

**Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno
funcionalizado con dodecilamina con potencial aplicación en recobro mejorado de
hidrocarburos**

Gladys Rocío Cepeda Marín

Trabajo de Grado para optar por el título de Química

Director:

Enrique Mejía Ospino

Doctor en ciencias químicas

Co-director:

Brayan Alberto Arenas Blanco

Físico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios, por amarme y estar conmigo en cada paso que he dado en la vida.

A mi padre, mi orgullo e inspiración, mi ejemplo de entrega y sacrificio.

A mi madre.

A mi Majo♥, quien cada día me motiva a ser mejor. Te amo hija.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, mi segundo hogar. A los docentes de la escuela de Química de quienes tanto aprendí, que me brindaron una educación integral y que fueron fuente de inspiración y de amor por la ciencia.

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y al Laboratorio de Espectroscopía (LE), a sus directores, los docentes Rafael Cabanzo Hernández y Enrique Mejía Ospino, por permitirme ser parte de este maravilloso grupo de investigación. A cada uno de los integrantes del grupo LEAM, por compartir sus conocimientos desinteresadamente y a la profesional Ximena Calderón, por su disponibilidad y colaboración en el préstamo de los equipos de IR, Raman y DLS fundamentales en el desarrollo de mi trabajo de grado.

Al laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), por el préstamo del equipo Dataphysic OCA 15 EC empleado para realizar medidas de tensión interfacial.

Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), por el préstamo del equipo DSA 25E KRUSS empleado para realizar medidas de tensión interfacial y ángulo de contacto.

Al Laboratorio Instrumental de Análisis Químico, por el préstamo del equipo NETZSCH STA 449F5 para realizar el análisis termogravimétrico de los nanomateriales sintetizados.

A mi co-director Brayan Arenas, por su tiempo, dedicación y apoyo en cada una de las etapas de este proyecto de investigación.

A mis amigos de carrera Jonathan Ramírez y Andrey Jiménez, a mis compañeros del laboratorio Mari y Will, y a todas las personas que de diversas maneras contribuyeron en cada uno de los logros alcanzados a lo largo de mi carrera y en el desarrollo de mi trabajo de grado.

Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Justificación del problema de investigación	14
2. Objetivos	16
2.1 Objetivo general.....	16
2.2 Objetivos específicos	16
3. Marco teórico	17
3.1 Recuperación convencional y mejorada de petróleo	17
3.2 Recobro mejorado químico de hidrocarburos (CEOR)	18
3.3 El óxido de grafeno (OG)	18
3.3.1 <i>Propiedades químicas del OG</i>	20
3.3.2 <i>Funcionalización del OG</i>	21
3.4 Surfactantes.....	23
3.4.1 <i>Adsorción y asociación de surfactantes</i>	23
3.4.1.1 Adsorción del surfactante.	24
3.4.1.2 Asociación.....	26
3.4.2 <i>Eficiencia y efectividad del surfactante</i>	29
3.4.2.1 Factores que afectan la eficiencia y la efectividad del surfactante.	30
3.4.3 <i>Concentración micelar crítica</i>	30

3.5 Tensión interfacial	31
3.6 Mojabilidad	34
3.7 Emulsión clásica	36
3.7.1 Tipos de emulsiones	38
3.8 Emulsiones Pickering.....	39
3.8.1 Estabilidad coloidal en la emulsion Pickering	41
3.8.1.1 Doble capa eléctrica.....	41
3.8.2 Emulsiones Pickering estabilizadas por OG	44
4. Antecedentes.....	45
5. Metodología	48
5.1 Síntesis del OG	48
5.1.1 Selección y oxidación del grafito.....	48
5.1.2 Obtención y purificación del OG.....	49
5.2 Funcionalización del OG con dodecilamina	50
5.3 Caracterización térmica y espectroscópica	51
5.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	51
5.3.2 Espectroscopía Raman.....	51
5.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	52
5.4 Evaluación de propiedades interfaciales.....	52
5.4.1 Prueba de botellas	52
5.4.2 Tensión interfacial	53
5.4.3 Determinación de la concentración crítica	53

5.4.4 Dispersión de luz electroforética (ELS).....	54
5.4.5 Mojabilidad.....	55
6. Resultados y discusión	56
6.1 Caracterización del OG y OGDDA	56
6.1.1 Espectroscopía Infrarroja.....	56
6.1.2 Espectroscopía Raman.....	59
6.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	60
6.2 Evaluación de la dispersabilidad y las propiedades interfaciales del OG y OGDDA	61
6.2.1 Dispersabilidad del OG y OGDDA en agua y tolueno.....	61
6.2.2 Tensión interfacial	63
6.2.3 Mojabilidad.....	64
6.2.4 Emulsiones Pickering.....	65
6.2.5 Efecto del pH sobre la estructura del OG y OGDDA: Evaluación de la tensión interfacial y el ángulo de contacto	70
7. Conclusiones	73
8. Recomendaciones	74
Referencias bibliográficas	75

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Recuperación de hidrocarburos (Druetta et al., 2019).....	17
Figura 2. Síntesis de OG.....	19
Figura 3. Modelos estructurales del OG.	20
Figura 4. Funcionalización del OG con aminas.....	22
Figura 5. Interfase entre dos líquidos puros e inmiscibles.....	24
Figura 6. Adsorción del surfactante desde la fase a la interfase.....	25
Figura 7. Adsorción del surfactante en la interfase agua/aceite.	26
Figura 8. Formación de micelas por asociación del surfactante.	27
Figura 9. Micela directa e inversa.....	28
Figura 10. Equilibrio dinámico del surfactante entre su estado libre, adsorbido y micelar.....	29
Figura 11. Curva para determinar la concentración micelar crítica.....	31
Figura 12. Fuerzas atractivas sobre las moléculas de la interfase y las del interior de la fase. ..	32
Figura 13. Determinación de la tensión interfacial, método de la gota colgante (Pendant Drop Method - DataPhysics Instruments, n.d.).....	34
Figura 14. Determinación del ángulo de contacto.	35
Figura 15. Dispersión coloidal inestable de dos líquidos inmiscibles.	36
Figura 16. Emulsión de dos líquidos inmiscibles en presencia de un surfactante.....	37
Figura 17. Emulsiones W/O y O/W.....	38
Figura 18. Emulsión Pickering O/W y W/O.....	41

Figura 19. Modelo de Stern de la doble capa eléctrica.	42
Figura 20. Emulsión clásica y emulsión Pickering estabilizada por nanopartículas y por OG. .	44
Figura 21. Adsorción del OG en la interfase agua/aceite.	45
Figura 22. Oxidación del grafito por el método de Hummers modificado.	48
Figura 23. Obtención de óxido de grafito.	49
Figura 24. Purificación y obtención de OG.	50
Figura 25. Funcionalización del OG con dodecilamina.	51
Figura 26. Determinación de la tensión interfacial agua/nanomaterial/tolueno.	53
Figura 27. Soluciones y superficies sólidas de OG y OGDDA.	55
Figura 28. Medida del ángulo de contacto.	56
Figura 29. Espectros FT-IR del OG y OGDDA sintetizados.	57
Figura 30. Interacción OG-aminas: a) Reacción de sustitución nucleofílica y b) Reacción de amidación.	58
Figura 31. Espectros Raman del OG y OGDDA.	59
Figura 32. Termogramas a) TGA y b) DTG del OG y OGDDA.	61
Figura 33. Dispersabilidad del OG en a) agua y b) tolueno y del OGDDA en c) agua y d) tolueno	62
Figura 34. Curvas de tensión interfacial para los sistemas tolueno/nanofluido/agua, $\gamma_{\text{tol-agua}}$: 35,2 mN/m	63
Figura 35. Ángulo de contacto OG-Agua y OGDDA-Agua.	64
Figura 36. Valor promedio del ángulo de contacto nanomaterial-agua en el tiempo.	65
Figura 37. Emulsiones de OG/tolueno/agua a a) pH 7, b) pH 2, c) pH 10 y de OGDDA/tolueno/agua a d) pH 7, e) pH 2, f) pH 10.	66

Figura 38. Interacciones en la interfase del sistema agua/OG/tolueno.....	66
Figura 39. Interacciones en la interfase del sistema agua/OGDDA/tolueno.	67
Figura 40. Valores de potencial Zeta obtenidos para las emulsiones tolueno/nanofluido/agua.	67
Figura 41. Emulsiones día 1 de OG/tolueno/agua a a) pH 7, b) pH 2, c) pH 10 y día 30 d) pH 7 día 30, e) pH 2, f) pH 10.	69
Figura 42. Emulsiones día 1 de OGDDA/tolueno/agua a a) pH 7, b) pH 2, c) pH 10 y día 30 a d) pH 7, e) pH 2, f) pH 10.	69
Figura 43. Comparación de la tensión interfacial de los sistemas nanofluido/tolueno/agua a pH 7 y pH 10.....	71
Figura 44. Comparación en el tiempo del valor del ángulo de contacto de los sistemas nanofluido/tolueno/agua a pH 7 y pH 10.....	72

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Relación I_D/I_G para el OG y el OGDDA.60

Tabla 2. Potencial Zeta para las emulsiones tolueno/nanomaterial/agua a pH 2, 7 y 10.68

Resumen

Título: Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno funcionalizado con dodecilamina con potencial aplicación en recobro mejorado de hidrocarburos*

Autor: Gladys Rocío Cepeda Marín**

Palabras clave: Recobro mejorado químico, Oxido de grafeno, tensión interfacial, mojabilidad.

Descripción: los nanofluidos a base de óxido de grafeno (OG) han sido probados experimentalmente en el recobro mejorado químico de hidrocarburos como una alternativa para incrementar el factor de recuperación de aceite. La funcionalización del OG con alquilaminas ha permitido modificar su mojabilidad, favoreciendo su afinidad a solventes no polares.

En esta investigación, se sintetizó OG por el método Hummers modificado y se funcionalizó con dodecilamina (OGDDA) mediante reacciones de amidación y sustitución nucleofílica. Los nanomateriales obtenidos se caracterizaron por espectroscopía FT-IR, Raman y Análisis Termogravimétrico (TGA). Se estableció la dispersabilidad del OG y del OGDDA en agua y en tolueno mediante la prueba de botellas. Se determinó la mojabilidad de los nanomateriales midiendo el ángulo de contacto nanomaterial-agua por el método de la gota sésil. Se midió la tensión interfacial en sistemas tolueno/nanomaterial/agua a diferentes pH por el método de la gota colgante. Se establecieron las propiedades emulsificantes de los nanomateriales en dichos sistemas y se evaluó su estabilidad coloidal en las emulsiones Pickering mediante la prueba de botellas y el potencial Zeta.

Mediante el TGA, se estableció que la temperatura de descomposición fue de 244°C para el OG y de 496°C para el OGDDA. En la prueba de botellas se evidenció que el OG y el OGDDA tienen mayor dispersabilidad en agua y en tolueno respectivamente. El valor obtenido para el ángulo de contacto OG-agua fue de 58,5° y para el OGDDA-agua de 100,7°. Los resultados obtenidos por el método de la gota colgante mostraron que el OGDDA redujo la tensión interfacial a 23,4 mN/m en el sistema tolueno/agua a pH 7 con concentración crítica de 1320 ppm. El OG y el OGDDA formaron emulsiones Pickering, sin embargo, sólo las del OGDDA se mantuvieron estables a 30 días en solución acuosa a pH 2, 7 y 10.

*Trabajo de grado

**Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en ciencias químicas. Co-director: Brayan Alberto Arenas Blanco, Físico.

Abstract

Title: Synthesis and evaluation of the interfacial properties of a dodecylamine functionalized graphene oxide nanofluid with potential application in enhanced hydrocarbon recovery*

Author: Gladys Rocío Cepeda Marín**

Keywords: Chemical enhanced recovery, Graphene oxide, Interfacial tension, Wettability.

Description: the graphene oxide (OG) nanofluids have been experimentally proved in the chemical enhanced recovery of hydrocarbons as an alternative for increase the oil recovery factor. The functionalization of OG with alkylamines has allowed to modify its wettability, favoring its affinity to non-polar solvents.

In this investigation, OG was synthesized by the modified Hummers method and functionalized with dodecylamine (OGDDA) by nucleophilic substitution and amidation reactions. The nanomaterials obtained were characterized by FT-IR spectroscopy, Raman, and Thermogravimetric Analysis (TGA). The dispersibility of OG and OGDDA in water and in toluene was established by the bottle test. The wettability of nanomaterials was determined by measuring the nanomaterial-water contact angle by the sessile drop method. Interfacial tension was measured in toluene/nanomaterial/water systems at different pHs by the pendant drop method. The emulsifying properties of the nanomaterials in these systems were established and their colloidal stability in the Pickering emulsions was evaluated by means of the bottle test and the Zeta potential.

By means the TGA, it was established that the decomposition temperature was 244 °C for the OG and 496 °C for the OGDDA. In the bottle test it was evidenced that OG and OGDDA have greater dispersibility in water and toluene, respectively. The value obtained for the OG-water contact angle was 58.5° and for the OGDDA-water it was 100.7°. The results obtained by the pendant drop method showed that OGDDA reduced the interfacial tension to 23.4 mN/m in the toluene/water system at pH 7 with a critical concentration of 1320 ppm. The OG and the OGDDA formed Pickering emulsions, however, only those of the OGDDA remained stable at 30 days in aqueous solution at pH 2, 7 and 10.

*Bachelor Thesis

**Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctor en ciencias químicas. Co-director: Brayán Alberto Arenas Blanco, Físico.

Introducción

El óxido de grafeno (OG), es un precursor del grafeno obtenido a partir de la oxidación y exfoliación química del grafito. Fue reportado por primera vez en 1840 por Schafhäütl y en 1859 por B.C. Brodie, quien lo sintetizó a partir de escamas de grafito mediante tratamiento químico con clorato de potasio y ácido nítrico fumante (Dimiev & Tour, 2014). Actualmente, se emplea un método alternativo de síntesis con el que en 1956 se demostró que se obtenía un mayor grado de oxidación del grafito con respecto a otros métodos previamente desarrollados. En este método, conocido como el método de Hummers, se emplea permanganato de potasio como agente oxidante en ácido sulfúrico concentrado.

El OG es una capa monomolecular de óxido de grafito, cuya estructura laminar está conformada principalmente por carbonos con enlaces que cambian de hibridación de sp^2 (propia del grafeno) a sp^3 por la formación de enlaces covalentes con átomos de oxígeno provenientes de grupos funcionales carbonilo, carboxilo, hidroxilo y epóxido, formados durante el proceso de oxidación del grafito (Dimiev & Tour, 2014). La presencia de estos grupos funcionales distribuidos aleatoriamente en el plano basal y en los bordes de dicha estructura, le confieren un carácter hidrofílico, favoreciendo así su dispersión en medios acuosos dando lugar a nanofluidos estables. Así mismo, permite realizar funcionalizaciones covalentes y/o no covalentes con una gran variedad de especies químicas, confiriéndole nuevas propiedades o mejorando las ya existentes (Eigler & Hirsch, 2014).

Recientemente, se han publicado muchos estudios sobre las aplicaciones del OG funcionalizado. Algunos de ellos, enfocados a la producción y explotación de hidrocarburos (Almahfood & Bai, 2018; Fei et al., 2016; Q. Luo et al., 2018; Mi et al., 2020; Taherpour & Hashemi, 2018; H. Wu et al., 2015). En éstos, el OG se emplea, como un aditivo para

el control de la pérdida de fluidos de perforación o como un nanofluido en la etapa de recuperación terciaria, mediante la técnica de recobro mejorado químico (Chemical Enhanced Oil Recovery, CEOR)(Mohsenatabar Firozjahi & Saghafi, 2019). En dicha técnica, el OG tiene un gran potencial, ya que puede disminuir la tensión interfacial en el sistema agua/aceite y/o cambiar la mojabilidad de la roca de yacimiento para obtener un mayor porcentaje de recuperación de petróleo residual.

1. Justificación del problema de investigación

Entre las diferentes fuentes de energía primaria a nivel mundial, el petróleo es el que mayor porcentaje de ésta suministra, por lo que una baja producción petrolera pondría en riesgo directamente la seguridad energética del país (Castro et al., 2010). En Colombia, al igual que en otros países, las industrias petroleras recurren al recobro mejorado como una técnica para aumentar la producción y así suplir la demanda energética que crece desmedidamente. Sin embargo, los beneficios del aumento en la producción de hidrocarburos en nuestro país, van más allá de satisfacer la alta demanda energética del mismo y con ello garantizar la autosuficiencia, pues, esto también implica un incremento en los ingresos a la Nación producto de las exportaciones del crudo, que representan el 40% de las exportaciones totales Colombianas y el 74% del total de las regalías que recibe el país, que contribuyen en el desarrollo social y económico del país; por lo tanto, es innegable la dependencia e importancia del petróleo(Castro et al., 2010).

En la actualidad, la tasa de recobro en la mayoría de los yacimientos Colombianos se encuentra en un rango entre el 19 y 23% (Castro et al., 2010), mientras que el promedio mundial de este factor está entre el 45% y 63%. Lo anterior, es un indicativo del desaprovechamiento de un gran porcentaje de crudo que podría ser recuperado mediante la aplicación de metodologías más eficientes en las técnicas de recobro mejorado. Estudios recientes han mostrado las potencialidades

del uso de nanofluidos a base de OG en CEOR y así mismo, han comprobado que la modificación química de éste nanomaterial puede conllevar a la obtención de porcentajes de recuperación de hidrocarburos hasta del 20% (D. Luo et al., 2016), el cual supera notablemente al 5% obtenido mediante otro tipo de nanofluidos.

Con base en lo anterior, y dada la importancia que tiene el aumento del factor de recobro en nuestro país, en este trabajo de investigación, se realizarán pruebas a nivel de laboratorio a un nanofluido acuoso de OG sintetizado y funcionalizado con dodecilamina, el cual, podría ser empleado como un nanofluido con potenciales aplicaciones en recobro mejorado químico.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno funcionalizado con dodecilamina con el fin de establecer su potencial aplicación en recobro mejorado de hidrocarburos.

2.2 Objetivos específicos

Sintetizar óxido de grafeno y funcionalizarlo covalentemente con dodecilamina.

Caracterizar el óxido de grafeno y el óxido de grafeno funcionalizado mediante técnicas de espectroscopía infrarroja (IR), Raman, análisis termogravimétrico (TGA) y dispersión de luz electroforética (Potencial Zeta).

Medir la tensión interfacial en un sistema agua/nanofluido/aceite empleando el método de la gota colgante.

Determinar la mojabilidad de los nanofluidos obtenidos mediante la medición del ángulo de contacto por el método de la gota sésil.

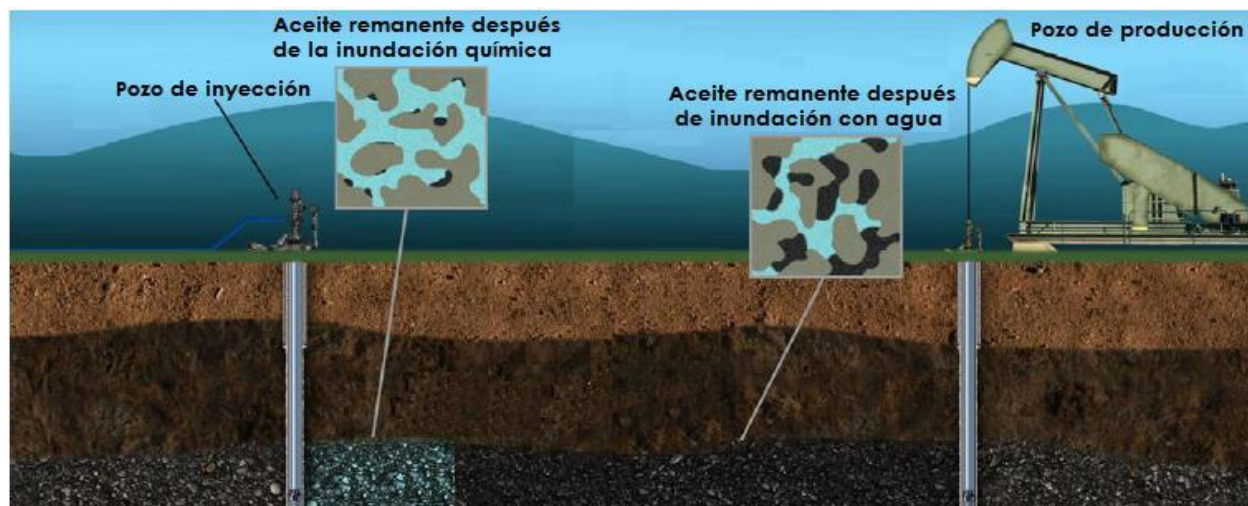
3. Marco teórico

3.1 Recuperación convencional y mejorada de petróleo

La recuperación de petróleo se puede llevar a cabo en tres etapas dependiendo de la vida productiva del yacimiento, ver figura 1. La primera etapa o recuperación primaria, consiste en la recuperación de hidrocarburos mediante la energía de impulsión natural del yacimiento o mediante levantamiento artificial (dispositivos de bombeo), toda vez que la energía de impulsión sea insuficiente para desplazar los hidrocarburos hacia la superficie. Durante esta etapa se alcanza una recuperación entre el 5% y 15%.

Figura 1.

Recuperación de hidrocarburos (Druetta et al., 2019).



En la recuperación secundaria, se inyecta un fluido externo como agua y/o gas a través de los pozos de inyección con el propósito de mantener la presión y la eficiencia del barrido volumétrico (Sheng, 2011), logrando así una recuperación de hasta el 20%. Las dos etapas anteriormente mencionadas, son consideradas etapas de recuperación convencional de petróleo. La

etapa terciaria o recuperación mejorada de petróleo, consiste en la recuperación de hidrocarburos mediante métodos químicos (inundación con surfactantes, polímeros, fluidos alcalinos), térmicos (estimulación e inundación de vapor, combustión in-situ) y miscibles (solventes miscibles, CO₂, gases inertes), con los que se logra una recuperación de hidrocarburos entre el 15% y 20% adicional (Lake et al., 1992).

3.2 Recobro mejorado químico de hidrocarburos (CEOR)

El CEOR, se basa en la inyección de polímeros, surfactantes, fluidos alcalinos o mezclas de ellos, que alteran la interacción fluido-roca en el depósito, con el fin de mejorar la eficiencia del desplazamiento de hidrocarburos. Esto se logra mediante la alteración de propiedades interfaciales como tensión interfacial, viscosidad, mojabilidad, entre otras. Sin embargo, los polímeros pierden eficiencia en condiciones de alta temperatura y concentración de sales, en cuanto a los surfactantes y fluidos alcalinos, estos pierden la eficacia durante su flujo en medios porosos debido a fenómenos de adsorción (Gbadamosi et al., 2019).

Por lo anterior, se realizan diversas modificaciones químicas sobre algunas estructuras de los componentes de estos materiales, especialmente sobre las de los surfactantes, de tal forma, que éstas sirvan para aumentar o mantener su eficiencia en la recuperación de hidrocarburos (Almahfood & Bai, 2018; Suleimanov et al., 2011).

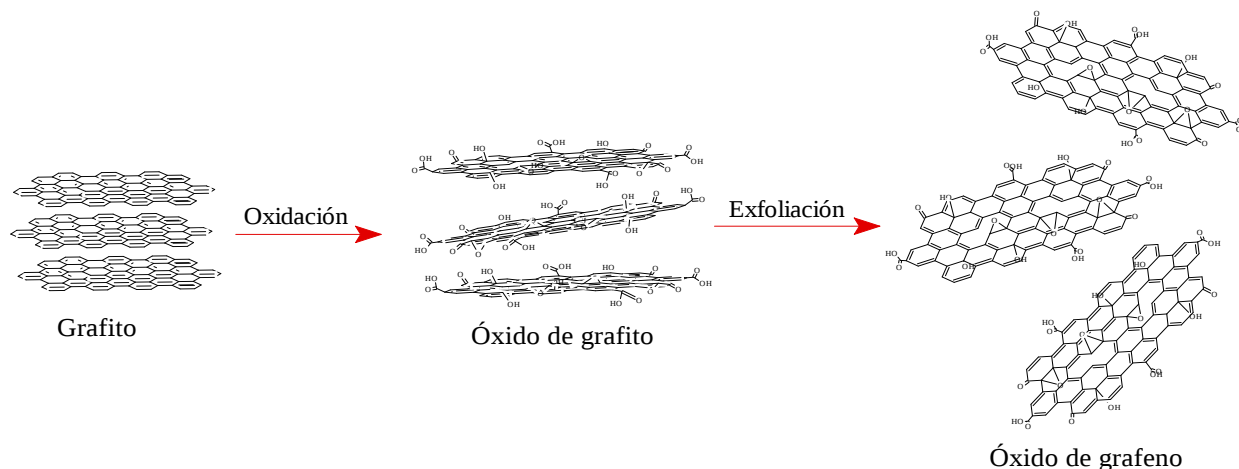
3.3 El óxido de grafeno (OG)

En general, el OG se puede sintetizar mediante los métodos de Brodie, Staudenmair o Hummers. Estos tres métodos se fundamentan en el mismo principio, la oxidación de grafito para obtener óxido de grafito y posteriormente, mediante exfoliación mecánica del óxido de grafito,

producir óxido de grafeno, ver figura 2. Sin embargo, el método de Hummers es el más empleado actualmente debido a su eficiencia en la incorporación de grupos oxigenados, a la producción de OG con un tamaño de hoja más grande y a que durante la síntesis no se emiten gases tóxicos.

Figura 2.

Síntesis de OG.



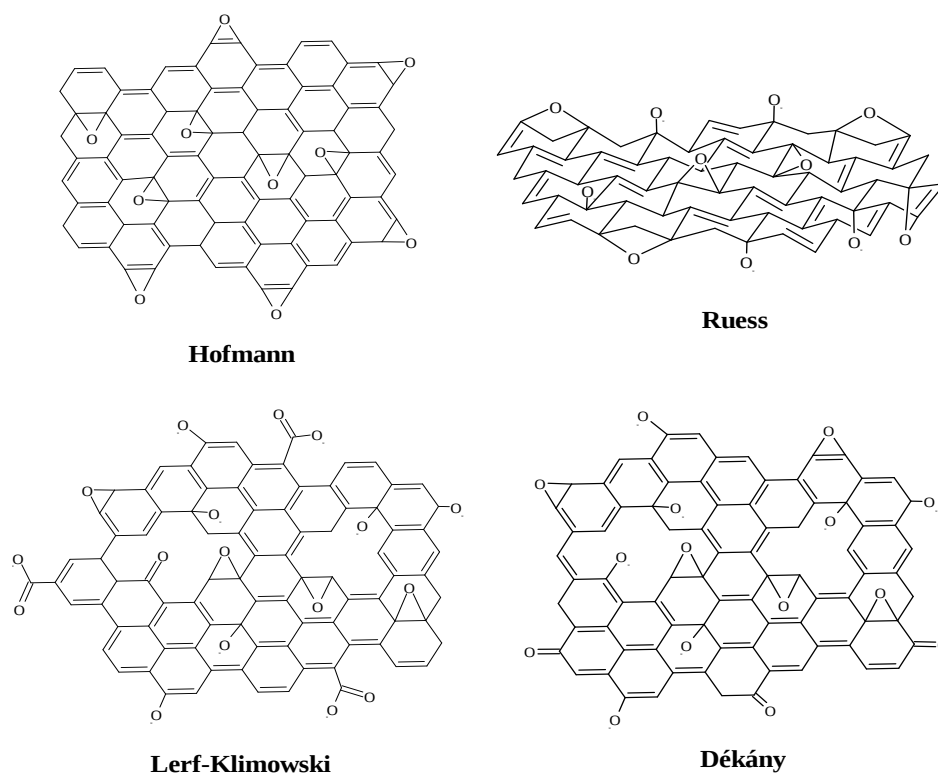
Tras la oxidación del grafito se obtiene óxido de grafito, el cual, está constituido por láminas de OG dispuestas unas sobre otras por interacciones Van der Waals. Dichas láminas son hojas de grafeno funcionalizadas con grupos oxigenados que dan como resultado una estructura híbrida conformada por carbonos sp^2 y sp^3 . Estos grupos funcionales son considerados defectos estructurales que aumentan la distancia interlaminar en el óxido de grafito y debilitan las fuerzas de Van der Waals, facilitando con ello, el proceso de exfoliación mecánica para la obtención del OG (Cai et al., 2012). Además, le confieren al OG propiedades únicas, tales como gran afinidad a solventes polares a diferencia del grafeno que es muy hidrofóbico (Kim et al., 2010).

La estructura del OG sigue siendo en gran parte desconocida, debido a que el método de síntesis, las características del grafito y el grado de oxidación pueden inducir grandes variaciones en ella (Dimiev & Eigler, 2016). Desde 1939 hasta 2006, se han propuesto modelos basados en los resultados obtenidos mediante análisis elemental, técnicas térmicas y espectroscópicas, difracción

de rayos X, entre otras, para dilucidar la estructura del OG (Dimiev & Tour, 2014), ver figura 3. Sin embargo, el modelo de Lerf-Klinowski propuesto en 1998, ha sido principalmente aceptado por su mayor ajuste a los resultados experimentales. Este modelo plantea una distribución de los grupos epóxido e hidroxilo principalmente en el plano basal y de los grupos carboxilo en los bordes de las nanohojas del OG (Dimiev & Tour, 2014; Lerf et al., 1998).

Figura 3.

Modelos estructurales del OG.



3.3.1 Propiedades químicas del OG

Debido a las variaciones morfológicas y estructurales del OG, éste exhibe propiedades fisicoquímicas interesantes. Una de ellas, está relacionada con la capacidad del OG para adsorberse en las interfases líquido/líquido o líquido/sólido, la cual, depende del grado de oxidación y del área superficial del OG. Superficies grandes y con cierto grado de oxidación, permiten obtener valores

altos de adsorción a causa de una mayor disponibilidad de dominios sp^2 y de grupos funcionales oxigenados en la estructura del OG, que pueden interactuar con las fases mediante enlaces de hidrógeno e interacciones π - π (McCoy et al., 2014).

Por otra parte, el OG posee propiedades relacionadas con la reactividad química, debido a la presencia de los diferentes grupos funcionales oxigenados en su estructura, que permiten que se puedan realizar enlaces covalentes e interacciones no covalentes con diversos tipos de compuestos químicos, generando con ello una gran variedad de materiales con múltiples aplicaciones (Dimiev & Eigler, 2016).

Por ejemplo, en medios acuosos los grupos funcionales -COOH ubicados en los bordes de la estructura del OG, se ionizan a -COO^- , aumentando con ello las fuerzas electrostáticas existentes con las especies en solución, favoreciendo así, su dispersión en ella. Por otra parte, estos grupos también se encuentran disponibles para participar en reacciones de amidación o esterificación. Así mismo, los grupos funcionales -OH y -O- presentes en el plano basal de la estructura del OG, permiten que éste forme enlaces de hidrógeno con otras moléculas o que mediante la apertura de los epóxidos participe en reacciones de sustitución nucleofílica (Shanmugharaj et al., 2013). Finalmente, los electrones deslocalizados sobre los dominios gráfiticos favorecen la interacción π - π con otras moléculas con sistemas π conjugados. Todo lo anterior, prueba la capacidad del OG a ser modificado químicamente, mediante la inserción de nuevas moléculas en su estructura a través de las reacciones ya mencionadas (Dreyer et al., 2010).

3.3.2 *Funcionalización del OG*

La funcionalización del OG consiste en la modificación química de su estructura introduciendo moléculas, biomoléculas, polímeros, nanopartículas metálicas, entre otros, con el fin

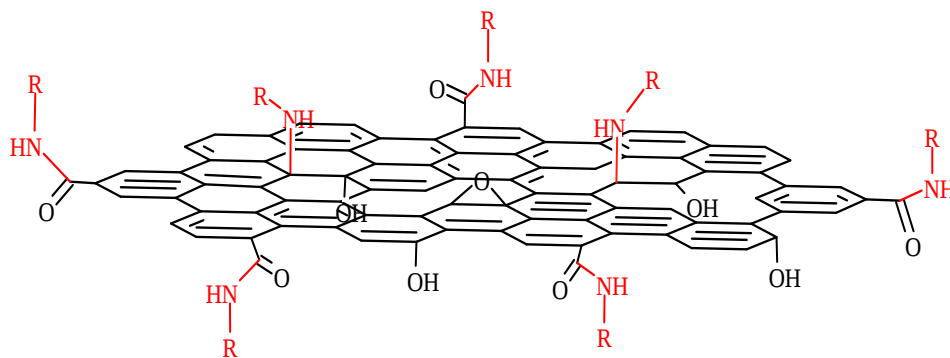
de potencializar o conferirle propiedades específicas. Dicha modificación se puede realizar mediante funcionalización covalente o funcionalización no covalente (Georgakilas et al., 2016).

La funcionalización covalente puede llevarse a cabo mediante reacciones de diazotación y reacciones Diels-Alder en las que participan los enlaces C=C de los anillos aromáticos y que implican un cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 de estos átomos de carbono que conservaron su hibridación intacta durante el proceso de oxidación del grafito, o también, por la formación de enlaces covalentes entre moléculas orgánicas y los grupos funcionales oxigenados de la estructura del OG (Georgakilas et al., 2012; Yu et al., 2020).

Un ejemplo de este tipo de funcionalización, es la introducción de aminas en la estructura del OG, la cual se da, entre los grupos amina mediante reacciones de amidación con los grupos carboxilo o mediante reacciones de sustitución nucleofílica con los grupos epóxido, ver figura 4 (Shanmugharaj et al., 2013).

Figura 4.

Funcionalización del OG con aminas.



Por otra parte, la funcionalización no covalente se basa en las interacciones π - π , fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas, entre el OG y, generalmente, moléculas altamente hidrofóbicas o con un sistema π muy grande. Una ventaja de esta funcionalización respecto a la funcionalización covalente, es que no hay formación de enlaces ni ruptura del sistema π conjugado,

de manera que puede conservar ciertas propiedades electrónicas y mecánicas (Georgakilas et al., 2016).

3.4 Surfactantes

Son compuestos químicos anfifílico debido a la presencia de grupos polares (grupos cabeza) y no polares (grupos cola) en su estructura, generalmente éstos últimos corresponden a largas cadenas carbonadas.

Dicho carácter anfifílico les permite ser solubles tanto en agua como en aceite y les confiere propiedades interfaciales que dependen del equilibrio entre las características hidrofóbicas e hidrofílicas en la estructura del surfactante (Sharma, M. K., & Shah, 1989), así como del efecto que sobre éste genere el medio en que se encuentre y de algunas variables como pH, salinidad y temperatura del sistema (T. T. Nguyen et al., 2019).

En la recuperación de hidrocarburos, los surfactantes actúan disminuyendo la tensión interfacial entre el agua y el crudo o alterando la mojabilidad en las rocas del yacimiento, o mediante una combinación de ambos mecanismos (Druetta et al., 2019), con el fin aumentar el desplazamiento del crudo hacia la superficie y obtener así un mayor porcentaje de recuperación final de petróleo.

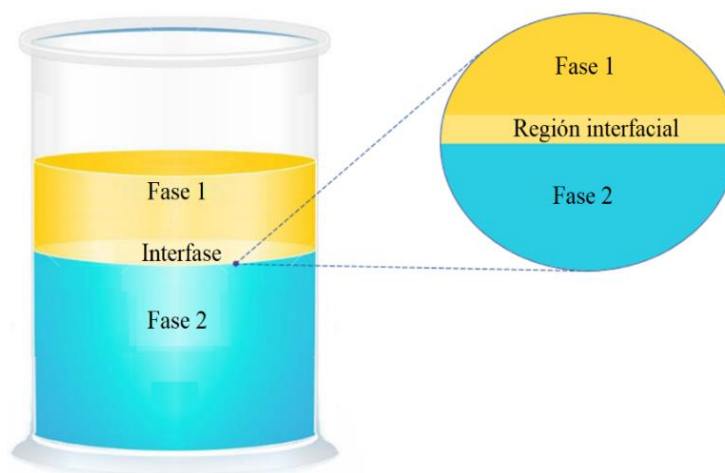
3.4.1 Adsorción y asociación de surfactantes

Algunos surfactantes tienen la capacidad de adsorberse de forma orientada en la interfase de un sistema formado por dos fases inmiscibles y/o asociarse en alguna de estas fases para formar estructuras organizadas. Estas dos propiedades son el principio fundamental para la formación de emulsiones en CEOR.

3.4.1.1 Adsorción del surfactante. Cuando dos fases inmiscibles se ponen en contacto en ausencia de un surfactante, se forma región interfacial con propiedades que difieren de las de las fases a granel a cada lado de la interfase, ver figura 5. En el interior de cada fase, las moléculas interactúan con moléculas de su misma naturaleza y, por ende, con las mismas propiedades, distinto a las moléculas que se encuentran en la región interfacial, que interactúan con moléculas de diferente naturaleza con propiedades diferentes. Por esta razón, en la región interfacial las moléculas tienen propiedades diferentes a las que tendrían en el interior de su fase, como lo es su energía interna (Goddard, 1989).

Figura 5.

Interfase entre dos líquidos puros e inmiscibles.

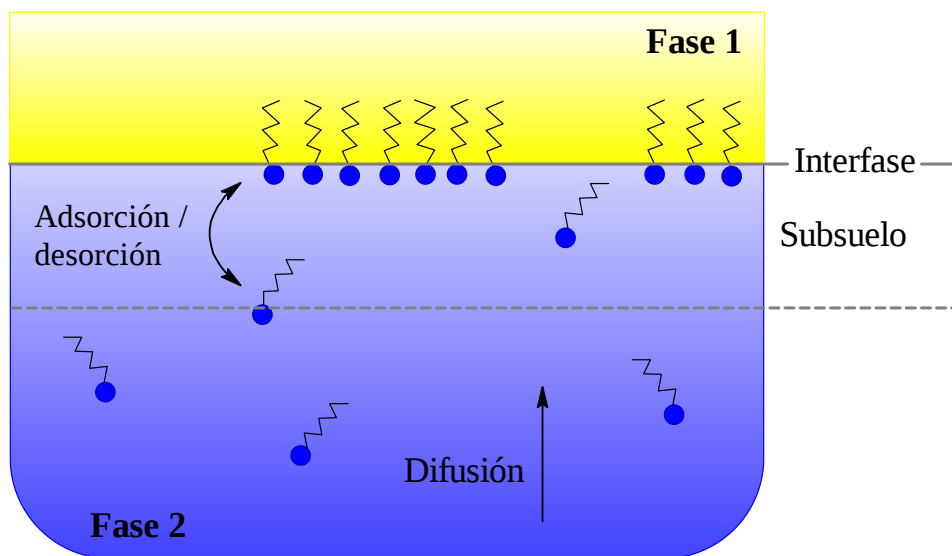


Al adicionar un surfactante, la adsorción de monómeros de éste desde una de las fases a la interfase se lleva a cabo en dos pasos, ver figura 6 (Staszak, 2016; Yunfei et al., 2012). El primero, es la difusión de las moléculas de surfactante por las fuerzas intermoleculares energéticamente desfavorables y/o gradientes de concentración que originan su desplazamiento desde el interior de la fase hasta el subsuelo, que se considera como una capa ubicada cerca a la interfase y a partir de la cual inicia el proceso de adsorción.

El segundo, es la transferencia de las moléculas desde el subsuelo a la interfase hasta alcanzar el equilibrio adsorción/desorción. Una vez en el subsuelo, las moléculas de surfactante pueden adsorberse con facilidad y ocupar progresivamente la interfase del sistema. Sin embargo, a medida que transcurre la adsorción, la cantidad de sitios vacíos en la interfase disminuye y, por ende, es difícil para las moléculas de surfactante adsorberse debido a las repulsiones estéricas con las moléculas ya adsorbidas. Por lo anterior, además de la desorción de los monómeros de surfactante presentes en la interfase del sistema, en algunos casos, es necesario que las nuevas moléculas superen una barrera energética o energía de activación que les impide adsorberse en dicha interfase, requiriendo para ello, el suministro de energía externa (Dynamics & Carlo, n.d.; Staszak, 2016).

Figura 6.

Adsorción del surfactante desde la fase a la interfase.



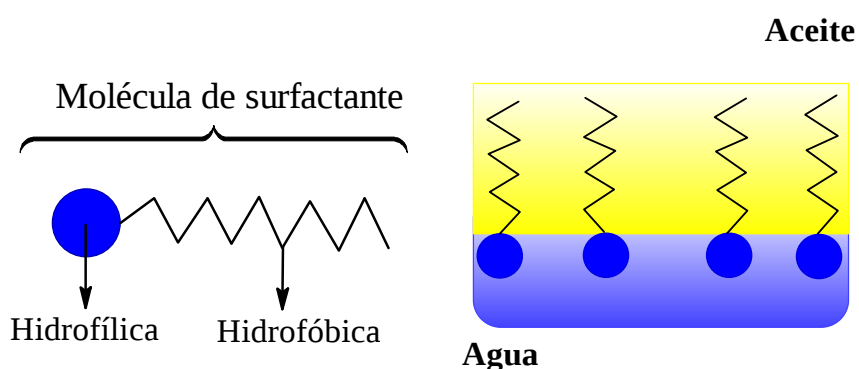
En un sistema agua/aceite, el grupo hidrofóbico del surfactante distorsiona la estructura del agua rompiendo los enlaces de hidrógeno y provocando una reestructuración de las moléculas de agua alrededor de las partes hidrófobas de éste. Esto origina una pérdida de entropía rotacional y

traslacional de las moléculas y un aumento en la energía libre total del sistema (Myers, 1999; Schlossman & Tikhonov, 2008).

La entropía se recupera principalmente por la liberación de las moléculas de agua involucradas en el efecto hidrofóbico cuando las moléculas del surfactante se adsorben en la interfase, en donde su estructura anfipática propicia una orientación específica, de tal manera, que el grupo hidrofílico interacciona con la fase acuosa y el grupo lipofílico o hidrofóbico con la oleosa, ver figura 7 (Eastoe & Tabor, 2014; Goddard, 1989).

Figura 7.

Adsorción del surfactante en la interfase agua/aceite.



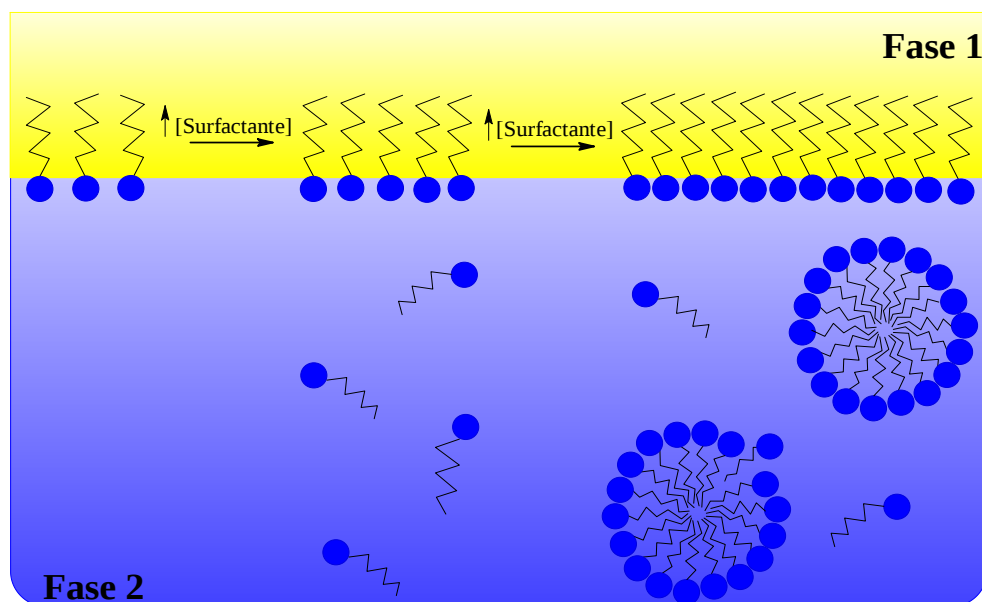
Una vez en la interfase, los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos reciben energía cohesiva de las moléculas de agua y aceite presentes en cada fase, lo que conduce a la formación en esta región de una monocapa orientada de surfactante que disminuye la energía interfacial del sistema debido a las interacciones favorables que se producen entre las moléculas de éste y las moléculas de las fases adyacentes (Goddard, 1989; Nakama, 2017). Por tanto, el proceso adsorción es lo que determina la acción del surfactante.

3.4.1.2 Asociación. Una vez ocupada la interfase en toda su extensión por moléculas de surfactante, las moléculas que ya no pueden ubicarse en dicho lugar y que se encuentran en la fase

en masa, continúan experimentando interacciones energéticamente desfavorables para el sistema. Con el fin de disminuir dichas interacciones y contrarrestar su efecto sobre la energía libre, estas tienden a autoasociarse, tal como se muestra en la figura 8. Esta autoasociación está determinada por la naturaleza química del surfactante y las condiciones fisicoquímicas de la fase en masa, además, puede estar constituida desde unos cuantos monómeros hasta agregados moleculares de gran tamaño llamados micelas que están en equilibrio con los monómeros libres.

Figura 8.

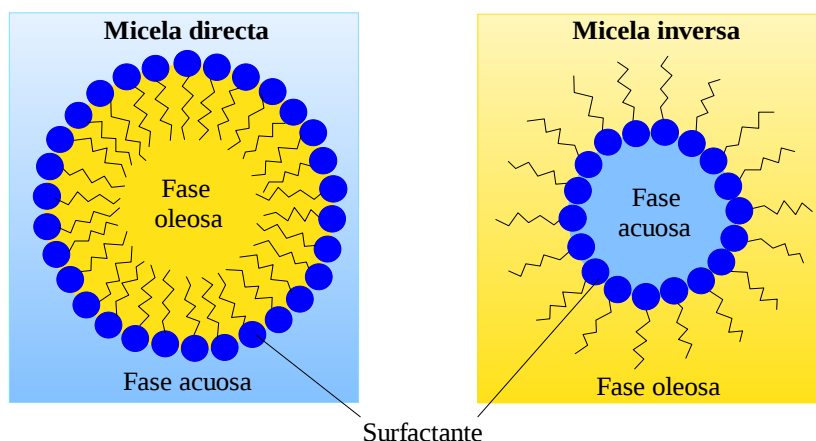
Formación de micelas por asociación del surfactante.



Las micelas son polímeros de asociación que, en medios polares como el agua, mantienen las partes hidrofóbicas en el interior y las partes hidrofílicas en contacto directo con las moléculas de agua formando micelas directas. En medios no polares, las moléculas de surfactante también pueden asociarse debido a las interacciones dipolo-dipolo entre los grupos hidrofílicos presentes en su estructura (Goddard, 1989). Estas asociaciones se conocen como micelas inversas, y, en ellas, los grupos hidrofóbicos interactúan con el medio apolar mientras que los hidrofílicos se encuentran en el seno de las mismas, ver figura 9.

Figura 9.

Micela directa e inversa.



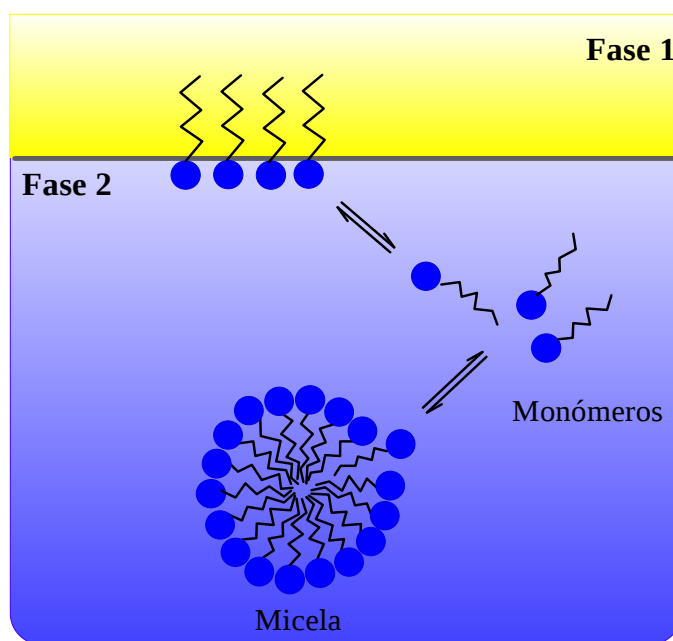
El proceso de formación de micelas se conoce como micelización y para que se dé, es necesario alcanzar cierta concentración de surfactante, conocida como concentración micelar crítica (CMC) (Melorose et al., 2015). Por debajo de la CMC, las moléculas de surfactante presentes en la fase y las adsorbidas en la interfase se encuentran en equilibrio dinámico en un estado de constante flujo (Eastoe & Tabor, 2014). Por encima de la CMC se suman a este equilibrio dinámico los agregados o micelas formados por los monómeros de surfactante que ya no pueden adsorberse debido a la saturación completa de la interfase, en la que generalmente solo se adsorben las moléculas de surfactante libres en la fase, debido a que la barrera energética que debe superar una micela para su adsorción es mucho más alta (Mohrbach, 2005). Por lo anterior, estas tienden a disociarse total o parcialmente para liberar monómeros de surfactante, que posteriormente participarán en el proceso de adsorción (Hadgiivanova et al., 2011; Liao et al., 2003; Noskov, 2002), ver figura 10.

Es por ello, que además de ser una forma alternativa a la adsorción para aumentar la entropía y disminuir la energía libre del sistema (Goddard, 1989), las micelas, también son consideradas depósitos de monómeros de surfactante que permiten su intercambio con monómeros libres,

manteniendo de esta manera el equilibrio dinámico del sistema (Miller & Fainerman, 2001; Noskov, 2002).

Figura 10.

Equilibrio dinámico del surfactante entre su estado libre, adsorbido y micelar.



3.4.2 Eficiencia y efectividad del surfactante

En un sistema compuesto por dos fases inmiscibles es posible comparar el desempeño de diferentes surfactantes sobre los fenómenos interfaciales con base en dos parámetros fundamentales, la eficiencia y la efectividad. La primera está asociada a la concentración del surfactante necesaria para producir una cantidad específica de cambio en el fenómeno interfacial objeto de investigación, y, se basa en la preferencia que tiene el surfactante por adsorberse en la interfase en lugar de quedarse en alguna de las fases. La segunda, se refiere al máximo cambio que estos producen independientemente de su concentración y está relacionada con los grupos funcionales que forman parte de la estructura química del surfactante (Goddard, 1989; Sajbodor et al., 2014).

Al estar relacionados estos dos parámetros con la estructura del surfactante, es posible mediante ellos correlacionar los diferentes grupos estructurales que constituyen al surfactante con sus propiedades interfaciales. Cabe resaltar, que los surfactantes más efectivos a menudo no son los más eficientes, y viceversa (Eastoe & Tabor, 2014; Goddard, 1989).

3.4.2.1 Factores que afectan la eficiencia y la efectividad del surfactante. La retención del surfactante por la adsorción de éste en los poros de las rocas debido a interacciones electrostáticas e interacciones de van der Waals que surgen entre el surfactante y la superficie sólida, es uno de los principales problemas que afectan su eficiencia y que dan como resultado la disminución de la concentración de éstos. Lo anterior, implica una menor cantidad de moléculas de surfactante disponibles para disminuir la tensión interfacial y alterar la mojabilidad de la roca. El aumento o disminución de dicha adsorción depende de la naturaleza química y la concentración del surfactante, así como de la naturaleza de la superficie de la roca, salinidad, temperatura, pH, entre otros (Belhaj et al., 2019).

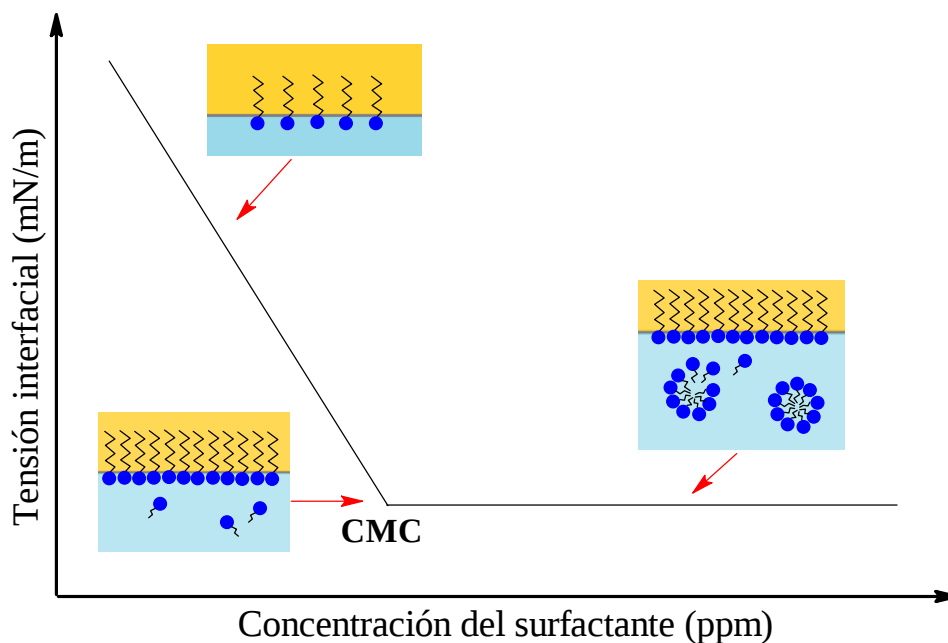
3.4.3 Concentración micelar crítica

Como se mencionó anteriormente, a concentraciones bajas de surfactante las moléculas de este se adsorben preferiblemente en la interfase agua/aceite y como consecuencia, la tensión interfacial de la solución disminuye rápidamente. A medida que la interfase se satura con monómeros de surfactante, los valores de tensión interfacial llegan a un mínimo y la adición progresiva de este no generará ningún efecto sobre dicha tensión, ya que solo la forma monomérica contribuye con la reducción de la misma. Sin embargo, sí se generará un cambio en la estructuración del surfactante en la interfase a formas micelares que variarán poco a poco en tamaño y número, ver figura 11. La concentración mínima de surfactante correspondiente al valor mínimo

de tensión interfacial obtenido, se conoce como concentración micelar crítica (CMC), la cual, puede verse afectada por factores como: la estructura del surfactante, salinidad, temperatura y pH del sistema (W. He et al., 2019).

Figura 11.

Curva para determinar la concentración micelar crítica.



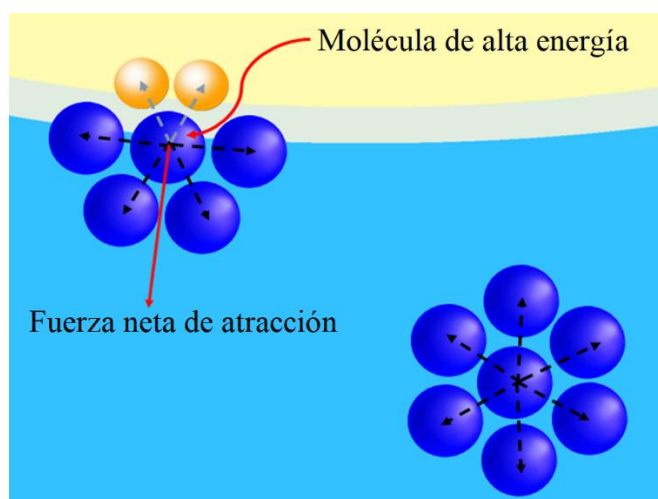
3.5 Tensión interfacial

La tensión interfacial, γ , es el exceso de energía de Gibbs por unidad de área interfacial aumentada o el trabajo necesario para incrementar reversiblemente dicha área en una cantidad infinitesimal a temperatura, presión y composición constantes. Se origina principalmente por el desequilibrio en las fuerzas atractivas ejercidas sobre las moléculas de la superficie de cada una de las fases en contacto, por parte de las moléculas de su misma fase y de la fase adyacente (Giustiniani et al., 2017), ver figura 12. Como resultado de ello, las moléculas en la interfase se encuentran en un estado de mayor energía, es decir, tienen un exceso de energía (energía libre interfacial) en

comparación con las moléculas de cada fase que al estar rodeadas por moléculas idénticas a estas interactúan con el mismo tipo de fuerzas que en promedio se anulan. El exceso de energía conlleva a un aumento en la energía libre total del sistema. Esta energía libre es proporcional a la cantidad de moléculas presentes en la interfase, por tanto, para minimizar su energía, el sistema espontáneamente minimiza su área interfacial (Giustiniani et al., 2017).

Figura 12.

Fuerzas atractivas ejercidas sobre las moléculas de la interfase y las del interior de la fase.



Por otra parte, el resultado de la asimetría en estas fuerzas atractivas también puede interpretarse como la existencia de una fuerza neta de atracción sobre las moléculas de la interfase hacia el interior de cada una de las fases, esto conduce a un área interfacial mínima debido a la cantidad de moléculas que tienden a abandonar la interfase (Bergese & Colombo, 2014; Danesh, 1998).

Dado que, para disminuir la energía de Gibbs, el sistema tiende a contraer al mínimo su área interfacial transfiriendo moléculas desde la interfase hacia el interior de la fase, incrementar nuevamente esa área, implica una cantidad específica de energía o de trabajo necesario para llevar esas mismas moléculas desde el interior de la fase a la interfase del sistema. Lo anterior, es lo que

se determina cuando se mide la tensión interfacial, y, su valor en N/m o J/m², es también un indicativo de la diferencia en la naturaleza de las moléculas que constituyen cada una de las fases que interactúan a través de la interfase (Goddard, 1989), por tanto, cuanto mayor sea esta diferencia, mayor será dicha tensión.

En la recuperación secundaria, el petróleo no se puede extraer totalmente debido a las fuerzas capilares que se producen en los poros de las rocas yacimiento y que lo retienen e impiden el desplazamiento de éste hacia la superficie (Kumar & Mandal, 2016). Uno de los principales mecanismos por los cuales actúan los surfactantes empleados en recobro mejorado, es mediante la disminución de la tensión interfacial. Una vez inyectado, el surfactante se adsorbe en la interfase crudo/agua en forma de película interfacial altamente orientada y reemplaza las interacciones desfavorables entre estas dos fases, por interacciones favorables entre las moléculas de agua con los grupos hidrofílicos del surfactante y las moléculas del aceite con los grupos hidrofóbicos de éste. Estas interacciones disminuyen la disimilitud en la naturaleza de las fases en contacto (Goddard, 1989), en consecuencia, la energía libre interfacial y la tensión interfacial disminuyen, debilitando de esta manera las fuerzas capilares que mantienen al aceite atrapado, facilitando su desplazamiento desde los poros de las rocas hasta la superficie (Gbadamosi et al., 2019).

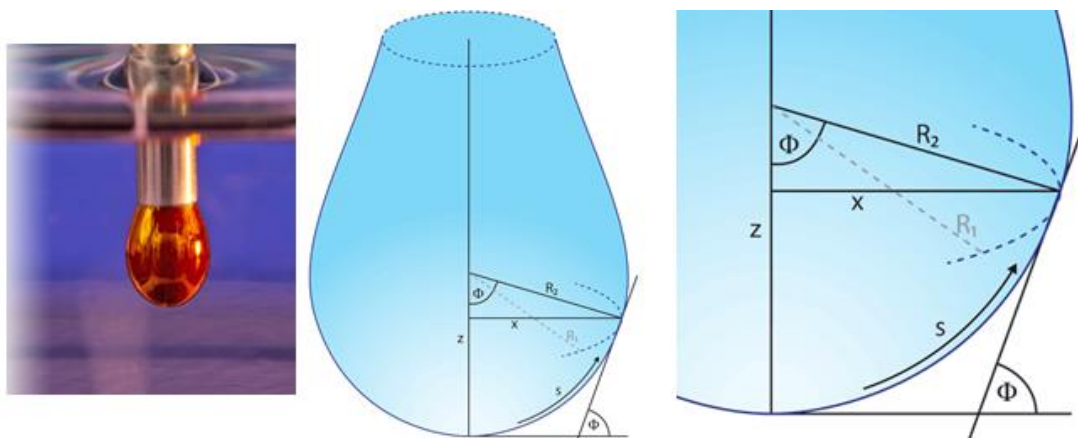
Para determinar la tensión interfacial, uno de los métodos más empleados es el de la gota colgante, que consiste en la suspensión de una gota de uno de los líquidos inmiscibles en la punta de una jeringuilla e inmerso en el seno del otro fluido a valores de presión y temperatura determinadas, ver figura 13. Para encontrar el valor de la tensión se hace uso de la ecuación 1, conocida como la ecuación de Laplace – Young:

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

Donde Δp es la diferencia de presión a través de la interfase del fluido, γ es la tensión interfacial en N/m y R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura de la gota suspendida.

Figura 13.

Determinación de la tensión interfacial, método de la gota colgante (Pendant Drop Method - DataPhysics Instruments, n.d.).



En general, la tensión interfacial se ve afectada principalmente por la naturaleza química del surfactante y su concentración, la salinidad del yacimiento, la naturaleza del crudo y la temperatura. Se logran valores mínimos de esta a altas temperaturas, a concentración crítica salina y a concentración micelar crítica del surfactante (Sharma, M. K., & Shah, 1989).

3.6 Mojabilidad

La mojabilidad se define como la tendencia espontánea de un líquido a extenderse o adherirse sobre una superficie sólida que tiende a adsorberlo en presencia de otra fase inmisible (líquido o gas). La fase que se adhiere a la superficie sólida se conoce como fase mojante y la que no, como fase no mojante. La interacción entre la superficie sólida y la fase mojante, conlleva al desplazamiento de la fase no mojante (Goddard, 1989; Kasiri & Bashiri, 2011). Los tipos

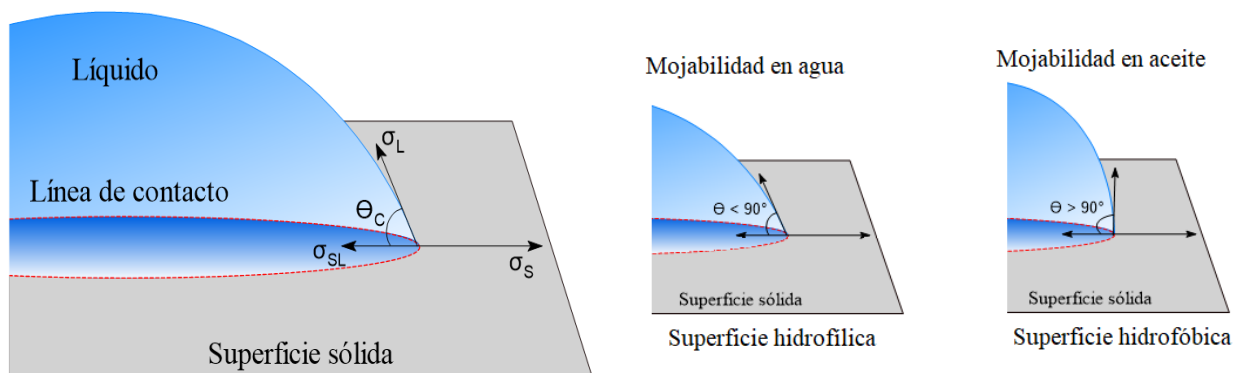
principales de mojabilidad son: mojabilidad por agua, por aceite o mojabilidad mixta, en ésta última, partes de la superficie del sólido son mojadas por agua y otras partes por aceite.

Una forma cuantitativa para evaluar la mojabilidad de una superficie sólida es mediante la medida de ángulo de contacto, el cual, depende principalmente de la rugosidad de la superficie y la tensión interfacial sólido-líquido (Kwok & Neumann, 1999). La medida se realiza generalmente por el método de la gota sésil, que consiste en depositar una gota de un líquido sobre la superficie sólida y medir el ángulo formado entre la superficie y la línea tangente al punto de contacto entre la gota de líquido con la superficie, ver figura 14.

Para un sistema trifásico sólido/líquido/líquido inmiscible, si el ángulo es menor a 90° se considera una superficie mojada por el líquido, si es mayor a 90° se considera mojada por el líquido inmiscible y si es igual a 90° la superficie tiene una mojabilidad intermedia por ambos líquidos (Sharma, M. K., & Shah, 1989). Para un sistema trifásico sólido/líquido/aire, si el líquido es agua y el ángulo de contacto es menor a 90° se considera una superficie hidrófila y si es mayor a 90° se considera hidrófoba (Schuster et al., 2015).

Figura 14.

Determinación del ángulo de contacto.



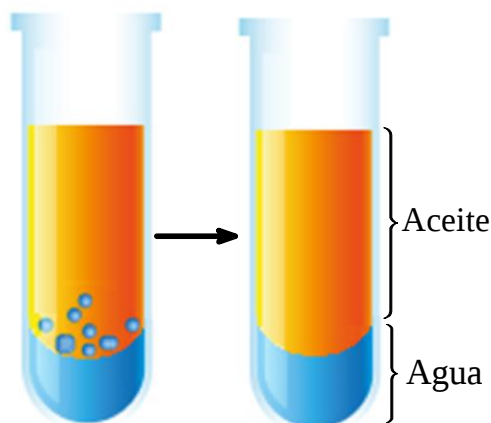
3.7 Emulsión clásica

Una emulsión es una dispersión coloidal estable termodinámicamente, formada entre dos o más líquidos inmiscibles, en donde uno de ellos (fase dispersa) se encuentra disperso en el otro (fase continua) en forma de gotas muy finas. Según el tamaño promedio de las gotas dispersas, las emulsiones se pueden clasificar en macroemulsiones, en las que el tamaño de la gota es mayor a 400 nm, nanoemulsiones, en las que el tamaño de la gota oscila entre 100 nm a 400 nm y microemulsiones con un tamaño de gota menor a 100 nm (Goddard, 1989).

Dado que en un sistema de dos líquidos puros e inmiscibles existe una tensión interfacial, la dispersión en forma de gotas de uno de esos dos líquidos en el otro, produce un aumento del área interfacial entre ellos que da como resultado un incremento en la energía libre interfacial y un aumento en dicha tensión. En consecuencia, la dispersión coloidal producida es muy inestable termodinámicamente, las gotas dispersas coalescerán y las fases terminarán separándose a fin de obtener un área interfacial mínima para disminuir de esta manera la energía libre interfacial y lograr una mayor estabilidad, ver figura 15.

Figura 15.

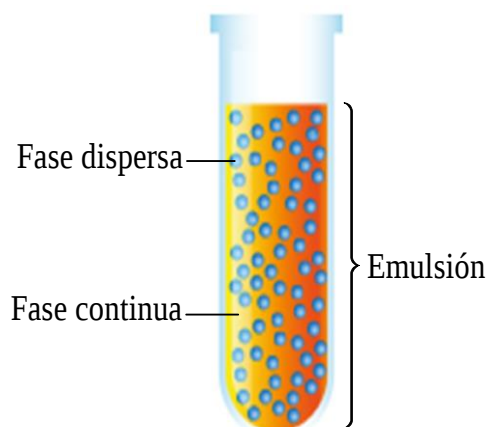
Dispersión coloidal inestable de dos líquidos inmiscibles.



Por lo anterior, dos líquidos puros e inmiscibles no pueden formar una emulsión (Goddard, 1989). Sin embargo, esto puede cambiarse adicionando un emulsionante, que no es más que un surfactante, el cual, al adsorberse en la interfase líquido-líquido no solo disminuye la tensión interfacial, sino también, dependiendo de su estructura, la película interfacial formada puede tener gran resistencia mecánica que impide la fusión de las gotas dispersas o puede proporcionar barreras estéricas y/o electrostáticas que limitan el acercamiento entre éstas, disminuyendo de ambas formas su tasa de coalescencia y aumentando la estabilidad cinética de la emulsión (Goddard, 1989; Katepalli, 2014), ver figura 16. La mayoría de emulsiones no se forman de manera espontánea, por ello, además de agregar el surfactante, se debe suministrar energía térmica o mecánica de una fuente externa (Santana-Solano et al., 2012).

Figura 16.

Emulsión de líquidos inmiscibles en presencia de un surfactante.



Una forma cualitativa de establecer las propiedades emulsificantes de un surfactante es mediante la prueba de botellas, en la cual, se tiene un conjunto de botellas que contienen en su interior agua, aceite y el surfactante objeto de estudio, y, se agitan lentamente desde la posición vertical a la horizontal en repetidas ocasiones con el fin de mezclar ambas fases. Si el surfactante tiene la capacidad de actuar como emulsificante, se observarán la fase dispersa y la fase continua

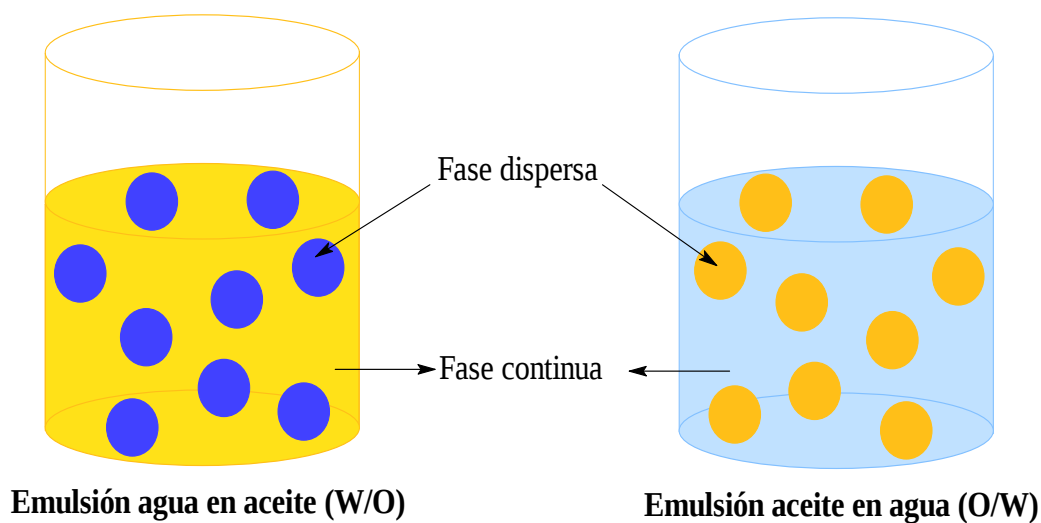
como se muestra en la figura 16, de lo contrario, se observarán las fases correspondientes al agua y al aceite.

3.7.1 Tipos de emulsiones

Las emulsiones pueden ser directas o de aceite en agua (oil in water, O/W) donde la fase continua es el agua, inversas o de agua en aceite (water in oil, W/O) donde la fase continua es el aceite y múltiples, en donde dos o más líquidos están presentes como fase dispersa y fase continua en el sistema, ver figura 17.

Figura 17.

Emulsiones W/O y O/W.



Las emulsiones O/W y W/O no están en equilibrio termodinámico entre sí, una puede ser más estable que la otra a condiciones específicas temperatura del sistema, concentración del surfactante (emulsionante), relación de volumen y tipo de fases. Sin embargo, un tipo de emulsión puede convertirse en el otro cambiando una o varias de estas condiciones, esto se conoce como fenómeno de inversión (Destribats et al., 2014; Rosen, 2004).

3.8 Emulsiones Pickering

Las emulsiones Pickering, son emulsiones estabilizadas por partículas sólidas coloidales, las cuales, al igual que los surfactantes se adsorben en la interfase del sistema (Taherpour & Hashemi, 2018). A diferencia de los surfactantes moleculares comunes que se adsorben y desorben en tiempos relativamente cortos, las partículas, dependiendo de su tamaño y su mojabilidad, pueden tener altas energías de desorción que le confieren una estabilidad superior a este tipo de emulsiones respecto a las emulsiones clásicas.

La función principal de las partículas en la emulsión Pickering es evitar la coalescencia de las gotas constituyentes de la fase dispersa para estabilizar de esta manera la emulsión (Y. He et al., 2013). El mecanismo para ello es en esencia cinético, ya que su fuerte adsorción en la interfase permite la formación de una película densa (mono, bi, o multicapa) alrededor de las gotas dispersas o de una estructura en forma de red tridimensional que rodea las gotas proporcionando una barrera estérica entre las mismas (Aveyard et al., 2003; Bernard P. Binks, 2002). La magnitud de esta barrera depende de la irreversibilidad de la adsorción, por ende, la emulsión será más estable cuanto mayor sea la cantidad de energía requerida para eliminar una partícula de la interfase del sistema (Taherpour & Hashemi, 2018; J. Wu & Ma, 2016).

En contraste con los surfactantes, cuyo mecanismo de estabilización es principalmente termodinámico debido a la reducción de la tensión interfacial agua/aceite, las partículas sólidas prístinas no ejercen un efecto significativo sobre ella, por lo que no son efectivas para este tipo de estabilización (Aveyard et al., 2003; Fan & Striolo, 2012). Sin embargo, algunos estudios (Aveyard et al., 2003; Fernandez-Rodriguez et al., 2014; Gao et al., 2014) muestran una reducción en esta propiedad termodinámica cuando la superficie de las partículas es modificada químicamente, obteniendo partículas superficialmente activas y, dependiendo de si la modificación se restringe a

una región de la superficie en particular, también pueden resultar anfifílicas. Esta anfifilicidad permite que la partícula sólida tenga una orientación preferente en la interfase y que se adsorba fuertemente en ella aumentando su actividad superficial (B. P. Binks & Fletcher, 2001; Böker & Russell, 2007).

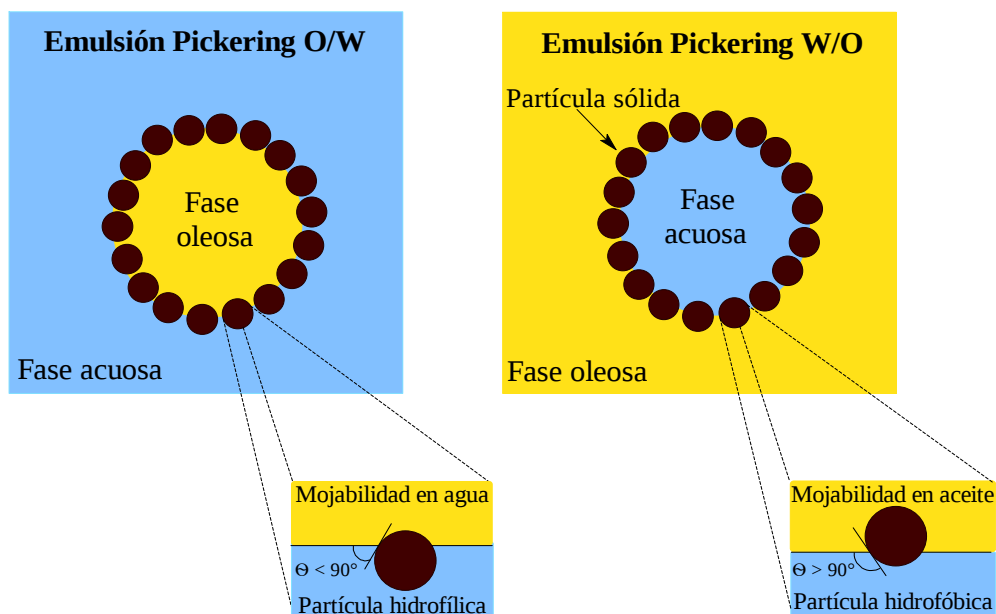
Además de la composición superficial de las partículas, el tamaño y la mojabilidad, el comportamiento Pickering de las mismas también depende de la morfología, la concentración, las interacciones entre ellas y el pH del sistema (Taherpour & Hashemi, 2018). En general, las partículas sólidas esféricas estabilizan la emulsión mediante el mecanismo de barrera estérica, en cuanto a las partículas sólidas no esféricas, este mecanismo de estabilización no solo se relaciona con la barrera estérica, sino que también, puede ser el resultado de las fuerzas capilares sobre la interfase del sistema (Y. Yang et al., 2017).

Por otra parte, la mojabilidad en la partícula también es un factor clave en el tipo de emulsión Pickering y sus propiedades (Y. He et al., 2013). Por ejemplo, cualitativamente la fase dispersa y la fase continua se definen con base en cuál de los dos fluidos moja más a las partículas, siendo así, que el líquido más mojante se convierte en la fase continua y el otro en la fase dispersa, formando de esta manera emulsiones de aceite en agua si la partícula es más mojabla por agua, o agua/aceite si es más mojabla por el aceite, ver figura 18.

No obstante, la partícula solo podrá actuar como un estabilizador Pickering cuando sea ligeramente más mojabla por alguna de las dos fases. Lo anterior, debido a que una mojabilidad preferente por agua o aceite es característica de partículas muy hidrofílicas o muy hidrofóbicas respectivamente, lo que implica que dichas partículas van a estar mayormente dispersas en alguna de las dos fases, por lo que no contribuirían a la formación de la emulsión (Destribats et al., 2014).

Figura 18.

Emulsión Pickering O/W y W/O.



3.8.1 Estabilidad coloidal en la emulsion Pickering

Al igual que en las emulsiones clásicas, la estabilidad coloidal en las emulsiones Pickering depende de la composición de la fase oleosa, la naturaleza y concentración del emulsificante, la relación en volumen de las fases, el pH de la fase acuosa, la salinidad y la temperatura del Sistema (Wang & Alvarado, 2008).

Es posible obtener información sobre la estabilidad coloidal mediante la determinación del potencial Zeta ζ , el cual, se mide en el plano de deslizamiento de la doble capa eléctrica y cuyo valor, depende principalmente del pH de la fase continua (Wang & Alvarado, 2008). Las emulsiones con un alto potencial Zeta, negativo o positivo, se estabilizan eléctricamente. Mientras que las emulsiones con un bajo potencial Zeta tienden a flocular (Lu & Gao, 2010).

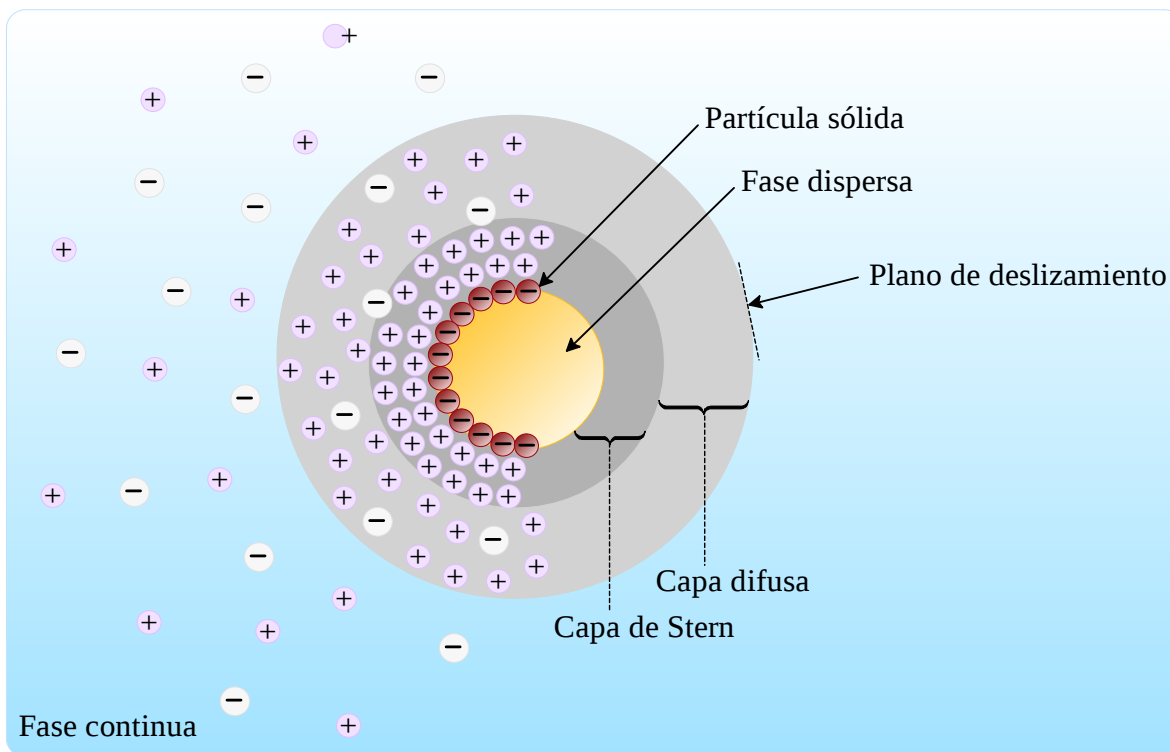
3.8.1.1 Doble capa eléctrica. En la interfase de un sistema siempre hay una distribución desigual de las cargas eléctricas entre las dos fases, esto hace que un lado de la interfase

tenga carga neta de un signo en particular y que el otro lado tenga carga neta del signo opuesto e igual magnitud (Goddard, 1989; Park & Seo, 2011). Lo anterior, da lugar a un potencial eléctrico a través de la interfase y a la doble capa eléctrica que es eléctricamente neutra (Goddard, 1989; Park & Seo, 2011).

Con base en los modelos sugeridos por Helmholtz y posteriormente, por Gouy y Chapman para la distribución de cargas en la doble capa eléctrica, Stern, en 1924 planteó un modelo en el que dividió la doble capa en dos regiones denominadas capa de Stern y capa difusa, ver figura 19. Según este modelo, el potencial eléctrico disminuye rápidamente en la capa de Stern y gradualmente en la capa difusa con la distancia desde la superficie cargada (Goddard, 1989).

Figura 19.

Modelo de Stern de la doble capa eléctrica.



En la capa de Stern, se encuentran los contraiones adsorbidos cerca de la superficie cargada, formando una capa rígida que se mueve en la fase continua junto con la superficie (Goddard, 1989; Park & Seo, 2011). En la capa difusa, están los iones libres y en mayor concentración, contraiones que aún son atraídos por la superficie cargada (Goddard, 1989; Park & Seo, 2011).

El plano de deslizamiento, es el límite en donde se encuentran la capa difusa y el líquido circundante, el cual, tiene una concentración homogénea de iones y contraiones (Moore & Cerasoli, 2016; Park & Seo, 2011). El potencial eléctrico en este límite es el potencial zeta o potencial electrocinético, calculado a partir de fenómenos electrocinéticos como electroósmosis, electroforesis, potencial de flujo o potencial de sedimentación y mediante su valor se pueden deducir cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides (Goddard, 1989; Park & Seo, 2011).

El equilibrio entre las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas de repulsión influyen en la estabilidad de un sistema coloidal (Moore & Cerasoli, 2016). Cuando dos o más partículas coloidales se aproximan, sus dobles capas eléctricas interactúan entre sí. Si la relación entre el potencial zeta y las fuerzas de Van der Waals es tal que la repulsión supera a la atracción, entonces existe una barrera de energía potencial, que tiende a evitar el contacto entre las partículas y a prevenir de esta forma la floculación.

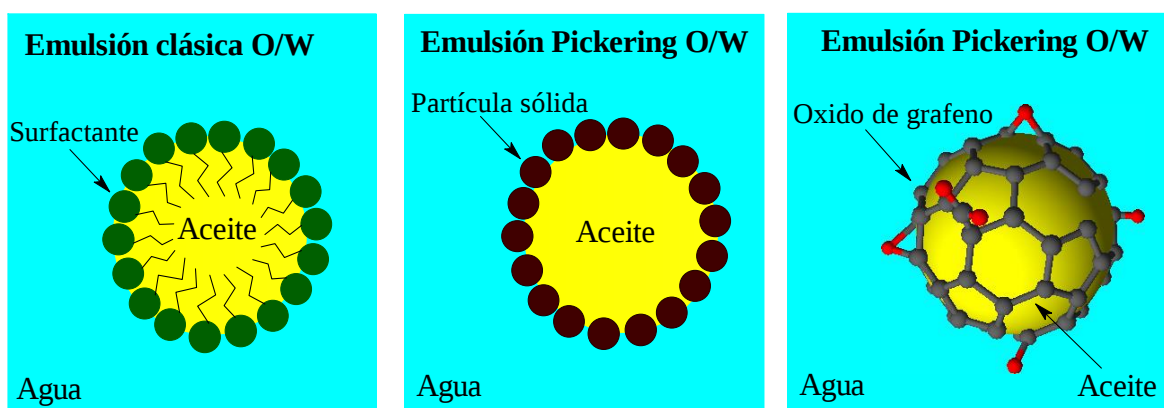
A medida que aumentan las fuerzas de Van der Waals y/o se reduce el potencial zeta, la barrera de energía se vuelve más baja y el contacto de las partículas puede ocurrir fácilmente favoreciendo la floculación (Elimelech et al., 1995). Entonces, cuanto mayor sea la magnitud del potencial zeta, mayores serán las fuerzas repulsivas y, por tanto, la estabilidad coloidal.

3.8.2 Emulsiones Pickering estabilizadas por OG

La diferencia más evidente entre una emulsión clásica y una emulsión Pickering, es que la primera se estabiliza mediante surfactantes moleculares, mientras que en la segunda, se emplean partículas sólidas coloidales para lograr dicha estabilización (Gbadamosi et al., 2019), ver figura 20.

Figura 20.

Emulsión clásica y emulsión Pickering estabilizada por nanopartículas y por OG.



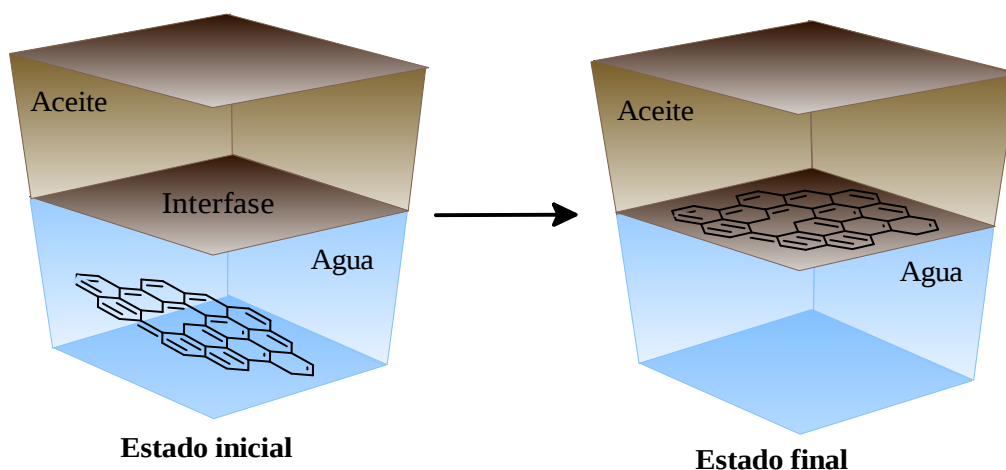
El OG puede presentar un carácter anfifílico cuando se oxida el grafito hasta tal punto en que la proporción hidrofílica-hidrofóbica de la estructura es semejante o cuando una vez realizada la oxidación total se funcionaliza con compuestos moleculares hidrófobos que le confieran dicho carácter. Esta anfifilicidad y su morfología única, hacen que exhiba propiedades tanto moleculares como coloidales (Sun et al., 2013).

Por lo anterior, el OG puede adsorberse en la interfase de un sistema agua/aceite para actuar como lámina semiplana y flexible en la dispersión de materiales insolubles en agua o como partícula sólida induciendo a la formación de las gotas que constituyen la fase dispersa, contribuyendo con esto en la estabilidad de la emulsión Pickering, ver figura 21.

En este tipo de emulsiones, las láminas de OG forman una estructura densa que cubre total o parcialmente la superficie de las gotas de la fase dispersa evitando así el contacto de éstas con la fase continua (Kim et al., 2010). El tamaño y forma de las gotas de la fase dispersa, dependen en gran medida de la concentración del OG (Shao et al., 2014).

Figura 21.

Adsorción del OG en la interfase agua/aceite.



4. Antecedentes

El CEOR tuvo su mayor auge en la década de 1980, donde fue mayormente aplicado en depósitos de arenisca, que son rocas sedimentarias cuyo alto grado de porosidad y permeabilidad las convierte en potenciales rocas yacimiento.

El número total de proyectos de CEOR activos alcanzó su punto máximo en 1986, con inundaciones de polímeros como el más importante entre ellos (Neuberger et al., 2018). Sin embargo, la recuperación de petróleo mediante los métodos químicos descendió paulatinamente a partir de la década de 1990, a pesar de ser una de las formas más rentables y ambientalmente sostenibles para ello.

Algunas de las áreas de potencial aplicación del grafeno y sus derivados dentro de la industria petrolera son: la perforación, lubricación, desalinización, recubrimientos anticorrosivos, cementación, separación de agua y aceite, limpieza de derrames de petróleo, estabilización de emulsiones, entre otros. Investigaciones realizadas sobre este nanomaterial establecen que la funcionalización química es un factor clave para la modificación de algunas propiedades interfaciales que permiten la obtención de un mayor factor de recobro (Peng et al., 2017).

La modificación superficial del OG con nanopartículas ha sido ampliamente estudiada en recobro mejorado (Aveyard et al., 2003; Diaz, 2015; Imani et al., 2020; Y. Yang et al., 2017). la aplicación de este derivado grafénico ha llevado a la obtención de aumentos en el factor de recobro hasta del 5%. Además, los resultados obtenidos muestran que éstos pueden emplearse como buenos estabilizantes de las emulsiones y que la tensión interfacial entre el aceite y el agua puede disminuir considerablemente, por ejemplo, mediante nanohíbridos de sílica-grafeno funcionalizados se redujo la tensión interfacial hasta el 60% del valor inicial (Tajik et al., 2018).

Otra de las funcionalizaciones que es posible realizar al OG es con alquilaminas. Investigaciones acerca del efecto de la longitud de la cadena carbonada de la alquilamina sobre algunas de las propiedades del OG, revelaron que la modificación con octilamina, dodecilamina y hexadecilamina, conduce a OG altamente dispersable en solventes orgánicos de baja polaridad o totalmente apolares, con alta estabilidad térmica y con mejores valores de conductividad eléctrica en orden ascendente a mayor longitud de cadena de la alquilamina (Jang et al., 2014).

La dispersabilidad en solventes de baja polaridad le permite al OG funcionalizado interactuar con polímeros, y, de esta forma, ser empleado como aditivo de estabilidad térmica para soluciones de polímeros a base de acrilamidas que sufren una rápida degradación a condiciones de alta temperatura y concentración de especies iónicas. Esto abre la posibilidad de que sea utilizado

potencialmente en la recuperación mejorada de petróleo en reservorios marinos (B. D. Nguyen et al., 2015).

Mediante la funcionalización con hexadecilamina y octadecilamina se han obtenido superficies de OG superhidrófobas, útiles para el diseño y la fabricación de biomateriales a base de grafeno (Shanmugharaj et al., 2013). Lo anterior, se estableció en investigaciones en las que se encontró una disminución de los valores de energía superficial y un aumento de la rugosidad de la superficie, y se corroboró mediante la medida del ángulo de contacto con el agua cuyos valores fueron 152° y 162° respectivamente (Lin et al., 2010). Algunos estudios concluyen, que se obtienen comportamientos interfaciales diferentes cuando la funcionalización con alquilaminas es en el plano basal o en los bordes de la superficie del OG, logrando una mayor disminución de la tensión interfacial en la interfase aceite-agua cuando la funcionalización se realiza en los bordes, en donde la reacción se da con el grupo carboxilo. Sin embargo, la disminución de la tensión interfacial para ambas funcionalizaciones (planos basal y bordes) resultó mayor en comparación con un surfactante no iónico tradicional (H. Yang et al., 2018).

Experimentalmente se han obtenido valores para el aumento del factor de recobro entre el 15% y 20% empleando inundación de nanofluidos a base de grafeno sulfonado o funcionalizado con alquilaminas. Lo anterior, mediante la alteración de la mojabilidad y la modificación de la tensión interfacial que son propiedades que juegan un papel fundamental en el desplazamiento del crudo (D. Luo et al., 2016; Radnia et al., 2018).

Actualmente en Colombia, tan solo el 1% de los yacimientos maduros se encuentra en la etapa terciaria de recuperación de hidrocarburos (recobro mejorado), debido a las características únicas de cada yacimiento que requieren el empleo específico de metodologías de recuperación terciaria sobre las cuales se ha investigado poco en nuestro país (Castro et al., 2010).

5. Metodología

5.1 Síntesis del OG

La síntesis se realizó con reactivos de grado analítico suministrados por las casas comerciales Merck y Sigma-Aldrich. El método seleccionado fue el de Hummers modificado, el cual, consta de las siguientes etapas:

5.1.1 Selección y oxidación del grafito

El OG se sintetizó a partir de grafito prístino previamente tamizado para garantizar un tamaño de partícula inferior a $38\ \mu\text{m}$. En un vaso de precipitados se mezclaron 2 g de grafito en 150 mL de H_2SO_4 concentrado a 50°C y a 170 rpm con el fin de contribuir a la acción del ácido y obtener una mayor separación entre las láminas de grafito para favorecer posteriormente la acción del agente oxidante. A continuación, se adicionó lentamente a la mezcla 9 g de KMnO_4 en porciones de 0,5 g cada 5 minutos. La reacción se llevó a cabo por 24 horas con el fin de obtener un mayor grado de oxidación del grafito, ver figura 22.

Figura 22.

Oxidación del grafito por el método de Hummers modificado.



Pasado este tiempo, se detuvo el calentamiento y se adicionó gota a gota 40 mL de H_2O_2 al 30% para reducir el agente oxidante residual y con esto dar fin a la reacción de oxidación, obteniéndose como producto óxido de grafito. Finalmente, se detuvo la agitación, la mezcla se transfirió a un vaso de precipitados de 1000 mL, se adicionó agua desionizada fría hasta completar un volumen de 900 mL y se dejó decantando durante 24 horas a temperatura ambiente, ver figura 23.

Figura 23.

Obtención de óxido de grafito.



5.1.2 Obtención y purificación del OG

Se descartó el sobrenadante producto de la decantación y el sólido obtenido se distribuyó en cantidades iguales en tubos Falcon para realizar lavados con agua destilada, centrifugando a 8500 rpm por 20 minutos. Al finalizar cada lavado, se recolectó el sobrenadante en un vaso de precipitados y se midió el pH con papel indicador. Los lavados se realizaron hasta obtener un pH del sobrenadante aproximadamente de 5, esto con el fin de eliminar especies contaminantes remanentes en el sólido.

Posteriormente, el contenido de cada uno de los tubos se depositó en un vaso de precipitados de 1000 mL y se adicionó agua destilada hasta obtener un volumen total de 900 mL. Por último, la

solución obtenida se llevó al ultrasonido durante 1 hora a intervalos ON/OFF de 1 segundo en baño frío para evitar el sobrecalentamiento de la dispersión. De esta forma se convirtió totalmente el óxido de grafito en OG con un tamaño laminar nanométrico, ver figura 24.

Figura 24.

Purificación y obtención de OG.



5.2 Funcionalización del OG con dodecilamina

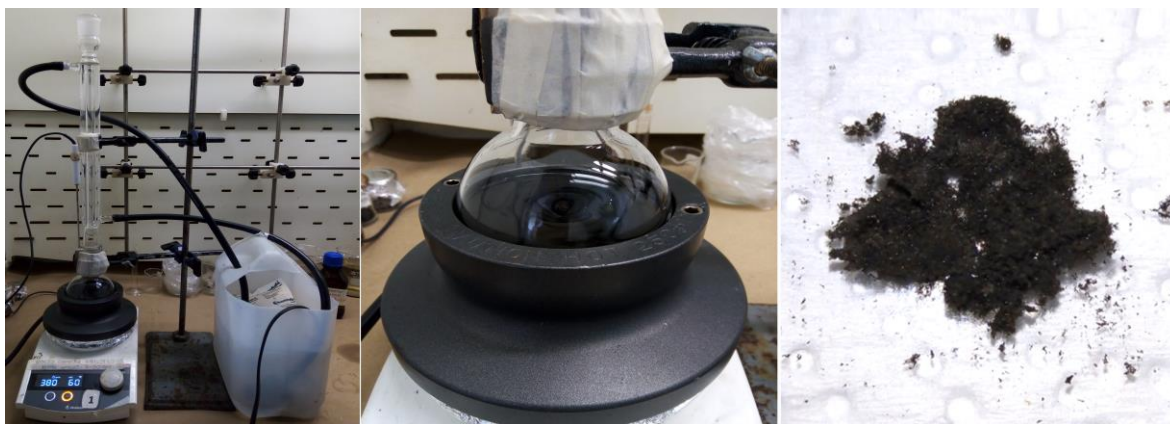
La dispersión acuosa de OG se congeló a -30°C y se liofilizó por 5 días para obtener el nanomaterial en estado sólido. Luego de ello, se pesaron 500 mg del sólido en un vaso de precipitados y se adicionaron 100 mL de agua destilada para obtener una solución de 50 ppm, la cual se dispuso en un montaje de reflujo a 380 rpm y 60°C . Por otra parte, se preparó una solución de 1,5 g de dodecilamina en 50 mL de etanol y la solución obtenida se mantuvo a temperatura ambiente con agitación constante.

Una vez la temperatura de la solución de OG llegó a 60°C , se adicionó gota a gota cada 10 minutos, 10 ml de la solución de la alquilamina. El tiempo de reacción establecido fue de 24 horas para obtener así una mayor funcionalización en el plano basal y los bordes de cada una de las láminas del OG. Al final de este procedimiento, se obtuvo una solución que posteriormente se

congeló y liofilizó con el fin de tener el nanomaterial en forma de sólido cristalino para su posterior análisis, ver figura 25.

Figura 25.

Funcionalización del OG con dodecilamina.



5.3 Caracterización térmica y espectroscópica

Los sólidos de los productos obtenidos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

5.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Para establecer la composición estructural de los nanomateriales se prepararon pastillas traslúcidas de estos con KBr y posteriormente, se tomaron los espectros FT-IR empleando un espectrofotómetro Nicolet™ iS™ 50 con 64 escaneos por muestra, con una resolución de 4 cm^{-1} y en un rango de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

5.3.2 Espectroscopía Raman

Esta técnica se empleó para el análisis de las bandas D y G asociadas a las hibridaciones de tipo sp^3 y sp^2 en las estructuras de los nanomateriales, esto con el fin de establecer la relación I_D/I_G para cada uno de ellos. El espectro Raman se tomó en un espectrómetro Horiba Scientific LabRAM

HR Evolution Raman Espectrometer, con distancia focal de 600 mm, a una resolución de 1 cm^{-1} y con una longitud de onda de excitación de 532 nm en un rango espectral de 500 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

5.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El estudio de la estabilidad térmica de los productos obtenidos y la determinación de su temperatura de degradación se realizó mediante un análisis termogravimétrico en el equipo Júpiter STA 449 F5 de Netzsch. Los datos se tomaron en un rango de temperatura de 30°C a 800°C empleando un crisol de platino-rodio y a una rampa de calentamiento de 3°C por minuto en atmósfera de nitrógeno.

5.4 Evaluación de propiedades interfaciales

Para establecer las propiedades interfaciales del OG funcionalizado con dodecilamina (OGDDA) en comparación con el OG se realizó lo siguiente:

5.4.1 Prueba de botellas

Esta prueba cualitativa se realizó para determinar la dispersabilidad en medio acuoso y oleoso de los nanomateriales sintetizados. Para la dispersión en medio acuoso, se pesó en un frasco de vidrio 10 mg del nanomaterial sólido, se adicionaron con una micropipeta 10 mL de agua desionizada, se selló el frasco, se agitó vigorosamente por 30 segundos y luego de ello, se mantuvo inmóvil por 2 minutos, pasado este tiempo se realizaron las respectivas observaciones. El mismo procedimiento se realizó para la dispersión en medio oleoso empleando tolueno como medio dispersante.

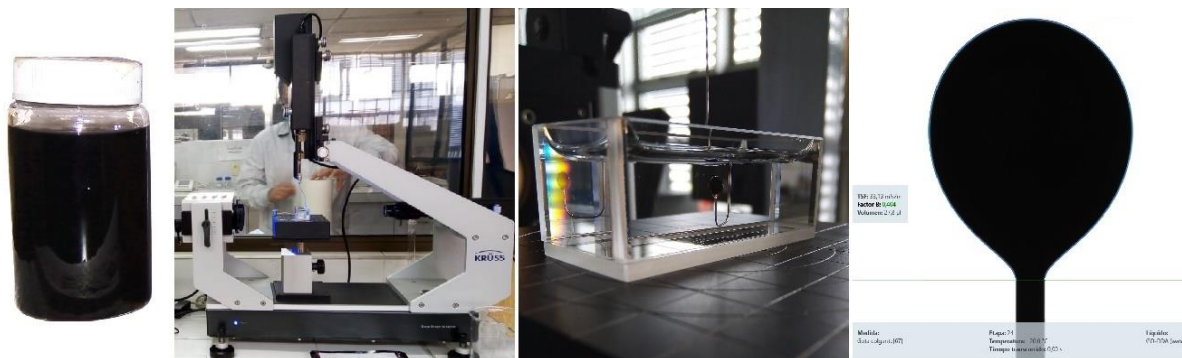
5.4.2 Tensión interfacial

La medida de la tensión interfacial se realizó en los tensiómetros Dataphysics OCA 15EC con software SCA20 y KRÜSS DSA 25E con software ADVANCE mediante el método de gota colgante siguiendo el procedimiento descrito en la norma API RP42 (American Petroleum Institute, 1996). Para ello, se prepararon 16 soluciones de OG en agua desionizada en un rango de 0 ppm a 2000 ppm de concentración del sólido e intervalos de 125 ppm y un volumen total de solución de 20 mL. Para el OGDDA se preparó el mismo número de soluciones bajo los mismos parámetros, pero cambiando el disolvente por tolueno.

Una vez preparadas las soluciones, se realizaron las medidas de tensión interfacial por el método ya mencionado, iniciando por la solución de menor concentración y tomando la medida por triplicado a 2 minutos de estabilización de la gota, ver figura 26. Antes de cada medida se retiró la jeringa, se lavó con abundante agua y se purgó con 2 μ L de la solución a medir.

Figura 26

Determinación de la tensión interfacial agua/nanomaterial/tolueno.



5.4.3 Determinación de la concentración crítica

Con base en los datos obtenidos en el ítem anterior, se graficó la curva de tensión interfacial en función de la concentración del nanofluido evaluado y se determinó el valor mínimo que alcanzó

la tensión interfacial y a partir del cual permaneció casi constante. Dicho valor de tensión se correlacionó con un valor de concentración de nanofluido el cual correspondió a la concentración crítica.

5.4.4 Dispersión de luz electroforética (ELS)

Se prepararon emulsiones tolueno/nanomaterial/agua a pH 2, 7 y 10. El volumen total de la emulsión fue de 10 mL con una relación en volumen de 2% de tolueno y 98% de nanomaterial a 1320 ppm en agua desionizada. El pH del agua se modificó con HCl y NaOH.

Inicialmente para cada nanomaterial se prepararon dispersiones en agua a pH 2, 7 y 10 a 1320 ppm. Seguidamente, se tomó con una micropipeta un volumen de 9,8 mL de la dispersión y se adicionó en un frasco de vidrio, luego de ello, con otra micropipeta se adicionaron 0,2 mL de tolueno y se llevó a ultrasonido por 40 segundos a intervalos ON/OFF de 1 segundo para formar la emulsión.

La estabilidad de las emulsiones agua/nanomaterial/tolueno se estudió cualitativamente en el tiempo a 30 días y cuantitativamente mediante la medida del potencial Zeta, la cual, se realizó inmediatamente después de preparada la emulsión en el equipo Xetasizer nano ZS90 de Malvern Durómetro, en una celda capilar plegada desechable DTS6030 y con parámetros de índice de refracción de 1,33 y absorción de 0,001.

Con base en los resultados obtenidos en las medidas de potencial Zeta, se seleccionó el pH básico y se evaluó su efecto sobre la mojabilidad y la tensión interfacial en los sistemas tolueno/nanomaterial/agua pH 10 según los procedimientos descritos en los ítems 7.4.3 y 7.4.5.

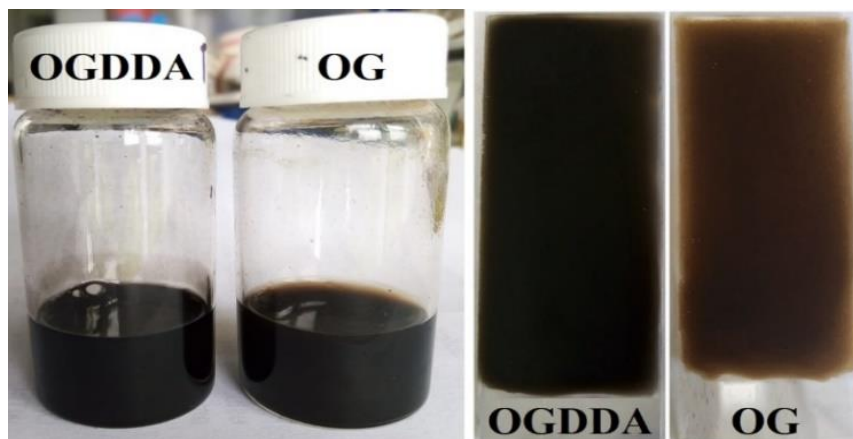
5.4.5 Mojabilidad

La mojabilidad de los nanomateriales sintetizados se determinó mediante la medida del ángulo de contacto haciendo uso del equipo KRUSS DSA 25E con software ADVANCE y empleando el método de la gota sésil descrito en la norma API RP42 (American Petroleum Institute, 1996).

La superficie sólida se preparó depositando lentamente en un portaobjetos de vidrio con una micropipeta 0,5 mL de una solución acuosa del nanomaterial a una concentración de 1000 ppm. El portaobjetos se cubrió completamente con el nanofluido y se secó a temperatura ambiente por 3 días. Pasado este tiempo, se obtuvo para cada nanomaterial una superficie sólida homogénea la cual se empleó para determinar el ángulo de contacto, ver figura 27.

Figura 27.

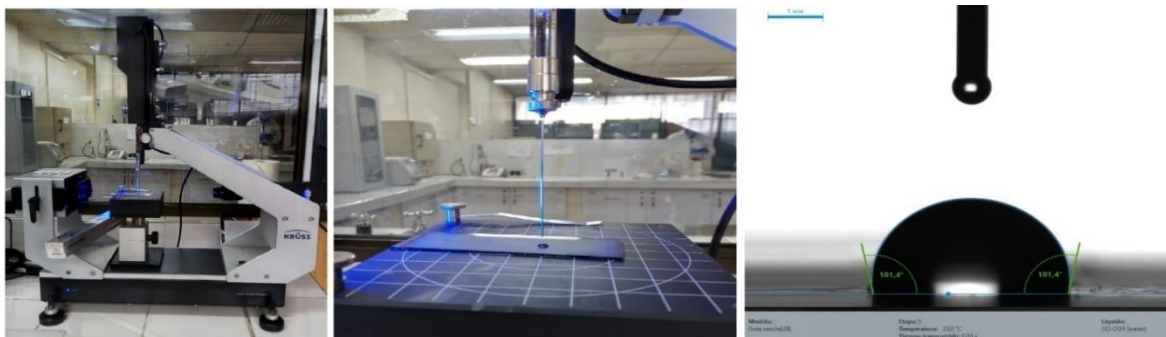
Soluciones y superficies sólidas de OG y OGDDA.



La medida se realizó depositando una gota de agua desionizada sobre la superficie sólida y se tomó el valor del ángulo de contacto de manera inmediata, a este valor se le designó el tiempo $t=0$, ver figura 28. Luego, cada 3 minutos se tomó dicho valor realizando un total de 5 medidas cada una por triplicado.

Figura 28.

Medida del ángulo de contacto.



6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización del OG y OGDDA

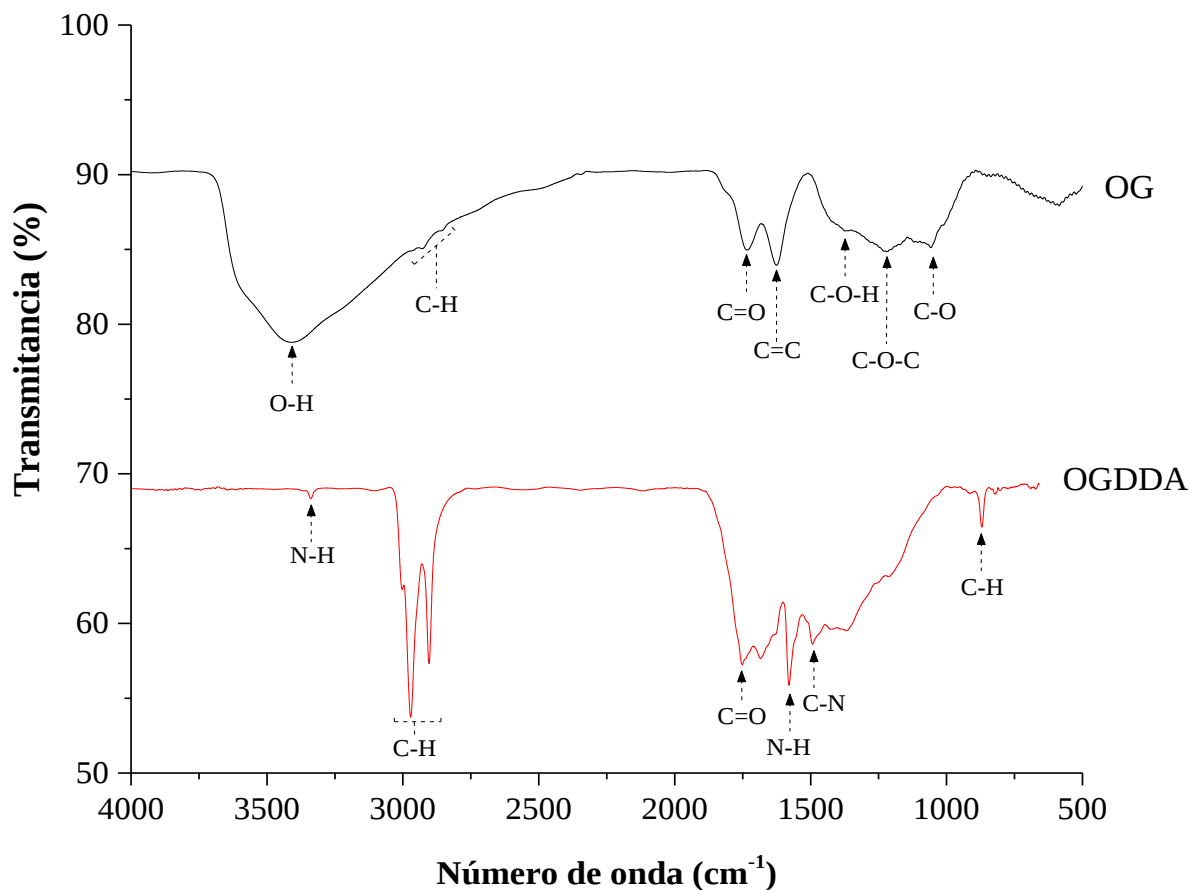
6.1.1 Espectroscopía Infrarroja

En la figura 29, se muestran los espectros FT-IR obtenidos para el OG y OGDDA. Para el OG se observan las bandas correspondientes a los estiramientos de los enlaces C–O–C de los grupos epóxido y los C–O de los alcoxidos en 1225 cm^{-1} y 1059 cm^{-1} respectivamente. En 1375 cm^{-1} y 3422 cm^{-1} se encuentran las bandas de los estiramientos de los enlaces C–OH y O–H de los hidroxilos.

En 1633 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a los estiramientos de los enlaces C=C propios de las regiones gráficas no oxidadas y en 1738 cm^{-1} el estiramiento del C=O de los grupos carbonilos. Finalmente, en 2856 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} y 2960 cm^{-1} están las bandas relacionadas con los estiramientos de los C–Hs de los carbonos sp^2 y sp^3 de la estructura del nanomaterial. La presencia de las bandas asociadas con las vibraciones de estos grupos funcionales confirma la síntesis del OG.

Figura 29.

Espectros FT-IR del OG y OGDDA sintetizados.

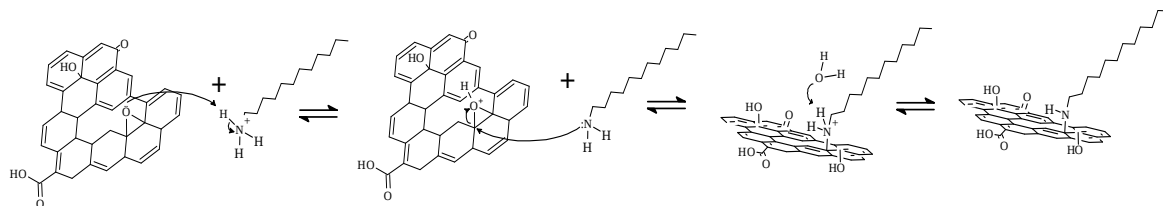


La interacción entre el OG y las aminas primarias puede ocurrir de dos formas, por sustitución nucleofílica, en donde el nitrógeno del grupo amino actúa como nucleófilo y ataca el centro electrofílico del epóxido provocando la apertura del anillo y la formación de enlaces covalentes C-N, ver figura 30 a. O también, mediante reacciones de amidación, en las que el nitrógeno actúa como nucleófilo atacando al carbono electrofílico de los carboxilos y, en consecuencia, se forman enlaces covalentes C-N, ver figura 30 b (Ryu & Shanmugharaj, 2014; Shanmugharaj et al., 2013).

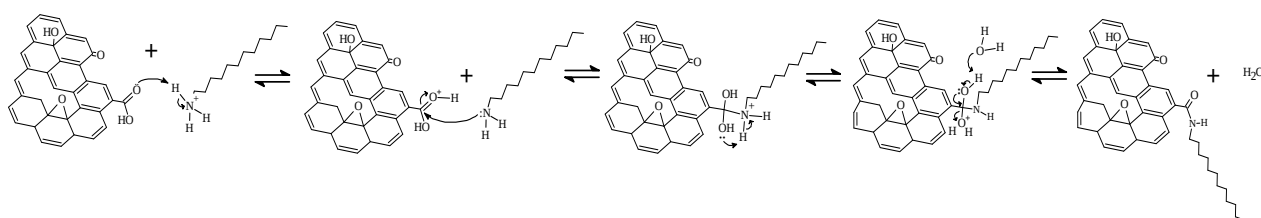
Figura 30.

Interacción OG-aminas: a) Reacción de sustitución nucleofílica y b) Reacción de amidación.

a)



b)



Luego de la funcionalización del OG, se evidencia en el espectro mostrado en la figura 29 que, en comparación con el OG, las bandas relacionadas con los estiramientos simétricos y asimétricos de los C-Hs en el OGDDA son mucho más intensas y una nueva banda 721 cm^{-1} , indicando la presencia de las cadenas alquílicas de la dodecilamina en la estructura del OG.

Asimismo, se observa que la banda del O-H en 3422 cm^{-1} y la del C-O en 1059 cm^{-1} presentes en el espectro del OG desaparecen para el OGDDA y se evidencia un corrimiento de la banda del C=O de 1738 cm^{-1} en el OG a 1643 cm^{-1} en el OGDDA. Adicionalmente, aparecen nuevas bandas en 3306 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} y 1465 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos de los enlaces N-H, la flexión N-H y, el estiramiento del C-N respectivamente. Lo anterior, sumado a una ligera reducción en la banda asociada a los grupos epóxido en el OGDDA, confirma la funcionalización del OG con dodecilamina mediante reacciones de amidación y sustitución nucleofílica.

6.1.2 Espectroscopía Raman

El espectro Raman del OG y del OGDDA se presenta en la figura 31. Para el OG se observa la banda D asociada con los defectos estructurales, los efectos de borde y las vibraciones fuera del plano de los carbonos sp^3 que corresponden a los grupos hidroxilo y epóxido en 1351 cm^{-1} y la banda G, relacionada con las vibraciones en el plano de los enlaces sp^2 provenientes de los carbonos con enlaces dobles conjugados en la red grafénica en 1576 cm^{-1} .

La relación I_D/I_G , es la relación de la intensidad relativa de estas bandas y su valor proporciona información acerca del desorden estructural en la red y de la cantidad de dominios sp^2 que puede ser útil para estimar el grado de oxidación del OG (Dimiev & Eigler, 2016; Pimenta et al., 2007). Esta relación se calcula con base en las áreas bajo la curva de la banda D y G, para el OG sintetizado fue de 1,566, ver tabla 1.

Figura 31.

Espectros Raman del OG y OGDDA.

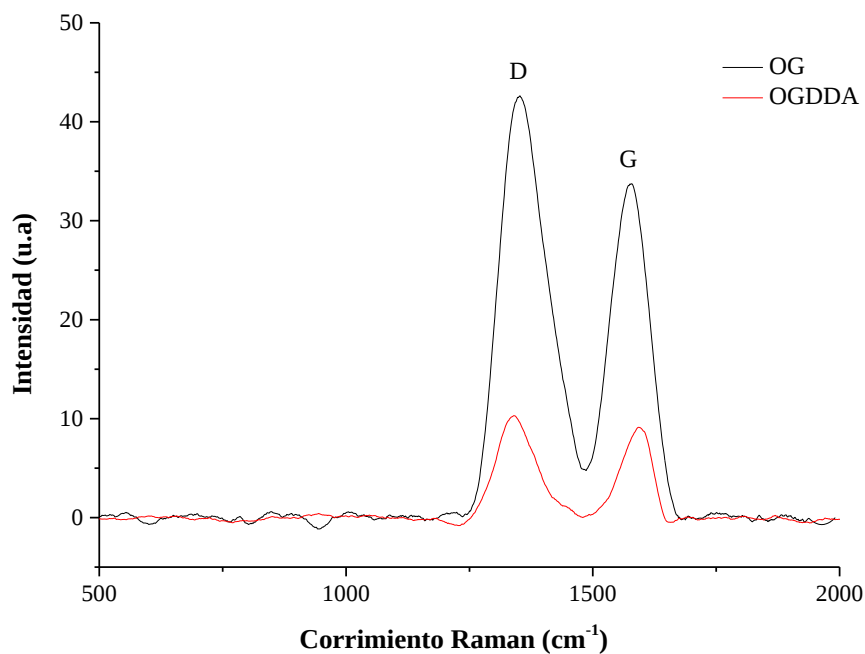


Tabla 1.*Relación I_D/I_G para el OG y el OGDDA.*

Nanomaterial	Área de la banda D	Área de la banda G	Relación I_D/I_G
OG	4938	3153	1,566
OGDDA	985,8	674,6	1,461

Por otra parte, en el OGDDA la banda D se encuentra ubicada en 1338 cm^{-1} y la banda G en 1595 cm^{-1} . El valor de la relación I_D/I_G fue de 1,461, el cual, es inferior al obtenido para el OG probablemente debido a una ligera reducción del OG durante la funcionalización, es decir, una restauración de la estructura sp^2 originada por el largo tiempo de reacción del OG a 60°C . Lo anterior, también explica el color negro que adquiere el OG tras la funcionalización con dodecilamina bajo esas condiciones de reacción (Jang et al., 2014).

6.1.3 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

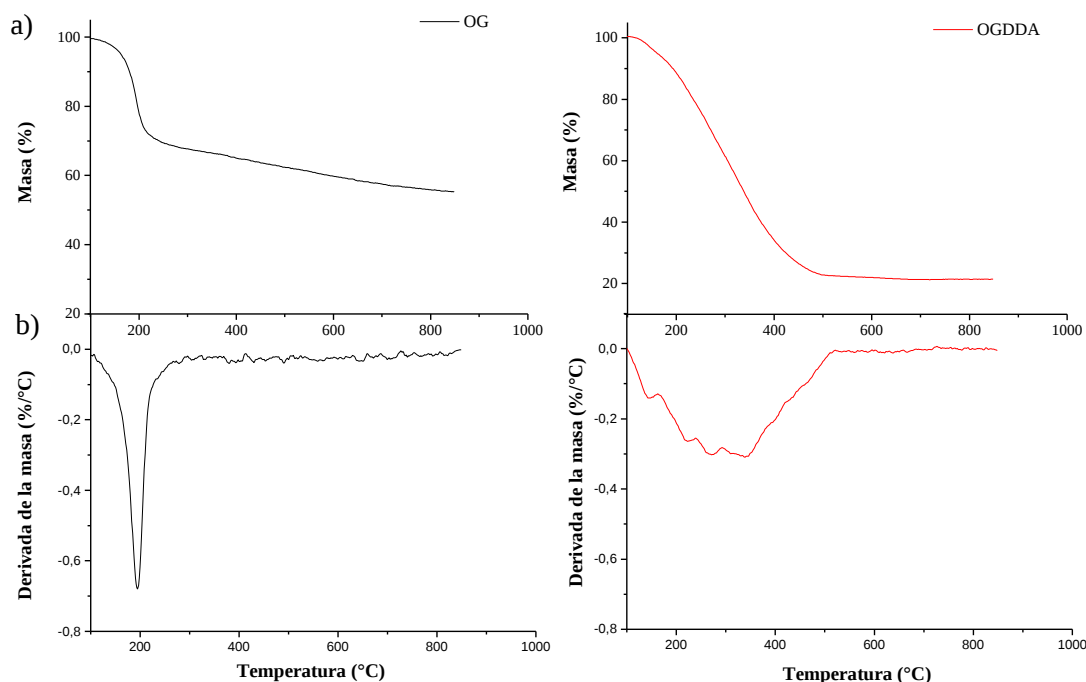
En los termogramas TGA/DTG del OG, se observa una pérdida de masa del 31% entre 100°C y 244°C debido a la degradación térmica de los grupos funcionales oxigenados y, a partir de esta temperatura una pérdida de masa gradual a causa de pirólisis de la estructura grafénica. La pérdida de masa total de OG a 800°C fue del 62% y la temperatura máxima de descomposición fue 194°C , ver figura 32.

Para el OGDDA, el termograma del TGA muestra una pérdida de masa del 88% entre 100°C y 496°C y, a partir de esa temperatura hasta 800°C este valor se mantuvo constante, ver figura 32. En el DTG puede observarse que en el rango mencionado hay aproximadamente cuatro pérdidas de masa a temperaturas de descomposición máxima de 149°C , 225°C , 270°C y 338°C . Estas pérdidas probablemente corresponden a la degradación térmica de las cadenas carbonadas de la DDA, a algunos grupos oxigenados que pueden estar presentes después de la funcionalización

en la estructura del OGDDA, a aminas enlazadas covalentemente en la estructura del OG y, por último, a la pirólisis de la estructura grafénica del nanomaterial.

Figura 32.

Termogramas a) TGA y b) DTG del OG y OGDDA.



El aumento en la temperatura de degradación del OGDDA indica una mayor estabilidad térmica en comparación con el OG posiblemente debido a la presencia de cadenas alquílicas de la DDA en la estructura del OG y a los mayores requerimientos energéticos para romper los enlaces covalentes que se forman durante la funcionalización.

6.2 Evaluación de la dispersabilidad y las propiedades interfaciales del OG y OGDDA

6.2.1 Dispersabilidad del OG y OGDDA en agua y tolueno

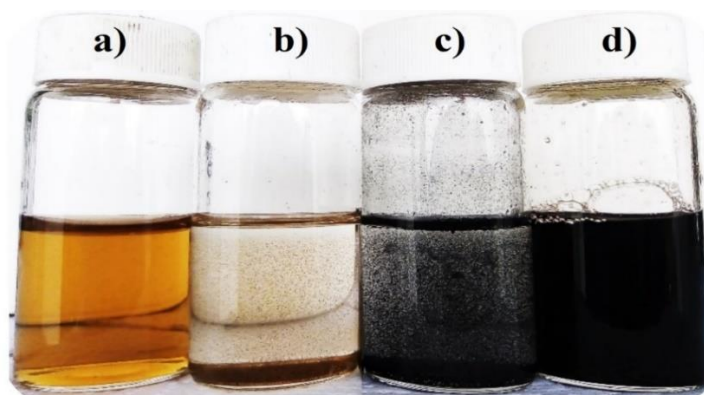
En la figura 33 se presenta el resultado de una prueba cualitativa de la dispersabilidad del OG y OGDDA en agua y tolueno. En ambos solventes el OG formó dispersiones coloidales, sin

embargo, se observó una mayor dispersabilidad en agua. Esto se debe al carácter polar conferido por los grupos oxigenados presentes en la estructura OG, los cuales, tienen la capacidad de ser donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno. Estos enlaces y los formados entre las moléculas de agua, permiten que las nanohojas del OG estén conectadas indirectamente formando dispersiones estables en el tiempo.

En cuanto a la dispersión coloidal del OG en tolueno, esta se formó por las interacciones π - π entre el anillo bencénico del tolueno y los dominios prístinos del grafeno en el OG, sin embargo, esta dispersión resultó ser muy inestable debido a la naturaleza principalmente hidrofílica del OG.

Figura 33.

Dispersabilidad del OG en a) agua y b) tolueno y del OGDDA en c) agua y d) tolueno.



Por otra parte, la modificación química del OG con dodecilamina reduce en éste el número de grupos funcionales oxigenados que forman enlaces de hidrógeno, disminuyendo de esta manera la polaridad del nanomaterial y, por ende, su dispersabilidad en agua, ver figura 33c. No obstante, se obtuvo una dispersión coloidal del OGDDA en agua originada por los puentes de hidrógeno formados entre estas moléculas y los grupos oxigenados presentes después de la funcionalización del OG, así como de los pares de electrones libres del nitrógeno de la dodecilamina.

La disminución del carácter hidrofílico del OG conlleva a un aumento de su carácter hidrofóbico, el cual, también aumenta por la inserción de las cadenas carbonadas de la

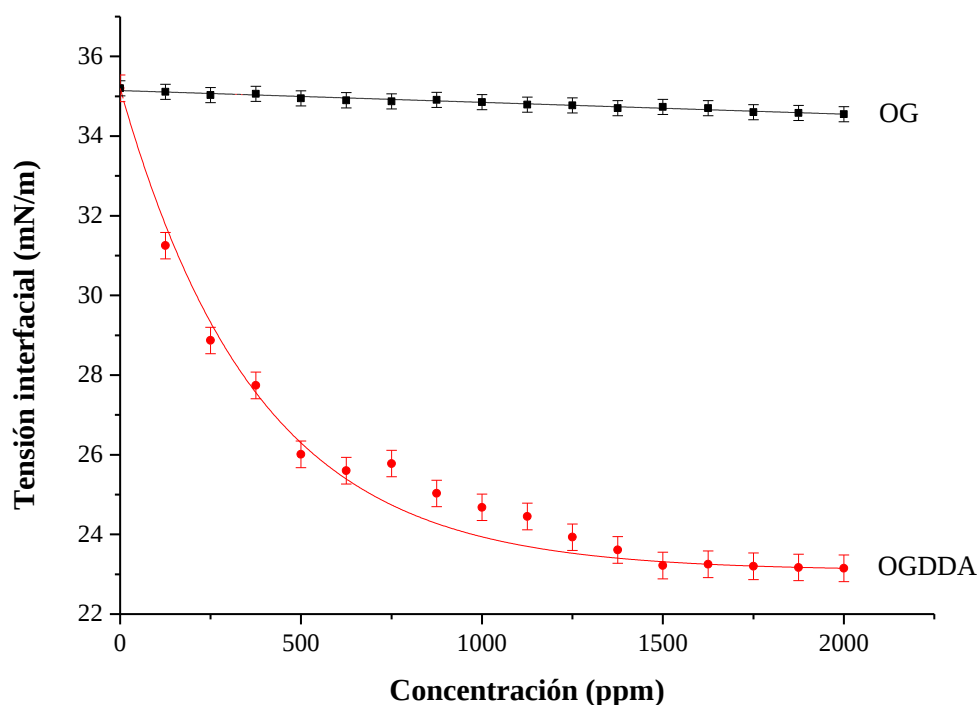
dodecilamina favoreciendo de esta manera su dispersabilidad en solventes no polares como el tolueno ver figura 33 d.

6.2.2 Tensión interfacial

A bajas concentraciones de OGDDA, la tensión interfacial disminuyó significativamente debido a la rápida adsorción del nanomaterial en la interfase del sistema tolueno/agua, ver figura 34. Una vez saturada la interfase con las nanohojas del OGDDA, el valor de la tensión interfacial alcanzó un mínimo en 23,4 mN/m y a partir de este valor el aumento de la concentración del OGDDA no generó ningún cambio relevante en el mismo.

Figura 34.

Curvas de tensión interfacial para los sistemas tolueno/nanofluido/agua, $\gamma_{\text{tol-agua}}$: 35,2 mN/m.



La ecuación de la curva del OGDA fue $y = 3,3497 e^{-\frac{x}{1020,9}} + 3,3482 e^{-\frac{x}{1020,8}} + 6,5103 e^{-\frac{x}{180,92}}$

+ y_0 y con base en ella, la concentración crítica para este nanomaterial fue de 1320 ppm. Respecto

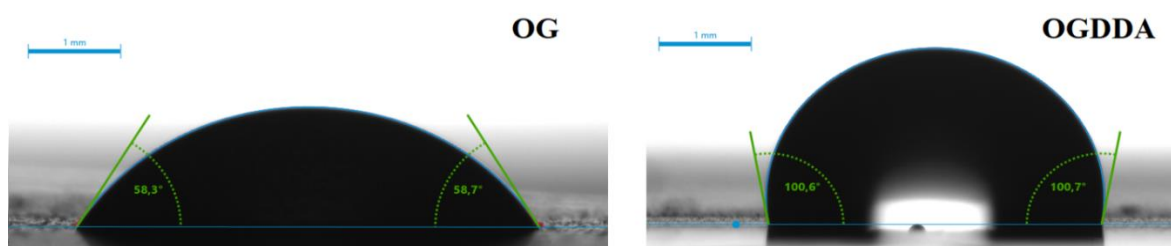
al OG, debido a la alta polaridad de este nanomaterial, no produjo un cambio significativo en el valor de la tensión interfacial del sistema tolueno/agua, cuyo valor se mantuvo constante en 34 mN/m, ver figura 34.

6.2.3 Mojabilidad

Al deja caer una gota de agua sobre la superficie sólida de OG, las moléculas de esta se extendieron sobre dicha superficie formando una gota ovalada y un ángulo de contacto promedio de $58,5^\circ$ como se observa en la figura 35. Lo anterior, confirma la hidrofiliicidad del OG, ya que la gota se extiende sobre la superficie debido a la superioridad de las fuerzas adhesivas en comparación con las cohesivas, lo que ocasiona el rompimiento de los enlaces de hidrógeno entre dichas moléculas y una deformación de la gota que genera un ángulo de contacto con la superficie inferior a 90° .

Figura 35.

Ángulo de contacto OG-Agua y OGDDA-Agua.

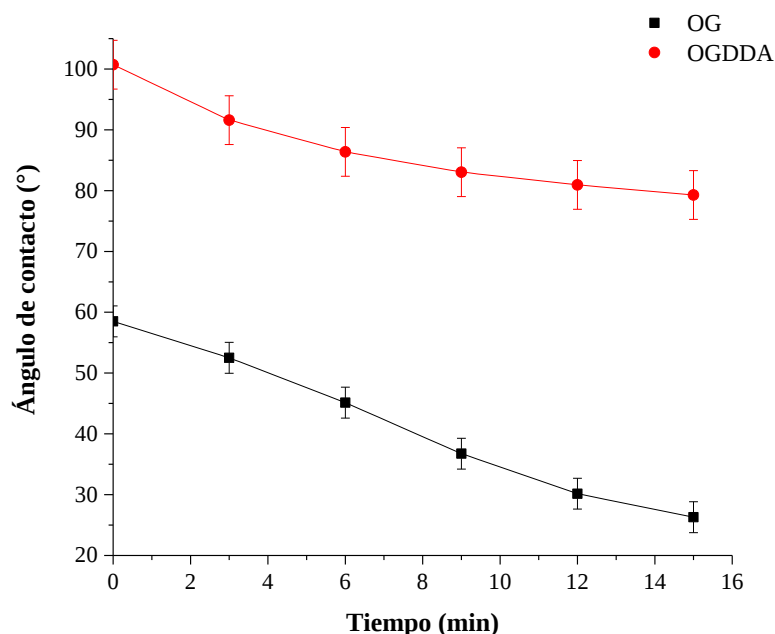


Por el contrario, cuando se deja caer la gota sobre la superficie sólida del OGDDA, las moléculas de agua no se extienden sobre la superficie, sino que se mantienen juntas formando una gota esférica y un ángulo de contacto promedio de $100,7^\circ$, ver figura 35. Esto demuestra un aumento en la naturaleza hidrofóbica del OGDDA que impide que tenga una fuerte interacción con las moléculas de agua predominando las interacciones cohesivas que las mantiene unidas.

En la figura 36, se presenta el valor promedio del ángulo de contacto medido cada 2 minutos para ambos nanomateriales. Se observa que con el pasar del tiempo va disminuyendo el valor del ángulo de contacto hasta alcanzar un valor de $26,3^\circ$ y $79,2^\circ$ para el OG y la OGDDA respectivamente. Esta disminución puede ser originada por la adsorción progresiva en el tiempo de las moléculas de agua en los nanomateriales sólidos.

Figura 36.

Valor promedio del ángulo de contacto nanomaterial-agua en el tiempo.



6.2.4 Emulsiones Pickering

La anfifilicidad de algunos nanomateriales y, en consecuencia, sus propiedades interfaciales, puede ajustarse variando el pH del medio en que se encuentran a fin de modificar el grado de ionización de los grupos funcionales presentes en su estructura (Kim et al., 2010).

Para el OG y el OGDDA sintetizados, se evaluó cualitativamente la capacidad para formar emulsiones Pickering en sistemas tolueno/agua a pH 2, 7 y 10. En la figura 37, se observa que ambos nanomateriales formaron emulsiones Pickering, es decir, que tienen la capacidad de actuar

como agentes emulsificantes. El tipo de emulsión formada, de acuerdo con los valores obtenidos para los ángulos de contacto OG-Agua y OGDDA-Agua, podría ser de O/W para el OG y de W/O para OGDDA.

Esta capacidad en los nanomateriales se debe a las interacciones ya descritas con cada una de las fases del sistema, ver figura 38 y 39. La estabilidad coloidal en dichas emulsiones se estableció mediante la determinación del potencial Zeta y como complemento un seguimiento cualitativo de estas en el tiempo.

Figura 37.

Emulsiones de OG/tolueno/agua a a) pH 7, b) pH 2, c) pH 10 y de OGDDA/tolueno/agua a d) pH 7, e) pH 2, f) pH 10.

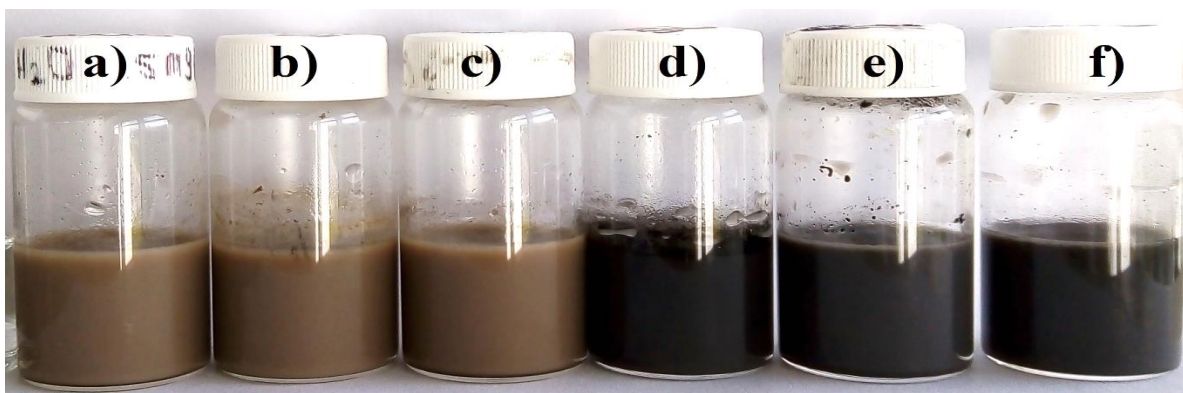


Figura 38.

Interacciones en la interfase del sistema agua/OG/tolueno.

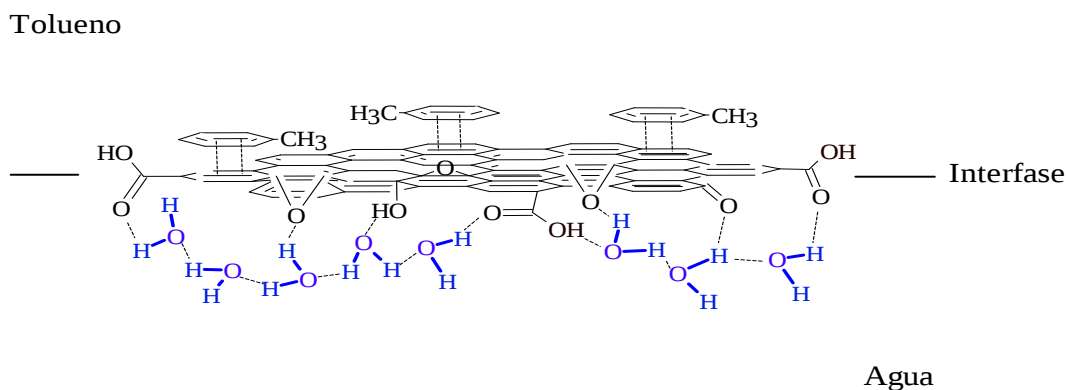
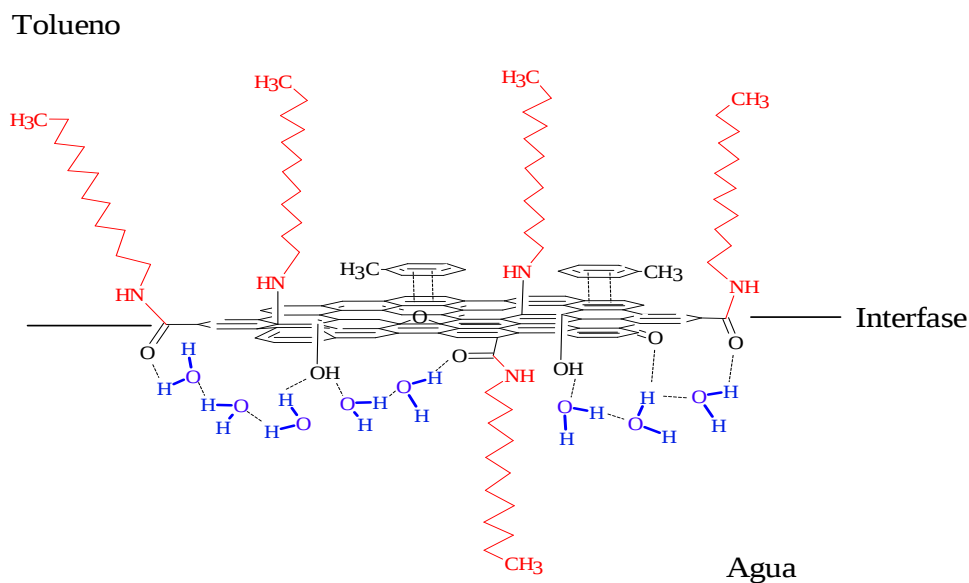


Figura 39.

Interacciones en la interfase del sistema agua/OGDDA/tolueno.



Los valores de potencial Zeta medidos para cada una de las emulsiones Pickering formadas se presentan en la figura 40 y en la tabla 2.

Figura 40.

Valores de potencial Zeta obtenidos para las emulsiones tolueno/nanofluido/agua.

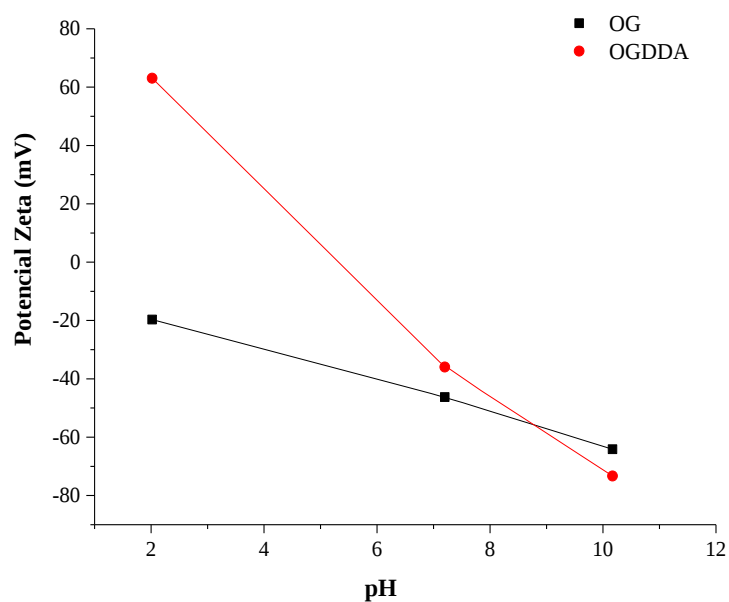


Tabla 2.

Valores de potencial Zeta para las emulsiones tolueno/nanomaterial/agua a pH 2, 7 y 10.

Emulsión	Potencial Zeta (mV) variando el pH del agua		
	pH 2	pH 7	pH 10
Tolueno/OG/agua	-19,7	-46,3	-64,1
Tolueno/OGDDA/agua	63,03	-36,0	-73,3

Estos resultados son consecuentes con la protonación a pH ácido de los $-\text{COO}^-$ del OG y del OGDDA, que origina una disminución en la densidad de carga superficial negativa y, en consecuencia, un aumento en el valor del potencial Zeta en comparación con el valor obtenido en agua a pH neutro. Para el OGDDA el valor del potencial a pH ácido fue superior respecto al del OG, debido a la protonación de los nitrógenos de los grupos amino que generan un aumento en la densidad de carga superficial positiva del nanomaterial. Por otra parte, a pH básico se desprotonan los $-\text{COOH}$ de los nanomateriales, aumentando con ello la densidad de carga superficial negativa y disminuyendo el valor del potencial Zeta.

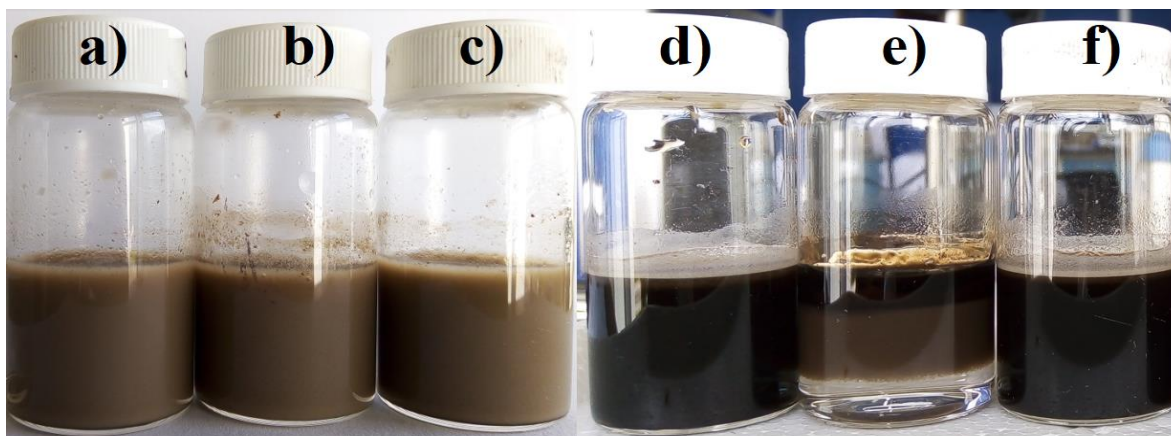
El aumento en la densidad de carga superficial negativa o positiva, contribuye en la estabilidad de la emulsión porque incrementa las fuerzas intermoleculares repulsivas que impiden la coalescencia de las gotas de la fase dispersa y, aumenta la anfifilicidad en nanomateriales hidrofóbicos debido al incremento de la hidrofiliicidad en los mismos.

En las figuras 41 y 42 se comparan cualitativamente las emulsiones formadas con el OG y OGDDA el día 1 y el día 30. Para el OG, el día 30 se evidenció la separación de las fases correspondientes al agua y al tolueno en las emulsiones preparadas con agua a pH 7 y 10 y el nanomaterial debido a su hidrofiliicidad estaba disperso en la fase acuosa. A pH 2, se observó la formación de 4 fases, la primera correspondiente al agua a pH ácido, la segunda a la floculación de

las gotas en la emulsión, la tercera al nanomaterial disperso en la fase acuosa y, por último, la fase oleosa, ver figura 41.

Figura 41.

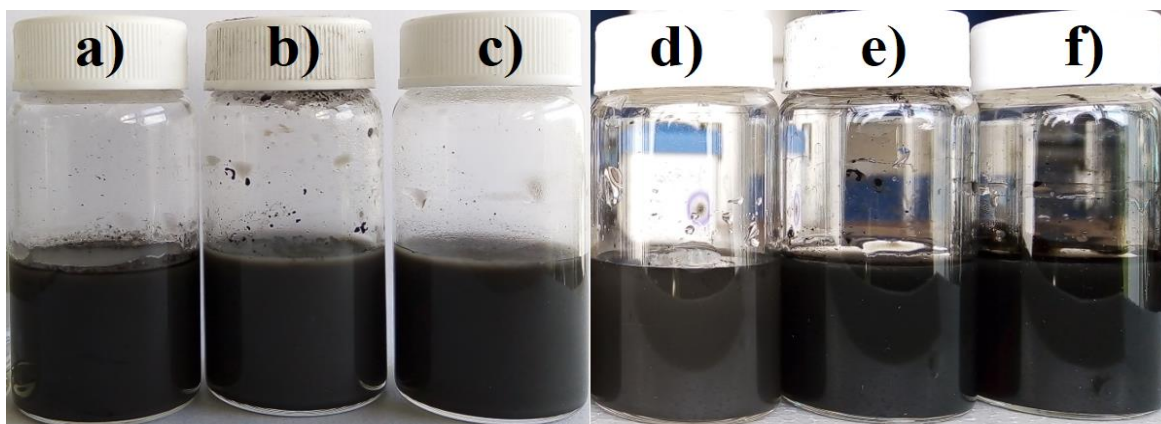
Emulsiones día 1 OG/tolueno/agua a a) pH 7, b) pH 2, c) pH 10 y día 30 d) pH 7, e) pH 2 día 30, f) pH 10.



Por otra parte, las emulsiones con OGDDA aún estaban formadas al día 30, lo que indica una mayor estabilidad coloidal en este nanomaterial, ver figura 42.

Figura 42.

Emulsiones día 1 OGDDA/tolueno/agua a a) pH 7, b) pH 2, c) pH 10 y día 30 d) pH 7, e) pH 2, f) pH 10.



Cabe resaltar, que el potencial Zeta medido para el OG y el OGDDA, solo está relacionado con las fuerzas de interacción electrostáticas en las partículas coloidales e indica el potencial que se requiere para penetrar la doble capa eléctrica y facilitar el contacto entre las gotas dispersas. Sin embargo, no solo estas interacciones contribuyen en la estabilidad coloidal del nanomaterial, sino también, entre otros, las barreras estéricas debidas a la estructura del nanomaterial que limitan su acercamiento, tal es el caso de las cadenas carbonadas de la dodecilamina en las nanohojas del OGDDA, lo que podría ser una explicación a la mayor estabilidad coloidal exhibida por éste.

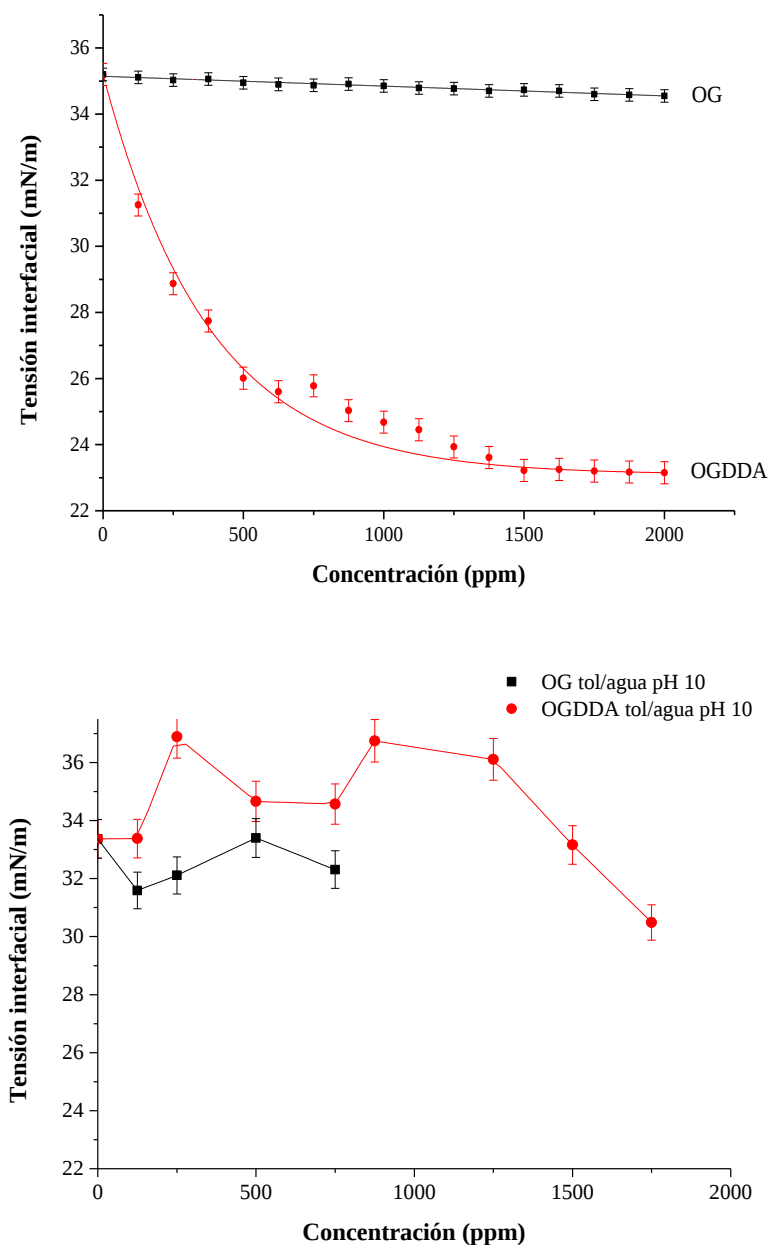
6.2.5 Efecto del pH sobre la estructura del OG y OGDDA: Evaluación de la tensión interfacial y el ángulo de contacto

Con base en los resultados obtenidos mediante el potencial Zeta, se seleccionó el pH básico para evaluar el efecto sobre la mojabilidad de los nanomateriales y la tensión interfacial en el sistema agua/nanomaterial/tolueno.

En la figura 43, se presenta la gráfica obtenida para la tensión interfacial de los sistemas nanofluido/tolueno/agua a pH 10 y se observa que a diferencia de las curvas de tensión interfacial de los sistemas evaluados con agua a pH 7, no hubo una tendencia definida en la reducción de la tensión interfacial. Para el sistema con OG, no se realizaron por completo las medidas de tensión interfacial debido a que la fase en que se formaba la gota era muy oscura a concentraciones superiores a 750 ppm y el equipo no la detectaba. Sin embargo, con los resultados obtenidos es posible comparar estas medidas con las de igual concentración para los mismos nanofluidos a pH 7, y establecer que general no hubo un cambio significativo en esta propiedad interfacial, posiblemente debido al aumento en la hidrofiliidad de los mismos producto de la ionización de los grupos funcionales a este pH.

Figura 43.

Comparación de la tensión interfacial de los sistemas nanofluido/tolueno/agua a pH 7 y pH 10.



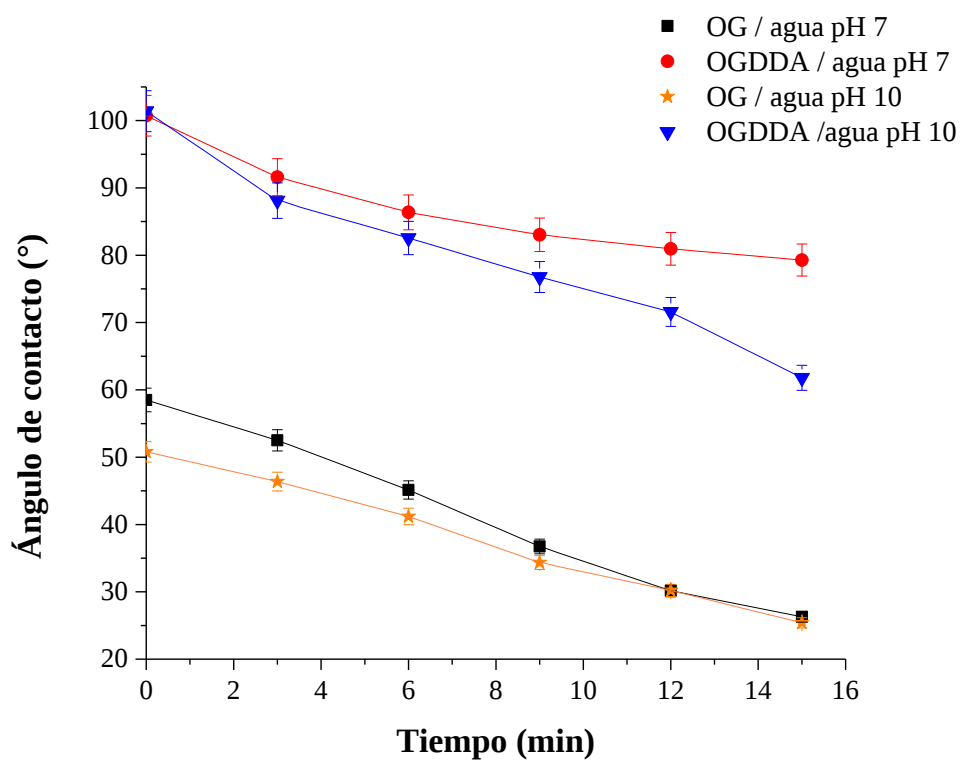
Por otra parte, en la figura 44 se comparan los valores obtenidos para los ángulos de contacto entre la superficie sólida de los nanomateriales y el agua a pH 7 y pH 10. La tendencia de la medida del ángulo de contacto en el tiempo es la misma para ambos nanomateriales y la razón de la disminución en el tiempo de dicho valor fue dada previamente. El valor promedio del ángulo

de contacto a $t=0$ entre la superficie del OGDDA y el agua a pH 10 fue de 101.04° , valor que es muy próximo a 100.72° que fue el obtenido con el agua a pH 7, probablemente esta proximidad se debe a que el aumento en la hidrofiliicidad no contribuye significativamente en el aumento de las fuerzas adhesivas que favorecen la deformación de la gota en la superficie.

Caso contrario ocurre con el ángulo de contacto medido para el OG-agua pH 10, que a $t=0$ tuvo un valor promedio de 50.8° , el cual, fue ligeramente menor en comparación con el obtenido a pH 7 de 58.5° . La disminución a este pH se debe al aumento en las fuerzas adhesivas a causa de la desprotonación de los grupos oxigenados ionizables presentes en la estructura del OG.

Figura 44.

Comparación en el tiempo del valor del ángulo de contacto de los sistemas nanomaterial-agua a pH 7 y pH 10.



7. Conclusiones

Se sintetizó OG mediante el método de Hummers modificado y se funcionalizó covalentemente con dodecilamina a través de reacciones de amidación y sustitución nucleofílica.

Se caracterizaron térmica y espectroscópicamente los nanomateriales obtenidos mediante el uso de las técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopía Raman y Análisis termogravimétrico.

La inserción de las cadenas alquílicas en la estructura del OG produjo un cambio en la mojabilidad del nanomaterial cuyo valor de ángulo de contacto con el agua aumentó de 58,5° a 100,7°, favoreciendo dispersabilidad en solventes no polares. Asimismo, aumentó su temperatura de degradación de 244°C a 496°C por la formación de enlaces covalentes con la dodecilamina.

La funcionalización del OG con moléculas hidrofóbicas como la dodecilamina, permitió obtener un nanomaterial superficialmente activo y anfifílico, capaz de reducir la tensión interfacial en un sistema agua/nanomaterial/tolueno desde 35,2 mN/m hasta 23,4 mN/m y de actuar como agente emulsificante en la formación de emulsiones Pickering estables a 30 días a diferentes pH del sistema, convirtiéndose de esta manera en un potencial candidato para ser empleado en el recobro mejorado químico de hidrocarburos.

8. Recomendaciones

Se recomienda realizar la síntesis del OG a diferentes tiempos de oxidación para evaluar el efecto del grado de oxidación sobre las propiedades interfaciales del nanomaterial.

Asimismo, se sugiere funcionalizar el OG con alquilaminas de diferente longitud de cadena carbonada para establecer el efecto de dicha longitud sobre las propiedades interfaciales del nanomaterial.

Se recomienda evaluar la estabilidad coloidal en las emulsiones Pickering modificando parámetros como la relación volumétrica de las fases que componen el sistema, la composición de la fase oleosa y la presencia de sales en la fase acuosa.

Se sugiere emplear otras técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido con fin de obtener información morfológica y topográfica de las superficies de los nanomateriales sintetizados.

Referencias bibliográficas

- Almahfood, M., & Bai, B. (2018). The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171(May), 196–210. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.030>
- American Petroleum Institute. (1996). *API RP 42 - Recommended Practices for Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation*.
- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102(SUPPL.), 503–546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Mahmood, S. M., Zulkifli, N. N., Akbari, S., & Hussien, O. S. E. (2019). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>
- Bergese, P., & Colombo, I. (2014). Thermodynamics of (Nano)interfaces. In *Colloidal Foundations of Nanoscience*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59541-6.00001-1>
- Binks, B. P., & Fletcher, P. D. I. (2001). Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and “Janus” particles. *Langmuir*, 17(16), 4708–4710. <https://doi.org/10.1021/la0103315>
- Binks, Bernard P. (2002). Particles as surfactants -similarities and differences. *SPE Journal*, 19(3), 437–442. <https://doi.org/10.2118/141256-PA>
- Böker, A., & Russell, T. P. (2007). Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Soft Matter*. <https://doi.org/10.1002/9783527682300>

- Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D. H., & Schniepp, H. C. (2012). Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), 24992–25002. <https://doi.org/10.1039/c2jm34517j>
- Castro, R., Maya, G., Mercado, D., Trujillo, M., Soto, C., & Pérez, H. (2010). Enhanced Oil Recovery (EOR) status - Colombia. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Proceedings*, 2, 1184–1190. <https://doi.org/10.2118/139199-ms>
- Danesh, A. (1998). PVT and Phase Behaviour Of Petroleum Reservoir Fluids. *Developments in Petroleum Science*, 47(C), 281–299. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(98\)80030-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(98)80030-7)
- Destribats, M., Gineste, S., Laurichesse, E., Tanner, H., Leal-Calderon, F., Héroguez, V., & Schmitt, V. (2014). Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties? *Langmuir*, 30(31), 9313–9326. <https://doi.org/10.1021/la501299u>
- Diaz, C. C. (2015). *Síntesis de partículas Janus mediante funcionalización química directa y evaluación de su efecto tensoactivo*. 1–28.
- Dimiev, A. M., & Eigler, S. (2016). Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. In *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1002/9781119069447>
- Dimiev, A. M., & Tour, J. M. (2014). Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 8(3), 3060–3068. <https://doi.org/10.1021/nn500606a>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, W., & Ruoff, R. S. (2010). *The chemistry graphene oxide*. <https://doi.org/10.1039/b917103g>
- Druetta, P., Raffa, P., & Picchioni, F. (2019). Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design. *Applied Energy*, 252(May). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113480>
- Dynamics, M., & Carlo, M. (n.d.). *INTERFACIAL TENSION : MOLECULAR INTERPRETATION*.
- Eastoe, J., & Tabor, R. F. (2014). Surfactants and Nanoscience. In *Colloidal Foundations of*

Nanoscience. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59541-6.00006-0>

- Eigler, S., & Hirsch, A. (2014). Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(30), 7720–7738. <https://doi.org/10.1002/anie.201402780>
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., & Williams, R. A. (1995). Surface interaction potentials. *Particle Deposition and Aggregation*, 0, 33–67. <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-0743-8.50007-8>
- Fan, H., & Striolo, A. (2012). Nanoparticle effects on the water-oil interfacial tension. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 86(5), 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.051610>
- Fei, X., Xia, L., Chen, M., Wei, W., Luo, J., & Liu, X. (2016). Preparation and application of water-in-Oil emulsions stabilized by modified graphene oxide. *Materials*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/ma9090731>
- Fernandez-Rodriguez, M. A., Song, Y., Rodríguez-Valverde, M. Á., Chen, S., Cabrerizo-Vilchez, M. A., & Hidalgo-Alvarez, R. (2014). Comparison of the interfacial activity between homogeneous and Janus gold nanoparticles by pendant drop tensiometry. *Langmuir*, 30(7), 1799–1804. <https://doi.org/10.1021/la404194e>
- Gao, H. M., Lu, Z. Y., Liu, H., Sun, Z. Y., & An, L. J. (2014). Orientation and surface activity of Janus particles at fluid-fluid interfaces. *Journal of Chemical Physics*, 141(13). <https://doi.org/10.1063/1.4897185>
- Gbadamosi, A. O., Junin, R., Manan, M. A., Agi, A., & Yusuff, A. S. (2019). An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. In *International Nano Letters* (Vol. 9, Issue 3). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s40089-019-0272-8>
- Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., Hobza, P.,

- Zboril, R., & Kim, K. S. (2012). Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approach. *Chemical Reviews*, 112(11), 6156–6214.
- Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, 116(9), 5464–5519. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>
- Giustiniani, A., Drenckhan, W., & Poulard, C. (2017). Interfacial tension of reactive, liquid interfaces and its consequences. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247, 185–197. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.017>
- Goddard, E. D. (1989). Surfactants and interfacial phenomena. In *Colloids and Surfaces* (Vol. 40). [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80030-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80030-7)
- Hadgiivanova, R., Diamant, H., & Andelman, D. (2011). Kinetics of surfactant micellization: A free energy approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(22), 7268–7280. <https://doi.org/10.1021/jp1073335>
- He, W., Ge, J., Zhang, G., Jiang, P., & Jin, L. (2019). Effects of Extended Surfactant Structure on the Interfacial Tension and Optimal Salinity of Dilute Solutions [Research-article]. *ACS Omega*, 4(7), 12410–12417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00495>
- 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>
- Imani, I. M., Azizian, S., Noei, N., & Rasheed, A. (2020). Study of O/W emulsion stability in presence of SDS and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124191. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124191>

- Jang, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 424, 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.018>
- Kasiri, N., & Bashiri, A. (2011). Wettability and its effects on oil recovery in fractured and conventional reservoirs. *Petroleum Science and Technology*, 29(13), 1324–1333. <https://doi.org/10.1080/10916460903515540>
- Katepalli, H. (2014). Formation and stability of emulsions: effect of surfactant- particle interactions and particle shape. *Open Access Dissertations*, 1–70. http://digitalcommons.uri.edu/oa_diss%0Ahttp://digitalcommons.uri.edu/oa_diss
- 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>
- Kong, L., Saar, K. L., Jacquat, R., Hong, L., Levin, A., Gang, H., Ye, R., Mu, B., & Knowles, T. P. J. (2017). Mechanism of biosurfactant adsorption to oil/water interfaces from millisecond scale tensiometry measurements. *Interface Focus*, 7(6). <https://doi.org/10.1098/rsfs.2017.0013>
- Kumar, S., & Mandal, A. (2016). Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery. *Applied Surface Science*, 372, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.024>
- Kwok, D. Y., & Neumann, A. W. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 81, Issue 3). [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)
- Lake, L. W., Schmidt, R. L., & Venuto, P. B. (1992). A niche for enhanced oil recovery in the 1990s. *Oilfield Review*, 4(1), 55–61.

- 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>
- Liao, Y. C., Basaran, O. A., & Franses, E. I. (2003). Micellar Dissolution and Diffusion Effects on Adsorption Dynamics of Surfactants. *AIChE Journal*, 49(12), 3229–3240. <https://doi.org/10.1002/aic.690491222>
- Lin, Z., Liu, Y., & Wong, C. P. (2010). Facile fabrication of superhydrophobic octadecylamine-functionalized graphite oxide film. *Langmuir*, 26(20), 16110–16114. <https://doi.org/10.1021/la102619n>
- Lu, G. W., & Gao, P. (2010). Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. In *Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-2025-2.10003-4>
- Luo, D., Wang, F., Zhu, J., Cao, F., Liu, Y., Li, X., Willson, R. C., Yang, Z., Chu, C. W., & Ren, Z. (2016). Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High performance at low concentration. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(28), 7711–7716. <https://doi.org/10.1073/pnas.1608135113>
- 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>
- McCoy, T. M., Pottage, M. J., & Tabor, R. F. (2014). Graphene oxide-stabilized oil-in-water emulsions: PH-controlled dispersion and flocculation. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(8), 4529–4535. <https://doi.org/10.1021/jp500072a>
- Melrose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). Emulsiones de Pickering. *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015*, 1. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Mi, X., Wang, X., Gao, C., Su, W., Zhang, Y., Tan, X., Gao, J., & Liu, Y. (2020). Modified reduced graphene oxide as stabilizer for Pickering w/o emulsions. *Journal of Materials Science*, 55(5), 1946–1958. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04066-7>
- Miller, R., & Fainerman, V. B. (2001). Surfactant Adsorption Layers At Liquid-Fluid Interfaces. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, 1, 383–421. <https://doi.org/10.1016/b978-012513910-6/50013-x>
- Mohrbach, H. (2005). Kinetics of nonionic surfactant adsorption at a fluid-fluid interface from a micellar solution. *Journal of Chemical Physics*, 123(12). <https://doi.org/10.1063/1.2036968>
- Mohsenatabar Firozjahi, A., & Saghafi, H. R. (2019). Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation. *Petroleum*. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.09.003>
- Moore, J., & Cerasoli, E. (2016). Particle light scattering methods and applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (3rd ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00040-6>
- Myers, D. (1999). *Surfaces, interfaces, and colloids* (Vol. 4).
- Nakama, Y. (2017). Surfactants. In *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X>
- Neuberger, N., Adidharma, H., & Fan, M. (2018). Graphene: A review of applications in the petroleum industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.016>
- Nguyen, B. D., Ngo, T. K., Bui, T. H., Pham, D. K., Dinh, X. L., & Nguyen, P. T. (2015). The impact of graphene oxide particles on viscosity stabilization for diluted polymer solutions using in enhanced oil recovery at HTHP offshore reservoirs. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6(1). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/1/015012>

- Nguyen, T. T., Morgan, C., Poindexter, L., & Fernandez, J. (2019). Application of the Hydrophilic–Lipophilic Deviation Concept to Surfactant Characterization and Surfactant Selection for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*, 22(5), 983–999. <https://doi.org/10.1002/jsde.12305>
- Noskov, B. A. (2002). Kinetics of adsorption from micellar solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95(2–3), 237–293. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00085-3)
- Park, S. J., & Seo, M. K. (2011). Intermolecular Force. In *Interface Science and Technology* (Vol. 18). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00001-3>
- Pendant drop method - DataPhysics Instruments*. (n.d.). Retrieved October 31, 2019, from <https://www.dataphysics-instruments.com/us/knowledge/understanding-interfaces/pendant-drop-method/>
- Peng, B., Zhang, L., Luo, J., Wang, P., Ding, B., Zeng, M., & Cheng, Z. (2017). A review of nanomaterials for nanofluid enhanced oil recovery. *RSC Advances*, 7(51), 32246–32254. <https://doi.org/10.1039/c7ra05592g>
- 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>
- Radnia, H., Rashidi, A., Solaimany Nazar, A. R., Eskandari, M. M., & Jalilian, M. (2018). A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 795–806. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.070>
- Rosen, M. J. (2004). Emulsification by Surfactants. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 303–331. <https://doi.org/10.1002/0471670561.ch8>
- Ryu, S. H., & Shanmugharaj, A. M. (2014). Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene

nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 244, 552–560.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.101>

Sajbidor, J., Kronberg, B., Holmberg, K., Lindman, B., Foams, S., Kronberg, B., Holmberg, K.,

Lindman, B., Mckelvey, C. A., Kronberg, B., Holmberg, K., Lindman, B., Thomas, T., Group,

P., Mixtures, P., Holmberg, K., Kronberg, B., Chern, C.-S., Systems, P., ... Lindman, B.

(2014). Chapter 12: Surface and interfacial tension. *Surface Chemistry of Surfactants and*

Polymers, Chapter 9, 231–249.

<http://dx.doi.org/10.1002/9781118695968.ch1%5Cnhttp://doi.wiley.com/10.1002/97811186>

95968.ch3%5Cnhttp://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118695968.ch5/summary%

5Cnhttp://doi.wiley.com/10.1002/9781118695968.ch7%5Cnhttp://doi.wiley.com/10.1002/9

781118

Santana-Solano, J., Quezada, C. M., Ozuna-Chacón, S., & Arauz-Lara, J. L. (2012). Spontaneous

emulsification at the water/oil interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects, 399, 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.032>

Schlossman, M. L., & Tikhonov, A. M. (2008). Molecular ordering and phase behavior of

surfactants at water-oil interfaces as probed by X-ray surface scattering. *Annual Review of*

<i>Physical</i>	<i>Chemistry,</i>	59,	153–177.
-----------------	-------------------	-----	----------

<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093822>

Schuster, J. M., Schvezov, C. E., & Rosenberger, M. R. (2015). Influence of Experimental

Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Drop Method.

Procedia Materials Science, 8(2009), 742–751. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.131>

Shanmugharaj, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization,

and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying

amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148–154.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.054>

Shao, J. J., Lv, W., & Yang, Q. H. (2014). Self-assembly of graphene oxide at interfaces. *Advanced Materials*, 26(32), 5586–5612. <https://doi.org/10.1002/adma.201400267>

Sharma, M. K., & Shah, D. O. (1989). *Use of surfactants in oil recovery*. In *Developments in Petroleum Science*. 17, 255–315.

Sheng, J. J. (2011). Introduction. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/b978-1-85617-745-0.00001-2>

Staszak, M. (2016). A Linear Diffusion Model of Adsorption Kinetics at Fluid/Fluid Interfaces. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19(2), 297–314. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1789-8>

Suleimanov, B. A., Ismailov, F. S., & Veliyev, E. F. (2011). Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2), 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.06.014>

Sun, Z., Feng, T., & Russell, T. P. (2013). Assembly of graphene oxide at water/oil interfaces: Tessellated nanotiles. *Langmuir*, 29(44), 13407–13413. <https://doi.org/10.1021/la402436w>

Taherpour, A., & Hashemi, A. (2018). A novel formulation of the pickering emulsion stabilized with silica nanoparticles and its thermal resistance at high temperatures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(12), 1710–1720. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1461645>

Tajik, S., Shahrabadi, A., Rashidi, A., Jalilian, M., & Yadegari, A. (2018). Application of functionalized silica-graphene nanohybrid for the enhanced oil recovery performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 556, 253–265. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.029>

Wang, X., & Alvarado, V. (2008). Effect of salinity and pH on pickering emulsion stability.

Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 4(September), 2676–2692.

<https://doi.org/10.2118/115941-ms>

Wu, H., Yi, W., Chen, Z., Wang, H., & Du, Q. (2015). Janus graphene oxide nanosheets prepared via Pickering emulsion template. *Carbon*, 93(May), 473–483.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.083>

Wu, J., & Ma, G. H. (2016). Recent Studies of Pickering Emulsions: Particles Make the Difference. *Small* (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 12(34), 4633–4648.
<https://doi.org/10.1002/smll.201600877>

Yang, H., Li, J.-S., & Zeng, X. (2018). Correlation between Molecular Structure and Interfacial Properties of Edge or Basal Plane Modified Graphene Oxide. *ACS Applied Nano Materials*, 1(6), 2763–2773. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00405>

Yang, Y., Fang, Z., Chen, X., Zhang, W., Xie, Y., Chen, Y., Liu, Z., & Yuan, W. (2017). An overview of pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications. *Frontiers in Pharmacology*, 8(MAY), 1–20.
<https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00287>

Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC Advances*, 10(26), 15328–15345.
<https://doi.org/10.1039/d0ra01068e>

Yunfei, H., Yazhuo, S., Honglai, L., Dominique, L., & Anniina, S. (2012). Surfactant adsorption onto interfaces: Measuring the surface excess in time. *Langmuir*, 28(6), 3146–3151.
<https://doi.org/10.1021/la2047454>