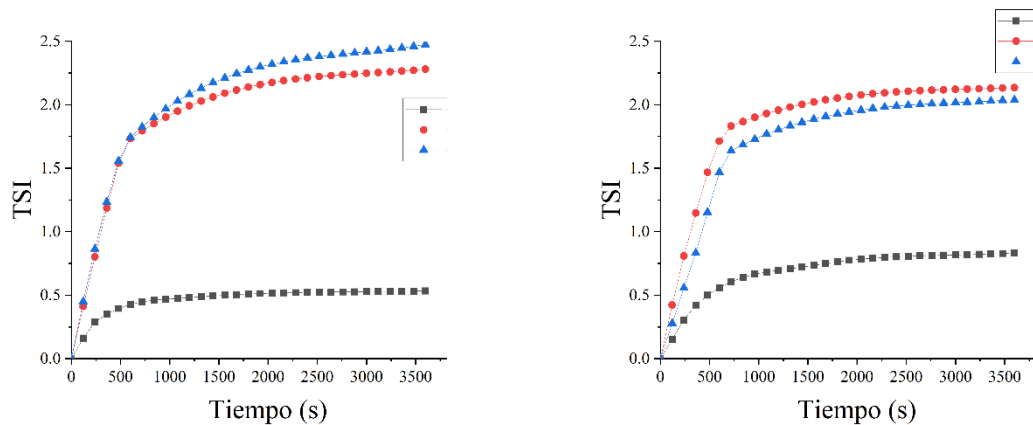


Figura 124. Evolución del parámetro TSI de las emulsiones estabilizadas por la muestra C1.

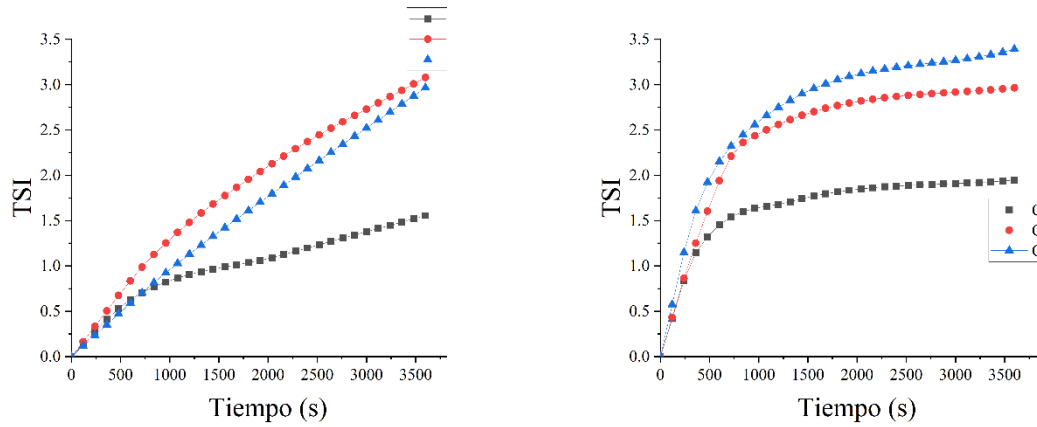


Figura 125. Evolución del parámetro TSI de las emulsiones estabilizadas por la muestra C2.

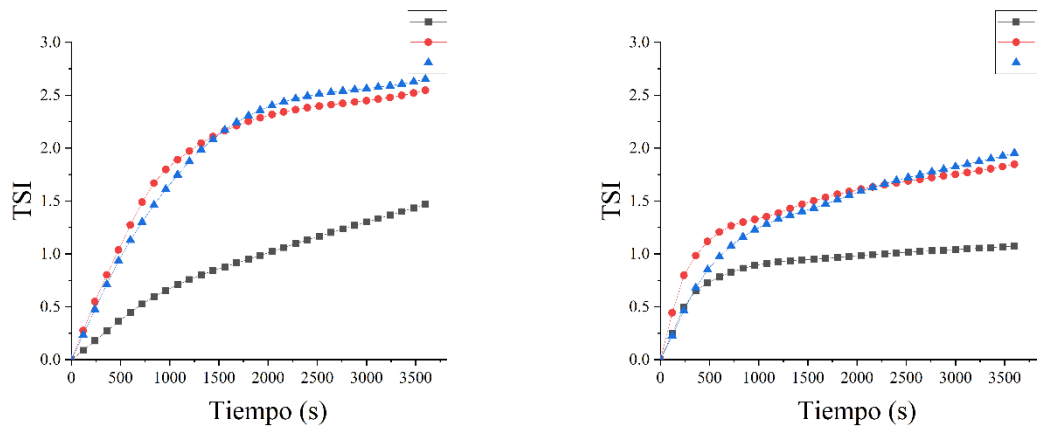


Figura 126. Evolución del parámetro TSI de las emulsiones estabilizadas por la muestra C3.

4.2.4. Ensayo de estabilidad

En la sección 4.2.4 se describe e interpreta la evaluación de surfactantes de diferente naturaleza y composición. En la Tabla 43 se relaciona la dispersabilidad en tolueno de los surfactantes disponibles en una concentración de 1000 ppm. Debido a que las emulsiones sobre las que actúa el surfactante son del tipo W/O, solamente se procede a evaluar el efecto desemulsificante de aquellos que pueden solubilizar en dicho solvente. El uso de surfactantes

de la serie Pluronic PE nos permite evaluar el HLB necesario para romper la emulsión, toda vez que la nomenclatura del código es un indicador de su composición (BASF, 2005). El primer dígito indica la masa molar del bloque de poli propilenglicol (PO), que es el contribuyente a la afinidad frente a la fase apolar, así: 3 es 850 g/mol, 6 es 1750 g/mol y 10 es 3250 g/mol. El segundo dígito muestra el porcentaje de polietilenglicol (PE), que es el contribuyente a la afinidad frente a la fase polar, así: 1 significa 10 % de PE en la estructura, 2 un 20 % y etcétera.

Tabla 43. Relación de dispersabilidad en tolueno de los surfactantes empleados.

Surfactante	Tipo	Reactivo	Dispersa en Tolueno
Oleato de sodio	Aniónico	Reactivo	No
Dodecil sulfato de sodio	Aniónico	Reactivo	No
Bromuro de dodeciltrimetil amonio	Catiónico	Reactivo	No
Cloruro de N-Cetilpiridinio	Catiónico	Reactivo	No
Dodecil dimetil (3-sulfopropil) amonio	Switeriónico	Reactivo	No
Docusato de sodio	Aniónico	Reactivo	Sí
Bromuro de tetraoctilamonio	Catiónico	Reactivo	Sí
Decaetileno Glicol monodecil eter	No iónico	Reactivo	Sí
Desemulsificante 36056	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
Desemulsificante 3563C	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
Pluronic P123	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
Pluronic PE 3500	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
Pluronic PE 6200	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
Pluronic PE 6800	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
Pluronic PE 10100	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
Pluronic PE 10300	Copolímero no iónico	Comercial	Sí
GO-4H	Derivado GO	Sintetizado	No
10_GO-12A	Derivado GO	Sintetizado	Sí
10_GO-18A	Derivado GO	Sintetizado	Sí
7_GO-18A	Derivado GO	Sintetizado	Sí
10_GO-18(c)A	Derivado GO	Sintetizado	Sí
7_GO-18(c)A	Derivado GO	Sintetizado	Sí
4_GO-18(c)A	Derivado GO	Sintetizado	Sí

El desarrollo del ensayo se dividió en dos etapas, en la primera se realiza una preselección de los surfactantes efectivos en el rompimiento de las emulsiones de ensayo,

mientras que en la segunda se hace un seguimiento más detallado de la evolución de la estabilidad.

Primera etapa

Se preparó la emulsión tal como se describe en la Figura 105 con una relación de fases del 50% de agua. Se adicionaron 5 mL de emulsión en viales de 10 mL con tapa, debidamente marcados, se adicionó la cantidad de cada surfactante para obtener una concentración de surfactante de 500 ppm, se agito y se registró su estado después de un día y de una semana. Los resultados del ensayo se resumen de forma gráfica en la Tabla 44. Para facilitar interpretación no se incluyen las fotografías de las emulsiones, sino que se utiliza un código de colores tal como se describe en la Figura 127 y que está relacionado con la evolución del rompimiento de la emulsión.



Figura 127. Relación del estado de la emulsión y el código de color utilizado en las tablas de seguimiento de estabilidad.

Solamente se observó un rompimiento completo de algunas emulsiones con el surfactante comercial 3563C, surfactante no iónico del que no se posee información

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

estructural, con el docusato de sodio, surfactante aniónico que actuó solamente en las emulsiones de crudo total, y con el bromuro de tetraoctilamonio, surfactante catiónico.

Los surfactantes de la serie Pluronic PE no fueron efectivos en la desestabilización de la emulsión, solamente se vió un rompimiento parcial después de una semana en las emulsiones con Pluronic 3500, 6200 y 10100. En donde 3500 significa un contenido bajo (850 g/mol) de PO y medio (50%) de PE, 6200 significa un contenido medio (1750 g/mol) de PO y bajo (20 %) de PE y 10100 significa un contenido alto (3250 g/mol) de PO y bajo (10 %) de PE. En conclusión, para que los surfactantes Pluronic PE reduzcan la estabilidad de las emulsiones una mayor cantidad de contribución apolar requiere una menor cantidad de contribución polar.

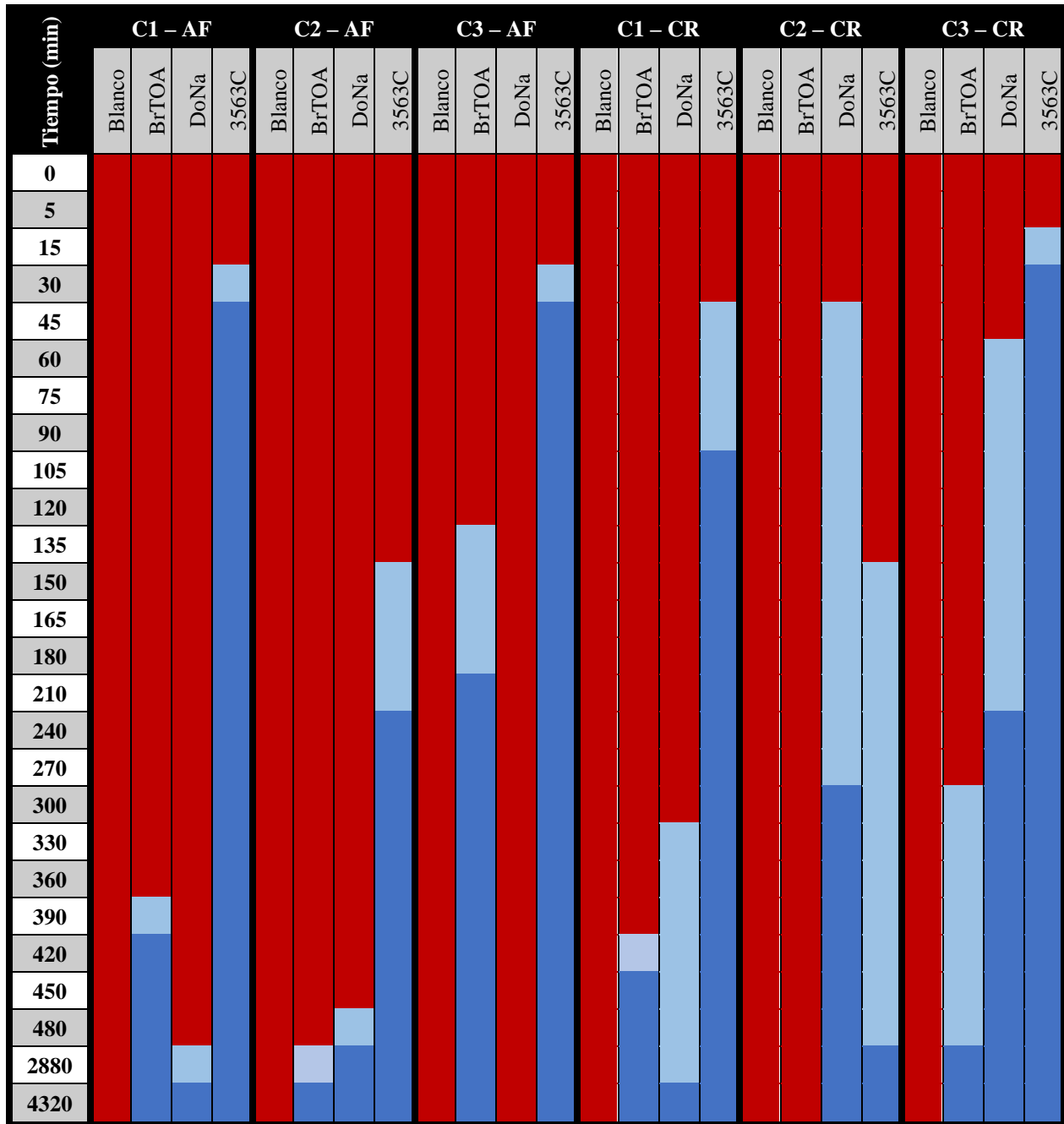
Tabla 44. Efecto de los surfactantes sobre emulsiones de tipo W/O en la etapa preliminar.

Surfactante	Día 1						Día 7					
	C1-AF	C2-AF	C3-AF	C1-CR	C2-CR	C3-CR	C1-AF	C2-AF	C3-AF	C1-CR	C2-CR	C3-CR
Blanco	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Docusato de sodio	Red	Red	Red	Blue	Blue	Blue	Red	Red	Red	Blue	Blue	Blue
Bromuro de tetraoctilamonio	Blue	Blue	Blue	Blue	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Red	Blue
Decaetileno Glicol monodecil eter	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Red	Light Blue
Desemulsificante 36056	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Red	Red
Desemulsificante 3563C	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
Pluronic P123	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Pluronic PE 3500	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Red	Red
Pluronic PE 6200	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Light Blue
Pluronic PE 6800	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
Pluronic PE 10100	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Light Blue	Light Blue
Pluronic PE 10300	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
10_GO-12A	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
10_GO-18A	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
7_GO-18A	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
10_GO-18(c)A	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red

7_GO-18(c)A																					
4_GO-18(c)A																					

Segunda etapa

Tabla 45. Evolución del efecto de los surfactantes efectivos sobre emulsiones de tipo W/O.



Se repitió la experimentación, pero con la evaluación exclusiva de los tres surfactantes que rompieron completamente algunas de las emulsiones. Se duplicó la concentración de surfactante (1000 ppm) y se registró el estado de la emulsión en intervalos de tiempo más cercanos. En la Tabla 45 se muestran los resultados conservando el código de color descrito en la Figura 127. Se abreviaron los nombres del docusato de sodio (DoNa) y del Bromuro de tetraoctilamonio (BrTOA).

Se confirma que el surfactante comercial 3563C es el único apropiado para la estabilización de las emulsiones, ya que separa la fase acuosa en todos los casos y lo hace primero para todas las emulsiones, excepto para C2-CR. El incremento de concentración permitió que el docusato de sodio (DoNa) actuara sobre dos de las emulsiones estabilizadas por asfaltenos, algo que no se observó en el experimento a 500 ppm. Sin embargo, el incremento de concentración no significó que el Bromuro de tetraoctilamonio (BrTOA) actuara sobre la emulsión estabilizada por crudo C2.

Los resultados de este ensayo revelan que las emulsiones estabilizadas por crudo pueden ser desestabilizadas por surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. Sin embargo, las emulsiones estabilizadas por la fracción asfáltica no son fácilmente desestabilizadas por surfactantes aniónicos. Esto se puede deber a las interacciones repulsivas que un surfactante cargado negativamente pueda experimentar con los asfaltenos, cuyas funciones orgánicas polares son principalmente oxigenadas que también pueden portar carga negativa, por lo que se impide la aproximación del rompedor de emulsión a la interfase.

4.2.5. Ensayo de adsorción

A pesar de que ninguno de los materiales derivados del óxido de grafeno se comportó como rompedor de emulsión en las condiciones de experimentación, sí se observó un efecto interesante sobre las emulsiones de la primera etapa. Una vez el agua emulsionada se precipita, la solución sobrenadante pierde coloración y se torna translúcida después de un tiempo. Se preparó de nuevo la emulsión con una relación de fases del 50% y una concentración de asfaltenos de 10000 ppm, se adicionó una cantidad de material derivado de óxido de grafeno para obtener una concentración de 500 ppm y se siguió la estabilidad monitoreando la retrodispersión y la transmisión en un experimento de 5 horas tomando medidas cada 10 minutos en el monitor de estabilidad Turbiscan LabExpert descrito en la sección 4.2.3.

En la Figura 128 se muestra el mismo comportamiento en la retrodispersión visto en las emulsiones sin aditivo, se evidencia una reducción en la retrodispersión de la parte superior de la emulsión consistente con la precipitación de las gotículas. Sin embargo, y a diferencia de lo visto en los experimentos sin aditivos de la sección 4.2.3., si hay un cambio en la transmisión, el espacio libre de gotículas pierde opacidad y la luz atraviesa la muestra.

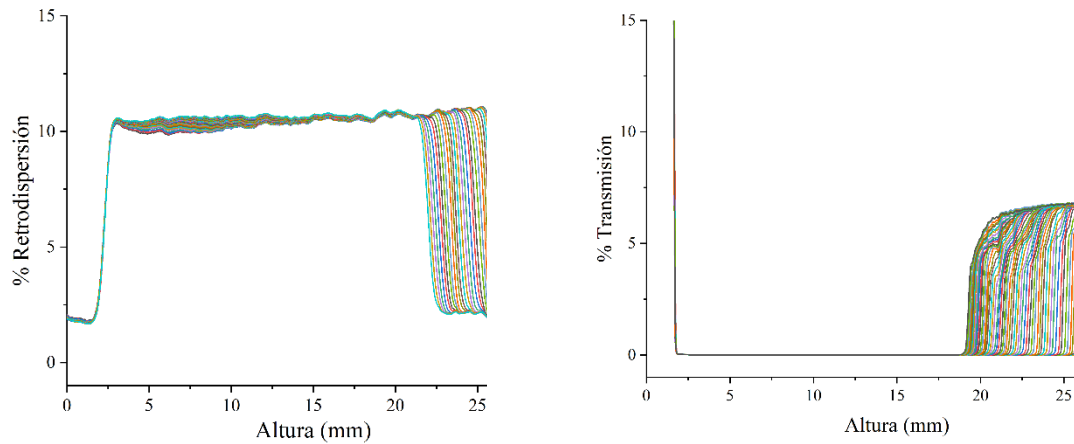


Figura 128. Evolución temporal de la retrodispersión (izquierda) y de la transmisión (derecha) de emulsiones de tipo W/O por adición de derivados de óxido de grafeno.

Debido a que esto no se observó en ninguno de los experimentos con los demás surfactantes se atribuyó a un fenómeno de adsorción de hidrocarburos sobre el material de óxido de grafeno y se procedió a realizar experimentos en los que se evaluó esta hipótesis.

Para tal propósito, se prepararon disoluciones de asfaltenos con una concentración de 10000 ppm y se agregaron los derivados de óxido de grafeno en una concentración de 1000 ppm se agito a 500 rpm por 10 minutos y se dejó en reposo durante 24 horas. El aspecto de las disoluciones antes y después del experimento de adsorción se muestra en la Figura 129. Se observó una clara pérdida de coloración como consecuencia de la adición del derivado de óxido de grafeno y una precipitación del agregado material-asfaltenos.

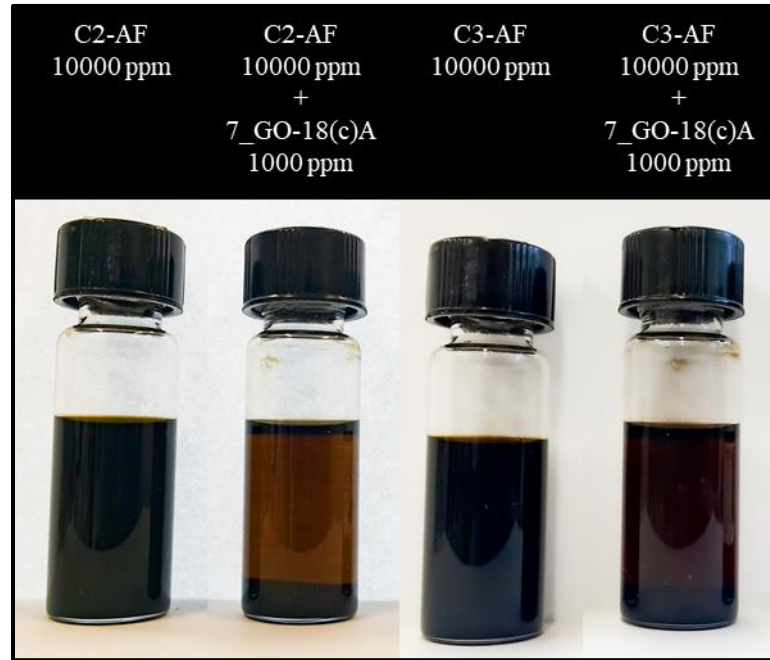


Figura 129. Reducción de la concentración de hidrocarburos por adsorción de asfaltenos sobre los materiales derivados de óxido de grafeno.

Adicionalmente, se construyeron las curvas de calibración para la cuantificación por espectroscopia UV-Vis de la concentración de hidrocarburos en tolueno que se muestran en la Figura 130 y la Figura 131.

Concentración n (ppm)	Absorbancia	
	X	S
5	0.144	0.015
10	0.284	0.065
15	0.562	0.036
20	0.762	0.066
30	1.134	0.131
40	1.391	0.061
50	1.692	0.043

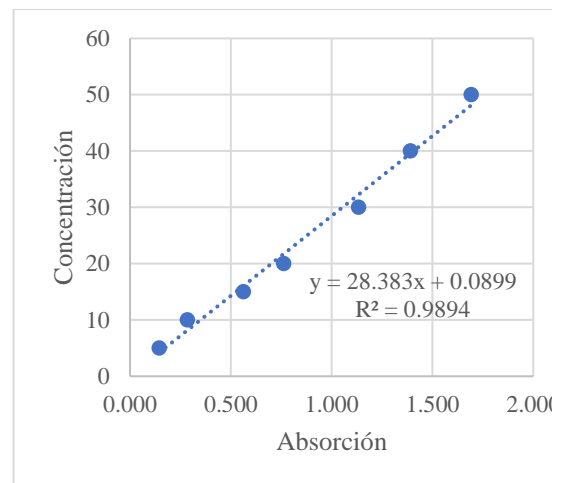


Figura 130. Curva de calibración de asfaltenos de la muestra C2 en tolueno.

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE ESTABILIDAD DE EMULSIONES

Concentración (ppm)	Absorbancia	
	X	S
5	0.124	0.015
10	0.290	0.055
15	0.549	0.023
20	0.762	0.046
30	1.140	0.100
40	1.417	0.051
50	1.682	0.053

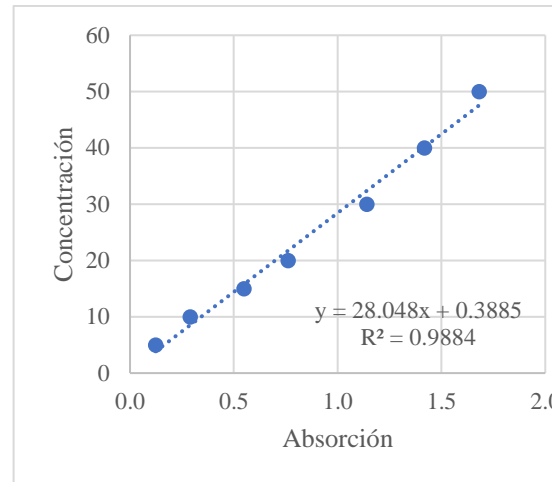


Figura 131. Curva de calibración de asfaltenos de la muestra C3 en tolueno.

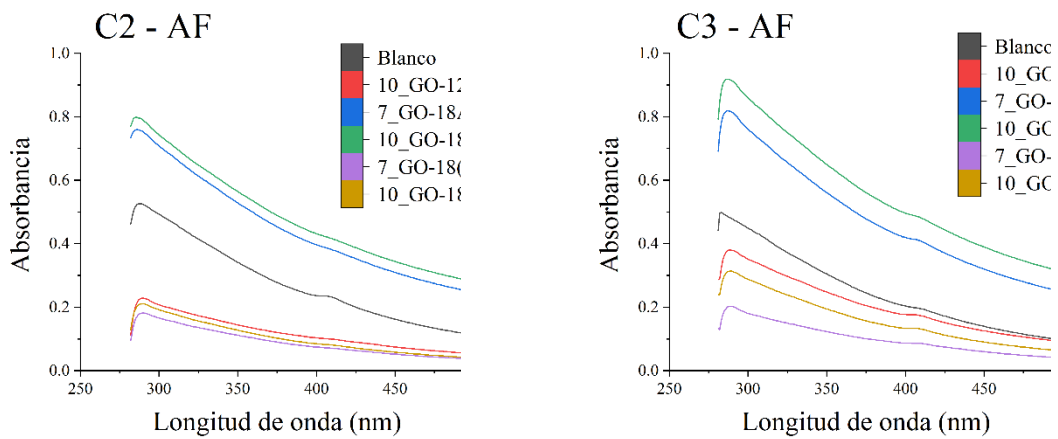


Figura 132. Seguimiento por espectroscopia UV-Vis de la reducción de concentración de asfaltenos por adsorción sobre derivados de óxido de grafeno.

Tabla 46. Reducción de concentración de hidrocarburos por adsorción sobre los materiales derivados de óxido de grafeno.

Derivado GO	Concentración (ppm)					
	C2			C3		
	X	S	Reducción (%)	X	S	Reducción (%)
10_GO-12A	4265	680	57	7069	718	29
7_GO-18A	14061	579	-41	15150	533	-51
10_GO-18A	14781	807	-48	16995	946	-70
7_GO-18(c)A	3398	418	66	3767	395	62
10_GO-18(c)A	3933	649	61	5815	650	42

En la Figura 132 se muestra el espectro UV-Vis de las disoluciones de asfaltenos después del experimento de adsorción. El contenido de hidrocarburos remanente en tolueno después de 24 horas se relaciona en la Tabla 46 y se agrega el porcentaje de reducción causado. Se observa una caída significativa por efecto de la adsorción de los derivados de óxido de grafeno GO-18(c)A y GO-12A. Sin embargo, GO-18A se muestra por encima del nivel de blanco porque, a diferencia de los demás materiales, no se precipitó y la absorbancia UV-Vis no corresponde exclusivamente a los asfaltenos, sino también a GO-18A disperso. Sin embargo, sí se observó que la absorbancia es menor en los dos materiales con la menor relación estequiométrica (7_GO-18A y 7_GO-18(c)A). Esto puede suceder porque un material derivado con una menor carga de carbono adicionado contiene una mayor superficie poli aromática libre sobre la que se pueden depositar los asfaltenos.

Estos resultados sugieren que los derivados de óxido de grafeno experimentan el fenómeno de adsorción de hidrocarburos. Por lo que en la fase oleosa se pueden ver solvatados y su capacidad de migrar a la interfase se ve considerablemente reducida. Esto impide que tengan cualquier efecto como rompedor de emulsión y explica que el óxido de grafeno pueda inducir la floculación observada en la Figura 104 para emulsiones de tipo O/W, en el que el contenido de hidrocarburos en relativamente menor se forma un agregado que precipita y no una coalescencia en la que se observaría la fase oleosa como sobrenadante.

Por lo tanto, se concluye que el óxido de grafeno y sus derivados son materiales inapropiados como rompedores de emulsión debido a que existen dos fenómenos en competencia: la migración a la interfase para actuar como surfactante y la interacción con los

hidrocarburos para actuar como adsorbente, y en condiciones de formulación de emulsiones de tipo W/O la cantidad de hidrocarburos favorece la adsorción.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

- Se probó que óxido de grafeno obtenido (GO-4H) clarifica eficazmente agua con petróleo emulsificado. Se verificó la caída de concentración de hidrocarburos por cuantificación mediante espectroscopia UV-Vis. Sin embargo, no se observó coalescencia del crudo, sino una precipitación consistente con un fenómeno de adsorción.
- Se prepararon emulsiones de tipo W/O y se caracterización mediante la determinación del tamaño de gota, el estudio reológico y el estudio de estabilidad por monitoreo Turbiscan.
- Se evaluó el efecto como rompedor de emulsiones de 17 materiales surfactantes, entre los cuales se incluyeron los 6 derivados de óxido de grafeno dispersables en tolueno. Se encontró que uno de los rompedores comerciales desestabiliza las emulsiones de preparadas a partir de la fracción asfáltica y de crudo total. También, que las emulsiones estabilizadas por crudo pueden afectarse por surfactantes catiónicos, aniónicos y no iónicos. Pero que las emulsiones estabilizadas por asfaltenos no se afectan fácilmente por surfactantes aniónicos.

- Los materiales derivados del óxido de grafeno no presentaron actividad como rompedores de emulsiones de tipo W/O. Sin embargo, se demostró que son materiales con una gran capacidad de adsorber hidrocarburos, por lo que se sugiere que se solvatan con las moléculas no surfactantes del crudo y sus fracciones y, por lo tanto, no pueden acceder a la interfase.

CONCLUSIONES

- La modificación de Tour del método de Hummers en una ruta efectiva para la obtención de óxido. Se confirmó instrumentalmente la obtención de GO mediante la caracterización por varias técnicas espectroscópicas.
- Es posible la modificación del óxido de grafeno por adición/reducción mediante reacciones con aminas. La adición se confirmó por comparación de la información instrumental obtenida por análisis espectroscópico y de microscopía. El diseño experimental de la fase de modificación tuvo en consideración la estructura de la amina y la relación estequiométrica amina-GO.
- Las modificaciones realizadas afectan la solubilidad de los materiales resultantes en agua o tolueno. De los 31 materiales sintetizados se encontró que 6 de ellos forman dispersiones estables en tolueno. Se observó una relación directa entre la carga de carbono adicionado y la estabilidad del material en dispersión en solvente orgánico. Adicionalmente, se evidenció que la estructura de la cola de carbono también tiene un efecto importante en la capacidad de material ser dispersado en tolueno.
- Se confirmó que los materiales derivados de óxido de grafeno dispersables en tolueno se comportan como surfactantes. Se utilizó la medición dinámica de la IFT para evaluar su actividad interfacial. El efecto causado sobre sistemas agua-tolueno

CONCLUSIONES

depende de la concentración, de la estructura de la amina y de la cantidad de carga de carbono que aporta la amina al óxido de grafeno.

- Se extrajeron las fracciones con contenido de surfactantes de tres muestras de crudo. Se obtuvo la fracción asfáltica por separación por solubilidad según el procedimiento descrito en la norma ASTM D6560 y la fracción hidrofílica mediante la captura selectiva de las moléculas con afinidad al agua tal como se describe en la metodología de sílica húmeda.
- El análisis del crudo y sus fracciones por espectroscopia infrarroja evidencia que las fracciones con contenido de surfactantes poseen moléculas con capacidad de formar puentes de hidrógeno. Adicionalmente, la fracción asfáltica y la fracción hidrofílica muestran una considerable similitud en el espectro IR, que no se observa con la fracción malténica complementaria.
- Los espectros Raman de los asfaltenos de todas las muestras son similares, exhiben las señales características (banda D y G) de los materiales con estructuras poliaromáticas similares a los materiales grafiticos. Dichas señales se observaron en las fracciones hidrofílicas de las muestras de crudo más pesados (C1 y C2). Sin embargo, el espectro Raman de la fracción hidrofílica del crudo más liviano revela una mayor diversidad estructural, sugiriendo que las moléculas surfactantes de C3 no están exclusivamente contenidas en la fracción asfáltica.

CONCLUSIONES

- El análisis mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear revela que las fracciones asfáltica y malténica suponen dos extremos en términos de la relación en la relación entre protones alifáticos y aromáticos. Se observó una predominancia de protones aromáticos en los asfaltenos y una predominancia de protones alifáticos en los maltenos. El material interfacial muestra valores a mitad de camino entre ambos. Lo que se interpreta como que los surfactantes del crudo son asfaltenos con presencia de estructuras alifáticas complementarias.
- Se realizaron medidas de tensión interfacial y se verificó que la fracción asfáltica contiene los surfactantes de las muestras de crudo más pesados C1 y C2. En contraste, la fracción asfáltica de la muestra más liviana C3 no puede reproducir los resultados de reducción en la tensión interfacial. Esto se pudo concluir mediante el uso de una preparación asfalteno equivalente en la que se garantiza una concentración de asfaltenos igual a la utilizada para los asfaltenos aislados, pero con crudo total.
- Se probó que óxido de grafeno obtenido (GO-4H) clarifica eficazmente agua con petróleo emulsificado. Se verificó la caída de concentración de hidrocarburos por cuantificación mediante espectroscopia UV-Vis. Sin embargo, no se observó coalescencia del crudo, sino una precipitación consistente con un fenómeno de adsorción.

CONCLUSIONES

- Se prepararon emulsiones de tipo W/O y se caracterización mediante la determinación del tamaño de gota, el estudio reológico y el estudio de estabilidad por monitoreo Turbiscan.
- Se evaluó el efecto como rompedor de emulsiones de 17 materiales surfactantes, entre los cuales se incluyeron los 6 derivados de óxido de grafeno dispersables en tolueno. Se encontró que uno de los rompedores comerciales desestabiliza las emulsiones de preparadas a partir de la fracción asfáltica y de crudo total. También, que las emulsiones estabilizadas por crudo pueden afectarse por surfactantes catiónicos, aniónicos y no iónicos. Pero que las emulsiones estabilizadas por asfaltenos no se afectan fácilmente por surfactantes aniónicos.
- Los materiales derivados del óxido de grafeno no presentaron actividad como rompedores de emulsiones de tipo W/O. Sin embargo, se demostró que son materiales con una gran capacidad de adsorber hidrocarburos, por lo que se sugiere que se solvatan con las moléculas no surfactantes del crudo y sus fracciones y, por lo tanto, no pueden acceder a la interfase.

RECOMENDACIONES

Evaluar la implementación del óxido de grafeno y sus derivados como estabilizantes de emulsión tipo Pickering. Sin embargo, en caso de utilizarlos en emulsiones del tipo W/O, se debe tener en consideración que los materiales derivados del óxido de grafeno adsorben hidrocarburos solubles en la fase apolar.

Evaluar la implementación del óxido de grafeno y sus derivados como adsorbentes/purificadores de solventes orgánicos.

Evaluar la incorporación de nanopartículas sobre la estructura de los materiales derivados de óxido de grafeno para aprovechar la solubilidad en solventes orgánicos y poder implementar la nanotecnología de composites del óxido de grafeno en aplicaciones no acuosas novedosas.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdallah, W. A., & Yang, Y. (2012). Raman spectrum of asphaltene. *Energy and Fuels*, 26(11), 6888–6896. <https://doi.org/10.1021/ef301247n>
- Adilbekova, A. O., Omarova, K. I., Karakulova, A., & Musabekov, K. B. (2015). Nonionic surfactants based on polyoxyalkylated copolymers used as demulsifying agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 480, 433–438. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.004>
- Ahmed, R. M. G., Anis, B., & Khalil, A. S. G. (2021). Facile surface treatment and decoration of graphene-based 3D polymeric sponges for high performance separation of heavy oil-in-water emulsions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105087. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105087>
- Al-sabagh, A. M., Kandile, N. G., El-ghazawy, R. A., & El-din, M. R. N. (2011). Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.008>
- Al-Sabagh, A. M., Noor El-Din, M. R., Abo-El Fotouh, S., & Nasser, N. M. (2009). Investigation of the demulsification efficiency of some ethoxylated polyalkylphenol formaldehydes based on locally obtained materials to resolve water-in-oil emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30(2), 267–276. <https://doi.org/10.1080/01932690802477298>
- AlHumaidan, F. S., Hauser, A., Rana, M. S., & Lababidi, H. M. S. (2017). NMR

BIBLIOGRAFÍA

- Characterization of Asphaltene Derived from Residual Oils and Their Thermal Decomposition. *Energy and Fuels*, 31(4), 3812–3820. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03433>
- Alvarado, J. G., Delgado-Linares, J. G., Forgiarini, A. M., & Salager, J. L. (2019). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 8. Demulsifier Performance at Optimum Formulation Is Significantly Improved by a Small Aromatic Content of the Oil. *Energy and Fuels*, 33(3), 1928–1936. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03994>
- Alves, M. M., Antonov, Y. A., & P. Gonçalves, M. (1999). The effect of phase viscosity ratio on the rheology of liquid two phase gelatin-locust bean gum systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, 26(5), 333–336. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00103-8)
- Amundaraín Hurtado, J. L., Chodakowski, M., Long, B., & Shaw, J. M. (2011). Characterization of physically and chemically separated athabasca asphaltenes using small-angle x-ray scattering. *Energy and Fuels*, 25(11), 5100–5112. <https://doi.org/10.1021/ef200887s>
- Anton Lerf, Heyong Heb, Thomas Riedl, Michael Forster, J. K. (1997). ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics*, 101–103, 857–862. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00319-6](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00319-6)
- Asemani, M., & Rabbani, A. R. (2016). Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples. *Geosciences Journal*, 20(2), 273–283. <https://doi.org/10.1007/s12303-015-0042-1>
- Asemani, M., & Rabbani, A. R. (2020). Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude

BIBLIOGRAFÍA

- oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 185, 106618. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106618>
- ASTM International. ASTM D6560-12. (2013). Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. In *Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels* (pp. 1–6). <https://doi.org/10.1520/D6560-12.2>
- Atilhan, M., Costa, L. T., & Aparicio, S. (2017). Elucidating the Properties of Graphene-Deep Eutectic Solvents Interface. *Langmuir*, 33(21), 5154–5165. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00767>
- Bach, H., & Gutnick, D. L. (2004). Potential applications of bioemulsifiers in the oil industry. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 151, 233–281. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(04\)80150-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80150-2)
- Bancroft, W. D. (1912). The Theory of Emulsification, IV. *The Journal of Physical Chemistry*, 16(9), 739–758. <https://doi.org/10.1021/j150135a002>
- BASF. (2005). Pluronic PE types. In *BASF - Technical Information Sheet* (Vol. 2005, Issue March).
- Beal, G. D. (1926). Myristic Acid. *Organic Syntheses*, 6, 66. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.006.0066>
- Binner, E. R., Robinson, J. P., Kingman, S. W., Lester, E. H., Azzopardi, B. J., Dimitrakis, G., & Briggs, J. (2013). Separation of oil/water emulsions in continuous flow using microwave heating. *Energy and Fuels*, 27(6), 3173–3178. <https://doi.org/10.1021/ef400634n>

BIBLIOGRAFÍA

- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- Borges Belsay, Rondon Miguel, Sereno Onely, A. J. (2009). Breaking of water-in-crude oil emulsion. 3. Influence of salinity and water–oil ratio on demulsifier action. *Energy Fuels*, 23(6), 1568.
- Boukhvalov, D. W., & Katsnelson, M. I. (2008). Modeling of graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32), 10697–10701. <https://doi.org/10.1021/ja8021686>
- Boyes, M., Alieva, A., Tong, J., Nagyte, V., Melle-Franco, M., Vetter, T., & Casiraghi, C. (2020). Exploiting the Surface Properties of Graphene for Polymorph Selectivity. *ACS Nano*, 14(8), 10394–10401. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04183>
- Bratskaya, S., Avramenko, V., Schwarz, S., & Philippova, I. (2006). Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275(1–3), 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.09.036>
- Bresciani, A. E., De Mendonça, C. F. X., Alves, R. M. B., & Nascimento, C. A. O. (2009). Modeling of kinetics of water droplets coalescence in crude oil emulsion subjected to an electrical field. *Computer Aided Chemical Engineering*, 27(C), 1947–1952. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(09\)70715-1](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(09)70715-1)
- Brodie, B. C. (1983). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 303(1113), 1–62. <http://rstb.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstb.1983.0080>
- Cañas-Jaimes, D. L., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2019). Comparison of Interfacial

BIBLIOGRAFÍA

- Tension Reduction in a Toluene/Water System by Colombian Crude Oil and Its Interfacially Active Components. *Energy and Fuels*, 33(5), 3753–3763. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03090>
- Cao, L., Meziani, M. J., Sahu, S., & Sun, Y. P. (2013). Photoluminescence properties of graphene versus other carbon nanomaterials. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 171–182. <https://doi.org/10.1021/ar300128j>
- Casabianca, L. B., Shaibat, M. A., Cai, W. W., Park, S., Piner, R., Ruoff, R. S., & Ishii, Y. (2010). NMR-based structural modeling of graphite oxide using multidimensional ¹³C solid-state NMR and ab initio chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(16), 5672–5676. <https://doi.org/10.1021/ja9030243>
- Chan, C. C., & Chen, Y. C. (2002). Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation. *Separation Science and Technology*, 37(15), 3407–3420. <https://doi.org/10.1081/SS-120014434>
- Chen, D., Sun, Z., Russell, T. P., & Jin, L. (2017). Coassembly Kinetics of Graphene Oxide and Block Copolymers at the Water/Oil Interface. *Langmuir*, 33(36), 8961–8969. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02009>
- Chen, J. L., & Yan, X. P. (2010). A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 20(21), 4328–4332. <https://doi.org/10.1039/c000177e>
- Chen, T. Y., Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., & Taylor, S. E. (1994). Dewatering of crude oil emulsions 4. Emulsion resolution by the application of an electric field. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,

BIBLIOGRAFÍA

83(3), 273–284. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02653-V](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02653-V)

Cheng, J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery - Theory and Practice* (1st editio). Elsevier.

Cheryan, M., & Rajagopalan, N. (1998). Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, 151(1), 13–28. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00190-2)

Chiesa, M., Ingebrigtsen, S., Melheim, J. A., Hemmingsen, P. V., Hansen, E. B., & Hestad. (2006). Investigation of the role of viscosity on electrocoalescence of water droplets in oil. *Separation and Purification Technology*, 50(2), 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.003>

Chong, J. Y., Machado, M. B., Bhattacharya, S., Ng, S., & Kresta, S. M. (2016). Reduce Overdosing Effects in Chemical Demulsifier Applications by Increasing Mixing Energy and Decreasing Injection Concentration. *Energy & Fuels*, 30(6), 5183–5189. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00621>

Chua, C. K., Sofer, Z., & Pumera, M. (2012). Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chemistry - A European Journal*, 18(42), 13453–13459. <https://doi.org/10.1002/chem.201202320>

Çiplak, Z., Yildiz, N., & Çalimli, A. (2015). Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(4), 361–370. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025>

Contreras Ortiz, S. N., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2019). Crude oil/water emulsion

BIBLIOGRAFÍA

- separation using graphene oxide and amine-modified graphene oxide particles. *Fuel*, 240(September 2018), 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.151>
- Coutinho, R. C. C., Pinto, J. C., Nele, M., Hannisdal, A., & Sjöblom, J. (2011). Evaluation of water-in-crude-oil emulsion stability using critical electric field: Effect of emulsion preparation procedure and crude oil properties. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(7), 923–934. <https://doi.org/10.1080/01932691.2010.488489>
- Creighton, M. A., Zhu, W., Van Krieken, F., Petteruti, R. A., Gao, H., & Hurt, R. H. (2016). Three-Dimensional Graphene-Based Microbarriers for Controlling Release and Reactivity in Colloidal Liquid Phases. *ACS Nano*, 10(2), 2268–2276. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06963>
- Cui, J., Zhang, X., Liu, H., Liu, S., & Yeung, K. L. (2008). Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 420–426. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.015>
- Cullum, D. C. (1994). Surfactant types; classification, identification, separation. In *Introduction to Surfactant Analysis* (pp. 17–41). https://doi.org/10.1007/978-94-011-1316-8_2
- Da Silva, E. B., Santos, D., De Brito, M. P., Guimarães, R. C. L., Ferreira, B. M. S., Freitas, L. S., De Campos, M. C. V., Franceschi, E., Dariva, C., Santos, A. F., & Fortuny, M. (2014). Microwave demulsification of heavy crude oil emulsions: Analysis of acid species recovered in the aqueous phase. *Fuel*, 128, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.076>

BIBLIOGRAFÍA

- Das, A., Chakraborty, B., & Sood, A. K. (2008). Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, 31(3), 579–584. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0090-5>
- Deka, M. J., & Chowdhury, D. (2016). Tuning Electrical Properties of Graphene with Different π -Stacking Organic Molecules. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(7), 4121–4129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12403>
- Del Colle, R., Fortulan, C. A., & Fontes, S. R. (2009). Manufacture of ceramic membranes for application in demulsification process for cross-flow microfiltration. *Desalination*, 245(1–3), 527–532. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.016>
- Delgado-linares, J. G., Alvarado, J. G., Ve, F., Bullo, J., Forgiarini, A. M., & Salager, J. (2016). *Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions . 7 . Demulsifier Performance at Optimum Formulation for Various Extended Surfactant Structures*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01286>
- Delgado-Linares, J. G., Pereira, J. C., Rondón, M., Bullón, J., & Salager, J. L. (2016). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 6. Estimating the Demulsifier Performance at Optimum Formulation from Both the Required Dose and the Attained Instability. *Energy and Fuels*, 30(7), 5483–5491. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00666>
- Delgado-Sánchez, C., Fierro, V., Li, S., Pasc, A., Pizzi, A., & Celzard, A. (2017). Stability analysis of tannin-based foams using multiple light-scattering measurements. *European Polymer Journal*, 87, 318–330. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.036>
- Dimiev, A. M., Alemany, L. B., & Tour, J. M. (2013). Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, 7(1), 576–588.

BIBLIOGRAFÍA

<https://doi.org/10.1021/nn3047378>

Domenech y Peral, 2008. Kumar et al. 2012. (2008). Química ambiental de sistemas terrestres. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).

Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Souza Filho, A. G., & Saito, R. (2010). Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1932), 5355–5377. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0213>

Dreyer, D. R., Jarvis, K. A., Ferreira, P. J., & Bielawski, C. W. (2011). Graphite oxide as a dehydrative polymerization catalyst: A one-step synthesis of carbon-reinforced poly(phenylene methylene) composites. *Macromolecules*, 44(19), 7659–7667. <https://doi.org/10.1021/ma201306x>

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 39, Issue 1, pp. 228–240). <https://doi.org/10.1039/b917103g>

Eda, G., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Kim, H., & Chhowalla, M. (2009). Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(35), 15768–15771. <https://doi.org/10.1021/jp9051402>

Edward, J. T. (1970). *Edward1970*. 47(4), 261–270.

Emiru, T. F., & Ayele, D. W. (2017). Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(1), 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>

BIBLIOGRAFÍA

- Eow, J. S., & Ghadiri, M. (2002). *Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil : a review of the technology*. 85, 357–368.
- Eow, J. S., & Ghadiri, M. (2003). *Drop Á drop coalescence in an electric field : the effects of applied electric field and electrode geometry*. 219, 253–279.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00051-7)
- Eow, J. S., Ghadiri, M., Sharif, A. O., & Williams, T. J. (2001). *Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil : a review of the current understanding*. 84, 173–192.
- Ese, M. H., Galet, L., Clause, D., & Sjöblom, J. (1999). Properties of langmuir surface and interfacial films built up by asphaltenes and resins: Influence of chemical demulsifiers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220(2), 293–301.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6549>
- Esquena, J. (2016). Water-in-water (W/W) emulsions. In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 25, pp. 109–119). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.09.010>
- Evdokimov, I. N., & Losev, A. P. (2014). Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 115, 24–30.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.02.006>
- Fan, Y., Simon, S., & Sjöblom, J. (2010). Influence of nonionic surfactants on the surface and interfacial film properties of asphaltenes investigated by Langmuir balance and Brewster angle microscopy. *Langmuir*, 26(13), 10497–10505.
<https://doi.org/10.1021/la100258h>

BIBLIOGRAFÍA

- Fang, C. S., Chang, B. K. L., Lai, P. M. C., & Klaila, W. J. (1988). Microwave demulsification. *Chemical Engineering Communications*, 73(1), 227–239. <https://doi.org/10.1080/00986448808940444>
- Fang, C. S., & Lai, P. M. C. (1995). Microwave heating and separation of water-in-oil emulsions. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 30(1), 46–57. <https://doi.org/10.1080/08327823.1995.11688257>
- Fang, S., Chen, T., Chen, B., Xiong, Y., Zhu, Y., & Duan, M. (2016). Graphene oxide at oil-water interfaces: Adsorption, assembly & demulsification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 511, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.058>
- Fang, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., & Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy and Fuels*, 30(4), 3355–3364. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00195>
- Feng, L., Gao, G., Huang, P., Wang, X., Zhang, C., Zhang, J., Guo, S., & Cui, D. (2011). Preparation of Pt Ag alloy nanoisland/graphene hybrid composites and its high stability and catalytic activity in methanol electro-oxidation. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-551>
- Ferreira, B. M. S., Ramalho, B. V. S., & Lucas, E. F. (2013). *Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions by Microwave Radiation : Effect of Aging , Demulsifier Addition , and Selective Heating*.
- Firouzi, M., & Nguyen, A. V. (2017). *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and*

BIBLIOGRAFÍA

- Engineering Aspects The Gibbs-Marangoni stress and nonDLVO forces are equally important for modeling bubble coalescence in salt solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 515, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.004>
- Fustier, P., Achouri, A., Taherian, A. R., Britten, M., Pelletier, M., Sabik, H., Villeneuve, S., & Mondor, M. (2015). Protein-Protein Multilayer Oil-in-Water Emulsions for the Microencapsulation of Flaxseed Oil: Effect of Whey and Fish Gelatin Concentration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(42), 9239–9250. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00858>
- G Ruess. (1946). Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften*, 76(3-5), 381–417.
- Gaweł, B., Eftekhardakhah, M., & Øye, G. (2014). Elemental composition and fourier transform infrared spectroscopy analysis of crude oils and their fractions. *Energy and Fuels*, 28(2), 997–1003. <https://doi.org/10.1021/ef402286y>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Geng, Y., Wang, S. J., & Kim, J. K. (2009). Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 592–598. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.005>
- Gómez, I. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. In *Universidad Industrial de Santander* (Vol. 1). Universidad Industrial de Santander.

BIBLIOGRAFÍA

- Gonalves, G., Marques, P. A. A. P., Barros-Timmons, A., Bdkin, I., Singh, M. K., Emami, N., & Grácio, J. (2010). Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44), 9927–9934. <https://doi.org/10.1039/c0jm01674h>
- Goodwin, J., & Hughes, R. (2008). Rheology for Chemists. In *Rheology for Chemists*. RSC Publishing. <https://doi.org/10.1039/9781847558046>
- Graaf, S. van der. (2006). *Membrane Emulsification: droplet formation and effects of interfacial tension*.
- Griffin, W. (1949). CLASSIFICATION OF SURFACE-ACTIVE AGENTS BY “HLB.” *Journal of Society of Cosmetic Chemist*, 1(5), 8–23.
- Griffin, W. (1954). Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *Journal of Society of Cosmetic Chemist*, 5, 249–256.
- Gu, S., Xu, Z., & Yang, X. (2021). Molecular insight into the adsorption thermodynamics and interfacial behavior of GOs at the liquid-liquid interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 125(7), 1924–1935. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10118>
- Gudarzi, M. M., & Sharif, F. (2011). *Self assembly of graphene oxide at the liquid – liquid interface : A new route to the fabrication of graphene based composites †*. 3432–3440. <https://doi.org/10.1039/c0sm01311k>
- Guilhon, I., Bechstedt, F., Botti, S., Marques, M., & Teles, L. K. (2017). Chemically Tunable Properties of Graphene Covered Simultaneously with Hydroxyl and Epoxy Groups. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(49), 27603–27611. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09513>

BIBLIOGRAFÍA

- Guinier, A., & Fournet, G. (1955). *Small-angle scattering of X-rays* (1st ed.). John Wiley & Sons. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(89\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0146-3535(89)90023-3)
- Hartland, S. (1995). 95/00175 Dynamics of emulsification and demulsification of water in crude oil emulsions. *Fuel and Energy Abstracts*, 36(1), 11. [https://doi.org/10.1016/0140-6701\(95\)95420-1](https://doi.org/10.1016/0140-6701(95)95420-1)
- He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, April, 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4)
- He, Y., Wu, F., Sun, X., Li, R., Guo, Y., Li, C., Zhang, L., Xing, F., Wang, W., & Gao, J. (2013). Factors that affect pickering emulsions stabilized by graphene oxide. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(11), 4843–4855. <https://doi.org/10.1021/am400582n>
- Headen, T. F., Boek, E. S., & Skipper, N. T. (2009). Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations. *Energy and Fuels*, 23(3), 1220–1229. <https://doi.org/10.1021/ef800872g>
- Hetemi, D., Noël, V., & Pinson, J. (2020). Grafting of diazonium salts on surfaces: Application to biosensors. *Biosensors*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/bios10010004>
- Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V., Sinitskii, A., Sun, Z., & Tour, J. M. (2010). Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(4), 2059–2069. <https://doi.org/10.1021/nn100118m>
- Hofmann, U., & Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 72(4),

BIBLIOGRAFÍA

754–771. <https://doi.org/10.1002/cber.19390720417>

Hong, A. C., Fane, A. G., & Burford, R. P. (2002). The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions. *Desalination*, *144*(1–3), 185–191. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00310-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00310-7)

Hu, X., Mu, L., Wen, J., & Zhou, Q. (2012). Covalently synthesized graphene oxide-aptamer nanosheets for efficient visible-light photocatalysis of nucleic acids and proteins of viruses. *Carbon*, *50*(8), 2772–2781. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.038>

Huang, X., Peng, K., Feng, Y., Liu, J., & Lu, L. (2013). Separation and characterization of effective demulsifying substances from surface of *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 and its application in water-in-kerosene emulsion. *Bioresource Technology*, *139*, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.043>

Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *80*(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bondarenko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., & Malkin, A. (2016). Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *147*, 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.06.020>

Jalili-Firoozinezhad, S., Mohamadzadeh Moghadam, M. H., Ghanian, M. H., Ashtiani, M. K., Alimadadi, H., Baharvand, H., Martin, I., & Scherberich, A. (2017a). Polycaprolactone-templated reduced-graphene oxide liquid crystal nanofibers towards biomedical applications. *RSC Advances*, *7*(63), 39628–39634. <https://doi.org/10.1039/c7ra06178a>

BIBLIOGRAFÍA

- Jalili-Firoozinezhad, S., Mohamadzadeh Moghadam, M. H., Ghanian, M. H., Ashtiani, M. K., Alimadadi, H., Baharvand, H., Martin, I., & Scherberich, A. (2017b). Polycaprolactone-templated reduced-graphene oxide liquid crystal nanofibers towards biomedical applications. *RSC Advances*, 7(63), 39628–39634. <https://doi.org/10.1039/c7ra06178a>
- Jarvis, J. M., Robbins, W. K., Corilo, Y. E., & Rodgers, R. P. (2015). Novel Method to Isolate Interfacial Material. *Energy and Fuels*, 29(11), 7058–7064. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01787>
- Journal, B., Hajivand, P., & Vaziri, A. (2015). Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water From Crude Oil Emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(01), 107–118.
- Jung, J., Qiao, Z., Niu, Q., & MacDonald, A. H. (2012). Transport properties of graphene nanoroads in boron nitride sheets. *Nano Letters*, 12(6), 2936–2940. <https://doi.org/10.1021/nl300610w>
- Karhu, M., Kuokkanen, T., Rämö, J., Mikola, M., & Tanskanen, J. (2013). Performance of a commercial industrial-scale UF-based process for treatment of oily wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 128, 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.053>
- Kaushal, A., Dhawan, S. K., & Singh, V. (2019). Determination of crystallite size, number of graphene layers and defect density of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO). *AIP Conference Proceedings*, 2115(July), 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.5112945>

BIBLIOGRAFÍA

- Khalili, D. (2016). Graphene oxide: A promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. *New Journal of Chemistry*, 40(3), 2547–2553. <https://doi.org/10.1039/c5nj02314a>
- Khoramian, R., Ramazani S. A., A., Hekmatzadeh, M., Kharrat, R., & Asadian, E. (2019). Graphene Oxide Nanosheets for Oil Recovery. *ACS Applied Nano Materials*, 2(9), 5730–5742. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01215>
- Kim, H. W., Ko, W., Joo, W. J., Cho, Y., Oh, Y., Ku, J., Jeon, I., Park, S., & Hwang, S. W. (2018). Unraveling the Structural and Electronic Properties of Graphene/Ge(110). *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(24), 7059–7063. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03315>
- Kim, J., Cote, L. J., Kim, F., Yuan, W., Shull, K. R., & Huang, J. (2010). Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 132(23), 8180–8186. <https://doi.org/10.1021/ja102777p>
- Kim, S. H., Lee, S. Y., Yi, G. R., Pine, D. J., & Yang, S. M. (2006). Microwave-assisted self-organization of colloidal particles in confining aqueous droplets. *Journal of the American Chemical Society*, 128(33), 10897–10904. <https://doi.org/10.1021/ja063528y>
- Kim, S., Kwak, D. H., Choi, I., Hwang, J., Kwon, B., Lee, E., Ye, J., Lim, H., Cho, K., Chung, H. J., & Lee, W. H. (2020). Enhanced Gas Sensing Properties of Graphene Transistor by Reduced Doping with Hydrophobic Polymer Brush as a Surface Modification Layer. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(49), 55493–55500. <https://doi.org/10.1021/acsmi.0c17225>

BIBLIOGRAFÍA

- Kim, Y. H., & Wasan, D. T. (1996). Effect of Demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water-in-Oil Emulsions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(4), 1141–1149. <https://doi.org/10.1021/ie950372u>
- Ko, M. K., & Pellegrino, J. J. (1992). Determination of osmotic pressure and fouling resistance and their effects of performance of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 74(1–2), 141–157. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87079-D](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87079-D)
- Koch, K. R., & Krause, P. F. (1982). Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. *Journal of Chemical Education*, 59(11), 973–974. <https://doi.org/10.1021/ed059p973.3>
- Koike, T. (1988). Chemical characterization of coal. *Nippon Steel Technical Report*, 6(38), 55–62.
- Kosaric, N. (1992). Biosurfactants in industry. *Pure and Applied Chemistry*, 64(11), 1731–1737. <https://doi.org/10.1351/pac199264111731>
- Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Buzaneva, E. V., & Gorchinskiy, A. D. (1999). Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771–778. <https://doi.org/10.1021/cm981085u>
- Krafft point. (n.d.). In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC. <https://doi.org/10.1351/goldbook.K03415>
- Krawczyk, M. A., Wasan, D. T., & Shetty, C. S. (1991). Chemical Demulsification of Petroleum Emulsions Using Oil-Soluble Demulsifiers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30(2), 367–375. <https://doi.org/10.1021/ie00050a014>

BIBLIOGRAFÍA

- Kuo, C. H., & Lee, C. L. (2010). Treatment of oil/water emulsions using seawater-assisted microwave irradiation. *Separation and Purification Technology*, 74(3), 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.06.017>
- Lan, T., Zeng, H., & Tang, T. (2019). Molecular Dynamics Study on the Mechanism of Graphene Oxide to Destabilize Oil/Water Emulsion. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(37), 22989–22999. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05906>
- Langer, R., Błoński, P., Hofer, C., Lazar, P., Mustonen, K., Meyer, J. C., Susi, T., & Otyepka, M. (2020). Tailoring Electronic and Magnetic Properties of Graphene by Phosphorus Doping. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(30), 34074–34085. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07564>
- Langevin, D., & Argillier, J. (2016). Interfacial behavior of asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 233, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005>
- Le Follotec, A., Pezron, I., Noik, C., Dalmazzone, C., & Metlas-Komunjer, L. (2010). Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 365(1–3), 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.02.025>
- Lee, B., Chen, Y., Duerr, F., Mastrogiovanni, D., Garfunkel, E., Andrei, E. Y., & Podzorov, V. (2010). Modification of electronic properties of graphene with self-assembled monolayers. *Nano Letters*, 10(7), 2427–2432. <https://doi.org/10.1021/nl100587e>
- Lee, C. M., Sams, G. W., & Wagner, J. P. (2001). Power consumption measurements for ac and pulsed dc for electrostatic coalescence of water-in-oil emulsions. *Journal of Electrostatics*, 53(1), 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(01\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(01)00029-8)

BIBLIOGRAFÍA

- Lee, J. K., Yamazaki, S., Yun, H., Park, J., Kennedy, G. P., Kim, G. T., Pietzsch, O., Wiesendanger, R., Lee, S., Hong, S., Dettlaff-Weglikowska, U., & Roth, S. (2013). Modification of electrical properties of graphene by substrate-induced nanomodulation. *Nano Letters*, *13*(8), 3494–3500. <https://doi.org/10.1021/nl400827p>
- Leppchen, K., Dausmann, T., Curvers, S., & Bertau, M. (2006). Microbial de-emulsification: A highly efficient procedure for the extractive workup of whole-cell biotransformations. *Organic Process Research and Development*, *10*(6), 1119–1125. <https://doi.org/10.1021/op060113o>
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, *102*(23), 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>
- Lesaint, C., Glomm, W. R., Lundgaard, L. E., & Sjöblom, J. (2009). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Dehydration efficiency of AC electrical fields on water-in-model-oil emulsions*. *352*, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.09.051>
- Ligiero, L. M., Bouriat, P., Dicharry, C., Passade-Boupat, N., Lalli, P. M., Rodgers, R. P., Barrère-Mangote, C., Giusti, P., & Bouyssiére, B. (2017). Characterization of Crude Oil Interfacial Material Isolated by the Wet Silica Method. Part 1: Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry Analysis. *Energy and Fuels*, *31*(2), 1065–1071. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02899>
- Ligiero, L. M., Dicharry, C., Passade-Boupat, N., Bouyssiére, B., Lalli, P. M., Rodgers, R.

BIBLIOGRAFÍA

- P., Barrère-Mangote, C., Giusti, P., & Bouriat, P. (2017). Characterization of Crude Oil Interfacial Material Isolated by the Wet Silica Method. Part 2: Dilatational and Shear Interfacial Properties. *Energy and Fuels*, 31(2), 1072–1081. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02897>
- Lipp, P., Lee, C. H., Fane, A. G., & Fell, C. J. D. (1988). A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, 36(C), 161–177. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(88\)80014-0](https://doi.org/10.1016/0376-7388(88)80014-0)
- Liu, G., Xu, X., & Gao, J. (2003). Study on the compatibility of asphaltic crude oil with the electric desalting demulsifiers. *Energy and Fuels*, 17(3), 543–548. <https://doi.org/10.1021/ef0201679>
- Liu, Jianghua, Chen, G., & Jiang, M. (2011). Supramolecular hybrid hydrogels from noncovalently functionalized graphene with block copolymers. *Macromolecules*, 44(19), 7682–7691. <https://doi.org/10.1021/ma201620w>
- Liu, Juan, Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015a). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00966>
- Liu, Juan, Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015b). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00966>
- Liu, Juan, Wang, H., Li, X., Jia, W., Zhao, Y., & Ren, S. (2017). Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion. *Fuel*, 189, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.066>

BIBLIOGRAFÍA

- Liu, Jun, Liu, J., Zhong, J., Shen, J., & Ren, S. (2021). Preparation of Graphene Oxide/Attapulgite Composites and Their Demulsification Performance for Oil-in-Water Emulsion. *Energy and Fuels*, 35(6), 5172–5180. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00042>
- Liu, W., Chai, S., Rahman, A., & Hashim, U. (2014). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes : A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1171–1185. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.028>
- Liu, Z. B., Xu, Y. F., Zhang, X. Y., Zhang, X. L., Chen, Y. S., & Tian, J. G. (2009). Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(29), 9681–9686. <https://doi.org/10.1021/jp9004357>
- Lu, X., Li, L., Song, B., Moon, K. sik, Hu, N., Liao, G., Shi, T., & Wong, C. (2015). Mechanistic investigation of the graphene functionalization using p-phenylenediamine and its application for supercapacitors. *Nano Energy*, 17, 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.011>
- Luo, Q., Wang, Y., Yoo, E., Wei, P., & Pentzer, E. (2018). Ionic Liquid-Containing Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide-Based Surfactants. *Langmuir*, 34(34), 10114–10122. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02011>
- Lv, G., Gao, F., Liu, G., & Yuan, S. (2017). The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 515, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.066>

BIBLIOGRAFÍA

- Ma, Y. wei, Zhao, H. yan, Li, G., Wang, Z. jun, Tang, H., Wang, A. qin, & Ouyang, J. (2020). Property Improvement of Cement Emulsified Asphalt Paste Modified by Graphene Oxide. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/3462342>
- Maia, D. C., Ramalho, J. B. V. S., Lucas, G. M. S., & Lucas, E. F. (2012). Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Aging of water-in-crude oil emulsions : Effect on rheological parameters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 405, 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.041>
- Manning, F. S., & Thompson, R. E. (1995). Oilfield Processing Volume Two: Crude Oil. In *Oilfield Processing* (p. 159).
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V, Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Marquez, R., Forgiarini, A. M., Langevin, D., & Salager, J. L. (2019). Breaking of Water-In-Crude Oil Emulsions. Part 9. New Interfacial Rheology Characteristics Measured Using a Spinning Drop Rheometer at Optimum Formulation [Research-article]. *Energy and Fuels*, 33(9), 8151–8164. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01476>
- Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Carfunkel, E., & Chhowalla, M. (2009). Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2577–2583.

BIBLIOGRAFÍA

<https://doi.org/10.1002/adfm.200900166>

Matthiasson, E., & Sivik, B. (1980). Concentration polarization and fouling. *Desalination*, 35, 59–103. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88604-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88604-X)

McGrail, B. T., Rodier, B. J., & Pentzer, E. (2014). Rapid functionalization of graphene oxide in water. *Chemistry of Materials*, 26(19), 5806–5811. <https://doi.org/10.1021/cm5031409>

Mejias Carpio, I. E., Mangadlao, J. D., Nguyen, H. N., Advincula, R. C., & Rodrigues, D. F. (2014). Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications. *Carbon*, 77, 289–301. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.032>

Mercado, R. A., Salager, J. L., Sadtler, V., Marchal, P., & Choplin, L. (2014). Breaking of a cationic amine oil-in-water emulsion by pH increasing: Rheological monitoring to modelize asphalt emulsion rupture. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 458(1), 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.109>

Mohammed, R. A., Bailey, A. I., Luckham, P. F., & Taylor, S. E. (1994). The effect of demulsifiers on the interfacial rheology and emulsion stability of water-in-crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91(C), 129–139. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02840-0](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02840-0)

Mukherjee, S., & Kushnick, A. P. (1988). Effect of demulsifiers on interfacial properties governing crude oil demulsification. *Preprints Symposia*, 33(1), 205–210. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0396.ch019>

Mullins, O. C. (2010). The modified yen model. *Energy and Fuels*, 24(4), 2179–2207.

BIBLIOGRAFÍA

<https://doi.org/10.1021/ef900975e>

Mullins, O. C. (2011). The Asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem*, 4, 393–418.

<https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>

Mullins, O. C., Sheu, E., Hammami, A., & Marshall, A. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (Vol. 1). Springer.

Mutyala, S., Fairbridge, C., Paré, J. R. J., Bélanger, J. M. R., Ng, S., & Hawkins, R. (2010).

Microwave applications to oil sands and petroleum: A review. *Fuel Processing Technology*, 91(2), 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.009>

Nagarajan, S., Abessolo Ondo, D., Gassara, S., Bechelany, M., Balme, S., Miele, P., Kalkura,

N., & Pochat-Bohatier, C. (2018). Porous Gelatin Membrane Obtained from Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide. *Langmuir*, 34(4), 1542–1549.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03426>

Nielloud, F., & Marti-Mestres, G. (Eds.). (2000). *Pharmaceutical Emulsions and*

Suspensions. Marcel Dekker Inc. <https://doi.org/10.1201/b14005-8>

Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A., & Haddon, R. C.

(2006). Solution properties of graphite and graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7720–7721. <https://doi.org/10.1021/ja060680r>

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V, Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V,

Grigorieva, I. V, & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Source: Science, New Series Gene Expression: Genes in Action*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

BIBLIOGRAFÍA

- Ohshima, H. (2014). CHAPTER 1 - Interaction of colloidal particles. In *Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development* (pp. 1–28). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62614-1.00001-6>
- Oren, J. J., & MacKay, G. D. M. (1977). Electrolyte and pH effect on emulsion stability of water-in-petroleum oils. *Fuel*, 56(4), 382–384. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(77\)90062-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(77)90062-X)
- P. A. Winsor, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. Butterworths Scientific Publications. London, 207 S. mit zahlr. Tab. u. Abb. Preis £ 40.—. (1956). *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 58(12), 1103–1104. <https://doi.org/10.1002/lipi.19560581222>
- Palacio Lozano, D. C., Orrego-Ruiz, J. A., Barrow, M. P., Cabanzo Hernandez, R., & Mejía-Ospino, E. (2016). Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry. *Fuel*, 171, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.058>
- Parvasi, P., Khaje Hesamedini, A., Jahanmiri, A., & Rahimpour, M. R. (2014). A Novel Modeling and Experimental Study of Crude Oil Desalting using Microwave. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 49(7), 1029–1044. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.871560>
- Pereira, J. C., Delgado-Linares, J., Scorzza, C., Rondó, M., Rodríguez, S., & Salager, J. L. (2011). Breaking of water-in-Crude oil emulsions. 4. estimation of the demulsifier surfactant performance to destabilize the asphaltenes effect. *Energy and Fuels*, 25(3), 1045–1050. <https://doi.org/10.1021/ef100979y>
- Perreault, F., De Faria, A. F., Nejati, S., & Elimelech, M. (2015). Antimicrobial Properties

BIBLIOGRAFÍA

- of Graphene Oxide Nanosheets: Why Size Matters. *ACS Nano*, 9(7), 7226–7236.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02067>
- Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., & Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276–1291. <https://doi.org/10.1039/b613962k>
- Poindexter, M. K., & Marsh, S. C. (2009). Inorganic solid content governs water-in-crude oil emulsion stability predictions. *Energy and Fuels*, 23(3), 1258–1268.
<https://doi.org/10.1021/ef800652n>
- Pradilla, D., Sjo, J., Samaniuk, J., Skrzypiec, M., & Vermant, J. (2016). *Sorption and Interfacial Rheology Study of Model Asphaltene Compounds*.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00195>
- Radnia, H., Solaimany Nazar, A. R., & Rashidi, A. (2019). Effect of asphaltene on the emulsions stabilized by graphene oxide: A potential application of graphene oxide in enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175(January), 868–880. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.034>
- Rahham, Y., Rane, K., & Goual, L. (2020). Characterization of the Interfacial Material in Asphaltenes Responsible for Oil/Water Emulsion Stability. *Energy and Fuels*, 34(11), 13871–13882. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02656>
- Rajapaksha, P., Cheeseman, S., Hombsch, S., Murdoch, B. J., Gangadoo, S., Blanch, E. W., Truong, Y., Cozzolino, D., McConville, C. F., Crawford, R. J., Truong, V. K., Elbourne, A., & Chapman, J. (2019). Antibacterial Properties of Graphene Oxide-Copper Oxide Nanoparticle Nanocomposites. *ACS Applied Bio Materials*, 2(12), 5687–5696.

BIBLIOGRAFÍA

<https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00754>

- Rane, J. P., Harbottle, D., Pauchard, V., Couzis, A., & Banerjee, S. (2012). Adsorption kinetics of asphaltenes at the oil-water interface and nanoaggregation in the bulk. In *Langmuir* (Vol. 28, Issue 26, pp. 9986–9995). <https://doi.org/10.1021/la301423c>
- Razi, M., Rahimpour, M. R., Jahanmiri, A., & Azad, F. (2011). Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(6), 2936–2945. <https://doi.org/10.1021/je2001733>
- Riedeman, J. S., Kadasala, N. R., Wei, A., & Kenttämä, H. I. (2016). Characterization of Asphaltene Deposits by Using Mass Spectrometry and Raman Spectroscopy. *Energy and Fuels*, 30(2), 805–809. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02002>
- Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., & Salager, J. L. (2006). Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. *Energy and Fuels*, 20(4), 1600–1604. <https://doi.org/10.1021/ef060017o>
- Rondón, M., Pereira, J. C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., & Salager, J. L. (2008). Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 2. Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action. *Energy and Fuels*, 22(2), 702–707. <https://doi.org/10.1021/ef7003877>
- Roodbari, N. H., Badiei, A., Soleimani, E., & Khaniani, Y. (2016). Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S806–S811. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.08.009>
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th ed.).

BIBLIOGRAFÍA

Wiley.

Ruckenstein, E. (1996). Microemulsions, macroemulsions, and the Bancroft rule. *Langmuir*, 12(26), 6351–6353. <https://doi.org/10.1021/la960849m>

Salager, J. L., & Forgiarini, A. M. (2012). Emulsion stabilization, breaking, and inversion depends upon formulation: Advantage or inconvenience in flow assurance. *Energy and Fuels*, 26(7), 4027–4033. <https://doi.org/10.1021/ef3001604>

Salager, J. L., Marquez, N., Graciaa, A., & Lachaise, J. (2000). Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation. *Langmuir*, 16(13), 5534–5539. <https://doi.org/10.1021/la9905517>

Samanta, S. K., & Basak, T. (2010). Efficient processing of oil-water emulsions confined within 2D cylinders with various microwave irradiations: Role of metallic annulus. *Food Research International*, 43(1), 148–166. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.015>

Sample, S. B., Raghupathy, B., & Hendricks, C. D. (1970). Quiescent distortion and resonant oscillations of a liquid drop in an electric field. *International Journal of Engineering Science*, 8(1), 97–109. [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(70\)90017-0](https://doi.org/10.1016/0020-7225(70)90017-0)

Sandoval-Rodríguez, L. S., Cañas-Marín, W. A., & Martínez-Rey, R. (2014). Rheological behavior of water-in-oil emulsions of heavy and extra-heavy live oils: Experimental evaluation. *CTyF - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 5(4), 5–22. <https://doi.org/10.29047/01225383.37>

Sarkar, S., Bekyarova, E., Niyogi, S., & Haddon, R. C. (2011). Diels-Alder chemistry of

BIBLIOGRAFÍA

- graphite and graphene: Graphene as diene and dienophile. *Journal of the American Chemical Society*, 133(10), 3324–3327. <https://doi.org/10.1021/ja200118b>
- Scardaci, V., & Compagnini, G. (2021). Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing. *C Journal of Carbon Research*, 7(2), 48. <https://doi.org/10.3390/c7020048>
- Scholz, W., & Boehm, H. P. (1969). Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 236(369(3-6)), 327–340.
- Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., & Ye, M. (2009). Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, 21(15), 3514–3520. <https://doi.org/10.1021/cm901247t>
- Shen, L., Hu, W., Lei, Z., Peng, J., Zhu, E., Zhang, X., Yang, M., Feng, X., Yang, Y., & Mi, Y. (2021). Nanoscale silica-coated graphene oxide and its demulsifying performance in water-in-oil and oil-in-water emulsions. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(39), 55454–55464. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14888-1>
- Shi, H., Pan, H., Zhang, Y., & Yakobson, B. I. (2019). *Electronic and magnetic properties of graphene/*. 2019.
- Shinoda, K. (1967). The correlation between the dissolution state of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant. *Journal of Colloid And Interface Science*, 24(1), 4–9. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90270-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90270-6)
- Silva, I., Borges, B., Blanco, R., Rondo, M., & Pereira, J. C. (2014). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 5. Effect of Acid-Alkaline Additives on the Performance of Chemical Demulsifiers. *Energy and Fuels*, 28(6), 3587–3593.

BIBLIOGRAFÍA

- Singh, A. K., Ahmad, M., Singh, V. K., Shin, K., Seo, Y., & Eom, J. (2013). Tailoring the electrical properties of graphene layers by molecular doping. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(11), 5276–5281. <https://doi.org/10.1021/am401119j>
- Singh, A., Van Hamme, J. D., & Ward, O. P. (2007). Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. *Biotechnology Advances*, 25(1), 99–121. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.10.004>
- Sinko, P. J. (2013). Colloidal dispersions. In *Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences: Physical Chemical and Biopharmaceutical Principles in the Pharmaceutical Sciences: Sixth Edition*. <https://doi.org/10.1201/9780429497131-7>
- Sjöblom, J. (2001). Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. In *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. <https://doi.org/10.1201/9781420029581>
- Souza, B. S., Marcelino, H. R., Alexandrino, F., Urtiga, S. C. C., Silva, K. C. H., Soares, D. C. F., & Egito, E. S. T. (2019). Water-in-water emulsion as a new approach to produce mesalamine-loaded xylan-based microparticles. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(17). <https://doi.org/10.3390/app9173519>
- Speight, J. G. (2020). Asphaltenes and the Structure of Petroleum. *Petroleum Chemistry And Refining*, 59(5), 117–134. <https://doi.org/10.1201/9781482229349-11>
- Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., & Kilpatrick, P. K. (2003). Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(1), 178–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00641-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00641-6)
- Stewart, A. L., Gray, N. C. C., Cairns, W. L., & Kosaric, N. (1983). Bacteria-induced demulsification of water-in-oil petroleum emulsions. *Biotechnology Letters*, 5(11), 725–

BIBLIOGRAFÍA

730. <https://doi.org/10.1007/BF01386492>

Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *195*, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>

Stokes-Einstein. (1924). *The Stokes-Einstein Law*. *17*(5).

Storm, D. A., Sheu, E. Y., & DeTar, M. M. (1993). Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle X-ray scattering. *Fuel*, *72*(7), 977–981. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90295-D](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90295-D)

Suemar, P., Fonseca, E. F., Coutinho, R. C., MacHado, F., Fontes, R., Ferreira, L. C., Lima, E. L., Melo, P. A., Pinto, J. C., & Nele, M. (2012). Quantitative evaluation of the efficiency of water-in-crude-oil emulsion dehydration by electrocoalescence in pilot-plant and full-scale units. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(41), 13423–13437. <https://doi.org/10.1021/ie202489g>

Szabó, T., Berkesi, O., & Dékány, I. (2005). DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. *Carbon*, *43*(15), 3186–3189. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.013>

Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of Materials*, *18*(11), 2740–2749. <https://doi.org/10.1021/cm060258+>

Tang, S., Wu, W., Liu, L., Cao, Z., Wei, X., & Chen, Z. (2017). Diels-Alder reactions of graphene oxides: Greatly enhanced chemical reactivity by oxygen-containing groups.

BIBLIOGRAFÍA

- Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(18), 11142–11151.
<https://doi.org/10.1039/c7cp01086a>
- Tang, X. Z., Li, W., Yu, Z. Z., Rafiee, M. A., Rafiee, J., Yavari, F., & Koratkar, N. (2011). Enhanced thermal stability in graphene oxide covalently functionalized with 2-amino-4,6-didodecylamino-1,3,5-triazine. *Carbon*, 49(4), 1258–1265.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.11.044>
- Tavakkoli, M., Chen, A., Sung, C. A., Kidder, K. M., Lee, J. J., Alhassan, S. M., & Vargas, F. M. (2016). Effect of Emulsified Water on Asphaltene Instability in Crude Oils. *Energy and Fuels*, 30(5), 3676–3686. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02180>
- Taylor, P., & Kabalnov, A. (2007). *Ostwald Ripening and Related Phenomena*. June 2013, 37–41.
- Tea, L., Nicolai, T., & Renou, F. (2019). Stabilization of Water-In-Water Emulsions by Linear Homo-Polyelectrolytes [Research-article]. *Langmuir*, 35(27), 9029–9036.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01604>
- The Royal Swedish Academy of Sciences. (2010). *The Nobel Prize in Physics 2010*.
<https://doi.org/10.1380/jsssj.31.682>
- Thompson, D. G., Taylor, A. S., & Graham, D. E. (1985). Emulsification and demulsification related to crude oil production. *Colloids and Surfaces*, 15(C), 175–189.
[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80070-6](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80070-6)
- Tobergte, D. R., & Curtis, S. (2013). The Physics and Chemistry of Interfaces R0.7. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).

BIBLIOGRAFÍA

- Tong, K., Zhang, Y., & Chu, P. K. (2013). Evaluation of calcium chloride for synergistic demulsification of super heavy oil wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 419, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.047>
- Trefalt, G., Szilágyi, I., & Borkovec, M. (2020). *Schulze-Hardy rule revisited*. 2, 8–12.
- Tu, Q., Kim, H. S., Oweida, T. J., Parlak, Z., Yingling, Y. G., & Zauscher, S. (2017). Interfacial Mechanical Properties of Graphene on Self-Assembled Monolayers: Experiments and Simulations. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(11), 10203–10213. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16593>
- TUINSTRAN F., & KOENIG J.L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
- Wang, A., Yu, W., Huang, Z., Zhou, F., Song, J., Song, Y., Long, L., Cifuentes, M. P., Humphrey, M. G., Zhang, L., Shao, J., & Zhang, C. (2016). Covalent functionalization of reduced graphene oxide with porphyrin by means of diazonium chemistry for nonlinear optical performance. *Scientific Reports*, 6(February), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep23325>
- Wang, J., Chen, Z., & Chen, B. (2014). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets. *Environmental Science and Technology*, 48(9), 4817–4825. <https://doi.org/10.1021/es405227u>
- Wang, J., Hu, F., Li, C., Li, J., & Yang, Y. (2010). Synthesis of dendritic polyether surfactants for demulsification. *Separation and Purification Technology*, 73(3), 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.021>

BIBLIOGRAFÍA

- Wang, S., Yang, J., & Xu, X. (2011). Effect of the cationic starch on removal of Ni and v from crude oils under microwave irradiation. *Fuel*, *90*(3), 987–991. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.036>
- Wardhono, E. Y., Zafimahova-ratisbonne, A., Saleh, K., Clause, D., & Lanoiselle, J. (2015). *W / O Emulsion Destabilization and Release of a Polysaccharide Entrapped in the Droplets*. *2691*(December). <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1118704>
- Wilson, N. R., Pandey, P. A., Beanland, R., Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L., Liu, Z., Suenaga, K., Rourke, J. P., York, S. J., & Sloan, J. (2009). Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy. *ACS Nano*, *3*(9), 2547–2556. <https://doi.org/10.1021/nn900694t>
- Winsor, P. A. (1948). Hydrotrophy, solubilisation and related Emulsification processes. Part I. *Transactions of the Faraday Society*, *44*(1942), 376–398. <https://doi.org/10.1039/tf9484400376>
- Wu, H., Shi, H., Wang, Y., Jia, X., Tang, C., Zhang, J., & Yang, S. (2014). Hyaluronic acid conjugated graphene oxide for targeted drug delivery. *Carbon*, *69*, 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.039>
- Xiaogang, Y., Wei, T., & Yu, B. (2009). Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method. *Energy and Fuels*, *23*(1), 481–486. <https://doi.org/10.1021/ef800600v>
- Xu, H., Jia, W., Ren, S., Wang, J., & Yang, S. (2018). Stable and efficient demulsifier of functional fluorinated graphene for oil separation from emulsified oily wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *93*, 492–499.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.026>

- Xu, H., Wang, J., Yang, X., & Ning, L. (2021). Magnetically Recyclable Graphene Oxide Demulsifier Adapting Wide pH Conditions on Detachment of Oil in the Crude Oil-in-Water Emulsion. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *13*(5), 6748–6757. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18115>
- Xu, Y., Liu, Z., Zhang, X., Wang, Y., Tian, J., Huang, Y., Ma, Y., Zhang, X., & Chen, Y. (2009). A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property. *Advanced Materials*, *21*(12), 1275–1279. <https://doi.org/10.1002/adma.200801617>
- Xue, B., Xu, T., Li, D., Xu, J., Li, Y., Wang, F., & Zhu, J. (2020). A Pickering emulsion of a bifunctional interface prepared from Pd nanoparticles supported on silicane-modified graphene oxide: An efficient catalyst for water-mediated catalytic hydrogenation. *Catalysis Science and Technology*, *10*(4), 1096–1105. <https://doi.org/10.1039/c9cy02002k>
- Xue, B., Zhu, J., Liu, N., & Li, Y. (2015). Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Catalysis Communications*, *64*, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.003>
- Yang, H., Xue, S., Zhou, J., Li, J., & Zeng, X. (2019). Interfacial Assembly Behavior of Alkylamine-Modulated Graphene Oxide with Different Oxidation Degrees. *Langmuir*, *35*(40), 12936–12946. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02135>
- Yao, J., Lin, F., Kim, H. S., & Park, J. (2019). The effect of oil viscosity on droplet generation rate and droplet size in a T-Junction microfluidic droplet generator. *Micromachines*,

BIBLIOGRAFÍA

10(12). <https://doi.org/10.3390/mi10120808>

- Yeung, A., Dabros, T., & Czarnecki, J. (1999). On the interfacial properties of micrometre-sized water droplets in crude oil. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 455(1990), 3709–3723. <https://doi.org/10.1098/rspa.1999.0473>
- Yildirim, M., Sumnu, G., & Sahin, S. (2017). The effects of emulsifier type, phase ratio, and homogenization methods on stability of the double emulsion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(6), 807–814. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1201768>
- Yuan, Q., Xue, H., Xue, H., Lv, J., Lv, J., Wang, J., Wang, J., Shi, S., Russell, T. P., Russell, T. P., Russell, T. P., & Wang, D. (2020). Size-Dependent Interfacial Assembly of Graphene Oxide at Water-Oil Interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 124(23), 4835–4842. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02687>
- Yunus, N. M. M., Wilfred, C. D., & Man, Z. (2018). Characterization of asphaltenes from the middle east crude oil. *AIP Conference Proceedings*, 2016. <https://doi.org/10.1063/1.5055492>
- Zaki, N. N. (1997). Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125(1), 19–25. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03768-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03768-5)
- Zarkar, S., Pauchard, V., Farooq, U., Couzis, A., & Banerjee, S. (2015). Interfacial properties of asphaltenes at toluene-water interfaces. *Langmuir*, 31(17), 4878–4886. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00393>

BIBLIOGRAFÍA

- Zhang, J., Hu, K., Ouyang, Q., Gui, Q., & Chen, X. (2020). One-step functionalization of graphene via Diels—Alder reaction for improvement of dispersibility. *Frontiers of Materials Science*, *14*(2), 198–210. <https://doi.org/10.1007/s11706-020-0501-0>
- Zhang, L., Xie, L., Shi, C., Huang, J., Liu, Q., & Zeng, H. (2017). *Mechanistic Understanding of Asphaltene Surface Interactions in Aqueous Media*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02092>
- Zhang, R., Liang, C., Wu, D., & Deng, S. (2006). Characterization and demulsification of produced liquid from weak base ASP flooding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *290*(1–3), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.023>
- Zhang, S., Zhang, Y., Huang, S., Liu, H., Wang, P., & Tian, H. (2010). First-Principles Study of Field Emission Properties of Graphene-ZnO Nanocomposite. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(45), 19284–19288. <https://doi.org/10.1021/jp107780q>
- Zhang, Yanzhen, Liu, Y., Ji, R., Wang, F., Cai, B., & Li, H. (2011). Application of variable frequency technique on electrical dehydration of water-in-oil emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *386*(1–3), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.07.010>
- Zhang, Yujie, Hu, W., Li, B., Peng, C., Fan, C., & Huang, Q. (2011). Synthesis of polymer-protected graphene by solvent-assisted thermal reduction process. *Nanotechnology*, *22*(34). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/34/345601>
- Zhang, Z., Xu, G., Wang, F., Dong, S., & Chen, Y. (2005). Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, *282*(1), 1–4.

BIBLIOGRAFÍA

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.144>

Zhang, Z., Xu, G. Y., Wang, F., Dong, S. L., & Li, Y. M. (2004). Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block- poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(2), 464–470. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.035>

Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D., & Lu, P. (2010). Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites. *Macromolecules*, 43(5), 2357–2363. <https://doi.org/10.1021/ma902862u>

Zheng, Z. Z. (2014). Experimental Investigation on Surface Tension of Water-Based Graphene Oxide Nanofluids. *Advanced Materials Research*, 1082, 297–301. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1082.297>

Zhong, J., Sun, X., & Wang, C. (2003). Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separation and Purification Technology*, 32(1–3), 93–98. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00067-4)

Zhu, J., Wang, F., Li, D., Zhai, J., Liu, P., Zhang, W., & Li, Y. (2020). Amine Functionalized Graphene Oxide Stabilized Pickering Emulsion for Highly Efficient Knoevenagel Condensation in Aqueous Medium. *Catalysis Letters*, 150(7), 1909–1922. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03103-4>

Zhu, P., Sumpter, B. G., & Meunier, V. (2013). Electronic, thermal, and structural properties of graphene oxide frameworks. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(16), 8276–8281. <https://doi.org/10.1021/jp401072z>

BIBLIOGRAFÍA

Zolfaghari, R., Fakhru, A., Abdullah, L. C., & Elnashaie, S. S. E. H. (2016). Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, 170, 377–407.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026>