

Síntesis y caracterización de derivados aminados de óxido de grafeno y su evaluación sobre las propiedades interfaciales en sistemas aceite-agua

Cindy Julieth Romero Jaimes

Trabajo de investigación presentado para optar al título de Magíster en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Química

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Magíster en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2021

*A mi familia, gracias por su apoyo, comprensión y amor.*

### **Agradecimientos**

A los profesores Enrique Mejía y Rafael Cabanzo por su apoyo, paciencia y confianza, así como todo el conocimiento transmitido en todo mi proceso de formación profesional hasta el momento.

A Liliana Gutierrez por su gran colaboración en la revisión y corrección del manuscrito final, y a Nelson Gutierrez por sus debates y discusiones respecto a las cuestiones más dudosas de la existencia humana y la ciencia.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular por todos los buenos recuerdos, las enseñanzas y aprendizajes compartidos. Además, un particular agradecimiento a David, Natalia, Yuli, Ximena, Germán, Mariana, Ivette, Sergio y William por sus valiosos comentarios, opiniones y recomendaciones.

Un especial agradecimiento al profesor Nicolas Santos Santos por permitirme trabajar en conjunto con el Grupo de Investigación en Tomografía y facilitar la aprobación de un auxilio económico para la realización mis estudios. Así mismo, a las profesionales Elizabeth, Alba, Catalina, Silvia y Carolina que fueron un gran apoyo en todo el proceso administrativo. Del mismo modo, a los Ingenieros Jimena, Raúl, Atala, Anguie, María Elvira y Jhon por su ayuda, recomendaciones e interesantes debates alrededor de los temas de recobro mejorado.

Al Laboratorio de Rayos X en cabeza del profesor José Henao por su colaboración en la toma de los difractogramas.

Al Laboratorio de Espectroscopia y a su analista Ximena Calderon por su gran colaboración en la toma de espectros Infrarrojo, Raman y por toda su gestión en la búsqueda de infraestructura requerida para el desarrollo de esta investigación.

Al grupo de investigación CICAT por permitirme realizar las mediciones de ángulo de contacto y tensión interfacial. En particular al Ingeniero Rodrigo Valderrama por su gran colaboración y sugerencias en todas las mediciones realizadas.

Al laboratorio SurfLab y a su analista Sergio Rincón por la obtención de los espectros XPS, el suministro de material de capacitación, consejos y sugerencias para los análisis de datos.

A Iovana, Fernanda y Sheylla por su linda amistad y por siempre animarme a continuar luchando por mis sueños. Al igual que a Mary, Silvia, Paula, Diana, Jesús, Sebastián y Juan Camilo por su gran compañerismo y apoyo constante.

**Tabla de Contenidos**

	Pág.
Introducción .....	19
1. Marco conceptual .....	23
1.1. Recobro mejorado de petróleo .....	23
1.2. Emulsión .....	24
1.3. Nanofluidos.....	28
1.4. Óxido de grafeno .....	28
1.5. Tensión interfacial .....	31
1.6. Método de gota colgante.....	33
1.7. Humectabilidad.....	34
2. Materiales y métodos .....	36
2.1. Reactivos.....	36
2.2. Síntesis de óxido de grafeno .....	37
2.3. Ensayos preliminares para la síntesis de derivados aminados de óxido de grafeno .....	38
2.4. Síntesis de derivados aminados de óxido de grafeno (GO-aminados) .....	40
2.5. Técnicas de caracterización .....	41
2.6. Determinación de la tensión interfacial y ángulo de contacto .....	45
2.7. Formación de emulsiones .....	47
3. Resultados y discusión .....	49
3.1. Síntesis y caracterización de óxido de grafeno .....	49
3.2. Ensayos preliminares para la síntesis de GO-aminados .....	58
3.3. Caracterización de los GO-aminoácidos.....	66

3.4. Caracterización de las GO-diaminas..... 76

3.5. Determinación de la tensión interfacial y el ángulo de contacto ..... 85

3.6. Formación de emulsiones ..... 94

4. Conclusiones ..... 105

Referencias..... 107

Apéndices..... 117

### Lista de Tablas

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Metodologías evaluadas para la síntesis de GO con aminoácidos.....	39
<b>Tabla 2.</b> Metodologías evaluadas para la síntesis de GO con diaminas. ....	39
<b>Tabla 3.</b> Parámetros de adquisición para el registro de los espectros de FTIR.....	42
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de adquisición para la toma de los espectros de Raman. ....	42
<b>Tabla 5.</b> Parámetros de adquisición para el registro de los difractogramas. ....	43
<b>Tabla 6.</b> Parámetros de adquisición para la toma de los espectros de XPS. ....	44
<b>Tabla 7.</b> Condiciones de medición para la toma de los termogramas.....	44
<b>Tabla 8.</b> Parámetros para la medición de tensión interfacial y humectabilidad.....	45
<b>Tabla 9.</b> Propiedades de los elementos usados en las pruebas de tensión interfacial y humectabilidad.....	46
<b>Tabla 10.</b> Parámetros determinados a partir del patrón de difracción del GO.....	54
<b>Tabla 11.</b> GO-aminados seleccionados para evaluar sus propiedades interfaciales. ....	66
<b>Tabla 12.</b> Descripción de los modos vibracionales característicos del GOPhe y GOTrp.....	67
<b>Tabla 13.</b> Contribución atómica de las especies carbono, oxígeno, sodio y nitrógeno en las muestras analizadas.....	72
<b>Tabla 14.</b> Porcentaje relativo de las especies de carbono presente en las muestras de GO, GOPhe y GOTrp.....	72
<b>Tabla 15.</b> Porcentajes relativos de las especies de nitrógeno presentes en las muestras de GOPhe y GOTrp.....	74
<b>Tabla 16.</b> Parámetros obtenidos del patrón de difracción de las muestras de GO, GODi2, GODi4 y GODi6.....	79

<b>Tabla 17.</b> Porcentajes atómicos de las especies presentes en los nanomateriales GO y GO-diaminas.....	81
<b>Tabla 18.</b> Componentes de C1s identificadas en las muestras de GO, GODi2 y GODi6.....	83
<b>Tabla 19.</b> Tensión interfacial de soluciones de referencia. ....	87
<b>Tabla 20.</b> Resumen de las investigaciones de nanomateriales y surfactantes empleados en EOR y su comparación con los resultados obtenidos en este estudio.....	91
<b>Tabla 21.</b> Tensión interfacial de GO-diaminas. ....	92
<b>Tabla 22.</b> Ángulos de contacto de roca Berea en salmuera y en presencia de GOPhe o GOTrp. 93	
<b>Tabla 23.</b> Ángulo de contacto por el método de gota sésil de rocas Berea tratadas con GOTrp y GOPhe.....	94

## Lista de Figuras

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Esquema de la estructura general de un surfactante y estructura química de un surfactante aniónico.....	25
<b>Figura 2.</b> Estructuras alotrópicas del carbono. a). Grafito, b). Grafeno.....	29
<b>Figura 3.</b> Versión simplificada del modelo estructural del óxido de grafeno propuesto por Lerf-Klinowski, tomado de A. Dimiev & Eigler, (2017).....	30
<b>Figura 4.</b> Sistema de dos fases aire-líquido para describir la tensión superficial. ....	33
<b>Figura 5.</b> Esquema del método de gota colgante. a) Esquema experimental de la medida de tensión interfacial en un sistema agua-aceite, b) forma de la gota y diámetros determinados por el software. ....	34
<b>Figura 6.</b> Equilibrio entre las tres fases de un líquido suspendido en un sólido.....	35
<b>Figura 7.</b> Esquema del montaje de ángulo de contacto.....	36
<b>Figura 8.</b> Etapas de la síntesis de óxido de grafeno. ....	37
<b>Figura 9.</b> Emulsiones de tolueno con suspensiones de GO a diferentes tiempos de oxidación: (a) 20 h, (b) 24 h y (c) 16 h. ....	49
<b>Figura 10.</b> Óxido de grafeno de 24 horas de oxidación. ....	50
<b>Figura 11.</b> Espectro infrarrojo del GO. ....	51
<b>Figura 12.</b> Espectro RAMAN del GO. ....	52
<b>Figura 13.</b> Difractograma de GO. ....	54
<b>Figura 14.</b> Espectro XPS del GO. ....	56
<b>Figura 15.</b> Deconvolución del C1s del GO.....	56
<b>Figura 16.</b> Termograma del óxido de grafeno. ....	57

<b>Figura 17.</b> Ensayo de dispersión en agua de destilada. a) GO-fenilalanina obtenida por el método 1, b) GO-fenilalanina por el método 2. ....	58
<b>Figura 18.</b> Emulsiones con tolueno y GO-aminoácidos. a) Dispersiones GO-aminoácido obtenido por el método 1, b) Dispersiones GO-aminoácido obtenido por el método 2. ....	59
<b>Figura 19.</b> Emulsiones con tolueno a diferentes cantidades de aminoácido a funcionalizar: b) 0,5 mmol, b) 0,7 mmol, c) 1 mmol. ....	60
<b>Figura 20.</b> Dispersión en agua destilada de materiales GO-diaminas. a) GO-1,6-hexanodiamina, b) GO-etilendiamina. ....	61
<b>Figura 21.</b> Dispersiones en agua destilada de GO-diaminas por el método 2. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamina, c) GO-1,6-hexanodiamina. ....	62
<b>Figura 22.</b> Dispersión de GO-diaminas en agua destilada por el método 3. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamian, c) GO-1,6-hexanodiamina. ....	63
<b>Figura 23.</b> Emulsión con tolueno y GO-diaminas por el método 2. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamina, c) GO-1,6-hexanodiamina. ....	64
<b>Figura 24.</b> Emulsión con tolueno de GO-hexanodiamina (1,6 mmol).....	64
<b>Figura 25.</b> Emulsiones con tolueno y GO-diaminas obtenidas por el método 3. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamina, c) GO-1,6- hexanodiamina. ....	65
<b>Figura 26.</b> Emulsiones en tolueno con GO-diaminas. a) GO-etilendiamina (1 mmol), b) GO-1,4-butanodiamina (0,6 mmol).....	65
<b>Figura 27.</b> Espectro infrarrojo del GO, GOPhe y fenilalanina. ....	67
<b>Figura 28.</b> Espectro infrarrojo de GO, GOTrp y triptófano.....	68
<b>Figura 29.</b> Espectro Raman del GO, GOTrp y GOPhe.....	69
<b>Figura 30.</b> Difractogramas del a) GOTrp, b) GOPhe y c) GO.....	70

<b>Figura 31.</b> Espectro XPS del GO, GOPhe y GOTrp.....	71
<b>Figura 32.</b> Deconvolución de la componente de a) Carbono 1s en las muestras de GOPhe, b) Carbono 1s en las muestras de GOTrp, c) Nitrógeno 1s en las muestras de GOPhe, y d) Nitrógeno 1s en las muestras de GOTrp. ....	74
<b>Figura 33.</b> TGA del GO, GOPhe y GOTrp.....	76
<b>Figura 34.</b> Espectro infrarrojo del GO, GO funcionalizado con etilendiamina, 1,4-butanodiamina y 1,6-hexanodiamina.....	78
<b>Figura 35.</b> Difractograma de las muestras de GO, GODi2, GODi4 y GODi6. ....	80
<b>Figura 36.</b> Espectro XPS de las muestras de GO, GODi2, GODi4 y GODi6. ....	81
<b>Figura 37.</b> Deconvolución de la componente de carbono 1s en las muestras de a) GODi2, b) GODi4, y c) GODi6.....	82
<b>Figura 38.</b> Deconvolución de la componente de Nitrógeno 1s en las muestras de a) GODi2, b) GODi4, y c) GODi6.....	85
<b>Figura 39.</b> Montajes para las medidas de tensión interfacial y ángulo de contacto. a) Montaje de gota colgante para la medida de la tensión interfacial entre crudo (jeringa) y nanofluido (cubeta). b) Montaje de gota cautiva para la medida de ángulo de contacto entre crudo (jeringa), solución de salmuera (cubeta) y roca Berea (superficie). c) Montaje de gota sécil para la medida de ángulo de contacto entre el agua (jeringa) y roca Berea (superficie). d) Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada.....	86
<b>Figura 40.</b> Gráfica de tensión interfacial vs concentración de GOPhe.....	88
<b>Figura 41.</b> Gráfica de tensión interfacial vs concentración de GOTrp .....	89
<b>Figura 42.</b> Gota de crudo formada en dispersión de GODi6 100 ppm, tiempo de estabilización 5 minutos.....	92

<b>Figura 43.</b> Gota de crudo formada en dispersión de GODi4, tiempo de estabilización 5 minutos. .....	93
<b>Figura 44.</b> Dispersiones de GO a 500 ppm en 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de salmuera (tomada después de 24h de formadas las soluciones).....	95
<b>Figura 45.</b> Dispersiones de los nanomateriales a su CC en agua destilada. a) Dispersión de GOPhe 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de NaCl, b) Dispersión GOTrp a 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de NaCl. .....	96
<b>Figura 46.</b> a) Emulsión GO-crudo y GO-S-crudo. b) Emulsión GO-crudo y GO-S crudo al transcurso de 2 minutos. ....	97
<b>Figura 47.</b> Mezclas GO-triptófano/crudo. a) Mezcla heterogénea nanofluido/crudo, b) Emulsión de crudo en solución de GOTrp a su CC. ....	98
<b>Figura 48.</b> a) Antes y b) después de la formación de emulsión de crudo en solución de GOPhe a su CC.....	99
<b>Figura 49.</b> Emulsiones de GOPhe y GOTrp después de 30 minutos de formadas. a). GOPhe en salmuera de 2000, 5000 y 10.000 ppm, b). GOTrp en salmuera de 2000, 5000 y 10.000 ppm.	100
<b>Figura 50.</b> Emulsiones GOPhe y GOTrp. a) En ausencia de salmuera, b) En presencia de Salmuera de 5.000 ppm.....	101
<b>Figura 51.</b> Emulsiones GOPhe y GOTrp en el transcurso de 15 min. a) En ausencia de salmuera. b) En presencia de salmuera de 5.000 ppm.....	102
<b>Figura 52.</b> Emulsiones GOPhe/crudo y GOTrp/crudo en presencia y ausencia de salmuera....	104

**Lista de Apéndices**

	Pág.
<b>Apéndice A.</b> Termograma y su derivada correspondiente a la muestra de GOPhe. ....	117
<b>Apéndice B.</b> Termograma y su derivada correspondiente a la muestra de GOTrp.....	118
<b>Apéndice C.</b> Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada por el método gota colgante. ....	119
<b>Apéndice D.</b> Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada por el método gota cautiva. ....	120
<b>Apéndice E.</b> Emulsiones desestabilizadas después de 16 h, GOPhe (a) y GOTrp (b) en su CC, después de transcurrida 16h de formada la emulsión. ....	121
<b>Apéndice F.</b> Determinación del tipo de emulsión mediante el método de dilución. ....	122

**Abreviaturas y siglas**

<b>C1s</b>	Carbono 1s
<b>CC</b>	Concentración Crítica
<b>CEOR</b>	Chemical Enhanced Oil Recovery-Inundación Química de yacimientos petrolíferos
<b>DCC</b>	N,N-diciclohexilcarbodiimida
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>EDC</b>	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida
<b>EOR</b>	Enhanced Oil Recovery - Recobro mejorado
<b>FTIR</b>	Fourier-transform infrared spectroscopy- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<b>FWHM</b>	Full Width Half Maximum - anchura a media altura del pico
<b>GO</b>	Graphene Oxide - Óxido de grafeno
<b>GO-1,4-butanodiamina</b>	Óxido de grafeno modificado químicamente con 1,4-butanodiamina
<b>GO-1,6-hexanodiamina</b>	Óxido de grafeno modificado químicamente con 1,6-hexanodiamina
<b>GO-aminado</b>	Óxido de grafeno modificado químicamente con diaminas y aminoácidos
<b>GO-aminoácidos</b>	Óxido de grafeno modificado químicamente con aminoácidos
<b>GO-diaminas</b>	Óxido de grafeno modificado químicamente con diaminas
<b>GO-etilendiamina</b>	Óxido de grafeno modificado químicamente con etilendiamina
<b>GOPhe</b>	Óxido de grafeno funcionalizado con fenilalanina, también aparece como GO-fenilalanina
<b>GO-S</b>	Óxido de grafeno en solución de salmuera
<b>GOTrp</b>	Óxido de grafeno funcionalizado con triptófano, también aparece como GO-triptófano
<b>IFT</b>	Interfacial Tension-Tensión interfacial
<b>N1s</b>	Nitrógeno 1s
<b>O/W</b>	Oil/Water-emulsión tipo aceite en agua
<b>O1s</b>	Oxígeno 1s
<b>TGA</b>	Thermogravimetric Analysis-Análisis termogravimétrico
<b>W/O</b>	Water/Oil-emulsión tipo agua en aceite
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy-Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

## Resumen

**Título:** Síntesis y caracterización de derivados aminados de óxido de grafeno y su evaluación sobre las propiedades interfaciales en sistemas aceite-agua\*

**Autor:** Cindy Julieth Romero Jaimes\*\*

**Palabras clave:** Óxido de grafeno, Nanomateriales de GO-aminados, recobro mejorado, tensión interfacial y ángulo de contacto.

### Descripción:

La inundación química es una alternativa empleada en los últimos años para mejorar la producción de petróleo en yacimientos maduros, consiste en la adicción de sustancias químicas al fluido de inyección con el fin desplazar mayores cantidades de petróleo dentro de los yacimientos. En la presente investigación se sintetizó materiales de óxido de grafeno funcionalizados con moléculas como: di-aminas y aminoácidos, con el objetivo de evaluar su comportamiento en interfaces agua/aceite y agua/aceite/superficie. La síntesis del Óxido de Grafeno (GO) se realizó mediante el método de Hummer's modificado, la funcionalización de las aminas al GO se realizó empleando las metodologías reportadas por Bourlinos et al, Tuan Nguyen et al y Shadpour Mallakpour et al. Los materiales obtenidos se analizaron por las técnicas FTIR, Raman, DRX, XPS y TGA, posteriormente, se evaluó el efecto de la concentración de los nanofluidos sobre la tensión interfacial, se determinó el ángulo de contacto de superficie Berea que estuvieron en contacto con los nanofluidos y se estudió la formación de emulsiones crudo/nanofluidos con y sin presencia de salmuera. Mediante las técnicas de caracterización se identificó los grupos funcionales característicos del GO y la funcionalización de los compuestos aminados al GO, en donde se encontró que presentaron interacciones covalentes e iónicas. Los resultados más prometedores de la investigación se encontraron con los nanomateriales de GO-aminoácidos, los cuales redujeron la IFT entre un 58,8-62,5 % en referencia al agua, y entre un 45-50% con respecto al GO, mantienen las características hidrofílicas de las superficies tipo arenisca, y sus emulsiones presentaron una estabilidad del 100 % después de 15 minutos de formadas y en ausencia salmuera. Estos nanomateriales mostraron ser prometedores para ensayos más especializados de recobro mejorado debido a su capacidad para formar emulsiones del tipo O/W, ser reductores en la tensión interfacial y su mejor estabilidad térmica.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Rafael Cabanzo Hernández

### Abstract

**Title:** Synthesis, characterization, and evaluation of interfacial properties in oil-water systems of amino-modified graphene oxide \*

**Author:** Cindy Julieth Romero Jaimes\*\*

**Keywords:** Graphene Oxide, GO-amino compounds, Enhanced Oil Recovery, emulsion, wettability, and interfacial tension.

### Description:

In the last years in Colombia, there have been promoted alternative techniques to increase oil production. Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR) methods have been of great interest to fulfill this purpose. This technique consists of adding chemical substances in the injection fluid to improve the mobility of the oil trapped in the deposits or decreasing the interaction of the crude oil with the reservoir rock. We studied the interfacial properties of graphene oxide functionalized with amino compounds, such as di-amines and amino acids. Graphene oxide was synthesized by the improved Hummer's method. The synthesis of amino-modified graphene oxide was carried out by the methods reported by Bourlinos et al, Tuan Nguyen et al and Shadpour Mallakpour et al. The samples were characterized by FTIR, Raman, XRD, XPS, and TGA techniques. The interfacial tension (IFT) and the wettability modification were measured for these compounds. Furthermore, the emulsions were formed in a 90:10 ratio of the aqueous and oil phase. Through characterization techniques, the characteristic functional groups of GO were identified and the functionalization of the GO with amino acids and diamines was studied, where it was found that they presented covalent and ionic interactions. The most promising results of the research were found with GO materials modified with amino acids, which reduced IFT between 58.8-62.5% in reference to water, and between 45-50% with respect to GO, they maintain the hydrophilic characteristics of surfaces sandstone, and their emulsions show the stability of 100 % after 15 minutes of emulsion formation and without brine solution. We suggest that these nanomaterials can be used for more specialized enhanced recovery assays due to their ability to form O / W type emulsions, reduce interfacial tension, and their improved thermal stability.

---

\* Degree work

\*\* Faculty of Science. Chemistry School. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Rafael Cabanzo Hernández

## Introducción

La industria petrolera impulsa el crecimiento económico de un país al contribuir en los ingresos fiscales, producto interno bruto, generación de empleo y las exportaciones. Además, los derivados del petróleo son de gran utilidad para el quehacer diario de la civilización moderna, puesto que se emplean como combustibles, gas doméstico, lubricantes y es la base para un sinnúmero de diversos tipos de polímeros, entre otros usos, por lo cual se ha generado alta dependencia hacia su consumo, es por esto que su demanda aumenta con el transcurso de los años, superando los 90 millones de barriles por día para el 2020 (Organización de Países exportadores de Petróleo, 2021). Sin embargo, como este sector industrial trabaja con recursos naturales no renovables, es una realidad que su materia prima se reduzca con el paso del tiempo, haciendo necesario alternativas adicionales que permitan una mayor obtención de esta.

En general, las etapas para obtener petróleo se dividen en tres: i) extracción primaria, la cual consiste en la obtención del crudo por aprovechamiento del gradiente de presión natural entre el yacimiento y el pozo, en esta etapa la producción de petróleo es de un 5-10 %; ii) extracción secundaria, se lleva a cabo por inyección de fluidos para aumentar el gradiente de presión, así la cantidad de petróleo extraído puede aumentar hasta un 20 % y iii) extracción terciaria, donde se involucran técnicas térmicas, no térmicas, inyección de solventes o sustancias químicas (polímeros, surfactantes, nanopartículas, entre otras). Esta última metodología es más conocida como recobro mejorado (EOR, por su nombre en inglés, Enhanced Oil Recovery) y es una de las herramientas más empleadas por países industrializados para aumentar sus reservas de petróleo, en general, el factor de recobro a nivel mundial es del 36 % (Cheraghian & Hendraningrat, 2016).

En Colombia más del 80 % de la producción de petróleo se obtiene mediante la primera y segunda etapa de extracción (Castro et al., 2010), pero desde el 2011 esta se encuentra en decadencia (Espinosa & Bejarano, 2017), debido principalmente a la falta de hallazgos de nuevos yacimientos con reservas significativas. Por lo cual las compañías petroleras deciden enfocarse en aumentar la producción sobre los yacimientos actuales, incrementando los proyectos relacionados con la tercera etapa del proceso de extracción. Hasta el momento el factor de recobro del país no supera el 19 % (Castro et al., 2010), debido a que de esta etapa solo se han realizado pruebas piloto con técnicas como inyección de agua, aire e inundación de polímeros y surfactantes, por lo que es de gran importancia ampliar el desarrollo de estudios a escala laboratorio, piloto y operación, para identificar las técnicas de recobro mejorado viables para los yacimientos colombianos.

Entre los estudios realizados en el país, tanto a nivel de laboratorio como piloto, se encuentra la investigación de sustancias en el rango nanométrico, como nanopartículas y nanomateriales, debido a que estos materiales reducen la viscosidad del aceite y mejoran la movilidad del petróleo en condiciones de yacimiento y superficie (Franco, Zabala, & Cortés, 2017). Algunas de las investigaciones más relevantes se basan en el uso de nanopartículas de PdO y/o NiO soportadas en sílice para adsorción y posterior oxidación y pirolisis de las fracciones pesadas del petróleo (Franco, Montoya, Nassar, Pereira-Almao, & Cortés, 2013; Franco, Nassar, Montoya, Ruíz, & Cortés, 2015), así como también en el estudio experimental del efecto de la salinidad sobre soluciones poliméricas funcionalizadas con nanopartículas de óxido de silicio (Suaréz Hincapié, 2017); en la síntesis de nanocapsulas que permitan reducir la adsorción de los surfactantes en rocas de yacimiento (Cortés et al., 2018) y en pruebas de desplazamiento con un nanofluido a base de aceite en muestras de núcleos de Castilla y Chichimene (Zabala, Franco, & Cortés, 2016). A pesar de los avances significativos en el estudio de las nanopartículas en las

técnicas EOR, los estudios enfocados en el uso de nanomateriales para mejorar el desplazamiento del petróleo en nuestros yacimientos son limitados.

Sin embargo, gracias a los estudios realizados a nivel global en los últimos años, se ha dado un nuevo enfoque a estructuras como el óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés, Graphene Oxide). El GO y sus derivados se han empleado en la remoción de contaminantes, membranas de desalinización, como soporte en materiales eléctricos, ente otros (Gao, 2015). Este nanomaterial se hizo llamativo para las aplicaciones en EOR desde el 2010 cuando J. Kim, Cote, Kim, Yuan, & Shull, (2010) reportaron al GO como una sustancia anfifílica con los dominios de carbono  $sp^2$  como la parte hidrofóbica y los grupos funcionales oxigenados como la parte hidrofílica. En este sentido, se han realizado investigaciones relacionadas al estudio de la estabilidad de emulsiones por partículas de GO (Y. He et al., 2013) además de investigaciones enfocadas en la adsorción del GO en superficies tipo arenisca (Radnia, Reza, Nazar, & Rashidi, 2017) y en la formación de emulsiones GO-salmuera-asfaltenos (Radnia, Solaimany Nazar, & Rashidi, 2019). No obstante, la mayoría de los métodos de obtención de este compuesto involucran procesos de oxidación extenuante, lo que genera que su estructura presente un mayor carácter hidrofílico, reduciendo su capacidad para ubicarse en las interfases aceite/agua. En consecuencia, diversos autores se han enfocado en modular el equilibrio hidrofílico-hidrofóbico del GO, proponiendo estudios que involucran el control del tamaño de sus hojas (Cote et al., 2011), sus características ácidas (Mccoy, Pottage, & Tabor, 2014) y el grado de reducción (Gamot et al., 2017).

A partir de los resultados de estas investigaciones y la reconocida reactividad química del GO (Georgakilas et al., 2012; Kuila et al., 2012), se han propuesto materiales híbridos de GO para la evaluación en emulsiones de tipo Pickering mediante el uso de nanopartículas de plata/GO (Tang, Wu, Xu, Zhang, & Wu, 2014) y nanopartículas oro/GO (Tang, Wang, et al., 2014); también

para la estabilidad de las emulsiones a altas concentraciones de salmuera con compositos de GO con polímeros zwitteriónicos (Zuniga, Goods, Cox, & Swager, 2016) y para ensayos de laboratorio en EOR con partículas GO tipo Janus funcionalizadas con alquilaminas (Luo et al., 2017).

Bajo estas consideraciones, se desea continuar con esta línea de investigación al modificar la estructura del GO mediante la interacción química y/o física con compuestos con estructuras hidrofóbicas que mejoren sus propiedades anfifílicas, de este modo, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar materiales de óxido de grafeno funcionalizados con di-aminas, y aminoácidos, con el fin de evaluar su actividad en interfaces líquido-líquido y sólido-líquido. Para esto, inicialmente se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los derivados aminados de óxido de grafeno. Posteriormente, se analizó el efecto de la concentración de estos derivados sintetizados sobre la tensión interfacial en sistemas aceite en agua, y finalmente, se estudió la humectabilidad de rocas modelo en sistemas de aceite en agua en presencia de los materiales obtenidos.

## 1. Marco conceptual

### 1.1. Recobro mejorado de petróleo

El recobro mejorado de petróleo (EOR, del inglés “Enhanced Oil Recovery”) es un conjunto de técnicas que permiten extraer la mayor cantidad de crudo remanente en los yacimientos maduros y corresponde a la tercera etapa del proceso de extracción, debido a que en la primera y segunda etapa de este proceso la producción solo alcanza un rango del 20 al 40 % del petróleo original. Se aplica con el fin de restaurar la presión del yacimiento y mejorar el desplazamiento del crudo en los campos petrolíferos (Shah et al., 2010).

La efectividad de la técnica se cuantifica mediante el parámetro de factor de recobro, que relaciona la cantidad de petróleo producido con el petróleo original “in situ”. Asimismo, este valor está relacionado con la eficiencia del desplazamiento microscópico y macroscópico. El primero está asociado a la viscosidad del fluido inyectado, la permeabilidad del depósito, la tensión interfacial entre los fluidos, la humectabilidad de la roca y las presiones capilares. El segundo se refiere al barrido de los fluidos inyectados en todo el área del depósito y al desplazamiento del fluido al dirigirse a los pozos productores (Olajire, 2014).

La técnica que ha tenido una mayor trascendencia en la industria petrolera ha sido el recobro mejorado químico (CEOR, del inglés, Chemical Enhanced Oil Recovery), conocida también como inundación química.

#### 1.1.1. Recobro mejorado químico de petróleo

Este método consiste en la inyección de sustancias químicas como: polímeros, surfactantes y soluciones alcalinas. Los polímeros se adicionan al fluido de inyección con el fin de aumentar

su viscosidad, mejorando así la eficiencia de barrido a través del yacimiento. A su vez, los surfactantes y el álcali permiten obtener tensiones interfaciales ultra bajas y modifican la humectabilidad de las rocas en el depósito, actuando de forma similar debido a que las soluciones alcalinas se comportan como surfactantes “in situ”, al reaccionar con los ácidos orgánicos presentes en el petróleo (Samanta, Bera, Ojha, & Mandal, 2012).

Actualmente, se ha optado por la tecnología Alcalí-Surfactante-Polímero (ASP), que permite la inyección de cada una de las fases en un orden específico haciendo posible la recuperación de mayores cantidades de petróleo, en comparación a la inyección de estas sustancias de manera individual. Adicionalmente, el costo de la operación se reduce debido a que se emplean concentraciones menores de cada elemento (Olajire, 2014).

Finalmente, en las técnicas CEOR la función de los surfactantes y el álcali es permitir el fácil desplazamiento del petróleo dentro de los yacimientos mediante la formación de emulsiones o microemulsiones de crudo en agua, a su vez, los polímeros ejercen un barrido homogéneo del crudo dentro del yacimiento. Por consiguiente, estas técnicas funcionan satisfactoriamente debido a que mejoran el desplazamiento microscópico y macroscópico.

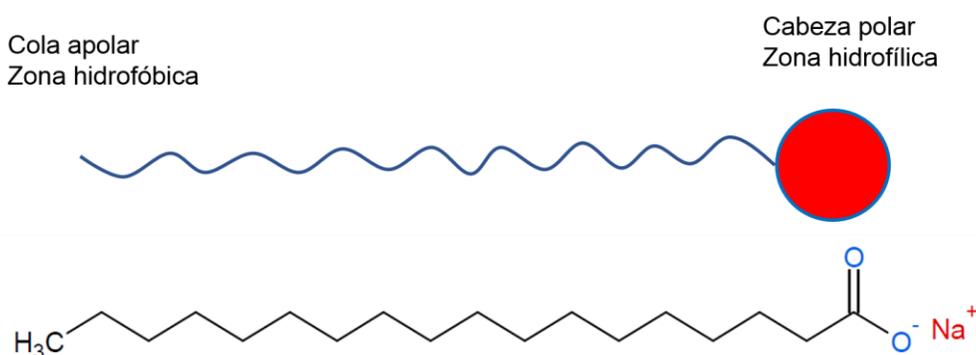
## **1.2. Emulsión**

Se define como un sistema heterogéneo de dos líquidos inmiscibles, donde una de las fases se dispersa en la otra como gotas microscópicas (tamaño alrededor de 1  $\mu\text{m}$ ), denominándose fase dispersa, la fase que contiene estas microgotas es conocida como fase continua. Una emulsión se compone de tres elementos: agua, aceite y un emulsionante, siendo este último un tipo de surfactante que facilita la formación de la emulsión al reducir la energía de la interfase entre los dos líquidos. Particularmente los surfactantes son moléculas anfifílicas, es decir, son sistemas

constituidos por dos componentes distintos, un grupo hidrofílico (polar) y un grupo hidrofóbico (no polar). En la Figura 1 se presenta su estructura química y su esquema más representativo, en donde la cabeza polar representa al grupo hidrofílico que pueden ser moléculas como: sulfatos, carboxilatos, alcoholes, amonio cuaternario, entre otros; y la cola representa al grupo hidrofóbico que suele ser una cadena lineal o ramificada de hidrocarburos (Olajire, 2014; Sharma, 2014). La estructura particular de los surfactantes facilita que se ubiquen en las interfases de sistemas agua (polar) y aceite (apolar).

### Figura 1

*Esquema de la estructura general de un surfactante y estructura química de un surfactante aniónico.*



Existen dos tipos de emulsiones simples: aceite en agua (*O/W*, del inglés *oil/water*) y agua en aceite (*W/O*, del inglés *water/oil*), y en sistemas complejos se forman emulsiones múltiples del tipo *O/W/O* o *W/O/W* (Schramm, 2006). Estas están presentes en diferentes procesos de la industria del petróleo, por ejemplo, perforación, fracturación, estimulación de pozos, recuperación del yacimiento, tratamientos de superficie, transporte, derrames de petróleo y refinación. Su formación puede representar un beneficio para los métodos de recobro mejorado y transporte de aceite pesado, pero a su vez, un problema en las etapas de fluidos de producción y derrames de petróleo. En estos procesos se forman emulsiones tanto de *O/W* como de *W/O*, siendo las primeras más

deseables, debido a que la baja viscosidad de la fase continua facilita su tratamiento, respecto a las segundas se ha encontrado que causan altos costos de bombeo, corrosión de tuberías y bajo rendimiento (Abdel-Raouf, 2012).

Adicionalmente, las emulsiones son termodinámicamente inestables, pero cinéticamente estables, por ende, estas se separarán en sus componentes iniciales en función del tiempo. Las posibles etapas de una emulsión para volver a su estado inicial son: sedimentación, agregación y coalescencia.

### ***1.2.1. Mecanismos de desestabilización de una emulsión***

Sedimentación o formación de crema: Las gotas de emulsión se elevan o se depositan sin una fusión significativa. No es considerada una desestabilización, pero produce la separación de la emulsión en dos capas que tienen diferentes concentraciones de las gotas de la emulsión, distinguiéndose entre sí por color u opacidad (Schramm, 2006). Una de estas, tendrá mayor concentración de la fase dispersa, promoviendo los siguientes procesos de desestabilización:

**1.2.1.1. Agregación.** Incluye tanto a la floculación como a la coagulación, siendo ambos procesos de desestabilización en los que las especies dispersas se agrupan sin cambios en el área de superficie. Además de esto, se mantiene la saturación de la interfaz por las sustancias estabilizadoras (Schramm, 2006).

**1.2.1.2. Coalescencia.** Proceso en el cual las partículas, gotas o burbujas se fusionan para formar una sola unidad, reduciendo su área de superficial total. En este caso particular se rompe la interfaz, las gotas pierden su identidad y se convierten en una nueva especie.

Por lo tanto, una emulsión puede tener estabilidad cinética hacia la coalescencia, pero inestabilidad hacia los procesos de floculación o coagulación. Siendo los factores para evitar la desestabilización de la emulsión: la baja tensión interfacial, el menor tamaño de las gotas emulsionadas, las repulsiones eléctricas y/o estéricas, la alta viscosidad superficial, y la adsorción de moléculas de tensioactivos compactos o sólidos finos. Estos últimos se conocen como estabilizadores tipo Pickering (Schramm, 2006).

### ***1.2.2. Emulsiones Pickering***

Son un tipo de emulsiones estabilizadas solo por partículas sólidas que se encuentran en la interfase agua-aceite. Su principal ventaja es que las partículas sólidas reducen la coalescencia, generando mayor estabilidad en la emulsión. El mecanismo de estabilización propuesto para las emulsiones Pickering se basa en una barrera estérica formada por las partículas adsorbidas en la interfase agua-aceite. Las emulsiones Pickering pueden ser del tipo (O/W) o (W/O), lo cual depende del líquido que humedece más las partículas sólidas, el cual corresponde a la fase continua (Y. Yang et al., 2017).

### ***1.2.3. Evaluación experimental de la estabilidad de la emulsión***

La prueba de botella es un ensayo muy empleado en la industria petrolera para evaluar el rendimiento de un emulsionante o un desestabilizador. Para el caso del emulsionante, se mezclan en un frasco graduado componentes como: salmuera, emulsionante y una fase oleosa, y para el desestabilizador, se mezcla una emulsión existente y un desemulsificador. Para ambos ensayos, se registra su comportamiento en el tiempo. Además de esto, pueden adicionarse otras sustancias como ácidos, diluyentes, aditivos, sólidos, etc. Así mismo, este ensayo puede ser influenciado por

la temperatura o la centrifugación. Si se está evaluando un proceso de estabilización se busca que la emulsión sea estable y homogénea con poca o ninguna fase separada en un tiempo determinado. Se espera lo contrario para la desestabilización de la emulsión (Schramm, 2006).

### **1.3. Nanofluidos**

Un nanofluido se define como un fluido que contiene al menos uno de sus componentes con un tamaño de partícula inferior a los 100 nm. Entre los más estudiados se encuentran los obtenidos a partir de nanopartículas metálicas u óxidos metálicos (Peng et al., 2017). Estos materiales tienen el potencial de participar exitosamente en los procesos de recobro mejorado debido a que sus estructuras pueden cambiar las propiedades reológicas del fluido; alterar la humectabilidad de las rocas; generar presión de desunión; disminuir la tensión interfacial y por ende incrementar la movilidad del petróleo atrapado en los poros de las rocas de yacimiento. Estas propiedades únicas de las estructuras nanométricas son debido a sus pequeños tamaños y la gran área superficial por unidad de volumen (Almahfood & Bai, 2018; Peng et al., 2017; Zabala et al., 2016). De manera puntual, para el desarrollo de la presente investigación se abordarán los nanofluidos de óxido de grafeno.

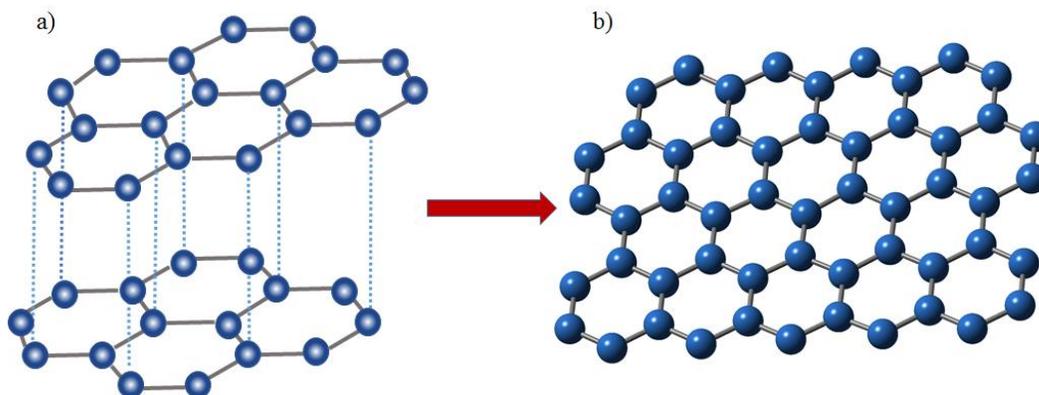
### **1.4. Óxido de grafeno**

Para describir el óxido de grafeno es necesario previamente hacer una distinción entre la estructura del grafeno y el grafito (Figura 2). El grafeno consiste en una lámina de átomos de carbono del espesor de su tamaño atómico, sus átomos de carbono tienen hibridación  $sp^2$  y se unen mediante enlaces covalentes para formar una estructura de anillos hexagonales. Por otra parte, el grafito está compuesto de láminas de grafeno que interaccionan mediante fuerzas de Van der

Waals. Cabe resaltar que estos dos materiales son formas alotrópicas del carbono (Mathur, Singh, & Pande, 2017).

## Figura 2

*Estructuras alotrópicas del carbono. a). Grafito, b). Grafeno.*



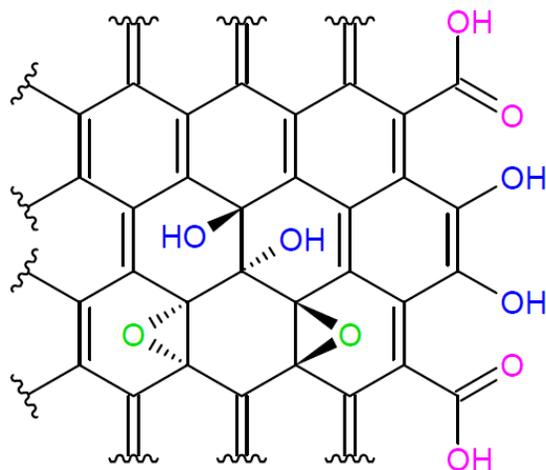
El óxido de grafito es un material que se obtiene a partir del grafito, el cual se somete a reacciones químicas con oxidantes fuertes en medio ácido, para de esta manera lograr modificar las láminas del grafito (grafeno), produciendo grupos funcionales oxigenados en sus planos basales y periferias. Finalmente, el óxido de grafeno se obtiene cuando las láminas de óxido de grafito se exfolian completamente mediante agitación mecánica o por ultrasonido.

Según lo reportado en literatura, los grupos funcionales oxigenados que se producen en estas reacciones son: ácidos carboxílicos, carbonilos, hidroxilos y epóxidos. Sin embargo, la estructura exacta del GO ha sido difícil de dilucidar completamente, por lo que diferentes modelos estructurales se han reportado en el transcurso de los años, un ejemplo de estos es el modelo Lerf-Klinowski (Figura 3). En general, los estudios enfocados en la dilucidación de la estructura química del GO han revelado que los grupos funcionales carboxilos y carbonilos predominan en los bordes de la láminas, y los grupos funcionales hidroxilos y epóxidos se encuentran

preferentemente en los planos basales de las láminas (Dimiev, 2017; Dreyer, Park, Bielawski, & Ruoff, 2010).

### Figura 3

*Versión simplificada del modelo estructural del óxido de grafeno propuesto por Lerf-Klinowski, tomado de A. Dimiev & Eigler, (2017).*



#### 1.4.1. Derivados aminados de óxido de grafeno

En el GO se puede realizar dos tipos de funcionalizaciones, covalentes y no covalentes. Las funcionalizaciones no covalentes son mediadas por interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas y requieren de la adsorción de las moléculas en la superficie del grafeno (Kuila et al., 2012).

Las reacciones de tipo covalente son: reacciones de adición, sustitución electrofílica, nucleofílica y condensación. De manera puntual, las dos últimas son de interés para esta investigación porque permiten la funcionalización del GO con aminas y aminoácidos. La sustitución nucleofílica, puede realizarse a temperatura ambiente y en medio acuoso. Mediante estas reacciones se ha podido unir al óxido de grafeno aminas alifáticas y aromáticas, aminoácidos, biomoléculas, líquidos iónicos, polímeros de bajo peso molecular y compuestos silanos. De

acuerdo con lo reportado en estas investigaciones, el nitrógeno de la amina actúa como nucleófilo y los carbonos unidos a los grupos epoxi actúan como electrófilos (Kuila et al., 2012).

Por otro lado, están las reacciones de condensación, que consisten en la combinación de dos o más moléculas para formar una sola molécula de menor energía y mayor estabilidad. Particularmente el óxido de grafeno puede reaccionar con isocianatos, diisocianatos y aminas, a través de la formación de esteres de carbamatos y amidas. La reacción requiere de la activación del grupo ácido en el GO, lo cual puede realizarse mediante compuestos químicos como: cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodimida (EDC) o N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (Kuila et al., 2012).

Por ende, el GO permite un sinnúmero de modificaciones químicas que lo hacen un material muy versátil con potencial aplicación en diferentes áreas. En concreto en las técnicas de recuperación mejorada de petróleo, se debe modificar la estructura química del GO de manera que su comportamiento en las interfases líquido-líquido y líquido-sólido permita estabilizar mezclas crudo/agua y sistemas crudo/agua/formación rocosa, respectivamente. Lo anterior se evalúa a partir de técnicas como tensión interfacial y ángulo de contacto.

### **1.5. Tensión interfacial**

Una dispersión es un sistema uniforme de dos fases a escala macroscópica pero no a escala microscópica, por lo que se puede distinguir entre una fase continua y una fase dispersa. Los tipos de dispersiones varían según el estado de agregación de estas fases, por ejemplo: cuando la fase dispersa y la fase continua se encuentran en el estado líquido, se tiene una emulsión, por otra parte, cuando la fase continua es gas y la dispersa es líquida, se habla de un aerosol. Estos sistemas al ser bifásicos tienen la característica de presentar una superficie límite entre ellas, por convención

cuando una de las dos fases es un gas se conoce como superficie, y cuando las dos fases son líquidas se conoce como interfaz (S. Yang, 2017).

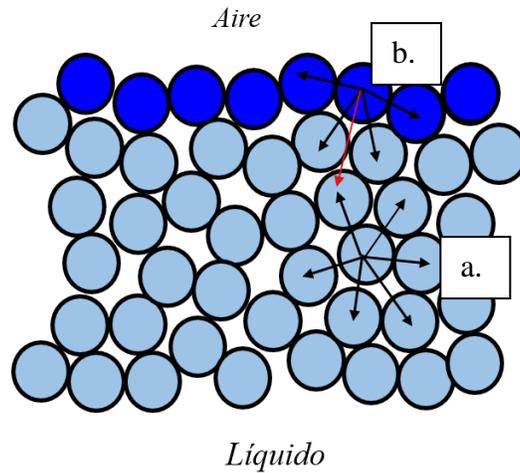
En un sistema líquido-gas (agua-aire), las moléculas dentro del líquido están en continua interacción por fuerzas de cohesión, si en este punto se realiza la suma de interacciones de una molécula rodeada por otras de la misma naturaleza este valor sería cero (Figura 4a). Sin embargo, en la superficie las moléculas interaccionan con moléculas de otra fase, lo que produce un desbalance en la sumatoria de fuerzas con una resultante dirigida hacia el interior del líquido (Figura 4b), generando en este desequilibrio de fuerzas dos situaciones: un exceso de energía en la superficie y un movimiento constante de las moléculas de la superficie hacia el interior líquido. Este último fenómeno causa lo que conocemos como la tensión superficial, en un sistema líquido-líquido se denominaría tensión interfacial, la cual puede interpretarse como la energía requerida para mover las moléculas del interior del líquido hacia la superficie y crear una nueva área superficial (Butt, Graf, & Kappl, 2013; S. Yang, 2017). Su expresión matemática se presenta a continuación:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (1)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión superficial, G la energía libre de Gibbs, A el área. Las unidades de medida son  $N/m$  o  $J/m^2$ .

**Figura 4**

*Sistema de dos fases aire-líquido para describir la tensión superficial.*



### 1.6. Método de gota colgante

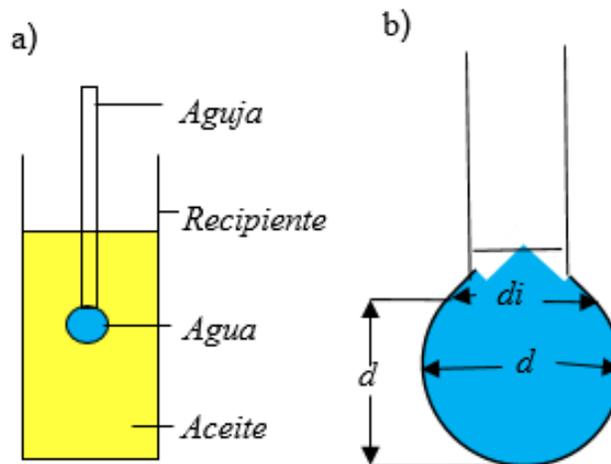
Es uno de los métodos utilizados para medir la tensión interfacial. Esta técnica consiste en un inyector, una aguja, una fuente de luz y una cámara fotográfica. Se deben elegir agujas de diferentes tamaños de acuerdo con la viscosidad del líquido, siendo la aguja de 0,7 mm para líquidos newtonianos, y las agujas de 1,5 a 2,0 mm para líquidos de mayor viscosidad. En la Figura 5 se presenta el esquema del método de gota colgante, donde se observa que el líquido de menor densidad (aceite) se coloca en el recipiente y el líquido más denso (agua) se adiciona con el inyector. Aquí se forma la gota de agua que mantendrá su equilibrio por el balance de la fuerza de gravedad y la tensión interfacial. La magnitud de la tensión interfacial es proporcional a la forma de la gota de líquido que está lista para caer. Antes de desprenderse de la punta de la aguja, la cámara toma la imagen de la gota, y mide su diámetro máximo ( $d$ ) y el diámetro particular ( $d_i$ ) que está a una distancia ( $d$ ) por encima de la parte superior de la gota (S. Yang, 2017). La Ecuación 2 se utiliza para calcular la tensión interfacial:

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

Donde  $\sigma$  es la tensión interfacial en mN/m;  $g$  la gravedad  $980 \text{ cm/s}^2$ ,  $d$  es el diámetro máximo de la gota,  $\Delta\rho$  la diferencia de densidad entre las dos fases  $g/cm^3$  y  $H$  el valor de corrección para la forma de la gota (la cual es en función de  $d$  y  $d_i$ ).

### Figura 5

Esquema del método de gota colgante. a) Esquema experimental de la medida de tensión interfacial en un sistema agua-aceite, b) forma de la gota y diámetros determinados por el software.



### 1.7. Humectabilidad

La humectabilidad es una medida de la afinidad que posee una superficie sólida por uno de los líquidos presentes en un fluido inmisible. El grado de humectabilidad se puede describir por el valor del ángulo de contacto, que se forma cuando se coloca una gota del fluido (aceite o agua) en contacto con la superficie. Este valor se mide desde líquido hacia el sólido y se determina por el balance de las tensiones superficiales generadas entre un sistema sólido, líquido y gas (Figura 6).

El equilibrio entre estas fuerzas se expresa mediante la ecuación de Young (Ecuación 3), la cual relaciona el ángulo de contacto con las tensiones superficiales e interfaciales de las fases.

$$\sigma_{gl} \cos \theta = \sigma_{gs} - \sigma_{ls} \quad (3)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \quad (4)$$

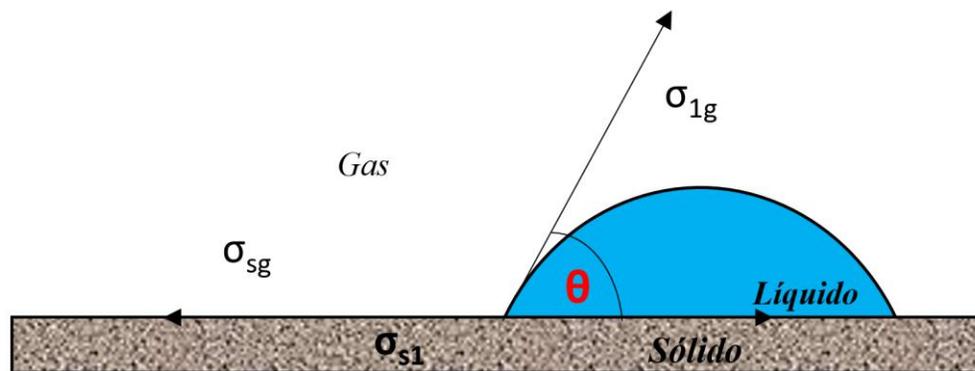
$$\theta = \arccos \left( \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} \right) \quad (5)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto.

En particular, el líquido humecta la roca cuando se extiende y cubre toda la superficie. En la industria del petróleo se reportan los siguientes rangos de valores de ángulos de contacto que indican la afinidad de la superficie sólida hacia un tipo de líquido: humectable por agua (0-70°), humectabilidad neutra (75-101°), y humectabilidad oleosa (105-180°).

### Figura 6

*Equilibrio entre las tres fases de un líquido suspendido en un sólido.*



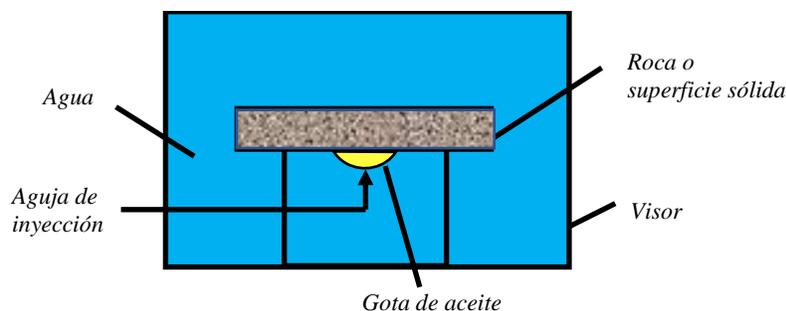
#### 1.7.1. Método de ángulo de contacto

El método está compuesto de un inyector, una aguja y una cámara fotográfica. El ángulo de contacto se determina mediante una fotografía ampliada del montaje. La técnica consiste en colocar un mineral que ha sido tratado para formar una superficie plana, pulida y libre de

contaminación, en uno de los líquidos (por ejemplo: agua), posteriormente se ubica una gota del segundo líquido (aceite) sobre la superficie sólida a estudiar (Figura 7). El método requiere de un tiempo suficiente para que se establezca la gota (S. Yang, 2017).

### Figura 7

Esquema del montaje de ángulo de contacto.



## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Reactivos

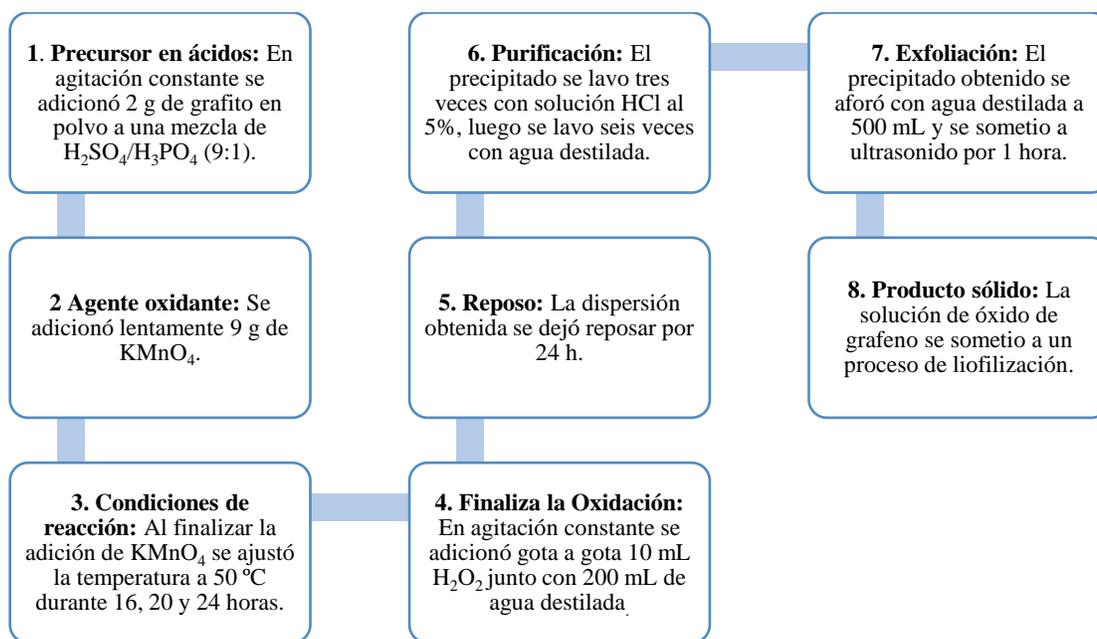
Grafito en polvo (menor a 50  $\mu\text{m}$ , Merck Art. 4206), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  de J.T Baker), permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ , Merck), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , J.T Baker), peróxido de hidrógeno al 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sigma Aldrich), tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ , Merck), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , Sigma Aldrich), etilendiamina ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ , Merck), 1,4-butanodiamina ( $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ , Merck), 1,6-hexanodiamina ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ , Merck), L-fenilalanina ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , Merck), L-triptófano ( $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , PanReac AppliChem), N,N'-Diciclohexilcarbodimida (DCC, Honeywell Fluka), N,N-Dimetilformamida (DMF, Sigma Aldrich), alcohol etílico absoluto ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  de J.T Baker), ácido clorhídrico fumante ( $\text{HCl}$  al 37% de Merck). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada proporcionada por el grupo de investigación en Bioquímica y Microbiología del Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

## 2.2. Síntesis de óxido de grafeno

La síntesis del GO se realizó siguiendo el método descrito por Marcano et al., (2010) y las etapas para su desarrollo se presentan en la Figura 8. La verificación de la estructura química del GO se determinó mediante las técnicas de caracterización: espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplado a reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TGA).

**Figura 8**

*Etapas de la síntesis de óxido de grafeno.*



Por otra parte, cuando se obtuvo el GO bajo las tres condiciones de reacción establecidas (16, 20 y 24 h) se evaluaron sus propiedades emulsionantes, realizando un ensayo de formación de emulsiones con tolueno a volúmenes equivalentes, en donde se tomaron 5 mL de cada una de las dispersiones de 1.000 ppm de GO a los diferentes tiempos de oxidación y 5 mL de tolueno.

Posteriormente, la mezcla se sometió a ultrasonido por 30 s. Como criterio de selección se tuvo en cuenta un mayor volumen de tolueno emulsionado, y una distribución y tamaño homogéneo de las gotas de la emulsión, de este modo se seleccionó el tiempo de oxidación del GO con el que se trabajó a lo largo de la investigación.

### **2.3. Ensayos preliminares para la síntesis de derivados aminados de óxido de grafeno**

En general, los nanofluidos desarrollados en tecnologías CEOR deben cumplir con requisitos básicos como: dispersión en el fluido inyector (agua), formación de emulsiones, estabilidad térmica y estabilidad en salmuera.

Con el objetivo de seleccionar las metodologías y condiciones de reacción de síntesis de los derivados aminados de GO, se evaluaron diferentes materiales preparados mediante los procedimientos reportados en las Tablas 1 y 2. Para esto, previamente se estudió la dispersión del material en agua destilada y su capacidad de formar emulsiones. Los compuestos aminados evaluados para la modificación del GO fueron: dos aminoácidos y tres diaminas.

En este punto se hace necesario aclarar las siguientes denominaciones que se emplearán a lo largo del documento:

- ✓ GO-aminados = Empleada para referirse de manera general a los materiales GO modificados tanto por los aminoácidos como por las diaminas
- ✓ GO-aminoácidos = GO modificado específicamente con aminoácidos
- ✓ GO-diaminas = GO modificado con las diaminas

#### **2.3.1. *Dispersión en agua destilada***

Se adicionaron entre 2-5 mg de los nanomateriales en 5 mL de agua destilada. Seguidamente, se dispersaron durante 60 s a 23°C empleando un baño ultrasónico (Elmasonic S, modelo LC 30H) a una frecuencia de 37 kHz y una potencia de 80 W.

### 2.3.2. Emulsiones con tolueno

Se tomaron 5 mL de las dispersiones de GO-aminados con concentraciones entre 300-500 ppm, seguidamente se adicionaron 5 mL de tolueno. Se sometió el sistema durante 30 s a ultrasonido mediante una sonda (Sonics vibra cell, modelo VCX 750) de 3 mm de tamaño a 20 kHz, 300 W y pulsaciones de 1s:1s.

**Tabla 1**

*Metodologías evaluadas para la síntesis de GO con aminoácidos.*

Método	Características de la metodología	Referencia
1	Agitación constante a 20 °C por 24 h. En presencia de NaOH. Cantidad de aminoácido evaluado: 0,5, 0,7, 1 mmol.	(Bourlinos, Gournis, & Petridis, 2003)
2	Agitación constante a 20 °C por 24 h con agente de acoplamiento, EDC.	(Mallakpour, Abdolmaleki, & Borandeh, 2014)

**Tabla 2**

*Metodologías evaluadas para la síntesis de GO con diaminas.*

Método	Características de la metodología	Referencia
1	Montaje para reflujo a 80 °C por 24 h.	(Baruah & Chowdhury, 2016)

---

	Medio de reacción: mezcla etanol/agua.	
	Agitación constante a 20 °C por 24 h.	
2	Medio de reacción: agua destilada Cantidad de hexanodiamina evaluada: 0,8 y 1,6 mmol.	(Xue, Zhu, Liu, & Li, 2015)
	Agitación constante a 20 °C por 4 días, en DMF y con agente de acoplamiento: DCC	
3	Cantidad de amina evaluada: Etilendiamina: 0,4 mmol y 1 mmol 1,4-butanodiamina: 0,4 mmol y 0,6 mmol.	(Nguyen, Bandyopadhyay, Li, Kim, & Lee, 2017)

---

## 2.4. Síntesis de derivados aminados de óxido de grafeno (GO-aminados)

### 2.4.1. Síntesis de óxido de grafeno funcionalizado con aminoácidos (GO-aminoácidos)

Los GO-aminoácidos se sintetizaron empleando triptófano y fenilalanina. Inicialmente se dispersaron 50 mg de GO en 30 mL de agua destilada, sometién dose a ultrasonido durante 10 minutos, para garantizar la dispersión total de la mezcla. En paralelo se preparó una solución de triptófano con concentración de  $3,7 \times 10^{-2}$  M y se adicionó 29,4 mg de NaOH. Cuando las dos soluciones se dispersaron totalmente, se mezclaron y dejaron en agitación continua durante 24 h a 23 °C. El anterior procedimiento se replicó para la fenilalanina, empleándola a una concentración de  $4,5 \times 10^{-2}$  M y 36,3 mg de NaOH. Finalmente, las soluciones obtenidas se lavaron dos veces con alcohol etílico al 70%, los precipitados se dispersaron en 50 mL de agua milli-Q y fueron liofilizados en un liofilizador (Telstar modelo LyoQuest-55) durante 96 h, a -50 °C y 0,9 mBar. Los materiales obtenidos se analizaron por las siguientes técnicas de caracterización: FTIR-ATR, Raman, DRX, XPS y TGA.

### 2.4.2. *Síntesis de óxido de grafeno funcionalizado con diaminas (GO-diaminas)*

Para las síntesis de las GO-diaminas se emplearon etilendiamina, 1,4-butanodiamina y 1,6-hexanodiamina, las dos primeras aminas se usaron en el procedimiento 1 y la tercera en el procedimiento 2.

**Procedimiento 1:** Se dispersaron 50 mg de GO en 30 mL de DMF, la dispersión se sometió a ultrasonido por 10 minutos a 25 °C para homogenizar completamente el GO en DMF. Seguidamente, en agitación continua se adicionaron 20 mg de DCC y 1 mmol de etilendiamina (67  $\mu$ L), se ajustó la temperatura de la reacción a 23 °C, y se mantuvo bajo agitación continua durante 4 días. El anterior procedimiento se llevó a cabo nuevamente para 1,4-butanodiamina (97 mg). Las dispersiones obtenidas a partir de los dos procedimientos se lavaron 3 veces con alcohol etílico al 70 % y 3 veces con agua destilada. Con el fin de obtener los materiales sólidos estos productos se liofilizaron durante 96 h, manteniendo las condiciones de liofilización descritas anteriormente.

**Procedimiento 2:** Se dispersaron 70 mg de GO en 30 mL de agua destilada, en agitación continua, se adicionaron 186 mg de 1,6-hexanodiamina, ajustando la temperatura de la reacción a 23 °C, sometándose nuevamente a agitación continua durante 24 h. La suspensión se lavó cinco veces con agua destilada y el precipitado obtenido se dispersó en agua milli-Q, y se liofilizó bajo las mismas condiciones que en el procedimiento 1.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas: FTIR-ATR, DRX y XPS.

## 2.5. Técnicas de caracterización

### 2.5.1. *Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*

La espectroscopia infrarroja permitió identificar las frecuencias de vibración de los grupos funcionales presentes en el GO y sus derivados aminados. Los parámetros de adquisición para la toma de los espectros se describen en la Tabla 3.

**Tabla 3**

*Parámetros de adquisición para el registro de los espectros de FTIR.*

<b>Característica</b>	<b>Descripción/Valor</b>
Espectrofotómetro	iS50 FT-IR Nicolet™, Thermo Scientific
Rango de adquisición	400-4000 cm <sup>-1</sup>
Número de barridos	32
Resolución	4 cm <sup>-1</sup>
Velocidad óptica	0,47 cm/s
Modo	Reflectancia total atenuada (ATR)
Software	OMNIC

### 2.5.2. Espectroscopia Raman.

La técnica Raman se utilizó con el fin identificar las bandas características D y G de los materiales con estructura gráfica. El registro de datos se realizó bajo las condiciones presentadas en la Tabla 4.

**Tabla 4**

*Parámetros de adquisición para la toma de los espectros de Raman.*

<b>Característica</b>	<b>Descripción/Valor</b>
Espectrofotómetro	LabRAM HR Evolution, Horiba
Fuente	Láser de 532 nm
Potencia sobre la muestra	271 μW
Objetivo	50-X
Rango de adquisición	665-2286 cm <sup>-1</sup>

Tiempo de integración	1 s
Rejilla	600 planos/mm
Programa	Labspec de Horiba

### 2.5.3. Difracción de rayos X (DRX)

Mediante esta técnica se determinó el patrón de difracción, distancia interlamina y tamaño del cristalito de GO, adicionalmente, para los GO-aminados, se inspeccionó la presencia de los patrones de difracción de los compuestos aminados precursores y, estos se compararon con el del GO. Las muestras sólidas fueron montadas en portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio “Low Background”. En la Tabla 5 se describen los parámetros de adquisición.

**Tabla 5**

*Parámetros de adquisición para el registro de los difractogramas.*

Característica	Descripción/Valor
Difractómetro	D8 Advance, Bruker
Radiación	CuK $\alpha$
Corriente	30 mA
Voltaje	40 kV
Tamaño de pasos y rango de registro	0,02° desde 3,5-70° (2 $\theta$ )
Rendijas de soler primaria y secundaria	2,5°
Rendija de divergencia	0,6 mm
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye

### 2.5.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Mediante XPS se identificaron las especies de carbono, nitrógeno y oxígeno presentes en la muestra de GO y sus derivados aminados. El ajuste de las curvas se realizó mediante el software CasaXPS utilizando la forma Gaussiano-Lorentziano y la línea base tipo Shirley, la calibración del

espectro se realizó con energía de enlace al carbono adventicio (284,8 eV) y los ajustes de todas las regiones tuvieron un coeficiente de determinación por encima 0,98. Las muestras sólidas se depositaron con cinta conductora de cobre en portamuestras de acero inoxidable. Los parámetros de adquisición para el registro de los espectros se detallan en la Tabla 6.

**Tabla 6**

*Parámetros de adquisición para la toma de los espectros de XPS.*

<b>Característica</b>	<b>Descripción/Valor</b>
Equipo	XPS/ISS/UPSA, SPECS
Fuente	Rayos X Al K $\alpha$ , FOCUS 500
Potencia de la fuente	100 W
Analizador	Phoibos 150 2D-DLD
Presión en la cámara de análisis	$\approx 1 \cdot 10^{-9}$ Pa
Energía de paso del analizador	100 eV para espectros generales 15 eV para espectros de alta resolución
Compensación de carga	Flood Gun, FG 15/40-PS FG 500, 70 $\mu$ A, 4,0 eV

### 2.5.5. Termogravimetría (TGA)

Mediante esta técnica se determinó la estabilidad térmica del GO y específicamente la de los GO-aminados que presentaron resultados favorables para la investigación. Las muestras sólidas se colocaron en crisol de alúmina y las condiciones de medición para la adquisición de datos se resumen en la Tabla 7.

**Tabla 7**

*Condiciones de medición para la toma de los termogramas.*

<b>Característica</b>	<b>Descripción/Valor</b>
Equipo	STA 449F5, NETZCH

Rango de temperatura estudiado	Desde 25 hasta 900 °C
Velocidad de calentamiento	10 °C/min
Atmósfera	Nitrógeno

## 2.6. Determinación de la tensión interfacial y ángulo de contacto

Para la determinación de la tensión interfacial (IFT, de su nombre en inglés, Interfacial Tension) los datos se registraron después de 5 minutos de formada la gota de crudo y se reportaron como el promedio de tres medidas junto con su desviación estándar. Las medidas de ángulo de contacto se registraron después de 10 minutos de estabilizada la gota de crudo (en gota cautiva) y de 30 s de estabilizada la gota de agua (en gota sésil). El equipo y las condiciones de los ensayos se describen en la Tabla 8.

Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, la calibración de las medidas se realizó determinando la tensión interfacial agua-aire y los volúmenes de las gotas formadas estuvieron entre los 30-45  $\mu\text{L}$ . Adicionalmente, a modo de establecer los valores de referencia de la IFT, se determinaron las tensiones interfaciales del crudo con: agua destilada, salmuera, y dispersiones de GO a concentraciones de 100 y 500 ppm, estas últimas con y sin presencia de salmuera.

**Tabla 8**

*Parámetros para la medición de tensión interfacial y humectabilidad.*

Característica	Descripción/Valor	
	Tensión interfacial	Ángulo de contacto
Equipo	Drop Shape Analyzer 25E (DSA25E), KRÜSS	
Método	Gota colgante	Gota cautiva/Gota sésil
Modelo	Young-Laplace	Sección cónica
Diámetro de aguja	1,65 mm	1,65 mm/0,52 mm
Software	ADVANCE, KRÜSS	

Las metodologías descritas en esta sección se realizaron tomando como guía lo estipulado en la norma API RP 42 (American Petroleum Institute, 1990). Así mismo, en la Tabla 9 se presentan las características del crudo, la roca y los fluidos empleados para estos ensayos.

**Tabla 9**

*Propiedades de los elementos usados en las pruebas de tensión interfacial y humectabilidad.*

<b>Elementos</b>	<b>Propiedades</b>
Crudo de petróleo	39° API, densidad: 0,86 g/mL
Solución de NaCl a 2.000 ppm (Salmuera)	Densidad: 0,97 g/mL
Dispersiones GO-aminoácidos	Densidad: 0,96 g/mL
Dispersiones GO-diaminas	Densidad: 0,96 g/mL
	Tipo de roca: Núcleos de Berea
Roca (Arenisca)	Permeabilidad: 182 mD Porosidad: 22 % Medidas: 5x2 cm

### ***2.6.1. Efecto de la concentración de los GO-aminados sobre la tensión interfacial de sistemas crudo-agua.***

Se prepararon nanofluidos a las siguientes concentraciones: 0, 70, 250, 350, 500, 600, 800, 900 y 1.000 ppm en solución de salmuera. Se midió por triplicado la tensión interfacial para cada nanofluido y los resultados se registraron en una gráfica de dispersión. A partir de ésta se determinó la concentración crítica (CC) de los nanofluidos en el sistema aceite-agua.

### ***2.6.2. Determinación del ángulo contacto en rocas modelo***

Con el fin de evaluar la interacción de la roca, el crudo y el nanofluido a su alrededor se midió el ángulo de contacto mediante el método de gota cautiva, garantizando que el montaje fuera similar al requerido en los procesos de recobro mejorado (además de ser el método establecido por la norma API-42). Asimismo, para evaluar la humectabilidad de la roca a periodos prolongados de contacto con el nanofluido se llevó a cabo el método de gota sésil.

El ángulo de contacto fue medido sobre superficies de roca Berea que fueron sometidas a un proceso de limpieza soxhlet en una mezcla de acetona y metanol. Seguidamente, los núcleos de Berea se secaron en horno a 80 °C por 14 horas y posteriormente se colocaron en contacto con cada uno de los nanofluido por periodos de tiempo de 10 minutos y 3 días; para finalmente medir el ángulo de contacto entre el crudo y la roca por el método de gota cautiva, donde la fase ambiente estudiada fue salmuera, que se tomó como valor de referencia para estas medidas. Para el método de gota sésil, se midió el ángulo de contacto formado por una gota de agua y una superficie de Berea sin tratamiento previo, y después de que la superficie de Berea estuviera en contacto con el nanofluido durante 3 días.

## **2.7. Formación de emulsiones**

### ***2.7.1. Efectos de la concentración de salmuera sobre las dispersiones acuosas de GO***

Se tomaron 2,5 mg de GO y se dispersaron en 5 mL de salmuera a 2.000, 5.000 y 10.000 ppm. Se registró lo observado después de 24 h de formada la dispersión.

### ***2.7.2. Efectos de la concentración de salmuera sobre las dispersiones acuosas de los nanomateriales***

Se prepararon dispersiones de los nanofluidos a su CC en 10 mL de salmuera a 2.000, 5.000 y 10.000 ppm. Se registró lo observado recién preparadas y después de 24 h de formadas las dispersiones.

### 2.7.3. *Efectos de la concentración de salmuera sobre la emulsión.*

Se prepararon dispersiones de los nanofluidos a su CC en salmuera a concentración de 2.000, 5.000 y 10.000 ppm. Luego, en un tubo de centrifuga graduado se adicionaron 4,5 mL de estas dispersiones y 0,5 mL de crudo, estableciendo una relación de volúmenes de nanofluido-crudo de 9:1. La mezcla se agitó a 300 rpm durante 1 h usando el equipo LB Pro modelo SK-O330-Pro. Se registró lo observado justo al finalizar el proceso y 30 minutos después.

Para el análisis de la estabilidad de la emulsión se empleó la Ecuación 6 que determina el volumen de la emulsión estable (ESTI) evaluado en el tiempo (Radnia et al., 2019).

$$ESTI(\%) = \frac{\text{Volumen de emulsión estable}}{\text{Volumen de la emulsión en el tiempo}} * 100 \quad (6)$$

### 2.7.4. *Prueba de botella.*

Se realizaron dispersiones de nanofluido a su concentración crítica en ausencia y presencia de salmuera a 5.000 ppm. Seguidamente, en frascos graduados se adicionaron 45 mL de estas dispersiones y 5 mL de crudo, con relación de volúmenes nanofluido-crudo de 9:1. La mezcla se agitó a 8.800 rpm durante 30 s usando un homogeneizador Micra modelo D-15. La emulsión obtenida se transfirió a probetas graduadas y se registró el volumen de emulsión estable después de: su preparación, 15 minutos y 12 horas. Adicionalmente, a partir de la Ecuación 6 se determinó el efecto del tiempo sobre la estabilidad de estas emulsiones.

Finalmente, se realizó el método de dilución para determinar el tipo emulsión formada. Para esto, se tomó una gota de la emulsión formada y se adicionó a tubos de ensayos que individualmente contenían la fase acuosa y la fase oleosa. Si la gota se dispersaba uniformemente en la fase acuosa la emulsión se clasificaba como O/W, lo contrario la clasificaba como W/O.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Síntesis y caracterización de óxido de grafeno

La Figura 9 ilustra las emulsiones formadas entre tolueno y suspensiones acuosas de GO con diferentes tiempos de oxidación (16, 20 y 24 h). Se observó que en la emulsión con el GO de 16 h permanece un volumen de tolueno sobre la superficie de la mezcla, indicando que este no se pudo mezclar con la fase acuosa (Figura 9c). Por otro lado, tanto el GO de 20 h como el de 24 h emulsionan la misma cantidad de tolueno, sin embargo, el GO de 24 h presenta una fase de gotas emulsionadas con mayor homogeneidad en contraste con el GO de 20 h (Figuras 9b y 9a, respectivamente). Según estos resultados las mejores propiedades emulsionantes con tolueno se obtienen con el GO de 24 h, adicionalmente, se considera favorable emplear el GO de mayor tiempo de oxidación, debido a que se obtiene un material con abundantes grupos funcionales oxigenados, incrementando la posibilidad de interacciones electrostáticas y/o covalentes entre moléculas aminadas y el GO.

#### Figura 9

*Emulsiones de tolueno con suspensiones de GO a diferentes tiempos de oxidación: (a) 20 h, (b) 24 h y (c) 16 h.*



En la Figura 10 se observa una dispersión acuosa de GO, su color café claro se asocia al GO altamente oxidado. Las dispersiones de GO fueron estable por más de 1 año.

**Figura 10**

*Óxido de grafeno de 24 horas de oxidación.*



**3.1.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

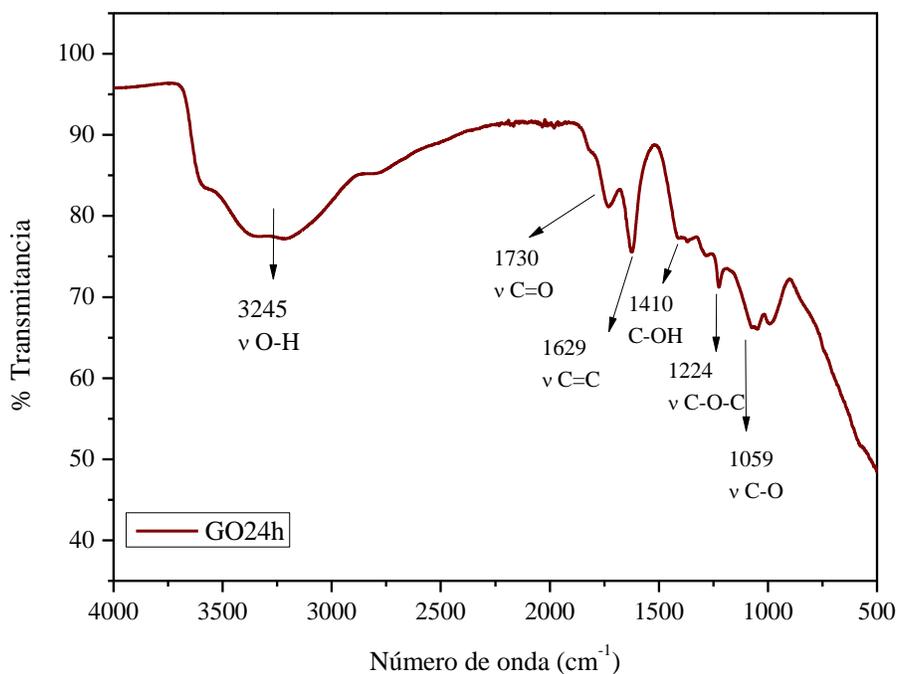
En la Figura 11 se presenta el resultado obtenido al aplicar la técnica de FTIR sobre la muestra de GO. El espectro infrarrojo muestra las frecuencias de vibración asociadas a los grupos funcionales del GO, las cuales se corresponden de la siguiente manera: la banda ancha alrededor de los  $3245\text{ cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento de los enlaces O-H generado por los alcoholes, ácidos carboxílicos y el agua adsorbida por el GO; la presencia de una banda alrededor de los  $1730\text{ cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento de los enlaces C=O producido por los carbonilos y ácidos carboxílicos; y

la banda intensa alrededor de los  $1629\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la tensión de los enlaces C=C del plano basal de la estructura gráfica.

Adicionalmente, la frecuencia de vibración que se observa en  $1410\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión de los enlaces C-OH de los alcoholes terciarios, así como la banda ligeramente intensa alrededor de los  $1224\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-O en los epóxidos, y finalmente, la absorción ubicada a los  $1059\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la tensión de los enlaces C-O de los alcoholes terciarios. La presencia de bandas de absorción asociadas a grupos funcionales oxigenados confirma el proceso de oxidación, además, estos resultados se corresponden con las bandas de absorción características del GO reportadas en la literatura (Eigler & Dimiev, 2017).

### Figura 11

*Espectro infrarrojo del GO.*

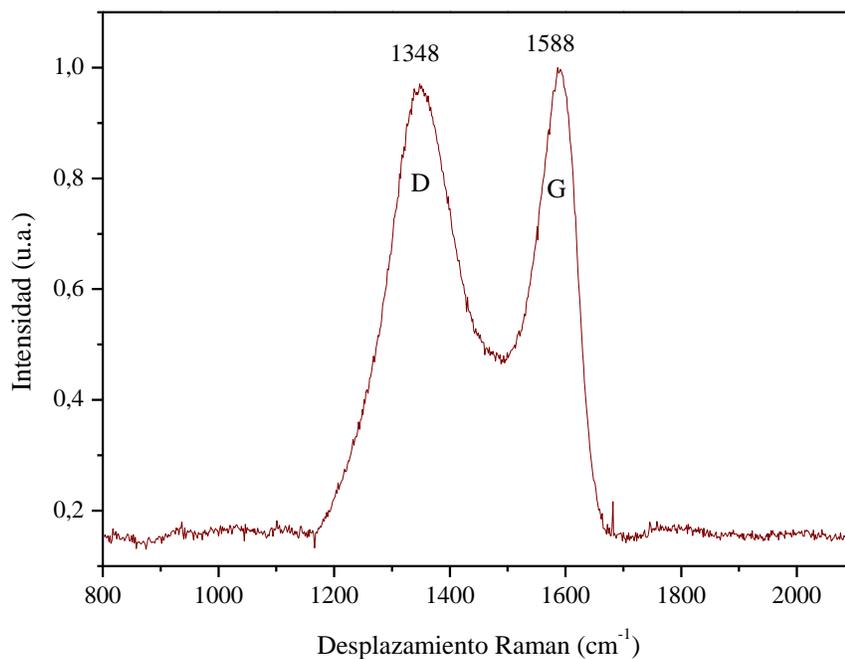


### 3.1.2. Espectroscopia Raman.

La Figura 12 corresponde al espectro Raman para la muestra de GO, a partir del cual se evidencian las bandas D y G características de materiales con estructuras gráficas. La banda G se ubica alrededor de los  $1580\text{ cm}^{-1}$ , asociándose a la dispersión del primer orden del modo  $E_{2g}$  de los dominios con hibridación  $sp^2$ . La banda D ubicada alrededor de los  $1340\text{ cm}^{-1}$ , se asocia a defectos de naturaleza estructural como vacantes, cambio de hibridación del átomo de carbono de  $sp^2$  a  $sp^3$  y bordes generados en la estructura (Eigler & Dimiev, 2017; H. He & Gao, 2010). Se observó que la banda D es ligeramente menos intensa y más ancha que la banda G, este resultado sugiere un gran número de defectos en la red estructural lo cual es acorde a las condiciones de oxidación empleadas para la obtención del GO.

**Figura 12**

*Espectro RAMAN del GO.*



### 3.1.3. Difracción de Rayos X (DRX).

La Figura 13 presenta el difractograma obtenido para el GO. Se observó un pico delgado e intenso generado por el plano de difracción 002, ubicándose a los 10,1 °, el cual corresponde a una distancia interlaminar ( $d_{002}$ ) de 8,7 Å. Este resultado se asemeja a los difractogramas característicos del GO reportado en la literatura (Krishnamoorthy, Veerapandian, Yun, & Kim, 2013; Shalaby et al., 2015). Además, la distancia interlaminar obtenida es por lo menos dos veces mayor a la distancia interlaminar del grafito (3,4 Å), lo cual indica un proceso de oxidación exitoso sobre el grafito (material precursor). En general, la distancia interlaminar obtenida para el GO se encuentra entre los 7-12 Å (Gao, 2015; Krishnamoorthy et al., 2013; Pendolino & Armata, 2017), este valor dependerá del método y tiempo de oxidación empleado.

Por otro lado, empleando las ecuaciones de Bragg (Ecuación 7) y Debye-Scherrer (Ecuación 8) junto con los parámetros determinados por el difractograma como: anchura a media altura del pico (FWHM), distancia interlaminar ( $d_{(hkl)}$ ) y ángulo de difracción ( $\theta$ ), se determinó el espesor promedio de los cristales ( $L_c$ ) y el número de láminas (N) presentes en la muestra de GO (Ecuación 9). Estos resultados se registraron en la Tabla 10. El número de láminas encontrados en esta investigación se asemeja a lo reportado en la literatura, en donde se ha encontrado que para el GO el número de láminas obtenido es menor de 10 (Stobinski et al., 2014).

$$2d_{(hkl)} \sin 2\theta = n \lambda \quad (7)$$

$$L_c = \frac{k\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (8)$$

$$N = \frac{L_c}{d_{hkl}} \quad (9)$$

Donde  $n$  es el orden de reflexión de un plano particular,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada,  $hkl$  son los índices de Miller que definen la orientación del plano del cristal y

$k$  es una constante característica para cada tipo de material, este último tiene un valor es de 0,9 para los materiales grafíticos.

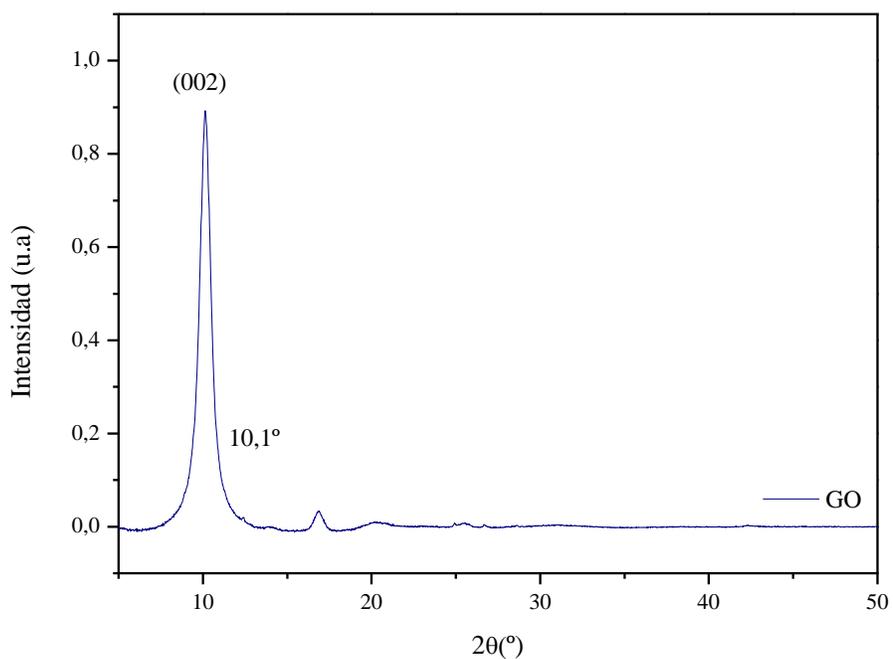
**Tabla 10**

*Parámetros determinados a partir del patrón de difracción del GO.*

Material	Pico de difracción 002 (2 $\theta$ )	$d_{002}$ (Å)	Ángulo $\theta$ (°)	Ángulo $\theta$ (rad)	FWHM	FWHM (rad)	Lc (Å)	N láminas
GO	10,1	8,7	5,07	0,088	0,928	0,016	85,9	10

**Figura 13**

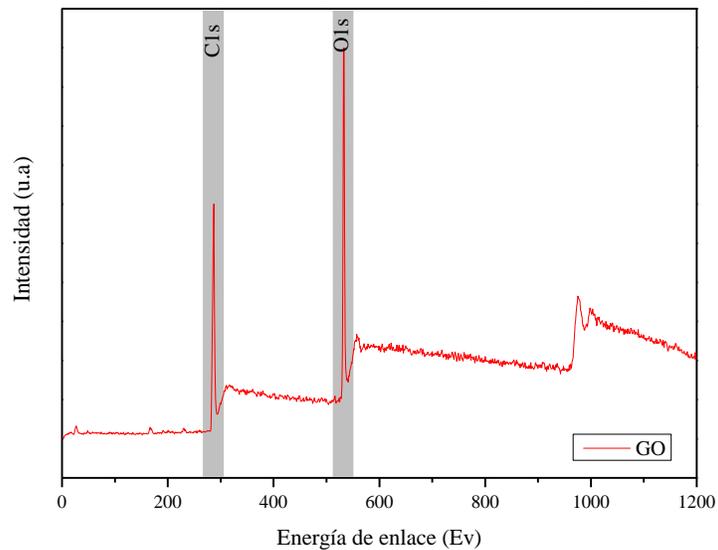
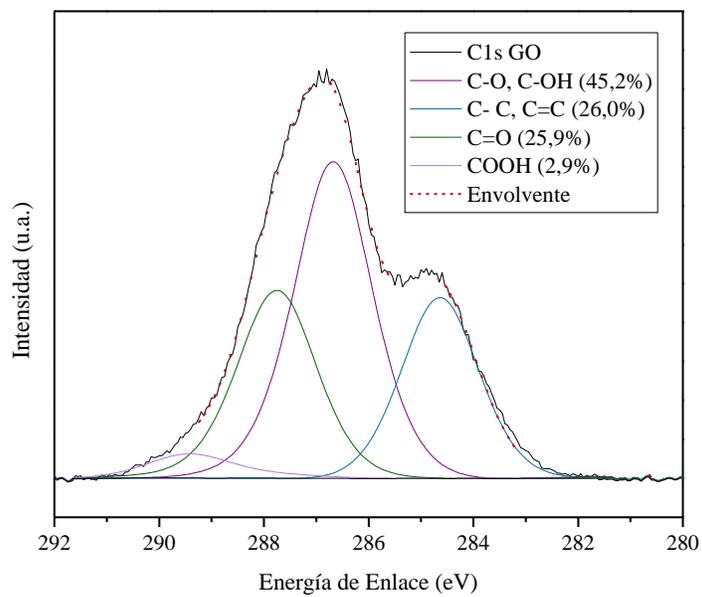
*Difractograma de GO.*



### 3.1.4. *Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).*

La Figura 14 corresponde al espectro XPS del GO, en el cual se identificó la presencia de carbono (285 eV) y oxígeno (532 eV), la composición de estas especies está dada por: 66,1 % y 32,5 %, respectivamente. Los porcentajes atómicos obtenidos para cada especie se encuentran entre el rango de los hallazgos reportados por otros autores (Al-Gaashani, Najjar, Zakaria, Mansour, & Atieh, 2019; Drewniak et al., 2016; Stobinski et al., 2014).

La deconvolución del pico C1s permite identificar 4 componentes (Figura 15), las cuales según sus energías de enlace corresponden a los siguientes grupos funcionales: C-C y C=C (284,8 eV), C-O-C, C-OH (286,7 eV), C=O (287,7 eV), y O-C=O (289,4 eV). Así mismo, la intensidad de la banda que contribuye a las especies C-O es mayor que la intensidad de las especies C-C, lo cual se confirma con los porcentajes de área obtenidos para cada especie (Figura 15), adicionalmente, se encontró que la relación Carbono:Oxígeno presente en el material es de 2:1. Estos resultados indican que el GO obtenido posee un alto grado de oxidación, hallazgo que también fue previamente sugerido por las técnicas Raman y difracción de rayos X; en adición, se confirma la presencia de los grupos funcionales característicos del modelo estructural del GO.

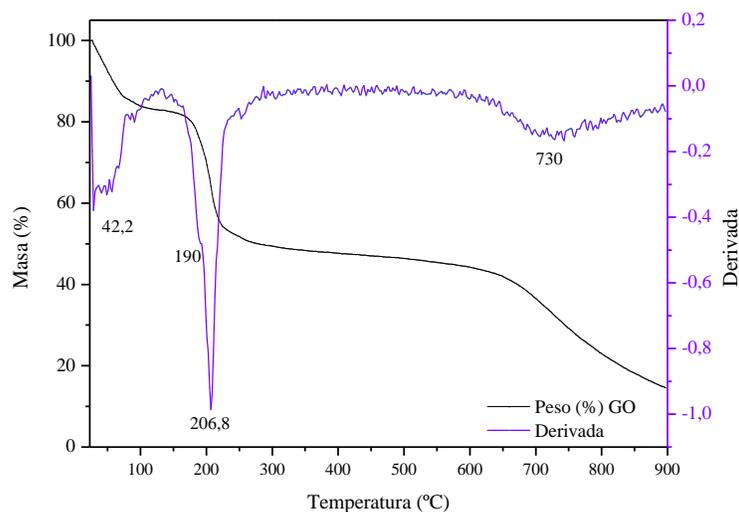
**Figura 14***Espectro XPS del GO.***Figura 15***Deconvolución del C1s del GO.*

### 3.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA).

El GO presentó tres puntos de inflexión en su curva termogravimétrica (Figura 16). Para lograr reconocer los puntos de descomposición se realizó la primera derivada de estos datos, dando como resultado las siguientes temperaturas de descomposición: 42,21 °C, 206,5 °C y 745,7 °C. El primer punto de inflexión, por debajo de los 100 °C se debe a la eliminación del agua adsorbida por el material y la remoción de grupos funcionales oxigenados inestables; después de esta temperatura la pérdida de masa es de aproximadamente el 17 %. El segundo punto de inflexión corresponde al punto de máxima descomposición, en el cual se observa una pérdida de masa superior al 50 %, a esta temperatura se descomponen los grupos funcionales oxigenados lábiles, como los alcoxi y carbonilos, en forma de CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O. Finalmente, por encima de los 740 °C se descompone prácticamente todo el material debido a la carbonización de este, generando así una pérdida de masa de más del 70 %. Estos resultados son consistentes con los reportados en literatura (Stankovich et al., 2007).

#### Figura 16

*Termograma del óxido de grafeno.*



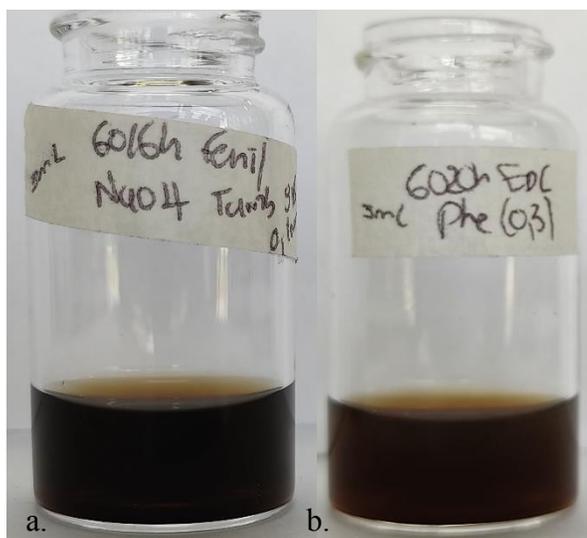
### 3.2. Ensayos preliminares para la síntesis de GO-aminados

#### 3.2.1. *Dispersión y emulsiones con los GO-aminoácidos.*

En la Figura 17 se muestra los ensayos de dispersión para los materiales GO-aminoácidos obtenidos por los métodos 1 y 2 (Sección 2.3, Tabla 1). Se observó una dispersión completa y homogénea de los materiales sólidos, además, se encontró que, mediante el método 1, las dispersiones tomaron una tonalidad al negro y las dispersiones por el método 2 muestran una tonalidad a café claro (parecida a la obtenida con el GO). Posiblemente la coloración en los materiales obtenidos por el método 1 es causada por procesos de desoxigenación que ocurren bajo las condiciones de reacción establecidas.

#### Figura 17

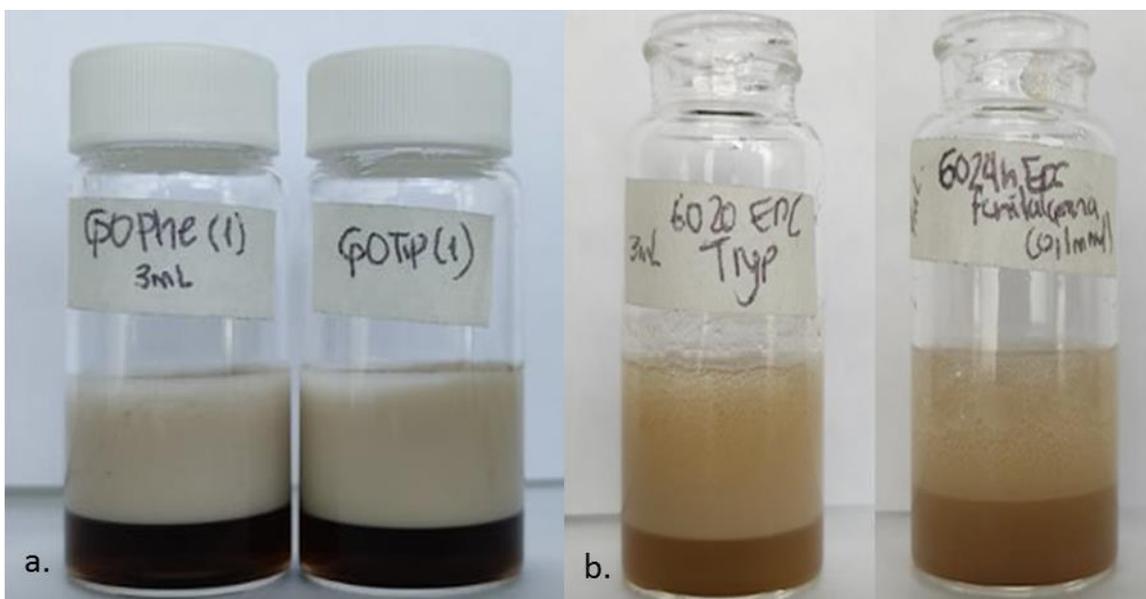
*Ensayo de dispersión en agua de destilada. a) GO-fenilalanina obtenida por el método 1, b) GO-fenilalanina por el método 2.*



En la Figura 18 se muestra la formación de emulsiones de los materiales GO-aminoácidos obtenidos por los métodos 1 y 2. Se observaron dos fases, una en la superficie: tolueno emulsionado y la otra en el fondo: solución de GO-aminoácido en exceso. Se encontró que las emulsiones fueron estables por 24 horas. Por lo cual los dos métodos cumplen con los requisitos establecidos en la sección de métodos. Sin embargo, se tuvo presente que el método 2 a nivel industrial tendría costos superiores al emplear un agente activante como el EDC, de este modo, se optó por continuar la investigación con la ruta síntesis del método 1.

### Figura 18

*Emulsiones con tolueno y GO-aminoácidos. a) Dispersiones GO-aminoácido obtenido por el método 1, b) Dispersiones GO-aminoácido obtenido por el método 2.*



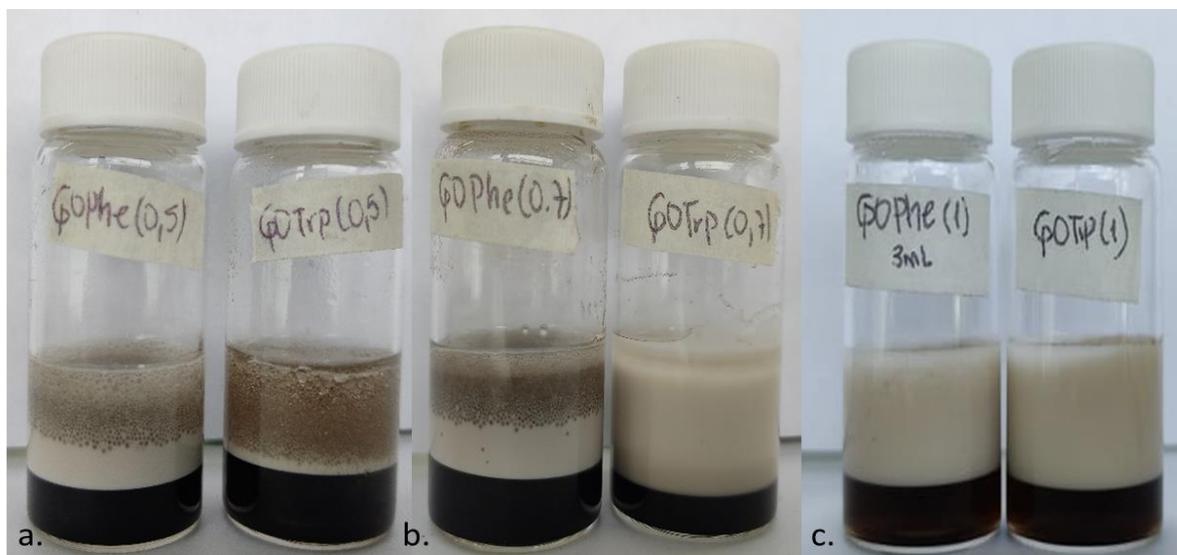
Una vez seleccionada la ruta de síntesis para los materiales GO-aminoácidos, se determinó la mínima cantidad de moles del aminoácido a emplear para 50 mg de GO. Para esto, se probaron tres cantidades molares del aminoácido: 0,5; 0,7 y 1 mmol. En la Figura 19 se muestran los resultados de las emulsiones formadas con cada uno de los nanomateriales para las diferentes

cantidades de aminoácidos seleccionadas. Se encontró que, a menor cantidad de aminoácido, las gotas de tolueno emulsionado eran mayores, por ende, la emulsión era más inestable (Figura 19a). Así mismo, cuando se aumentó la cantidad de mmoles de triptófano a 0,7, se observó una mejora en la emulsión formada, es decir, una distribución más homogénea de esta (Figura 19b). Para el caso del GO con la fenilalanina, solo hasta que la cantidad de moles de este compuesto aumentó a 1 mmol se observó de igual forma una mejora en la emulsión formada (Figura 19c).

A partir de lo anterior se seleccionaron las siguientes relaciones: 150 mg triptófano (0,7 mmol) por cada 50 mg de GO y 150 mg fenilalanina (0,9 mmol) por cada 50 mg de GO, estos materiales se denotaron como GOTrp y GOPhe, respectivamente.

### Figura 19

*Emulsiones con tolueno a diferentes cantidades de aminoácido a funcionalizar: a) 0,5 mmol, b) 0,7 mmol, c) 1 mmol.*

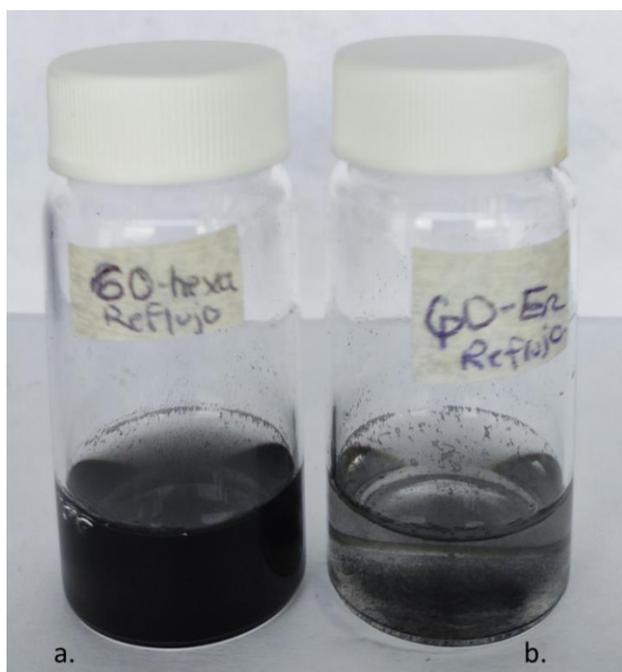


### 3.2.2. *Dispersión y emulsiones con las GO-diaminas.*

En la Figura 20 se muestra los ensayos de dispersión para GO-diaminas sintetizados por el método 1 (Sección 2.3, Tabla 2). Se encontró que los materiales obtenidos muestran una dispersión ligera, así mismo, se observó que algunas partículas quedaron suspendidas en la superficie del líquido. La baja dispersión de estos materiales en agua destilada puede deberse a que los materiales obtenidos presentaron mayor carácter hidrofóbico que hidrofílico. Lo cual se favoreció por la temperatura (80 °C) y medio (etanol) de reacción empleados. Debido a que se ha reportado que estas condiciones contribuyen a procesos de reducción y desoxigenación de los grupos funcionales lábiles presentes en la estructura de GO (Dreyer, Murali, Zhu, Ruoff, & Bielawski, 2011; Fan et al., 2008). Por lo tanto, una menor distribución de grupos funcionales oxigenados en el GO y la adición de moléculas aminadas con cadenas alifáticas de más de 2 carbonos generó estructuras químicas hidrofóbicas.

### Figura 20

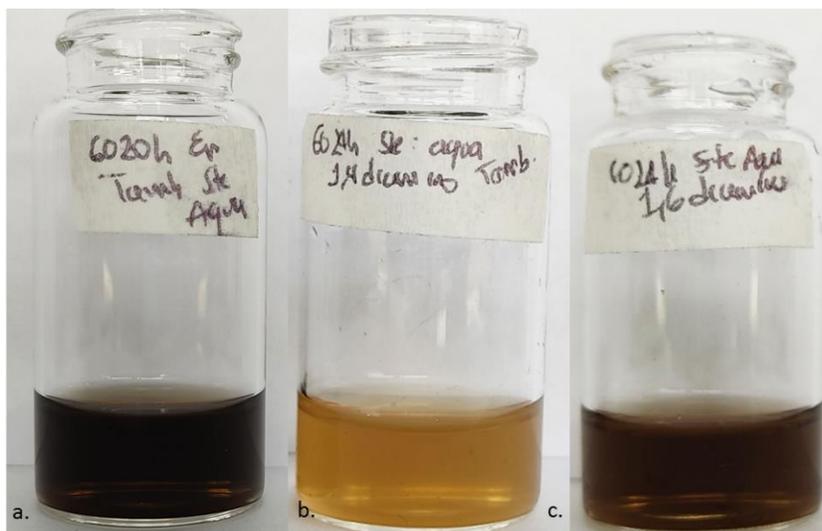
*Dispersión en agua destilada de materiales GO-diaminas. a) GO-1,6-hexanodiamina, b) GO-etilendiamina.*



En las Figuras 21 y 22 se muestran los ensayos de dispersión para las GO-diaminas obtenidas por los métodos 2 y 3 (Sección 2.3, Tabla 2). Se observó una dispersión homogénea para cada nanomaterial, la cual se mantuvo sin presentar precipitados del material durante 24 horas. De estas figuras se observa que las dispersiones acuosas de los materiales muestran diferentes tonalidades de café claro (tonalidad parecida a las soluciones coloidales de GO), lo cual sugiere que, mediante las condiciones de reacción de los métodos 2 y 3, aún permanecen algunos grupos funcionales oxigenados característicos del GO que facilitan la dispersión de estos nanomateriales en el agua. Se sugiere que esto es debido a las condiciones de reacción de cada uno de los métodos: método 2 a temperatura ambiente (23 °C) y con medio de reacción (agua), y método 3 a temperatura ambiente (23 °C) y DMF como solvente de reacción.

### Figura 21

*Dispersiones en agua destilada de GO-diaminas por el método 2. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamina, c) GO-1,6-hexanodiamina.*



**Figura 22**

Dispersión de GO-diaminas en agua destilada por el método 3. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamina, c) GO-1,6-hexanodiamina.



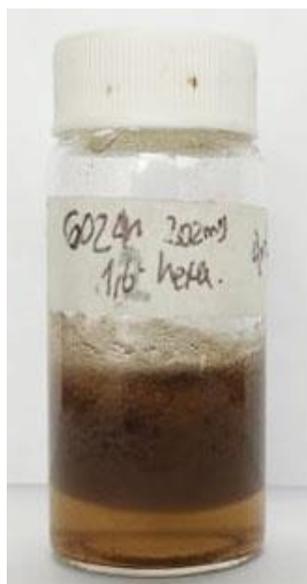
En la Figura 23 se muestran las emulsiones obtenidas por el método 2, en la dos primeras imágenes, Figuras 23a y 23b, se observaron las dos fases sin ninguna perturbación, lo que indica que los nanomateriales GO-etilendiamina y GO-1,4-butanodiamina obtenidos por el método 2 no muestran propiedades emulsionantes. Por otro lado, las dispersiones de GO-1,6-hexanodiamina muestran una leve capacidad emulsionante (Figura 23c), de este modo se continua esta parte de la investigación con este material, pero incrementando al doble la cantidad de 1,6-hexanodiamina a funcionalizar con el GO. Con este incremento se observó una reducción en las gotas de tolueno emulsionado, es decir, una mayor distribución de la fase emulsionada (Figura 24).

**Figura 23**

Emulsión con tolueno y GO-diaminas por el método 2. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamina, c) GO-1,6-hexanodiamina.

**Figura 24**

Emulsión con tolueno de GO-hexanodiamina (1,6 mmol).

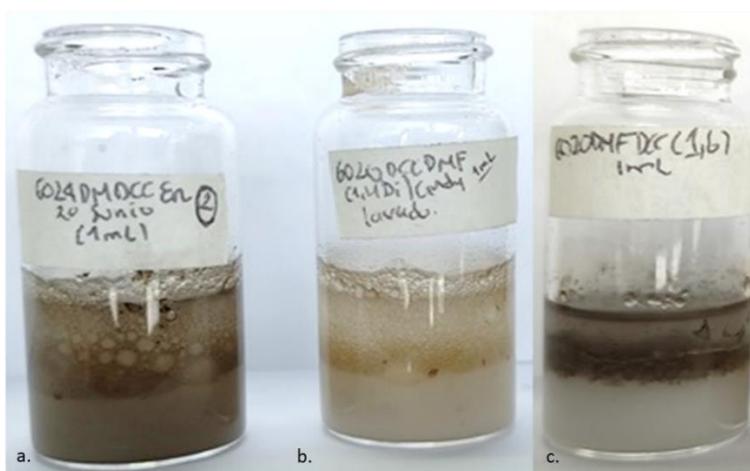


En la Figura 25 se ilustran las emulsiones formadas por el método 3, estos resultados indican que GO-etilendiamina y GO-1,4-butanodiamina presentan leves propiedades

emulsionantes. Por otro lado, se encontró que GO-1,6-hexanodiamina no emulsiona a la fase de aceite, para este caso se observó una estructura laminar ubicada en la interfase tolueno-agua. Por lo cual se modificaron las relaciones molares solo para GO-etilendiamina y GO-1,4-butanodiamina, a partir de esto, se evidenció que al incrementar la cantidad de amina a funcionalizar se observó una mejora en sus propiedades emulsionantes (Figura 26).

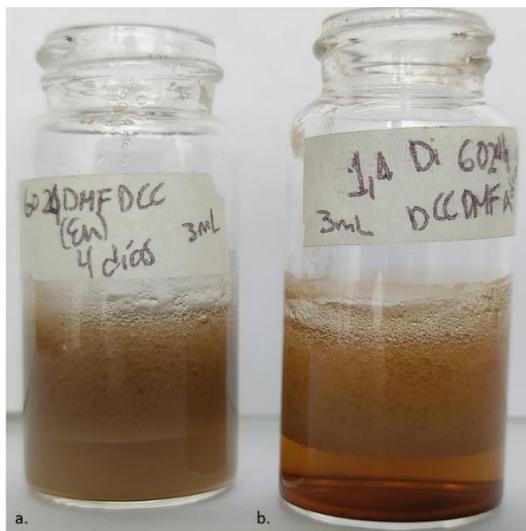
### Figura 25

Emulsiones con tolueno y GO-diaminas obtenidas por el método 3. a) GO-etilendiamina, b) GO-1,4-butanodiamina, c) GO-1,6-hexanodiamina.



### Figura 26

Emulsiones en tolueno con GO-diaminas. a) GO-etilendiamina (1 mmol), b) GO-1,4-butanodiamina (0,6 mmol).



La siguiente tabla resume los nanomateriales seleccionados a partir de los ensayos preliminares, la ruta de síntesis empleada y la denominación que se le dio en el resto del libro. Estos materiales fueron los evaluados por las técnicas de tensión interfacial y ángulo de contacto.

**Tabla 11**

*GO-aminados seleccionados para evaluar sus propiedades interfaciales.*

<b>Nanomateriales</b>	<b>Método y características</b>	<b>Designación en el texto</b>
GO-fenilalanina	Método 1 (Tabla 1), 1 mmol del aminoácido	GOPhe
GO-triptófano	Método 1 (Tabla 1), 0,7 mmol del aminoácido	GOTrp
GO-etilendiamina	Método 3 (Tabla 2), 1 mmol de la amina	GODi2
GO-1,4-butanodiamina	Método 3 (Tabla 2), 0,6 mmol de la amina	GODi4
GO-1,6-hexanodiamina	Método 2 (Tabla 2), 1,6 mmol de la amina	GODi6

### 3.3. Caracterización de los GO-aminoácidos

#### 3.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

En las Figuras 27 y 28, encontramos los espectros infrarrojos del GO, de los aminoácidos precursores y de los nanomateriales GOPhe (Figura 27) y GOTrp (Figura 28). Se observó una correspondencia entre las frecuencias de vibración ubicadas en la zona de la huella dactilar del nanomaterial y su respectivo aminoácido precursor, confirmándose la presencia del aminoácido en el GO. Adicionalmente, la forma del espectro infrarrojo de los nanomateriales puede asimilarse como la suma de los espectros infrarrojo entre el GO y los respectivos aminoácidos precursores, sugiriendo una clara adsorción de los aminoácidos a la estructura del GO.

Adicionalmente, se identificó que la frecuencia de vibración alrededor de los  $1730\text{ cm}^{-1}$  desaparece en los espectros infrarrojo del GOPhe y GOTrp, lo que sugiere una disminución significativa de los grupos carbonilos en estas muestras. Mientras la intensidad de esta banda de absorción desciende, las bandas de absorción características de la tensión de los enlaces N-H, C-H y C-N, son más definidas e intensas, lo cual también indica una interacción química entre los

aminoácidos y el GO. En la Tabla 12 se presenta la descripción y localización de las bandas señaladas anteriormente.

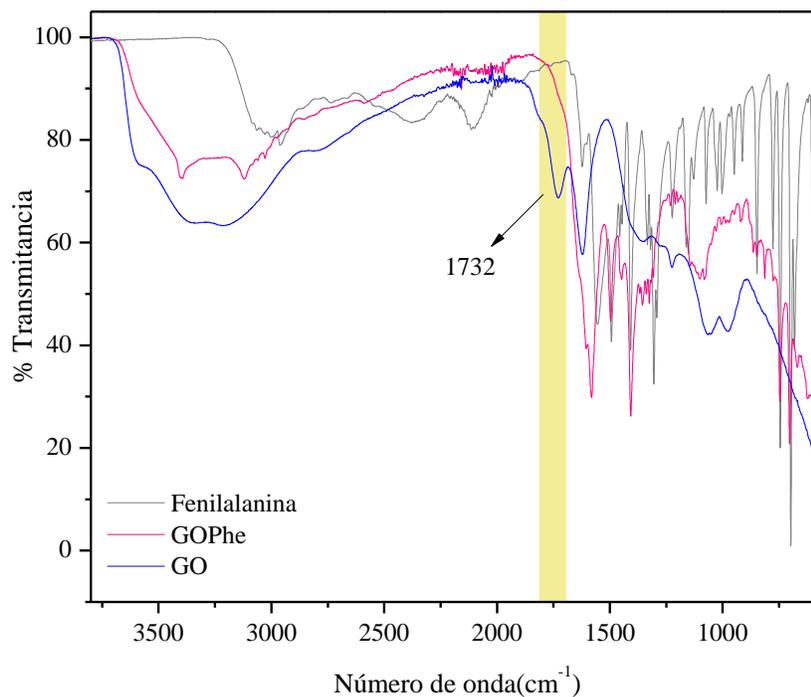
**Tabla 12**

*Descripción de los modos vibracionales característicos del GOPhe y GOTrp.*

<b>Modo de vibración y asignación del enlace</b>	<b>Frecuencias de vibración más intensas en GOPhe (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Frecuencias de vibración más intensas en GOTrp (cm<sup>-1</sup>)</b>
Tensión de los enlaces N-H	3402	3396
Tensión simétrica y asimétrica de C-H	3118, 3024	3031
Flexión de los enlaces N-H	1583	1579
Tensión de los enlaces C-N	1087	1097
Tensión fuera del plano de los enlaces C-H asociado a las estructuras aromáticas	742, 695 (monosustituido)	746 (ortosustituido)

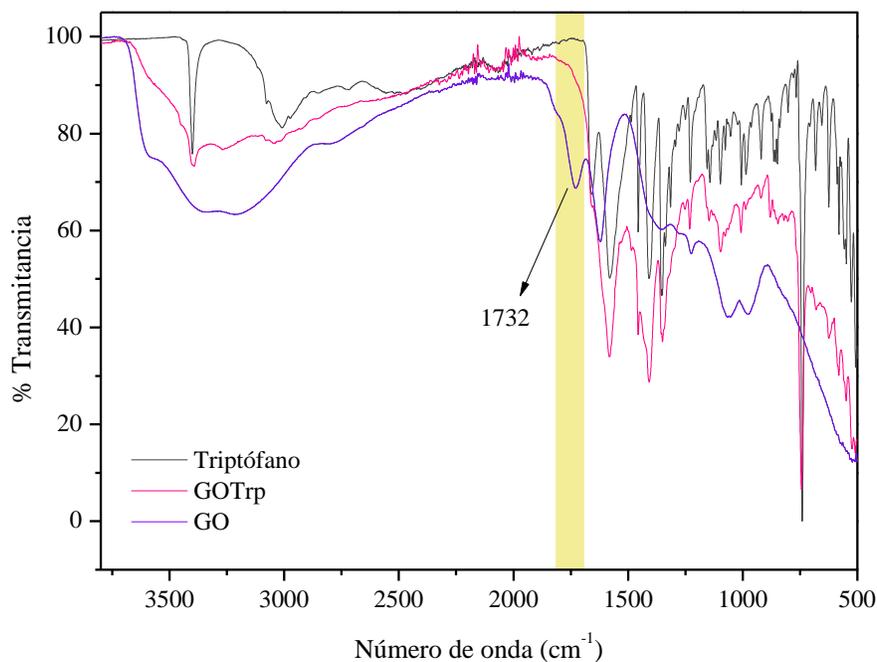
**Figura 27**

*Espectro infrarrojo del GO, GOPhe y fenilalanina.*



**Figura 28**

*Espectro infrarrojo de GO, GOTrp y triptófano.*



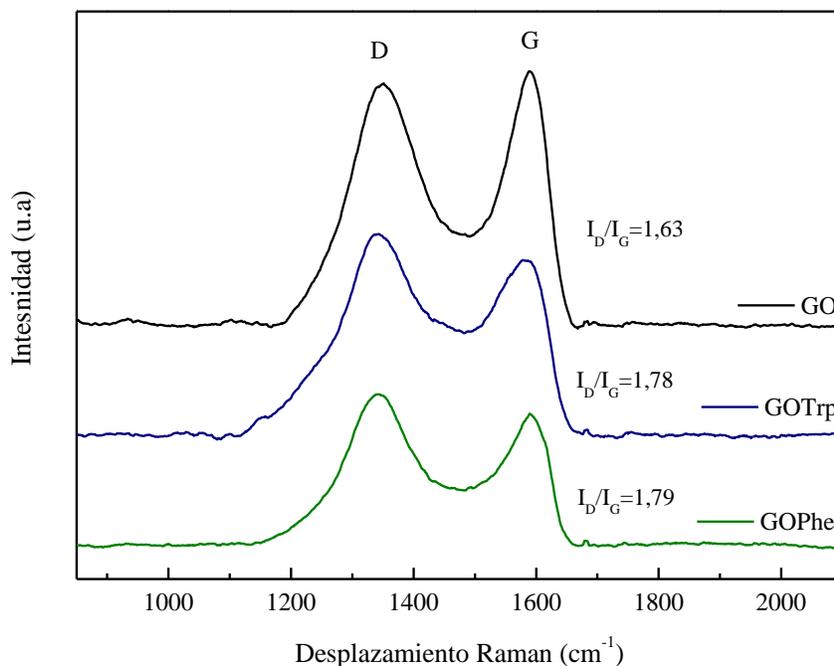
### 3.3.2. Espectroscopia Raman.

La Figura 29 corresponde a los espectros Raman para el GO, GOPhe y GOTrp, a partir de los cuales se evidenció cómo las interacciones entre el GO y los aminoácidos generan cambios en la forma e intensidad de las bandas D y G, incrementando el ancho de estas, y haciendo la banda D más intensa que la banda G. Esto sugiere un gran número de defectos a nivel estructural causados por el proceso de adición de los aminoácidos a la estructura del GO. La interpretación del grado de defectos presentes en este tipo de muestras puede ser determinado mediante el cociente entre el área bajo la curva de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ), en este trabajo se obtuvo aumentos entre 0,15-0,16 unidades en comparación a la relación  $I_D/I_G$  obtenida para el GO (Figura 29), lo cual puede ser

debido al proceso funcionalización entre el GO y los aminoácidos (Botti, Rufoloni, Rindzevicius, & Schmidt, 2018; Liu, Wu, Song, Xia, & Guo, 2015).

### Figura 29

*Espectro Raman del GO, GOTrp y GOPhe.*



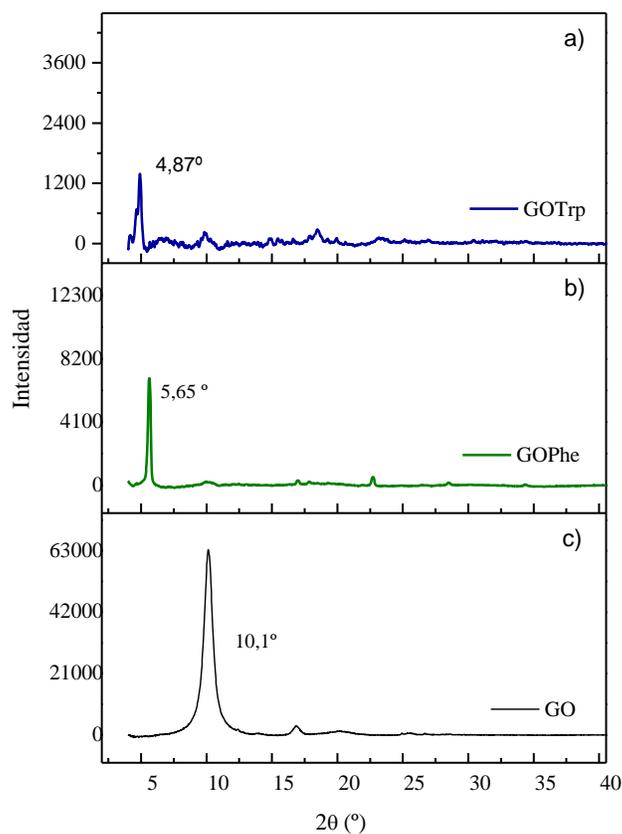
### 3.3.3. Difracción de rayos X (DRX).

La Figura 30 corresponde a los difractogramas del GOPhe, GOTrp y GO. De esta figura se observa que los difractogramas de los GO-aminoácidos mostraron picos menos intensos y más anchos comparados al GO, sugiriendo pérdida de parte de su cristalinidad, este fenómeno se asocia a la interacción entre el GO y los aminoácidos, cabe resaltar que esta pérdida de cristalinidad se hace más notoria para el GOTrp que para el GOPhe.

Adicionalmente, en los difractogramas del GOPhe y GOTrp se identificó que la señal más intensa se desplaza a ángulos menores ( $4\text{-}5^\circ$ ), sugiriendo que los aminoácidos interaccionan entre los planos basales del GO, obteniéndose así para los materiales GO-aminoácidos aumentos en la distancia interlaminar de  $15$  a  $17 \text{ \AA}$ , así mismo, alrededor de los  $10,1^\circ$  (para GOPhe) y  $9,8^\circ$  (Para el GOTrp) se observa una señal débil y angosta, la cual se asocia al plano de difracción 002 del GO. La presencia de esta señal puede estar relacionada con la presencia de las láminas de GO sin funcionalizar, o por la ubicación plana de los aminoácidos entre las láminas del GO, esta última ocasionada posiblemente por interacciones  $\pi\text{-}\pi$  entre los sistemas aromáticos de estas estructuras.

### Figura 30

*Difractogramas del a) GOTrp, b) GOPhe y c) GO.*

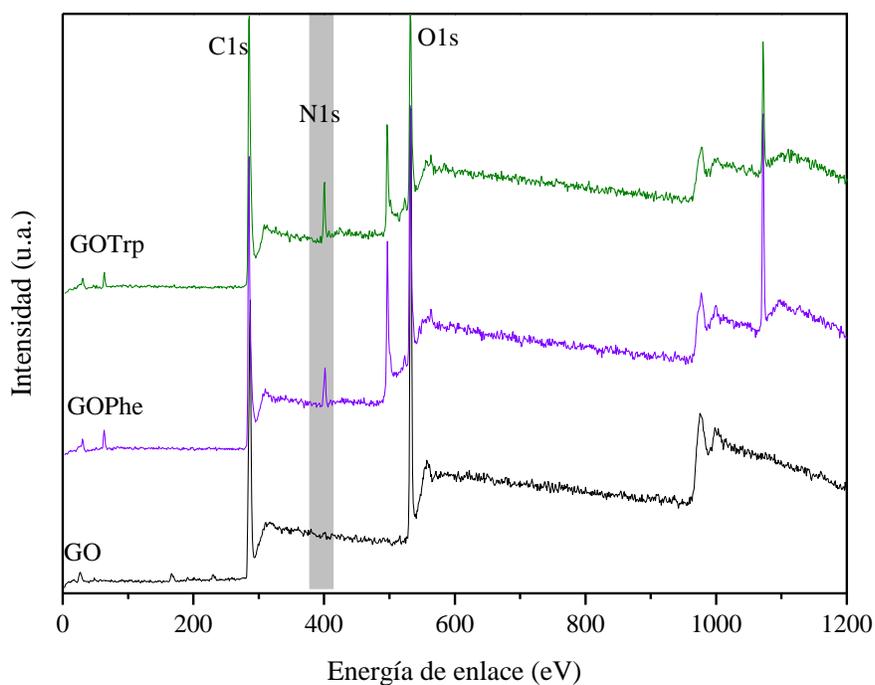


### 3.3.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

En la Figura 31 se ilustran los espectros XPS del GO, GOTrp y GOPhe, en la cual se observó que, al igual que el GO, los nanomateriales GOPhe y GOTrp presentan los picos referentes al C1s (285 eV) y O1s (530 eV), para estas muestras se evidencian la contribución de una nueva especie, el N1s (400 eV). La Tabla 13 presenta las composiciones atómicas de cada uno de los nanomateriales, de este modo, se observa que en las muestras GOPhe y GOTrp el porcentaje de oxígeno se reduce alrededor del 9-13 %, y el nitrógeno se encuentra entre un 4-7 %.

**Figura 31**

*Espectro XPS del GO, GOPhe y GOTrp.*



**Tabla 13**

*Contribución atómica de las especies carbono, oxígeno, sodio y nitrógeno en las muestras analizadas.*

Nanomateriales	Especies Químicas (%)				
	C	O	N	S(2p)	Na
GO	66,1	32,5	--	1,24	--
GOTrp	67,6	19,5	6,64	--	6,20
GOPhe	61,7	23,1	4,74	--	10,5

En las Figuras 32a y 32b se ilustra la deconvolución del C1s del GOTrp y GOPhe, respectivamente. Para los dos nanomateriales se identificaron 7 componentes: C=C, C-C, C-N O-H, C-O, C=O, COOH,  $\pi-\pi^*$ . El porcentaje de contribución de las especies de carbono del GO, GOPhe y GOTrp se muestran en la Tabla 14. En comparación al GO, se encontró un aumento en el porcentaje de las especies de carbono con hibridación  $sp^2$ , lo cual se atribuye a la estructura aromática del aminoácido. Además, estos sistemas aromáticos se confirman por las señales ubicadas después de 290 eV, las cuales se asocian a picos satélites shake-up de tipo  $\pi-\pi^*$  (Tabla 14).

**Tabla 14**

*Porcentaje relativo de las especies de carbono presente en las muestras de GO, GOPhe y GOTrp.*

Nanomateriales	Componentes C1s (%)							
	C-C	C=C	C-N, C-OH	C-O	C-OH	C=O	COOH	$\pi-\pi^*$
GO	26,0	---	---	45,25	---	25,86	2,88	---
GOPhe	27,1	40,8	12,9	8,02	---	6,66	2,39	1,98
GOTrp	29,4	34,1	14,8	8,91	---	8,13	3,32	1,24

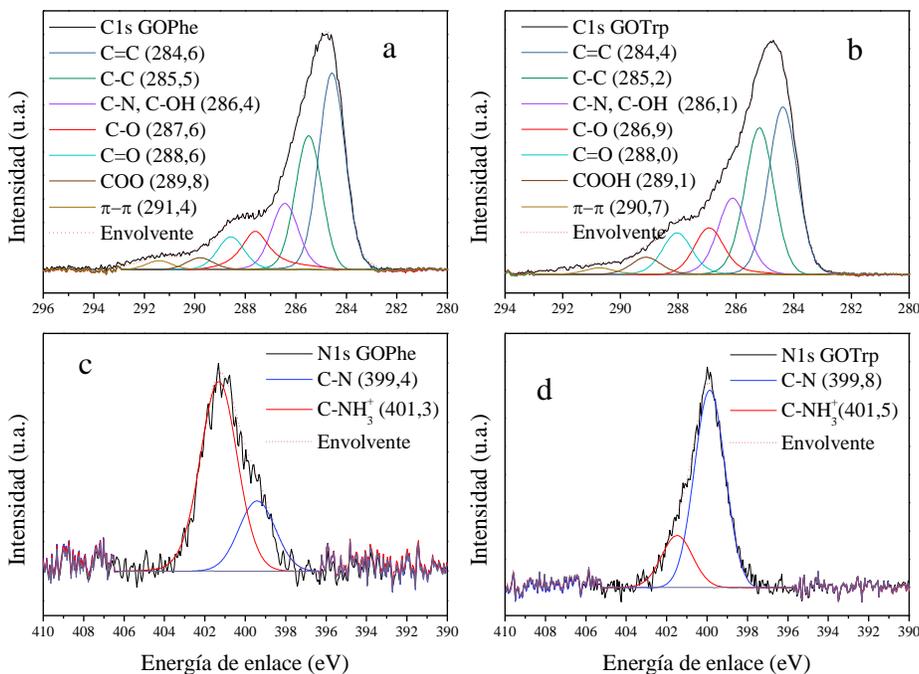
A su vez, en el espectro del C1s del GOPhe y GOTrp se observaron dos picos de intensidad media cerca de los 286 y 287 eV. El primero se asocia al porcentaje atómico de los enlaces C-N, el segundo pico se relaciona al de los enlaces C-O (Figura 32 Figura 32). El primer pico, ausente en las muestras GO, ahora tienen un porcentaje entre el 12-15%, en este pico se sugiere la posible

contribución de otra especie, C-OH, la cual presenta energías de enlace cercanas al C-N, sin embargo, su contribución exacta no pudo determinarse debido a la superposición de sus energías de enlace. Para el segundo pico, presente en gran proporción en el GO, su contribución en GOPhe y GOTrp se reduce más de un 80% (Tabla 14); este resultado sugiere que un porcentaje de los aminoácidos interactúan con el GO mediante la apertura de los anillos epóxidos, formando así enlaces C-N y reduciendo el porcentaje de grupos epóxidos presentes en los nanomateriales. Por otro lado, las especies C=O (ubicadas alrededor de los 288,0 eV) disminuyen su cantidad hasta un 70%, sugiriendo que hubo un proceso de desoxigenación sobre las muestras de GOPhe y GOTrp, resultado que también fue observado mediante la técnica FTIR.

En las Figuras 32c y 32d se muestra la deconvolución del N1s del GOTrp y GOPhe, respectivamente. De estos resultados se encontró que, en el GOTrp, alrededor del 80% del nitrógeno está en forma de C-N, y solo el 20 % está como amina cargada (C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); caso contrario ocurre en el GOPhe, en donde solo el 30 % del nitrógeno está en forma de C-N y más del 70% se encuentra como amina cargada (Tabla 15). Esta información confirma que en las interacciones en los GO-aminoácidos predominan los enlaces formados por sustitución nucleofílica, además, los resultados indican la presencia de interacciones iónicas entre las aminas cargadas y ácidos carboxílicos desprotonados en las estructuras del GO. Cabe resaltar que en el GOPhe dominan las interacciones iónicas, lo cual está acorde con lo mostrado en la Tabla 14, donde las especies COOH disminuyen en comparación al GO, resultado que podría deberse a interacciones entre el COO<sup>-</sup> y NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

**Figura 32**

Deconvolución de la componente de a) Carbono 1s en las muestras de GOPhe, b) Carbono 1s en las muestras de GOTrp, c) Nitrógeno 1s en las muestras de GOPhe, y d) Nitrógeno 1s en las muestras de GOTrp.



**Tabla 15**

Porcentajes relativos de las especies de nitrógeno presentes en las muestras de GOPhe y GOTrp.

Nanomateriales	Componentes N1s (%)	
	C-N	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
GOPhe	27,4	72,6
GOTrp	79,5	20,5

### 3.3.5. *Análisis termogravimétrico (TGA).*

La Figura 33 presenta las curvas termogravimétricas obtenidas para el GO, GOPhe y GOTrp. En general, los nanomateriales presentaron una descomposición por debajo de los 100 °C, al igual que el GO, asociándose esta pérdida de masa a la eliminación del agua adsorbida por el material y a la remoción de grupos funcionales inestables, la pérdida de masa en este punto es de alrededor de 8,4 % para el GOPhe y 6,8 % para el GOTrp, por lo cual, para los nanomateriales aminados la pérdida de masa asociada a la desorción de agua es un 10 % menos que la del GO.

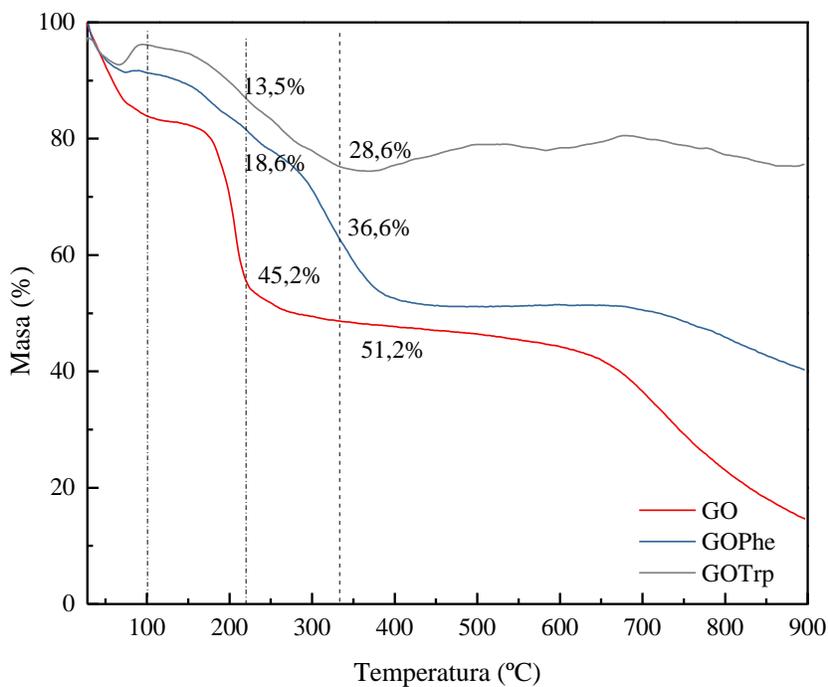
En el termograma del GOPhe, en el rango de los 100-230 °C, se observa una etapa de descomposición múltiple con una pérdida de masa de hasta un 20%, en donde se encuentran dos puntos claros de descomposición: 176 y 228 °C (Apéndice A), adicionalmente entre los 250-370 °C se observa un tercer rango de pérdida de masa, con un máximo pico de descomposición a los 315 °C (Apéndice A), después de esta temperatura la máxima pérdida de masa fue de un 48 %. Del mismo modo, en el termograma del GOTrp el segundo rango de descomposición se ubica entre los 150-320 °C (Apéndice B), en este punto la pérdida de masa fue solo del 30 %. Correlacionando estos resultados con lo reportado en la literatura, se ha registrado que en el rango de temperatura de los 150-230 °C se descomponen los grupos funcionales oxigenados lábiles, las impurezas y los grupos funcionales amina unidos mediante interacciones débiles (Compton, Dikin, Putz, Brinson, & Nguyen, 2010; Shanmugharaj, Yoon, Yang, & Ryu, 2013), además, que para temperaturas superiores a los 300 °C se descomponen los grupos funcionales amina unidos covalentemente a materiales carbonáceos (Liu et al., 2015).

Adicionalmente, de estos resultados se puede resaltar que para temperaturas de alrededor de los 210 °C, los nanomateriales aminados pierden menor cantidad de masa, entre un 25-30 % menos que el GO, y para temperaturas alrededor de los 315 °C estos nanomateriales se

descomponen entre 15-20 % menos que el GO, lo cual sugiere una mejora en la estabilidad térmica, causada posiblemente por la transformación de los grupos funcionales oxigenados en grupos funcionales amins más estables. Por otro lado, estos resultados indican que, en lo que concierne a la estabilidad térmica, este tipo de estructuras químicas serían viables para emplearse en las técnicas de recobro mejorado, debido a que alrededor de los 200 °C la pérdida de masa de las estructuras aminadas de GO es menor al 20%, y esta es la temperatura más alta encontrada en los yacimientos colombianos (Alfaro, Alvarado, Quintero, Vargas, & Briceño, 2009).

**Figura 33**

*TGA del GO, GOPhe y GOTrp.*



### 3.4. Caracterización de las GO-diaminas

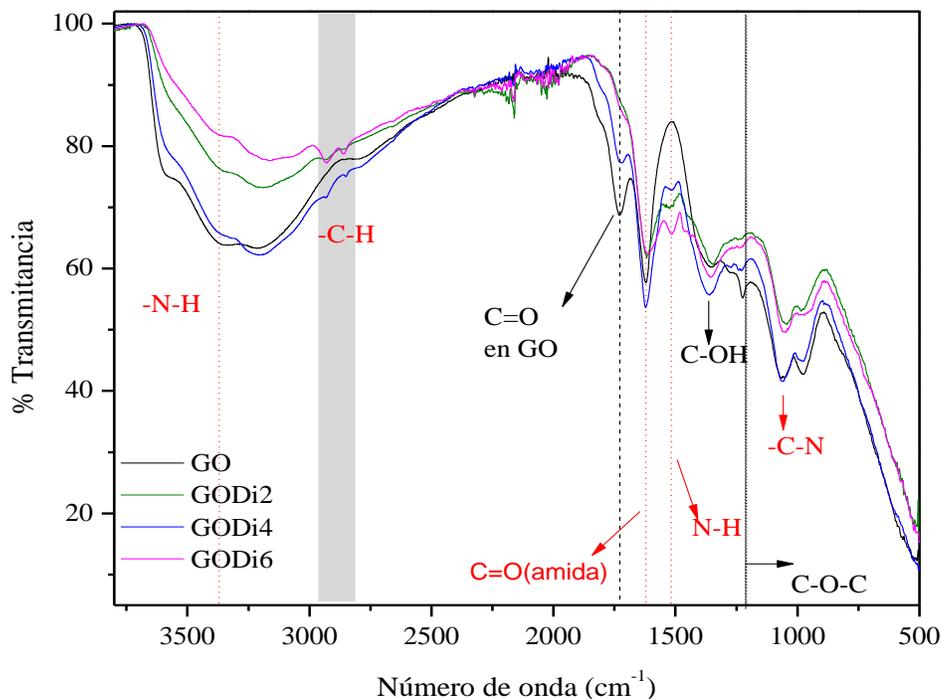
#### 3.4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 34 se ilustra los espectros infrarrojos para las GO-diaminas y el GO. En los espectros infrarrojo de los compuestos aminados se observa las siguientes frecuencias de vibración: un ligero hombro ubicado a los  $3400\text{ cm}^{-1}$  que corresponde con la tensión del enlace N-H; dos señales débiles ubicadas a los  $2900\text{ cm}^{-1}$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H característicos de grupos metilenos; una banda intensa ubicada alrededor de los  $1610\text{ cm}^{-1}$  la cual se asocia a la tensión de los enlaces C=O particular de un compuesto amida; una banda de intensidad baja alrededor de los  $1518\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con la flexión del enlace N-H; y una banda con intensidad media ubicada alrededor de los  $1050\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la tensión del enlace C-N. Las bandas de absorción anteriormente identificadas indican un proceso de funcionalización entre el GO y las diaminas.

Adicionalmente, un análisis en conjunto de los espectros infrarrojo de la Figura 34 muestra que la señal observada alrededor de los  $1720\text{ cm}^{-1}$ , asociada a los enlaces C=O de los grupos carboxilos en el GO, disminuye ligeramente su intensidad en la muestra de GODi4 y se reduce significativamente en las muestras de GODi2 y GODi6. De igual manera, para todos los nanomateriales evaluados se encontró que la frecuencia de vibración alrededor de los  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-OH}$ ) permanecen después del proceso de funcionalización y que la frecuencia de vibración ubicada alrededor de los  $1224\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-O-C}$ ) se reduce levemente para las muestras de GODi2 y GODi6.

**Figura 34**

*Espectro infrarrojo del GO, GO funcionalizado con etilendiamina, 1,4-butanodiamina y 1,6-hexanodiamina.*



### 3.4.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 35 se presentan los difractogramas para las muestras de GO, GODi2, GODi4 y GODi6, de esta imagen se observó que los picos de difracción de todos los nanomateriales aminados pierden cristalinidad, obteniéndose materiales más amorfos que el GO. Por otro lado, se encontró que para GODi2 y GODi6 la distancia interlaminar aumentó de 1 a 2 unidades con respecto al GO (Tabla 16); para el GODi4 no se evidenció un cambio significativo en su distancia interlaminar, lo cual podría sugerir que en este las reacciones más predominantes tuvieron lugar en los bordes de las hojas de óxido de grafeno y no entre sus planos basales.

Mediante las ecuaciones de Bragg (Ecuación 7), Debye-Scherrer (Ecuación 8) y los parámetros obtenidos de los patrones de difracción se determinó el número de láminas y el grosor del cristal para cada muestra (Tabla 16). A partir de esto se encontró que a medida que se realiza la funcionalización con las diaminas el número de láminas se reduce hasta más de la mitad y el menor número de láminas fue obtenido con el GODi6, esto último se esperaba debido a que este nanomaterial está funcionalizado con la diamina de cadena alifática más larga de los compuestos evaluados. Estos resultados sugieren que las diaminas (principalmente GODi2 y GODi6) interaccionan con los grupos funcionales epoxi del GO, que están ubicados en los planos basales de este.

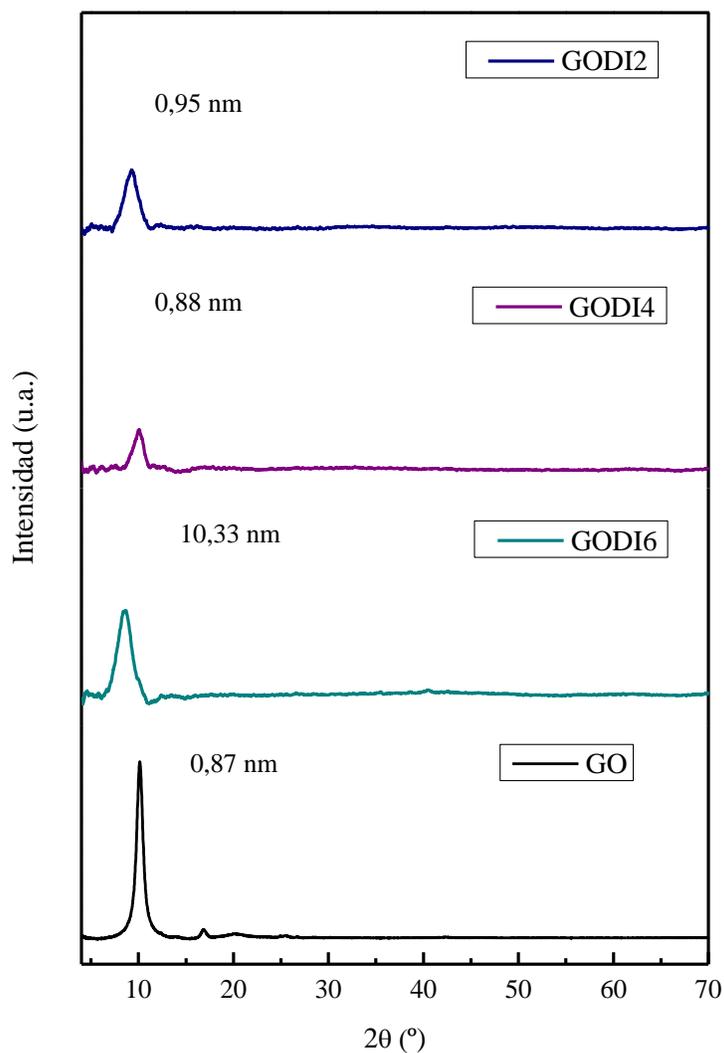
**Tabla 16**

*Parámetros obtenidos del patrón de difracción de las muestras de GO, GODi2, GODi4 y GODi6.*

<b>Material</b>	<b>Pico de difracción 002 (<math>2\theta</math>)</b>	<b><math>d_{002}</math>(Å)</b>	<b>Ángulo <math>\theta</math> (rad)</b>	<b><math>\beta_{002}</math> (rad)</b>	<b><math>L_c</math> (Å)</b>	<b>N láminas</b>
GO	10,1404	8,7	0,0884	0,0162	85,92	10
GODI2	9,3028	9,4989	0,0811	0,0298	46,68	5
GODI4	10,057	8,7882	0,0877	0,0227	61,32	6
GODI6	8,5771	10,301	0,0748	0,0298	46,65	4

**Figura 35**

*Difractograma de las muestras de GO, GODi2, GODi4 y GODi6.*



### 3.4.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

En la Figura 36 se muestra el espectro XPS del GO, GODi2, GODi4 y GODi6, en el cual se identificaron las siguientes especies: C1s (284,8 eV), O1s (532 eV), N1s (399,9 eV). En las GO-diaminas se encontró que la componente de O1s se reduce en un 4-8 %, el C1s aumenta entre un

4-6 %, y la especie de nitrógeno, ausente en el GO, tiene una contribución de un 3-5 %. Estos resultados sugieren la funcionalización de las diaminas en la muestra de GO (Tabla 17).

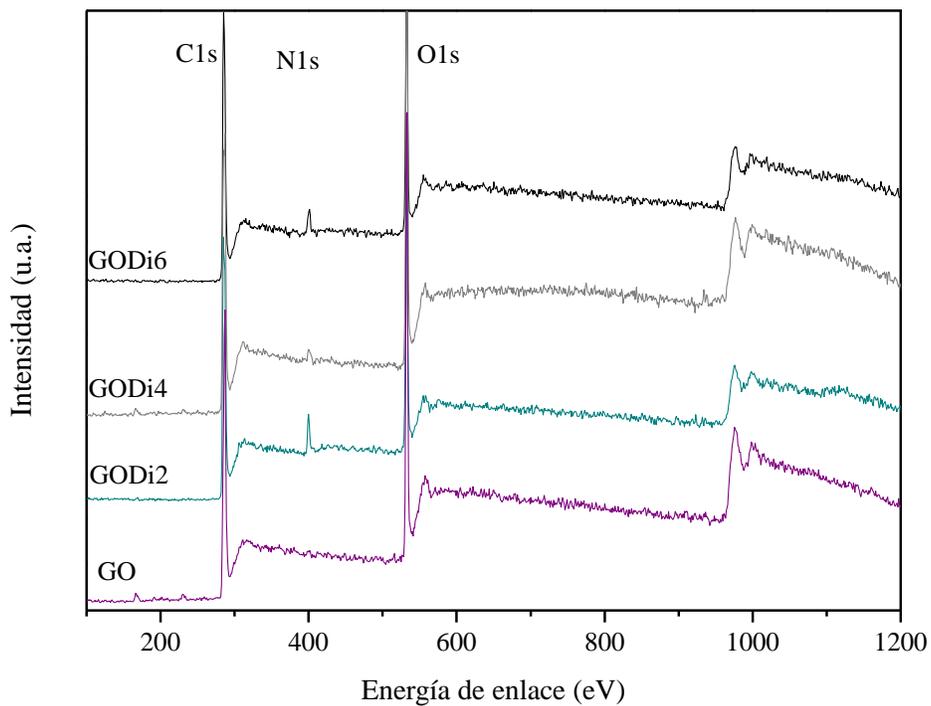
**Tabla 17**

*Porcentajes atómicos de las especies presentes en los nanomateriales GO y GO-diaminas.*

Nanomateriales	Especies Químicas (%)			
	C	O	N	S(2p)
GO	66,1	32,5	---	1,24
GODi2	71,05	23,83	5,11	---
GODi4	70,1	27,89	1,46	0,55
GODi6	71,68	24,81	3,51	---

**Figura 36**

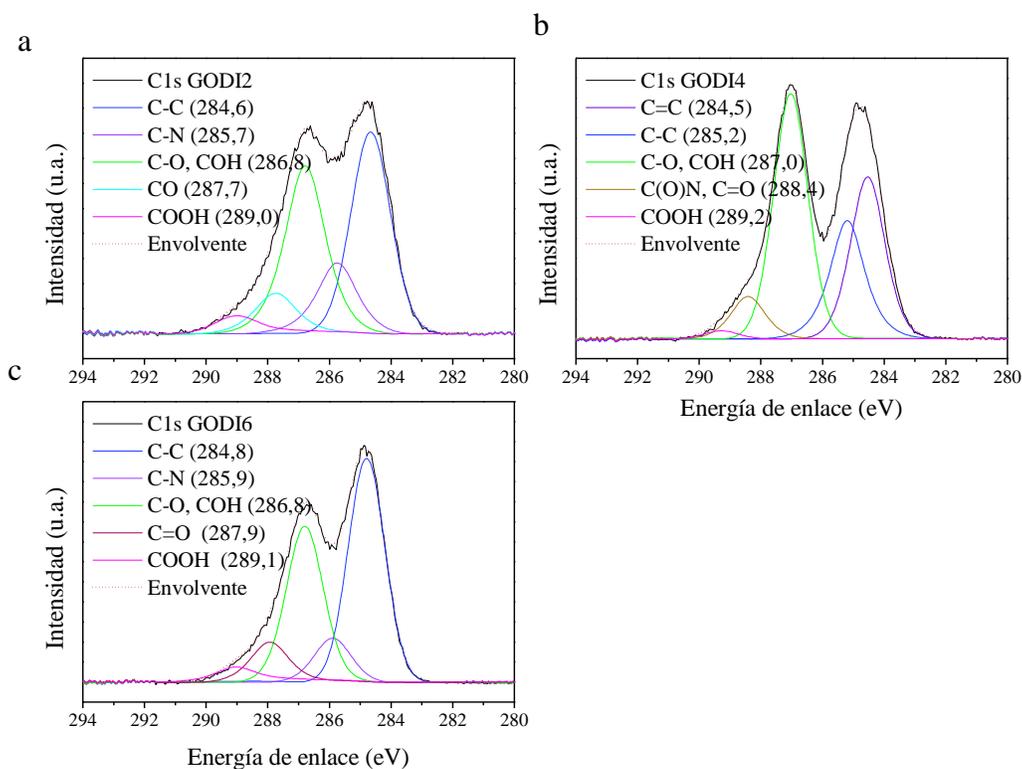
*Espectro XPS de las muestras de GO, GODi2, GODi4 y GODi6.*



Las Figuras 37a y 37c muestran la deconvolución de la especie de C1s para los nanomateriales GODi2 y GODi6, respectivamente. Para cada espectro se identificó 5 componentes: C-C, C-N, C-O, C=O C(O)N y COOH. Se encontró que la componente C-C es mayor en la muestra de GODi6, debido a que es la estructura con la diamina con mayor longitud de cadena alifática. Adicionalmente, como se indica en la Tabla 18, para estos nanomateriales se observó una reducción en las componentes asociadas a los grupos funcionales oxigenados: las especies C-O disminuyen su cantidad entre un 10-12 %; el C=O entre un 17-18 %; y el COOH menos de un 0,1 %, estos resultados concuerdan con lo encontrado anteriormente por la técnica de FTIR.

### Figura 37

Deconvolución de la componente de carbono 1s en las muestras de a) GODi2, b) GODi4, y c) GODi6.



**Tabla 18**

*Componentes de C1s identificadas en las muestras de GO, GODi2 y GODi6.*

Nanomateriales	Componentes C1s (%)							
	C-C	C=C	C-O	C-OH	C-N	C=O	C(O)N	COOH
GO	26,02		45,25		---	25,8	---	2,88
GODi2	40,2		34,4		15,0		7,49	2,84
GODi4	21,7	27,9	41,5		---		7,49	1,31
GODi6	46,9		32,7		9,45		8,18	2,69

Así mismo, de la Tabla 18 se observa que las especies C-N se encuentran en mayor proporción en las muestras de GODi2 que en GODi6, lo cual podría señalar un mayor grado de funcionalización entre la etilendiamina y el GO, esta hipótesis también se evidencia con lo encontrado en la componente de N1s del GODi2 (Figura 38a) y del GODi6 (Figura 38c), en donde se identificó que para el GODi2 los enlaces C-N predominan (80 %) sobre las especies cargadas de nitrógeno (C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), y en el GODi6 la contribución de cada una de estas especies es del alrededor del 50 %, sugiriendo que para este último material existe igual número de interacciones electrostáticas como interacciones covalentes entre el GO y la 1,6-hexanodiamina.

Cabe mencionar que de la información suministrada por la técnica FTIR se infiere la presencia de amidas en las muestras de GO-diaminas, sin embargo, en los espectros XPS no fue clara la contribución de estas especies, puesto que la energía de enlace de la especie C(O)N (grupo funcional amida) es próxima a la del C=O, por ende, las señales de estas especies podrían encontrarse sobrepuestas. Un análisis similar se postula para la componente de N1s, donde las especies C(O)N y C-N también podrían encontrarse solapadas.

Por lo tanto, la identificación de las señales, descripción de su comportamiento y comparación con el material de partida (GO), sugieren que las interacciones entre la etilendiamina y el GO, así como también entre la 1,6-hexanodiamina y el GO, se dan principalmente por una

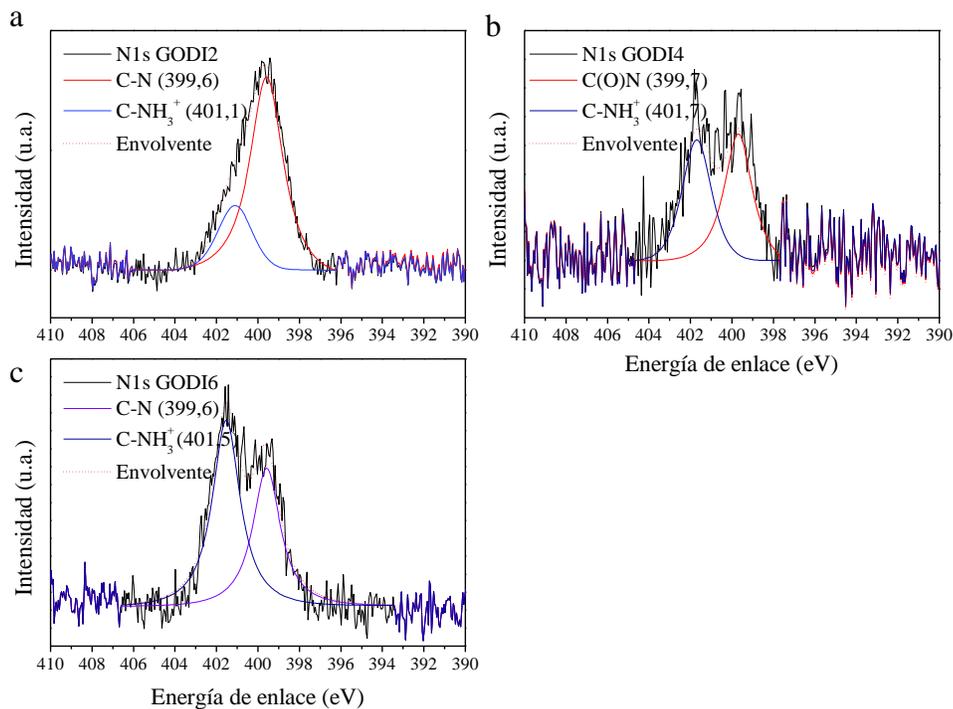
sustitución nucleofílica mediante apertura del anillo epóxido, interacciones electrostáticas y probablemente por reacciones de amidación.

Por otro lado, para el GODi4 se encontró que el C1s se descompone en 5 especies químicas: C=C, C-C, C-O, C(O)N y COOH (Figura 37b). En esta muestra se pudo diferenciar entre el tipo de contribución de las especies de carbono (C-C y C=C), según estos resultados las especies C=C predominan ligeramente de las especies C-C, se encontró que las especies C-O se reducen solo en un 5 % y los COOH se reducen un poco más de la mitad (Tabla 18).

Adicionalmente, para la deconvolución del C1s en el GODi4 no se encontró un ajuste aceptable en el que se tuviera en cuenta un pico asociado a la energía de enlace del C-N, por lo que se sugiere que la contribución de nitrógeno debe provenir principalmente de especies C(O)N, la cual se asigna a la energía de enlace de alrededor de los 288 eV junto con la contribución de especies de C=O. Este último hallazgo se complementa con lo encontrado en la componente del N1s, donde se encontró que la contribución de especies C(O)N es de hasta un 50 % (Figura 38b). Además, estos resultados concuerdan con lo analizado previamente por la técnica DRX, indicando que en la interacción química entre el GO y la 1,4-butanodiamina se involucran reacciones de amidación.

**Figura 38**

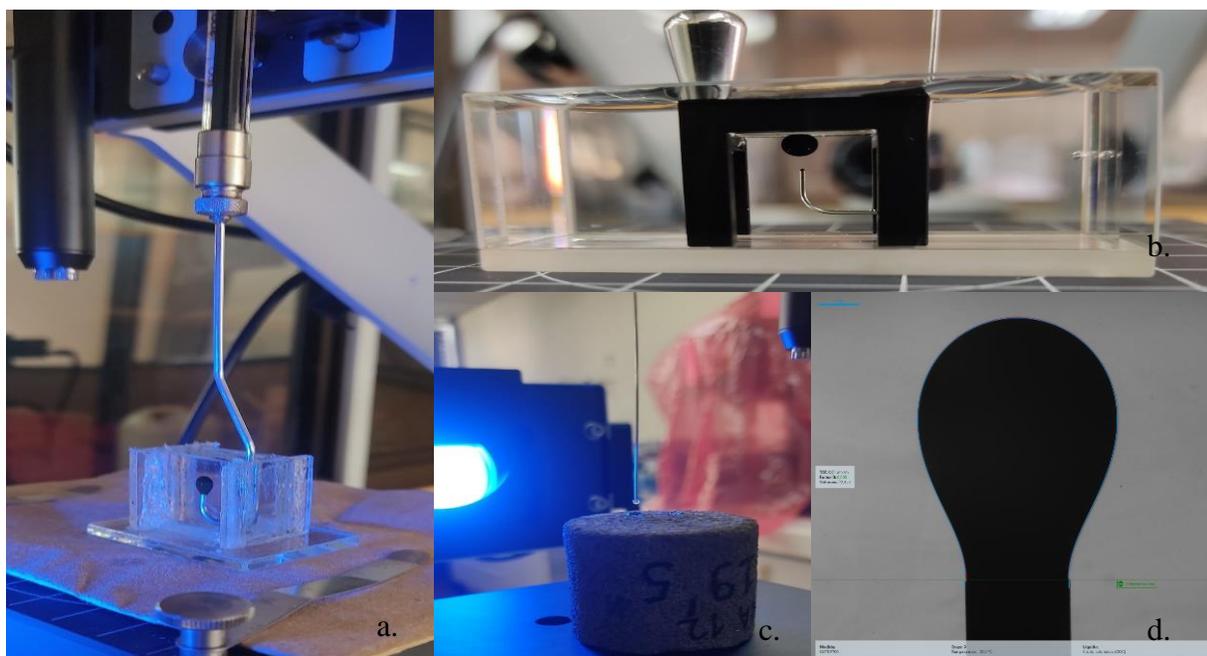
Deconvolución de la componente de Nitrógeno 1s en las muestras de a) GODi2, b) GODi4, y c) GODi6.

**3.5. Determinación de la tensión interfacial y el ángulo de contacto**

En la Figura 39 se presenta el montaje empleado para las mediciones de tensión interfacial y ángulo de contacto por el método de gota cautiva y gota sésil, respectivamente. Así mismo, en la Figura 39d se muestra la interfase del programa para las mediciones de tensión interfacial.

**Figura 39**

Montajes para las medidas de tensión interfacial y ángulo de contacto. a) Montaje de gota colgante para la medida de la tensión interfacial entre crudo (jeringa) y nanofluido (cubeta). b) Montaje de gota cautiva para la medida de ángulo de contacto entre crudo (jeringa), solución de salmuera (cubeta) y roca Berea (superficie). c) Montaje de gota séstil para la medida de ángulo de contacto entre el agua (jeringa) y roca Berea (superficie). d) Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada.



En la Tabla 19 se muestran las tensiones interfaciales del crudo en agua, salmuera y GO con y sin presencia de salmuera. Se obtuvieron tensiones interfaciales del crudo en agua de aproximadamente 18,9 mN/m, este valor descendió alrededor de cuatro unidades cuando la gota se forma en presencia de salmuera. Este hallazgo fue reportado Nowrouzi et al., (2019); Nowrouzi, Mohammadi, & Manshad, (2020); y Standal et al., (1999), conociéndose como *salting in*, el cual ocurre a concentraciones bajas de salinidad y se atribuye a un incremento en la solubilidad de los hidrocarburos polares del crudo en solución, lo que genera una reducción en su tensión interfacial.

**Tabla 19***Tensión interfacial de soluciones de referencia.*

Líquido en cubeta	Líquido en Jeringa	Tensión interfacial (mN/m) $\pm\sigma$
Agua destilada	Crudo	18,9 $\pm$ 0,75
Salmuera	Crudo	14,0 $\pm$ 0,32
GO (100 ppm)	Crudo	14,17 $\pm$ 0,13
GO-S* (100 ppm)	Crudo	13,7 $\pm$ 0,35
GO (1000 ppm)	Crudo	13,1 $\pm$ 0,21

\*GO-S: óxido de grafeno en solución de salmuera

Adicionalmente, en la Tabla 19 se observó que la tensión interfacial entre el crudo y el GO a 100 ppm, descendió en una proporción similar al valor registrado cuando se empleó solo salmuera. A su vez, se encontró que con el GO-S a 100 ppm la IFT desciende levemente, sugiriendo que la reducción de la IFT por la salmuera y el GO no es aditiva, obteniendo un valor de 13,7 mN/m a esa concentración.

Finalmente, la IFT más baja obtenida para soluciones de GO sin salmuera fue de 13,1 mN/m, siendo menor en solo una unidad en comparación con el crudo en salmuera. Este valor de IFT, se obtuvo al aumentar hasta la máxima concentración de GO evaluada, 1.000 ppm. Estos resultados posiblemente se asocian a que el GO empleado posee un carácter más hidrofílico que hidrofóbico, sugiriendo que sus partículas tienen una mayor preferencia para ubicarse en la fase acuosa que en la interfase crudo-GO.

### ***3.5.1. Efecto de la concentración del GO-aminado sobre la tensión interfacial.***

**3.5.1.1. Efecto de la concentración de los GO-aminoácidos sobre la IFT.** En la Figura 40 se muestra la gráfica de tensión interfacial en función de la concentración de GOPhe. Se observa que al aumentar la concentración del nanofluido hasta los 500 ppm la tensión interfacial disminuye aproximadamente seis unidades, permaneciendo la IFT constante a partir de este valor. Debido a este comportamiento, se determinó la concentración a la cual el nanofluido deja de presentar un

efecto relevante sobre la IFT. Esta concentración se obtuvo de la intersección entre las regresiones lineales de los puntos antes y después del cambio de pendiente. Este valor se denotó como la concentración crítica (CC) de GOPhe, presentando un valor exacto de 490 ppm y la tensión interfacial del GOPhe a su CC fue de 7,1 mN/m.

En las Ecuaciones 10, 11 y 12 se presenta la solución del sistema de ecuaciones para obtener la variable  $x$  (CC), esto se realizó al igualar las dos ecuaciones obtenidas por regresión lineal.

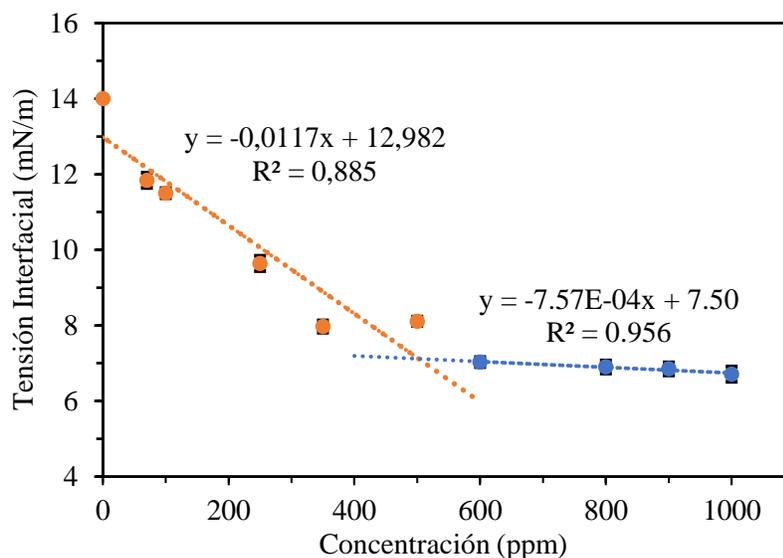
$$-0,00075x + 7,50 = -0,0117x + 12,9 \quad (10)$$

$$0,011x = 5,40 \quad (11)$$

$$x = 490 \text{ ppm} \quad (12)$$

#### Figura 40

Gráfica de tensión interfacial vs concentración de GOPhe.



En la Figura 41, se observa la representación de la IFT en función de la concentración del GOTrp, en este caso no se observa una región en la que la tensión interfacial sea constante, sino

un descenso continuo. Aun así, cerca de las 350 ppm se observa un cambio de pendiente, por lo cual fue posible realizar un procedimiento similar al descrito para el GOPhe, en donde las Ecuaciones 13, 14 y 15 representan las expresiones obtenidas de las regresiones lineales y el despeje de la variable  $x$ . Finalmente, la CC para el GOTrp fue de 350 ppm y su respectiva IFT de 7,4 mN/m.

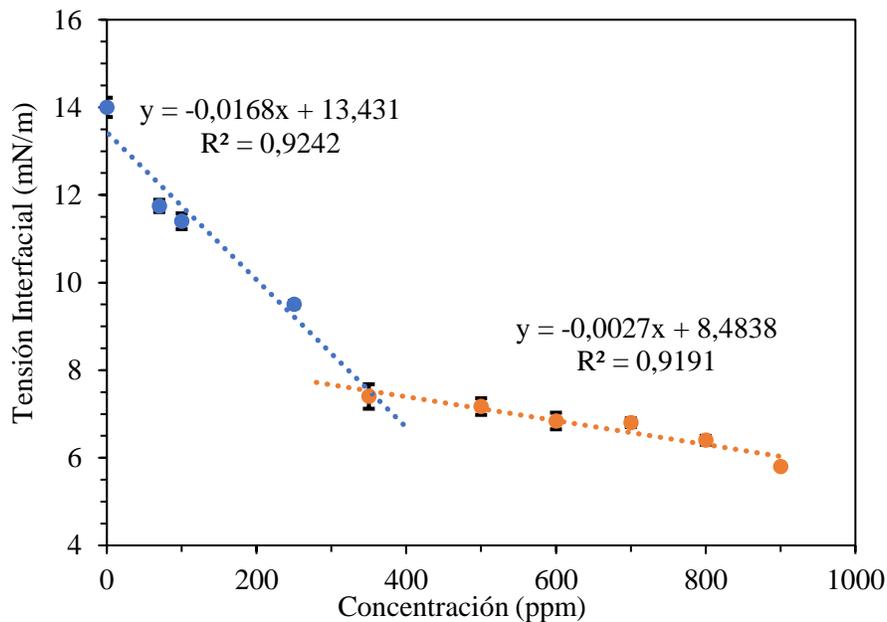
$$-0,0168x + 13,43 = -0,0027x + 8,484 \quad (13)$$

$$-0,0141x = -4,946 \quad (14)$$

$$x = 350 \text{ ppm} \quad (15)$$

**Figura 41**

*Gráfica de tensión interfacial vs concentración de GOTrp.*



Estos resultados indican que el menor valor de tensión interfacial del GOPhe se obtuvo con una concentración de 1.000 ppm y fue de 6,87 mN/m, siendo este menor 0,2 unidades que la IFT a su CC. Por otra parte, se tiene el GOTrp a una concentración de 900 ppm, disminuye la tensión interfacial a 6,00 mN/m, aproximadamente 2 unidades menos que en su CC, asociada posiblemente

a la falta de saturación completa de la interfase. No obstante, el seguimiento de la IFT del GOTrp no se pudo continuar, debido a que a partir de las 900 ppm las soluciones tomaron coloraciones más oscuras, dificultando el reconocimiento de los contornos de la gota por parte del programa y a su vez la realización de los cálculos para obtener el valor de la IFT.

Finalmente, se logró evidenciar que el GOPhe y GOTrp reducen la tensión interfacial en aproximadamente 11 unidades en comparación con el agua, y cerca de 6,5 unidades en comparación a soluciones de solo salmuera y GO-S. Por lo que, en contraste al GO, los nanomateriales GOPhe y GOTrp mostraron un mejor comportamiento para ubicarse en las interfases agua-crudo.

Con el fin de correlacionar los resultados obtenidos anteriormente, en la Tabla 20 se presenta un conjunto de estudios enfocados en la evaluación de nanomateriales y surfactantes para posibles aplicaciones en recobro mejorado, los cuales incluyen la evaluación de nanopartículas, GO, compositos a base de GO y surfactantes a base de aminoácidos. Al comparar los resultados obtenidos con los reportados por estas investigaciones, se encontró que los nanomateriales GOPhe y GOTrp presentaron reducciones de IFT iguales o ligeramente mayores a los materiales referenciados, indicando que estos nanomateriales podrían continuar su evaluación en pruebas especializadas de CEOR.

**Tabla 20**

*Resumen de las investigaciones de nanomateriales y surfactantes empleados en EOR y su comparación con los resultados obtenidos en este estudio.*

<b>Características del estudio</b>	<b>Valor inicial de IFT (mN/m)</b>	<b>Valor final de IFT (mN/m)</b>	<b>Diferencia (mN/m)</b>	<b>Referencia</b>
GOPhe	18,9	6,87	12,1	En este trabajo
GOTrp	18,9	6,00	12,9	En este trabajo
GO a pH 2 y área interfacial de 0,7	30,0	22,5	7,5	(Li, Xue, Shang, Li, & Zeng, 2020)
Polímero-nanopartícula SiO <sub>2</sub>	10,6	4,1	6,5	(Bila & Torsæter, 2020)
Nanopartículas Janus NiO/SiO <sub>2</sub>	26,2	17,0	9,2	(Giraldo, 2018)
Surfactante derivado de lisina	32,6	16,9	15,7	(Hashemi, Takassi, Rostami, & Zadehnazari, 2017)
Surfactante basado en aminoácido	32,5	20,0	12,5	(Takassi, Zargar, Madani, & Zadehnazari, 2017)

**3.5.1.2. Efecto de la concentración de las GO-diaminas sobre la IFT.** Para las GO-diaminas se observó que los materiales tendían a precipitar en períodos muy cortos de tiempo (5-10 min), lo que dificultó la toma de datos en el equipo, permitiendo mediciones únicamente por debajo de las 250 ppm (Tabla 21). Estos resultados mostraron que la reducción de la tensión interfacial es comparable a la obtenida con los materiales de referencia, como salmuera y GO-S (Tabla 19), lo que sugiere que las diaminas incorporadas a la estructura de GO con concentraciones menores a las 250 ppm, no presentaron un efecto significativo sobre la IFT con el crudo en estudio. Posteriormente, al evaluar estos nanomateriales a mayores concentraciones y tiempos prolongados de medida, se observó la formación de precipitados que interfirieron con la determinación del contorno de la gota y por ende con la IFT (Figuras 42 y 43), lo cual probablemente esté asociado

a la limitada dispersión en agua destilada, así como a las interacciones electrostáticas entre los iones de salmuera y los grupos funcionales cargados de los nanomateriales. Debido a que este mismo fenómeno se observó durante las mediciones de ángulo de contacto, se optó por no continuar con la evaluación de las GO-diaminas en lo restante de la investigación.

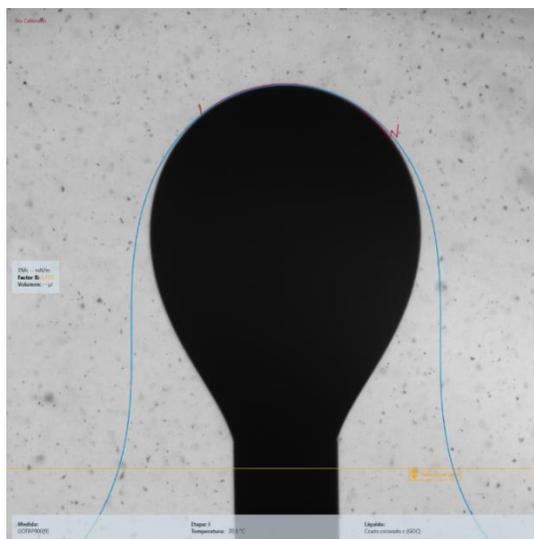
**Tabla 21**

*Tensión interfacial de GO-diaminas.*

Líquido en cubeta	Líquido en Jeringa	Tensión interfacial $\pm\sigma$
GODi6 50ppm en salmuera	Crudo	$13,9\pm 0,18$
GODi6 100ppm en salmuera	Crudo	$14,1\pm 0,25$
GODi4 100ppm	Crudo	$14,0\pm 0,14$
GODi4 250ppm en salmuera	Crudo	$13,7\pm 0,20$

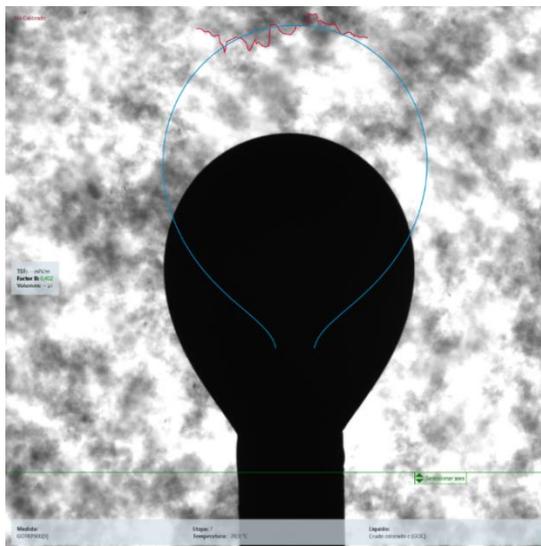
**Figura 42**

*Gota de crudo formada en dispersión de GODi6 100 ppm, tiempo de estabilización 5 minutos.*



**Figura 43**

*Gota de crudo formada en dispersión de GODi4, tiempo de estabilización 5 minutos.*



### 3.5.2. Determinación del ángulo de contacto de los GO-aminoácidos en rocas modelo

La Tabla 22 presenta los resultados obtenidos por el método de gota cautiva. Se observó que en ausencia de los nanomateriales el ángulo de contacto fue de  $36,9^\circ$ , el cual corresponde a una superficie humectable por agua. Cuando los fluidos alrededor de la roca son las soluciones de GOTrp o GOPhe, los ángulos de contacto disminuyeron de 2 a 3 unidades, y a medida que aumentó el tiempo de interacción fluido-roca el ángulo disminuyó entre 8 y 10 unidades, indicando que la roca permanece humectable por agua.

**Tabla 22**

*Ángulos de contacto de roca Berea en salmuera y en presencia de GOPhe o GOTrp.*

Tipo de roca	Fluido a su alrededor	Fluido inyectado	Ángulo de contacto ( $^\circ$ ) $\pm \sigma$
Berea	Salmuera	Crudo	$36,9 \pm 0,40$
Berea	GOTrp CC	Crudo	$35,1 \pm 0,15$
Berea	GOPhe CC	Crudo	$34,0 \pm 0,24$
Berea	GOTrp CC por 3 días	Crudo	$30,3 \pm 0,18$
Berea	GOPhe CC por 3 días	Crudo	$28,8 \pm 0,36$

La Tabla 23 muestra los resultados obtenidos por el método de gota sésil, en el cual se empleó un núcleo de Berea con humectabilidad neutra (ángulos de contacto entre 75-110°), lo cual se comprobó al obtener valores dentro este rango. Adicionalmente, se observó que, al tratar los núcleos de Berea con los nanofluidos durante 3 días, se presentó una disminución en los ángulos de contacto hasta alcanzar valores en el rango de 30-60°, generando en las rocas un cambio en su humectabilidad, pasando de ser neutra a humectable por agua. En consecuencia, los resultados mostrados en las Tablas 22 y 23 sugieren que los nanofluidos de GOPhe y GOTrp tienden a reducir los ángulos de contacto en superficies de Berea. De acuerdo con lo reportado en literatura por Lu et al., (2012), este tipo de materiales se recomiendan para ser empleados en yacimientos fracturados mixtos y húmedos por aceite, debido a que podrían permitir una reducción de sus ángulos de contacto, representando un beneficio en el desplazamiento del crudo en estos yacimientos.

**Tabla 23**

*Ángulo de contacto por el método de gota sésil de rocas Berea tratadas con GOTrp y GOPhe*

<b>Medidas</b>	<b>Ángulo de contacto promedio(M) Roca sin tratamiento de nanofluido (°)</b>	<b>Ángulo de contacto promedio (M) después de tratamiento con GOTrp (°)</b>	<b>Ángulo de contacto promedio (M) después de tratamiento con GOPhe (°)</b>
Centro	97,1± 0,90	58,1±0,32	52,1±0,78
1	62,4±0,95	34,1±0,87	50,1±0,68
2	71,7±0,74	47,4±0,56	45,2±0,75
3	74,2±0,65	39,5±0,91	40,0±0,51
4	78,8±1,24	51,3±0,65	60,3±0,72
5	69,6±0,85	31,8±0,45	45,3±0,35
6	77,0±1,21	36,0±0,35	33,5±0,67

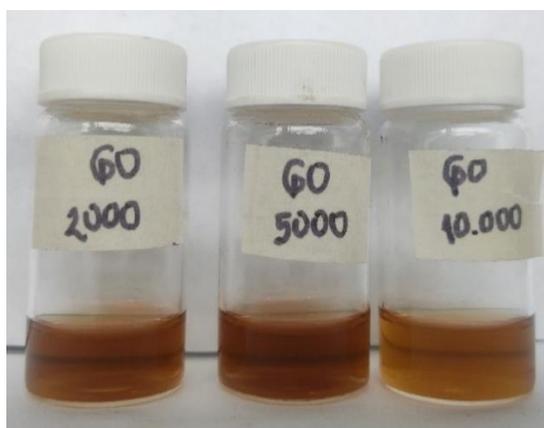
### 3.6. Formación de emulsiones

#### 3.6.1. Efecto de la concentración de salmuera sobre las dispersiones de GO.

En la Figura 44 se muestran las dispersiones de GO a 500 ppm, realizadas en soluciones de 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de NaCl, respectivamente. Después de 24 h de formadas las dispersiones no se observó desestabilización o formación de precipitados, comprobándose la alta estabilidad del GO en presencia de salmuera.

#### Figura 44

*Dispersiones de GO a 500 ppm en 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de salmuera (tomada después de 24 h de formadas las dispersiones).*



#### 3.6.2. Efecto de la concentración de salmuera sobre las dispersiones de GOPhe y GOTrp

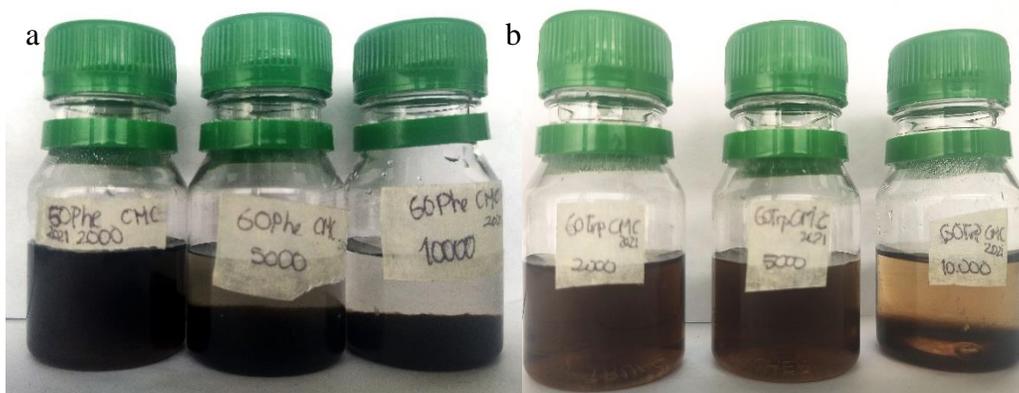
En la Figura 45 se muestran las dispersiones de GOPhe y GOTrp a su concentración crítica, generadas en soluciones de 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de NaCl y registradas después de 24 h de su obtención. A partir de esto, se determinó que las dispersiones para ambos nanomateriales, con concentración de 2.000 ppm de salmuera, no se desestabilizaron ni presentaron precipitados durante todo el tiempo de evaluación. Además, se encontró que la dispersión de GOTrp con 5.000 ppm de salmuera (Figura 45b) se mantuvo estable, mientras que la dispersión de GOPhe sí presentó desestabilización (Figura 45a). Finalmente, se evidenció tanto para las dispersiones de GOPhe

como para las de GOTrp, una precipitación de los nanomateriales cuando la concentración de la salmuera era de 10.000 ppm.

Los anteriores resultados indican que, en comparación con el GO, tanto el GOPhe como el GOTrp presentan una menor estabilidad en soluciones salinas, este fenómeno se asocia a las interacciones iónicas presentes entre los nanomateriales y la salmuera. Cabe resaltar que, de los dos nanomateriales en estudio, el GOPhe tiene una menor estabilidad en soluciones salinas en comparación al GOTrp. Estos resultados se pueden correlacionar con lo analizado por la técnica XPS, en donde se encontró una mayor cantidad de especies cargadas en la estructura de GOPhe.

#### Figura 45

*Dispersiones de los nanomateriales a su CC en agua destilada. a) Dispersión de GOPhe 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de NaCl, b) Dispersión GOTrp a 2.000, 5.000 y 10.000 ppm de NaCl.*



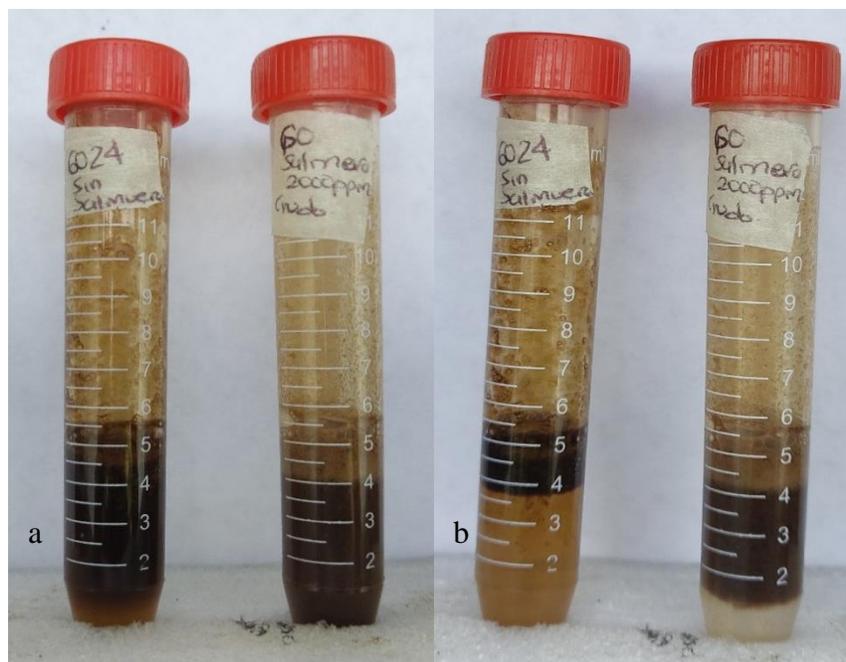
#### 3.6.3. Efecto de la concentración de salmuera sobre las emulsiones de crudo con GO.

En la Figura 46 se observan las emulsiones crudo-GO. Se encontró que las emulsiones formadas tanto con GO como con GO-S presentan inestabilidad a partir de los pocos minutos de haberse formado. Esta baja estabilidad, se puede correlacionar con los datos de IFT, debido a que

la IFT crudo-GO (o GO-S) redujo solo 4 unidades a su valor inicial, indicando que la tensión interfacial sigue siendo muy alta para permitir una buena capacidad emulsionante con el crudo en estudio.

**Figura 46**

a) Emulsión GO-crudo y GO-S-crudo. b) Emulsión GO-crudo y GO-S crudo al transcurso de 2 minutos.



#### 3.6.4. Efecto de la concentración de salmuera sobre las emulsiones de crudo con GO-aminoácidos.

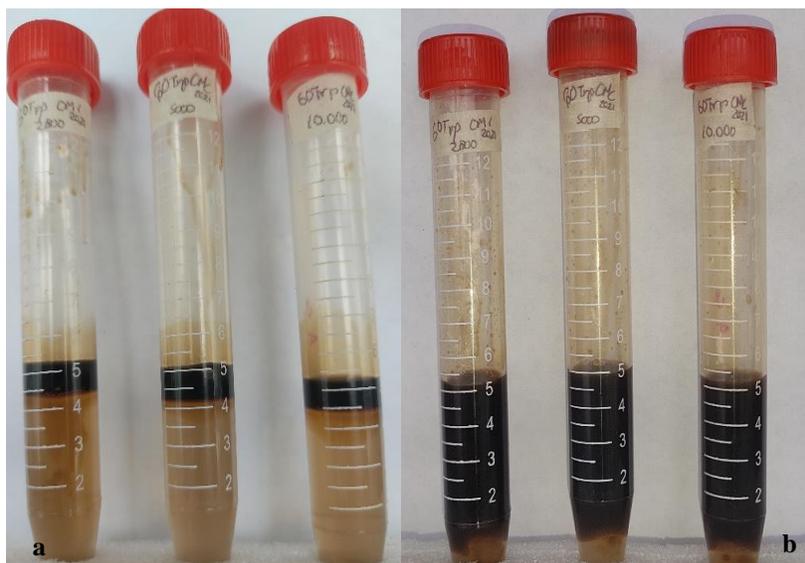
En la Figura 47 se muestra el antes y el después de aplicar agitación a tres mezclas que contienen crudo, soluciones de salmuera (2.000, 5.000 y 10.000 ppm) y GOTrp a su CC. En esta figura se observa que el crudo es emulsionado por la solución de GOTrp, presentando una coloración oscura y opaca, lo cual, según lo reportado por la en literatura, se asocia con un gran tamaño de las gotas de crudo emulsionado (Tadros, 2016). Además, se encontró que, independientemente de la concentración de salmuera evaluada, el volumen emulsionado de crudo

es el mismo para las tres mezclas. En la Figura 48 se presentan los resultados para el GOPhe, encontrándose para este caso un mayor volumen emulsionado, que fue el mismo para las tres concentraciones de salmuera evaluadas, al igual que para el GOTrp en GOPhe se observó que las emulsiones presentaban una coloración oscura y opaca.

A partir de la (Ecuación 6), se determinó el índice de volumen estable de la emulsión (ESTI) en función del tiempo. De esta relación matemática se encontró que las emulsiones de GOPhe y GOTrp recién preparadas poseen índices de volumen estable entre un 80-90%.

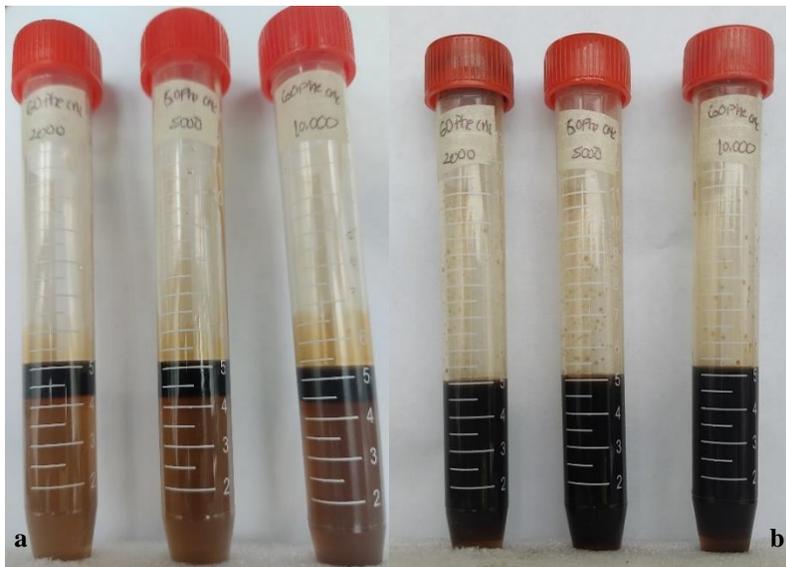
### Figura 47

*Mezclas GO-triptófano/crudo. a) Mezcla heterogénea nanofluido/crudo, b) Emulsión de crudo en dispersión de GOTrp a su CC.*



**Figura 48**

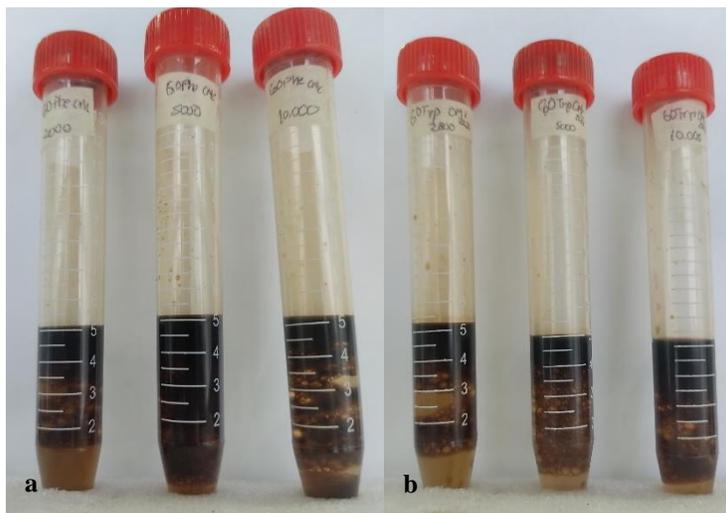
a) Antes y b) después de la formación de emulsión de crudo en dispersión de GOPhe a su CC.



Adicionalmente, en la Figura 49 se muestran las emulsiones de GOPhe y de GOTrp transcurridos 30 minutos. Se observó una etapa del proceso de desestabilización de las emulsiones, evidenciándose la separación del nanofluido y el crudo, al desplazarse este último hacia la parte superior de la mezcla. La separación completa de las fases tiene lugar al transcurrir 16 horas, este resultado se presenta en el Apéndice E. Debido a que la estabilidad de estas emulsiones es de solo unos minutos, suelen clasificarse como emulsiones débiles. Por ende, estos resultados indican que, a agitaciones leves, los nanofluidos de GOPhe y GOTrp forman emulsiones débiles con el crudo liviano evaluado.

**Figura 49**

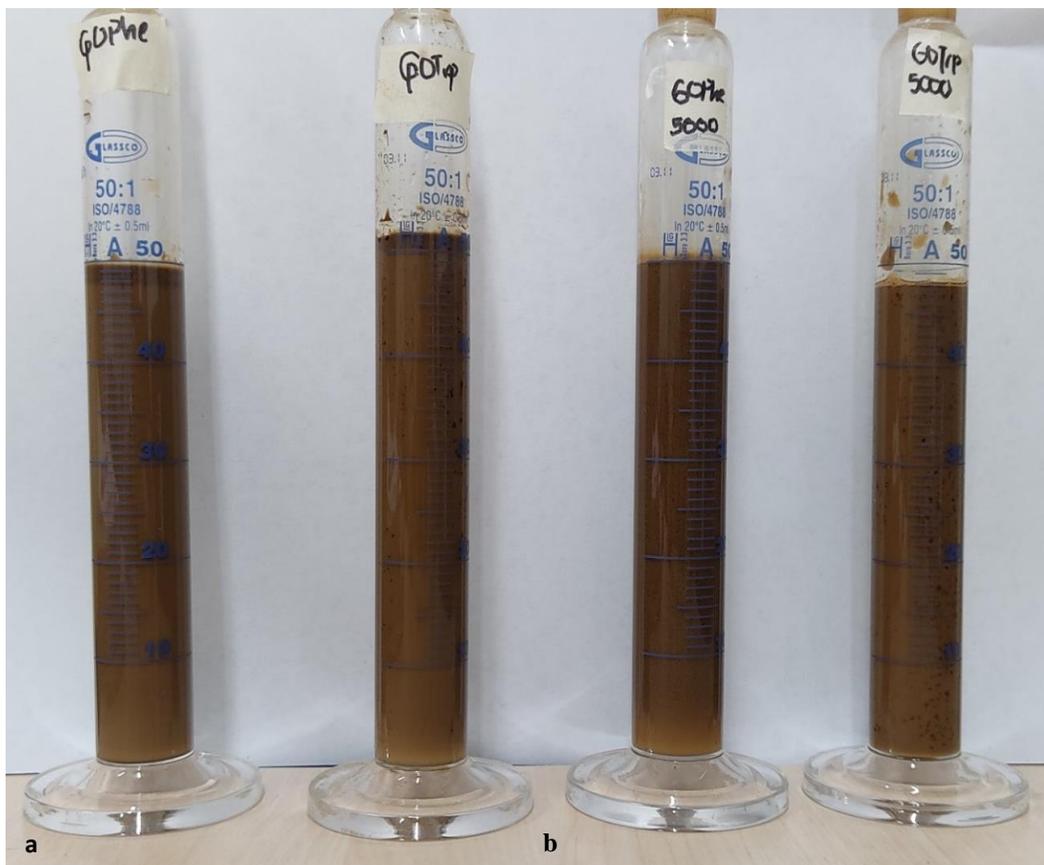
Emulsiones de GOPhe y GOTrp después de 30 minutos de formadas. a). GOPhe en salmuera de 2000, 5000 y 10.000 ppm, b). GOTrp en salmuera de 2000, 5000 y 10.000 ppm.

**3.6.5. Prueba de botella**

La Figura 50 muestra las emulsiones unos instantes después de ser formadas. Se observó una apariencia uniforme, indicando que la dispersión es homogénea, por lo tanto, a un tiempo cero el ESTI para todas las emulsiones es del 100%. Además, se evidenció que las emulsiones toman una coloración café claro, lo que sugiere que las gotas dispersas de crudo tienen menor tamaño respecto a las emulsiones presentadas en las Figuras 47b y 48b.

**Figura 50**

*Emulsiones GOPhe y GOTrp. a) En ausencia de salmuera, b) En presencia de Salmuera de 5.000 ppm.*



En la Figura 51 se observan las emulsiones después de 15 minutos de formadas. Se logra observar con detalle que las emulsiones sin presencia de salmuera se mantienen igual a su tiempo cero (ESTI = 100 %). Sin embargo, las emulsiones con salmuera se encuentran en una etapa del proceso de desestabilización, obteniéndose una reducción del ESTI del 68 y 70 %, para los nanomateriales GOPhe y GOTrp, respectivamente. Además, en estas últimas pruebas se encontró que, a diferencia de los ensayos anteriores (Figura 49), el proceso de desestabilización es más notorio para la muestra de GOPhe. Estos resultados se correlacionan con lo encontrado en la

Sección 3.6.2, donde las dispersiones de GOPhe en presencia de salmuera precipitan en un menor tiempo que las de GOTrp.

### Figura 51

*Emulsiones GOPhe y GOTrp en el transcurso de 15 min. a) En ausencia de salmuera. b) En presencia de salmuera de 5.000 ppm.*



Así mismo, en la Figura 52 se observan las emulsiones al transcurso de 12 h. Se logró identificar que GOPhe y GOTrp en ausencia de salmuera inician su etapa de formación de cremas, previo al proceso de desestabilización, lo cual indica que los nanofluidos en ausencia de salmuera tienen una estabilidad cinética superior a los nanofluidos en presencia de esta. Teniendo en cuenta

que la estabilidad de estas emulsiones se encuentra en el rango de las horas, estas suelen clasificarse como emulsiones fuertes.

En la Figura 52 también se encontró la desestabilización de las emulsiones de GOPhe y GOTrp en salmuera. Para el GOPhe, en la parte superior de la mezcla se evidencia una fase café oscura y en el fondo una solución completamente incolora, por otro lado, en el GOTrp se observó una dispersión ligeramente coloreada, debido a la presencia de remanentes de la emulsión. Esto último sugiere que el GOTrp se opone en mayor proporción a la desestabilización de las fases. Este tipo de desestabilización ha sido ampliamente reportada en literatura (Mirchi, Saraji, Goual, & Piri, 2014), conociéndose como *salting out*. Este fenómeno indica que, al aumentar la salinidad en la mezcla, el emulsionante aumenta su solubilidad por la fase oleosa, debido a que los iones adicionados por la salmuera incrementan las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua, como consecuencia se produce una mayor interacción entre el crudo y el nanomaterial. Adicionalmente, las sales inorgánicas como NaCl, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> usualmente actúan como superficies inactivas en la formulación de emulsiones (S. Yang, 2017).

**Figura 52**

*Emulsiones GOPhe/crudo y GOTrp/crudo en presencia y ausencia de salmuera.*



Finalmente, mediante el método de dilución se encontró que las emulsiones formadas son del tipo O/W (Apéndice F), resultado que es acorde a lo postulado por la regla empírica de Bancroft (Schramm, 2006), en donde la fase en la que el nanomaterial se dispersa con mayor afinidad representa la fase continua de la emulsión.

#### 4. Conclusiones

Se sintetizó óxido de grafeno de 24 h por el método de Hummer's modificado, su proceso de oxidación y estructura modelo fue evidenciada por las técnicas de caracterización. Así mismo, se modificó la estructura del GO con compuestos aminados como: L-fenilalanina, L-triptófano, etilendiamina, 1,4-butanodiamina y 1,6-hexanodiamina; los resultados obtenidos por las técnicas FTIR y Raman indicaron la presencia e interacción química de los compuestos aminados en el GO. De igual forma, mediante las técnicas de caracterización DRX, XPS y TGA se comprobó y analizó la funcionalización química entre estos compuestos.

Se encontró que los nanomateriales GO-aminoácidos presentaron una reducción paulatina de la tensión interfacial al aumentar su concentración, en referencia al agua estos nanomateriales redujeron la IFT entre un 58-62 %, y en referencia al GO redujeron la IFT en un rango de 45-50%. Por otro lado, los nanomateriales GO-diaminados no fueron aptos para estos ensayos debido a que presentaron una menor dispersión en sistemas de salmuera, lo que inhabilitó la posibilidad de realizar las medidas de IFT y ángulo de contacto para concentraciones de GO-diaminas superiores a 250 ppm.

Los ensayos de humectabilidad mostraron que al aumentar el tiempo de interacción de las rocas Berea en las dispersiones de nanomateriales de GO-aminoácidos se obtuvo una reducción en sus ángulos de contacto, manteniendo sus características de superficies hidrofílicas, resultado que recomienda estudiar estos nanomateriales en yacimientos mixtos y húmedos por aceite.

En resumen, los materiales GO-aminoácidos presentaron actividad en las superficies, reduciendo la tensión interfacial entre su dispersión acuosa y un crudo liviano colombiano, resultado que permitió la formación de emulsiones capaces de mantener su ESTI del 100 % por al

menos 15 minutos, en ausencia de salmuera. Adicionalmente, estos materiales mostraron una estabilidad térmica superior al GO y mantuvieron las propiedades hidrofílicas de superficies tipo Berea, características que permiten sugerir su consideración para continuar su evaluación en estudios especializados de recobro mejorado.

### Referencias

- Abdel-Raouf, M. (2012). *Crude oil emulsions: Composition stability and characterization. Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).
- Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S., & Atieh, M. A. (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 45(11), 14439–14448. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>
- Alfaro, C., Alvarado, I., Quintero, W., Vargas, C., & Briceño, L. A. (2009). *Mapa preliminar de gradientes geotérmicos de colombia*. Recuperado de <http://recordcenter.sgc.gov.co/B19/23008050024780/Documento/PDF/2105247801101000.pdf>
- Almahfood, M., & Bai, B. (2018). The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171, 196–210. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.030>
- American Petroleum Institute. (1990). Recommended practices for laboratory evaluation of surface active agents for well stimulation. Washington D.C.
- Baruah, U., & Chowdhury, D. (2016). Ethylene diamine mediated Cobalt nanoparticle studded graphene oxide quantum dots with tunable photoluminescence properties. *RSC Advances*, 6, 67102–67112. <https://doi.org/10.1039/C6RA12686C>
- Bila, A., & Torsæter, O. (2020). Enhancing oil recovery with hydrophilic polymer-coated silica nanoparticles. *Energies*, 13(21), 5720. <https://doi.org/10.3390/en13215720>
- Botti, S., Rufoloni, A., Rindzevicius, T., & Schmidt, M. S. (2018). Surface-enhanced raman spectroscopy characterization of pristine and functionalized carbon nanotubes and graphene.

*Raman Spectroscopy*, 203–219. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74065>

Bourlinos, A. B., Gournis, D., & Petridis, D. (2003). Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir*, 19(15), 6050–6055. <https://doi.org/10.1021/la026525h>

Butt, H.-J., Graf, K., & Kappl, M. (2013). *Physics and Chemistry of interfaces*. Jhon Wiley and Sons.

Castro, R., Maya, G., Mercado, D., Trujillo, M., Soto, C., Pérez, H., ... S.A, E. (2010). Enhanced Oil Recovery (EOR) status-Colombia. En *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering* (pp. 1–7). Lima: Society of Petroleum Engineers (SPE). <https://doi.org/10.2118/139199-ms>

Cheraghian, G., & Hendraningrat, L. (2016). A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. *International Nano Letters*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0170-7>

Compton, O. C., Dikin, D. A., Putz, K. W., Brinson, L. C., & Nguyen, S. T. (2010). Electrically conductive “alkylated” graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper. *Advanced Materials*, 22(8), 892–896. <https://doi.org/10.1002/adma.200902069>

Cortés, F. B., Lozano, M., Santamaria, O., Marquez, S., Zapata, K., Ospina, N., & Franco, C. A. (2018). Development and evaluation of surfactant nanocapsules for chemical enhanced oil recovery. *Molecules*, 23(7), 1–19. <https://doi.org/10.3390/molecules23071523>

Cote, L. J., Kim, J., Tung, V. C., Luo, J., Kim, F., & Huang, J. (2011). Graphene oxide as surfactant sheets. *Pure and Applied Chemistry*, 83(1), 95–110. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-10-10-25>

- Dimiev, A. M. (2017). Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. En A. M. Dimiev & S. Eigler (Eds.), *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications* (pp. 36–84). Jhon Wiley and Sons. <https://doi.org/10.1002/9781119069447>
- Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., & Setkiewicz, M. (2016). Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors*, *16*(1). <https://doi.org/10.3390/s16010103>
- Dreyer, D. R., Murali, S., Zhu, Y., Ruoff, R. S., & Bielawski, C. W. (2011). Reduction of graphite oxide using alcohols. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(10), 3443–3447. <https://doi.org/10.1039/c0jm02704a>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *The Royal Society of Chemistry*, *39*, 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>
- Eigler, S., & Dimiev, A. M. (2017). Characterization Techniques. En A. M. Dimiev & S. Eigler (Eds.), *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications* (pp. 85–118). Jhon Wiley and Sons. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Espinosa, C. E., & Bejarano, L. H. (2017). *Autosuficiencia petrolera en Colombia*. Recuperado de <https://www.contraloria.gov.co/documents/463406/484739/Boletín+Macrosectorial+No.+06+%28pdf%29/f01dfce0-493c-423a-9148-244fce46edc1?version=1.0>
- Fan, X., Peng, W., Li, Y., Li, X., Wang, S., Zhang, G., & Zhang, F. (2008). Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Advanced Materials*, *20*(23), 4490–4493. <https://doi.org/10.1002/adma.200801306>
- Franco, C. A., Montoya, T., Nassar, N. N., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles. *Energy and Fuels*, *27*(12), 7336–7347.

<https://doi.org/10.1021/ef4018543>

Franco, C. A., Nassar, N. N., Montoya, T., Ruíz, M. A., & Cortés, F. B. (2015). Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles. *Energy and Fuels*, 29(3), 1610–1621. <https://doi.org/10.1021/ef502786e>

Franco, C. A., Zabala, R., & Cortés, F. B. (2017). Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157, 39–55. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.004>

Gamot, T. D., Bhattacharyya, A. R., Sridhar, T., Beach, F., Tabor, R. F., & Majumder, M. (2017). Synthesis and stability of water-in-oil emulsion using partially reduced graphene oxide as a tailored surfactant. *Langmuir*, 33(39), 10311–10321. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02320>

Gao, W. (2015). Synthesis, Structure, and Characterizations. En W. Gao (Ed.), *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy and Applications* (pp. 1–29). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5>

Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., ... Kim, K. S. (2012). Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6156–6214. <https://doi.org/10.1021/cr3000412>

Giraldo, L. J. (2018). Janus nanoparticles for enhanced oil recovery EOR: Reduction of interfacial tension. En *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers (SPE). <https://doi.org/10.2118/194033-stu>

Hashemi, A., Takassi, M. A., Rostami, A., & Zadehnazari, A. (2017). Experimental assessment of a lysine derivative surfactant for enhanced oil recovery in carbonate rocks: Mechanistic and

- core displacement analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 310–318.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.042>
- He, H., & Gao, C. (2010). General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry. *Chemistry of Materials*, 22(17), 5054–5064. <https://doi.org/10.1021/cm101634k>
- He, Y., Wu, F., Sun, X., Li, R., Guo, Y., Li, C., ... 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>
- 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>
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S.-J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1061–1105. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>
- Li, H., Xue, S., Shang, Y., Li, J., & Zeng, X. (2020). Research and application progress based on the interfacial properties of graphene oxide. *Advanced Materials Interfaces*, 7(21), 1–24.  
<https://doi.org/10.1002/admi.202000881>
- Liu, F., Wu, L., Song, Y., Xia, W., & Guo, K. (2015). Effect of molecular chain length on the properties of amine-functionalized graphene oxide nanosheets/epoxy resins nanocomposites. *RSC Advances*, 5(57), 45987–45995. <https://doi.org/10.1039/c5ra02013a>

- Lu, J., Goudarzi, A., Chen, P., Kim, D. H., Britton, C., Delshad, M., ... Pope, G. A. (2012). Surfactant enhanced oil recovery from naturally fractured reservoirs. En *SPE Annual Technical Conference and Exhibition* (pp. 2–13). San Antonio: Society of Petroleum Engineers (SPE). <https://doi.org/10.2118/159979-ms>
- Luo, D., Wang, F., Alam, M. K., Yu, F., Mishra, I. K., Bao, J., ... Ren, Z. (2017). Colloidal stability of graphene-based amphiphilic janus nanosheet fluid. *Chemistry of Materials*, 29(8), 3454–3460. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05148>
- Mallakpour, S., Abdolmaleki, A., & Borandeh, S. (2014). Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids. *Applied Surface Science*, 307, 533–542. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.070>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *Acs Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Mathur, R. B., Singh, B. P., & Pande, S. (2017). Graphene and Graphene Oxide. En *Carbon Nanomaterials Synthesis, Structure, Properties and Applications* (pp. 149–182). Taylor & Francis Group.
- Mccooy, T. M., Pottage, M. J., & Tabor, R. F. (2014). Graphene Oxide-Stabilized Oil-in-Water Emulsions: pH-Controlled Dispersion and Flocculation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(8), 4529–4535. <https://doi.org/10.1021/jp500072a>
- Mirchi, V., Saraji, S., Goual, L., & Piri, M. (2014). Dynamic interfacial tensions and contact angles of surfactant-in-brine/oil/shale systems: Implications to enhanced oil recovery in shale oil reservoirs. En *SPE - DOE Improved Oil Recovery Symposium* (pp. 1–14). Tulsa: Society of Petroleum Engineers (SPE). <https://doi.org/10.2118/169171-ms>

- Nguyen, T. T., Bandyopadhyay, P., Li, X., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2017). Effects of grafting methods for functionalization of graphene oxide by dodecylamine on the physical properties of its polyurethane nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, *540*, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.040>
- Nowrouzi, I., Manshad, A. K., & Mohammadi, A. H. (2019). Effects of concentration and size of TiO<sub>2</sub> nano-particles on the performance of smart water in wettability alteration and oil production under spontaneous imbibition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *183*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106357>
- Nowrouzi, I., Mohammadi, A. H., & Manshad, A. K. (2020). Water-oil interfacial tension (IFT) reduction and wettability alteration in surfactant flooding process using extracted saponin from *Anabasis Setifera* plant. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *189*, 106901. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106901>
- Olajire, A. A. (2014). Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. *Energy*, *77*, 963–982. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.005>
- Organización de Países exportadores de Petróleo. (2021). Demanda mundial de petróleo en 2021. Recuperado el 14 de mayo de 2021, de <https://www.preciopetroleo.net/demanda-petroleo-2021.html>
- Pendolino, F., & Armata, N. (2017). *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process*. (J. Kacprzyk, Ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60429-9>
- 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>

- Radnia, H., Reza, A., Nazar, S., & Rashidi, A. (2017). Experimental assessment of graphene oxide adsorption onto sandstone reservoir rocks through response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.033>
- Radnia, H., Solaimany Nazar, A. R., & Rashidi, A. (2019). Effect of asphaltene on the emulsions stabilized by graphene oxide: A potential application of graphene oxide in enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175, 868–880. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.034>
- Samanta, A., Bera, A., Ojha, K., & Mandal, A. (2012). Comparative studies on enhanced oil recovery by alkali-surfactant and polymer flooding. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2(2), 67–74. <https://doi.org/10.1007/s13202-012-0021-2>
- Schramm, L. L. (2006). *Emulsion, Foam and Suspensions: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons.
- Shah, A., Fishwick, R., Wood, J., Leeke, G., Rigby, S., & Greaves, M. (2010). A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy and Environmental Science*, 3(6), 700–714. <https://doi.org/10.1039/b918960b>
- Shalaby, A., Nihtianova, D., Markov, P., Staneva, A. D., Iordanova, R. S., & Dimitriev, Y. B. (2015). Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemical Communications*, 47(1), 291–295.
- 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>

- Sharma, R. (2014). Surfactants: basics and versatility in food industries. *PharmaTutor*, 2(3), 17–29. Recuperado de <https://www.pharmatutor.org/articles/surfactants-basics-versatility-in-food-industries>
- Standal, S. H., Blokhus, A. M., Haavik, J., Skauge, A., & Barth, T. (1999). Partition coefficients and interfacial activity for polar components in oil/water model systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(1), 33–41. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5988>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., ... Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- Suaréz Hincapié, J. H. (2017). *Evaluación experimental del efecto de la salinidad del agua en soluciones poliméricas (HPAM) funcionalizadas con nanopartículas de sílice*. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado de <http://bdigital.unal.edu.co/63219/1/70729220.2017.pdf>
- Tadros, T. F. (2016). *Emulsions*. Gruyter Graduate.
- Takassi, M. A., Zargar, G., Madani, M., & Zadehnazari, A. (2017). The preparation of an amino acid-based surfactant and its potential application as an EOR agent. *Petroleum Science and Technology*, 35(4), 385–391. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1238933>
- Tang, M., Wang, X., Wu, F., Liu, Y., Zhang, S., Pang, X., ... Qiu, H. (2014). Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au

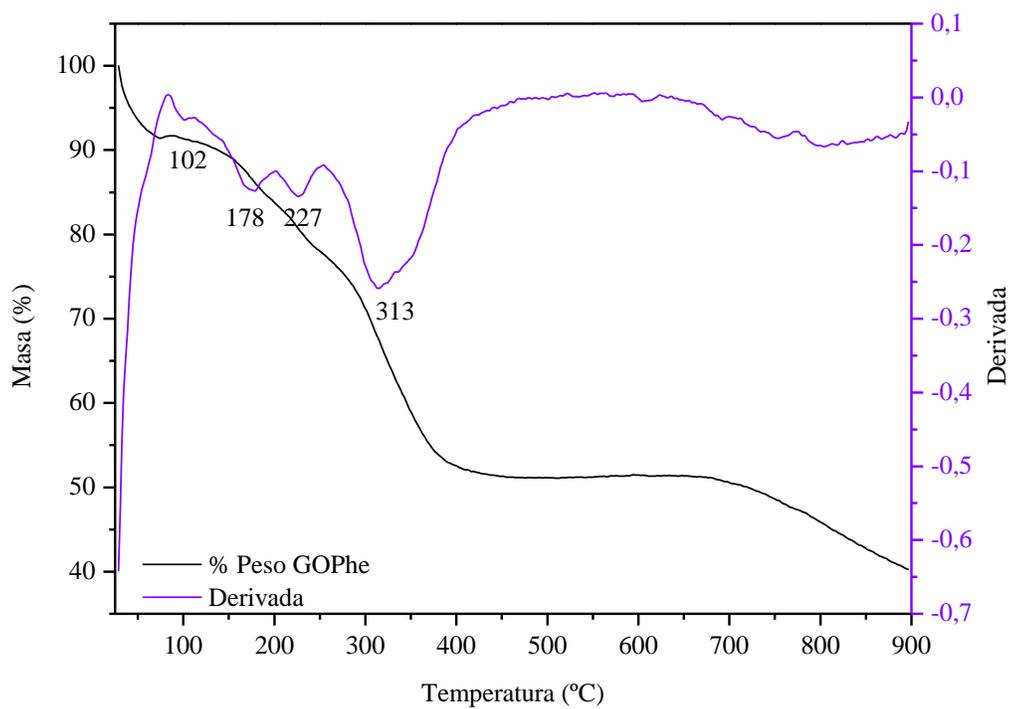
- nanoparticle/graphene oxide@polystyrene microspheres. *Carbon*, *71*, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.034>
- Tang, M., Wu, T., Xu, X., Zhang, L., & Wu, F. (2014). Factors that affect the stability, type and morphology of Pickering emulsion stabilized by silver nanoparticles/graphene oxide nanocomposites. *Materials Research Bulletin*, *60*, 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.08.019>
- Xue, B., Zhu, J., Liu, N., & Li, Y. (2015). Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *Catalysis communications*, *64*, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.003>
- Yang, S. (2017). Interfacial phenomena and wettability of reservoir rocks. En *Fundamentals of Petrophysics* (pp. 317–356). Springer Mineralogy. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53529-5>
- Yang, Y., Fang, Z., Chen, X., Zhang, W., Xie, Y., Chen, Y., ... Yuan, W. (2017). An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Frontiers in pharmacology*, *8*(287), 1–20. <https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00287>
- Zabala, R., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2016). Application of nanofluids for improving oil mobility in heavy oil and extra-heavy oil: A field test. En *SPE Improved Oil Recovery Conference* (pp. 1–14). Tulsa: Society of Petroleum Engineers (SPE).
- Zuniga, C. A., Goods, J. B., Cox, J. R., & Swager, T. M. (2016). Long-term high-temperature stability of functionalized graphene oxide nanoplatelets in Arab-D and API brine. *Acs Applied Materials and interfaces*, *8*, 1780–1785. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09656>

## Apéndices

### Apéndice A. Termograma y su derivada correspondiente a la muestra de GOPhe.

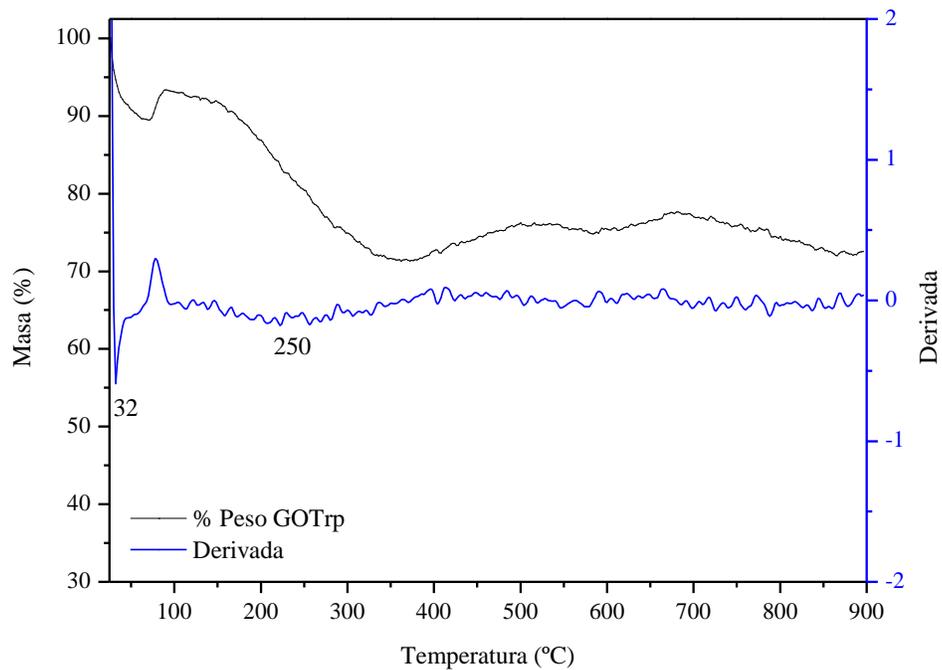
**Figura A1**

*Termograma y su derivada a la muestra de GOPhe.*



**Apéndice B.** Termograma y su derivada correspondiente a la muestra de GOTrp.**Figura B1**

*Termograma y su derivada a la muestra de GOTrp.*



**Apéndice C.** Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada por el método gota colgante.

Aquí se muestran parámetros como: el ajuste al contorno de la forma, línea base, factor de ajuste, volumen de la gota y la tensión interfacial.

### Figura C1

*Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada por el método gota colgante.*

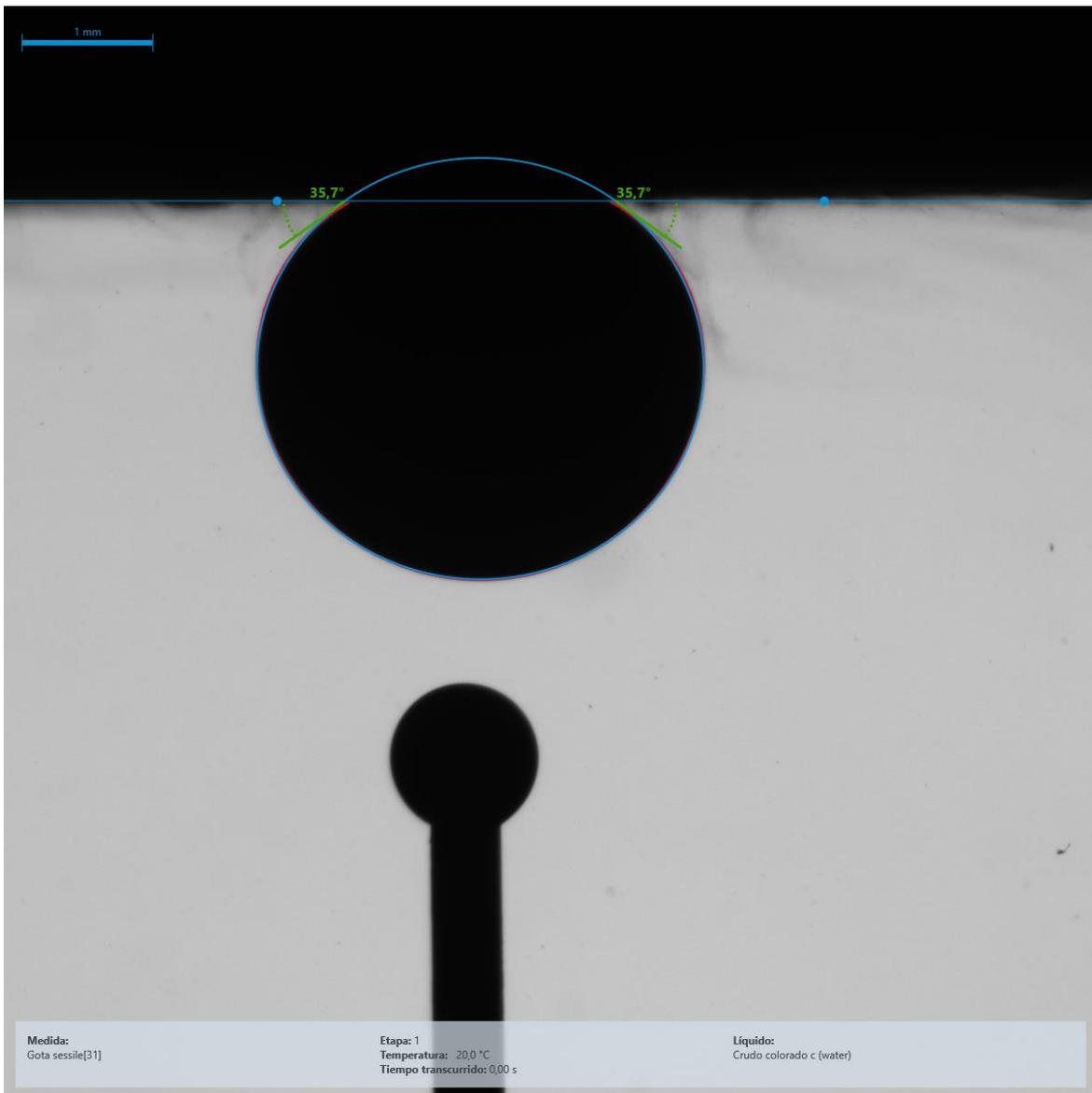


**Apéndice D.** Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada por el método gota cautiva.

Aquí se muestran parámetros como: el ajuste al contorno de la forma, línea base, y el ángulo de contacto.

### Figura D1

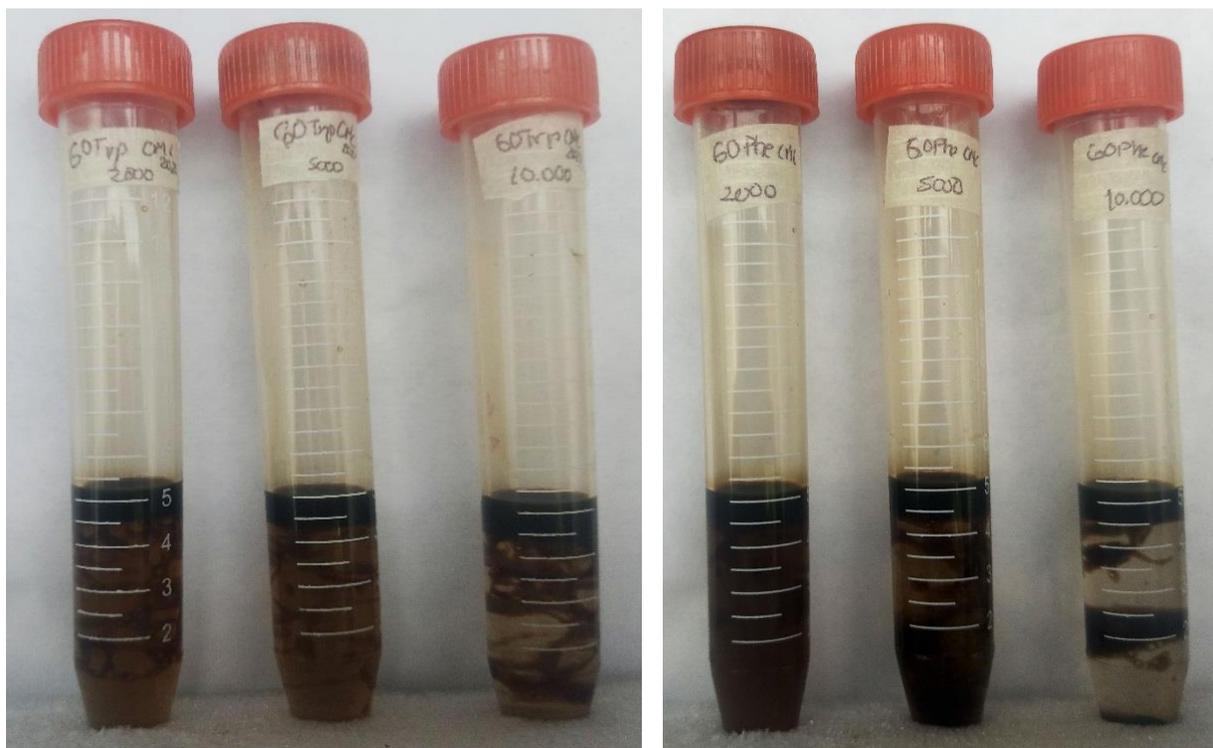
*Ventana con la interfase del programa mostrando la gota formada por el método gota cautiva.*



**Apéndice E.** Emulsiones desestabilizadas después de 16 h, GOPhe (a) y GOTrp (b) en su CC, después de transcurrida 16h de formada la emulsión.

**Figura E1**

*Emulsiones desestabilizadas después de 16 h, GOPhe (a) y GOTrp (b) en su CC, después de transcurrida 16h de formada la emulsión.*



**Apéndice F.** Determinación del tipo de emulsión mediante el método de dilución.**Figura F1**

*Prueba de determinación del tipo de emulsión mediante el método de dilución.*

