

Síntesis de nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados y su efecto en la deshidratación de emulsiones agua en aceite

Katherin Natalia Acuña Rodríguez

Trabajo de grado para optar el título de magister en química

Director

Cristian Blanco Birado

Químico, Ph.D.

Codirector

Marianny Yajaira Combariza Montañez

Química, Ph.D.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias Básicas

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2018

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos	18
1.1 Objetivo general	18
1.2 Objetivos específicos	18
2. Cuerpo del trabajo	19
2.1 Marco referencial	19
2.2 Método	32
2.2.1 Materiales y reactivos.	33
2.2.2 Obtención y caracterización de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).....	33
2.2.3 Recubrimiento superficial de nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).....	35
2.2.4 Funcionalización de nanopartículas magnéticas recubiertas.	36
2.2.5 Formulación de nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados	37
2.2.6 Aplicación de los nanofluidos al rompimiento de emulsiones naturales de tipo agua en aceite.	37
2.3 Resultados	39
2.3.1 Obtención y caracterización de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).....	39
2.3.2 Recubrimiento superficial de nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).....	47
2.3.3 Funcionalización de nanopartículas magnéticas recubiertas	55

2.3.4 Formulación de nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados.	65
2.3.5 Aplicación de los nanofluidos en el rompimiento de emulsiones naturales de tipo agua en aceite.	68
3. Conclusiones	77
4. Recomendaciones	79
Referencias bibliográficas.....	81

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. BSW de las emulsiones de crudos naturales.....	37
Tabla 2. Eficiencia de deshidratación de los productos evaluados en la emulsión de crudo natural C52M.	70

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Representación de la magnetita: (a) estructura de espinela inversa cúbica de la magnetita, (b) nanopartícula de magnetita y (c) magnetita mineral. Imagen: autora.	19
Figura 2. Direcciones cristalográficas preferentes de magnetización, a lo largo de la cual se representa el modelo de los tres regímenes de tamaño de partícula en la que los cristales de magnetita muestran una conducta diferente. Los puntos azules y rojos representan, respectivamente, las subredes tetraédricas y octaédricas de la estructura cristalina. Tomado de: Mirabello et al. (2016).	21
Figura 3. Representación de un nanofluido. Imagen: autora.	22
Figura 4. Proceso de separación de una emulsión: (a) emulsión agua en aceite, (b) proceso de floculación, (c) proceso de coalescencia y (d) separación de fases. Imagen: autora.	26
Figura 5. (a, b) Micrografías SEM de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). (c) Análisis por EDX de la composición elemental de las nanopartículas. Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará – UIS.	41
Figura 6. Micrografías TEM de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintetizadas. Las imágenes fueron tomadas en el Centro de Nanoscopía Electrónica DTU.	42
Figura 7. (a) Espectro FTIR-ATR de las nanopartículas de magnetita sintetizadas. (b) estructura cúbica de espinela inversa de la magnetita. Imagen: autora.	43
Figura 8. (a) Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita sintetizadas. (b) Estructura de espinela inversa de la magnetita. Imagen tomada de: Noval et al. (2017).	45

- Figura 9.** Termogramas de las nanopartículas de magnetita sintetizadas, Fe_3O_4 . **(a)** Termograma completo. **(b)** Ampliación del termograma..... 46
- Figura 10.** Mecanismo de hidrólisis y aglomeración del TEOS en la formación de las nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Imagen: autora. 48
- Figura 11.** Nanopartículas de magnetita. **(a)** Nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 . **(b)** Nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Imagen y fotografías: autora.. 49
- Figura 12. (a, b)** Micrografías SEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). **(c)** Análisis por EDX de la composición elemental de las nanopartículas. Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará – UIS..... 50
- Figura 13.** Micrografías TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Las imágenes fueron tomadas en el Centro de Nanoscopía Electrónica de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) por el ingeniero Marcin Sawcuk..... 51
- Figura 14.** Espectro IR-ATR de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de sílice. **a)** Fe_3O_4 y **b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 52
- Figura 15. (a)** Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de sílice. **(b)** Estructura de la sílice, SiO_2 , amorfa..... 54
- Figura 16. (a)** Termogramas de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento. **(b)** Ampliación del termograma. 55
- Figura 17.** Reacciones de funcionalización de las nanopartículas de magnetita recubiertas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$): **(a)** Funcionalización con grupos amino ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$) **(b)** Funcionalización con HDTMS ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$). Imagen: autora. 56

Figura 18. Productos de las reacciones de funcionalización de las nanopartículas de magnetita recubiertas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. **(a)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$ y **(b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$. Imagen:

autora..... 57

Figura 19. Micrografías SEM de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas. **(a)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$, **(b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$, y **(c)** análisis por EDX de la composición elemental de las nanopartículas funcionalizadas. Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará – UIS..... 58

Figura 20 Espectro IR-ATR de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de sílice y funcionalizadas. **(a)** Fe_3O_4 . **(b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. **(c)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. **(d)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$ 60

Figura 21. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita con recubrimiento de sílice y funcionalizadas..... 61

Figura 22. **(a)** Termogramas de las nanopartículas de magnetita recubiertas y funcionalizadas. **(b)** Ampliación del termograma. 62

Figura 23. Evolución del ángulo de contacto. **(a)** Nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 . **(b)** Nanopartículas recubiertas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. **(c)** Nanopartículas funcionalizadas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. **(d)** Nanopartículas funcionalizadas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$ 64

Figura 24. Dispersión de las nanopartículas funcionalizadas en agua, observadas tanto a las 24 h como a los 8 días. **(a)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. **(b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$ 66

Figura 25. Dispersión de las nanopartículas funcionalizadas en tolueno y generación de nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados, observadas a las 24 h y a los 8 días de preparación. **(a)** $\text{NF-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. **(b)** $\text{NF-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$ 67

Figura 26. Test de botella realizado a la emulsión C52M para evaluar los ferrofluidos magnéticos funcionalizados en diferentes concentraciones. **(a)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES. **(b)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS y **(c)** aditivo comercial..... 69

Figura 27. Micrografías tomadas a la emulsión del crudo C52M antes y después de realizar el test de botella con los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados. **(a)** Emulsión C52M. **(b)** Fase oleosa deshidratada con el aditivo comercial. **(c)** Fase oleosa deshidratada con el NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES. **(d)** Fase oleosa deshidratada con NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS. **(e)** Fenómeno de coalescencia entre dos gotas de agua. **(f)** Crudo C52M deshidratado..... 72

Figura 28. Curvas de flujo de shear stress vs. shear rate del crudo C52M a temperatura ambiente. Aditivos: **(a)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES y **(b)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS. 73

Figura 29. Curvas de flujo de viscosidad vs shear rate del crudo C52M a temperatura ambiente. **(a)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES y **(b)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS..... 75

Resumen en español

Título:

Síntesis de Nanofluidos Ferromagnéticos Funcionalizados y su Efecto en la Deshidratación de Emulsiones Agua en Aceite

Autora:

Katherin Natalia Acuña Rodríguez**

Palabras clave: *Nanopartículas de magnetita, funcionalización superficial, nanofluidos, deshidratación de emulsiones w/o.*

Descripción

En este trabajo de investigación se sintetizaron nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) recubiertas con una capa superficial de sílice ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), las cuales posteriormente fueron funcionalizadas a través de dos metodologías: por el acoplamiento de grupos aminopropiltrimetoxisilano, APTES ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$), y con grupos hexadeciltrimetoxisilano, HDTMS ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$). La caracterización de las nanopartículas funcionalizadas se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja (IR-ATR) y difracción de rayos X (DRX). Asimismo, se determinó tanto la estabilidad térmica de estos materiales por análisis termogravimétrico (TGA) como el aumento en su hidrofobicidad por medio del ángulo de contacto con el agua, y se encontró que las nanoestructuras funcionalizadas presentaron alta estabilidad térmica y propiedades hidrofóbicas mejoradas en comparación con el material de partida. Con base en estos resultados, se formularon dos nanofluidos, NF- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$ y NF- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$, que se evaluaron como agentes de deshidratación de una emulsión natural de crudo pesado colombiano de tipo agua en aceite, y cuya eficiencia se determinó por pruebas convencionales de campo, microscopía óptica y análisis reológico. Los nanofluidos, además de disminuir la viscosidad de la emulsión tratada, lograron su deshidratación hasta en un 46%. Asimismo, se evidenció que la emulsión tratada, cuyo comportamiento reológico obedece a un fluido pseudoplástico, presentó menor cantidad y tamaño en las gotas de agua remanentes en comparación con la emulsión sin tratamiento. Con la generación de estos nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados se espera impactar positivamente en las líneas de recobro, transporte y producción de hidrocarburos colombianos, específicamente en el área de la separación eficiente de emulsiones de crudos pesados.

* Trabajo de grado, modalidad investigación.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Cristian Blanco Tirado y Marianny Yajaira Combariza.

Resumen en inglés

Title:

Synthesis of Functionalized Ferromagnetic Nanofluids and its Effect on the Dehydration of Water in Oil Emulsions*

Author:

Katherin Natalia Acuña Rodríguez**

Key words: *Magnetite nanoparticles, surface functionalization, nanofluids, dehydration of w/o emulsions.*

Description

We report the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) coated with a superficial layer of silica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), which were later functionalized through two methodologies: by the coupling of aminopropyltrimethoxysilane groups, APTES ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2@\text{APTES}$), and with hexadecyltrimethoxysilane groups, HDTMS ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@\text{HDTMS}$). Characterization of the functionalized nanoparticles was carried out by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (IR-ATR) and X-ray diffraction (XRD). Likewise, the thermal stability of these materials was determined by thermogravimetric analysis (TGA) and the increase in their hydrophobicity by means of the contact angle with the water, and it was found that the functionalized nanostructures presented high thermal stability and improved hydrophobic properties in comparison with the starting material. Based on these results, two nanofluids, NF- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$ and NF- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$ were formulated, which were evaluated as dehydrating agents of a natural emulsion of heavy Colombian oil of water-in-oil type, and whose Efficiency was determined by conventional field tests, optical microscopy and rheological analysis. The nanofluids, in addition to reducing the viscosity of the treated emulsion, achieved dehydration by up to 46%. Moreover, it was evidenced that the treated emulsion, whose rheological behavior obeys a pseudoplastic fluid, presented smaller quantity and size in the remnant water droplets in comparison with the emulsion without treatment. With the generation of these functionalized ferromagnetic nanofluids, it is expected to have a positive impact on the recovery, transportation and production lines of colombian hydrocarbons, specifically in the area of efficient separation of heavy crude emulsions.

* Degree work, research mode.

** Science Faculty. School of Chemistry. Advisors: Cristian Blanco Tirado and Marianny Yajaira Combariza.

Introducción

La magnetita, Fe_3O_4 , es un material natural, abundante, catalogado como el mineral con mayor contenido de hierro en la tierra. A escala nanométrica, es ampliamente reconocida por poseer excelentes propiedades magnéticas, por su alta estabilidad térmica y por su conductividad eléctrica, en comparación con este mismo material a escala macroscópica (Mirabello *et al.*, 2016). Estas características, junto con su fácil síntesis y funcionalización química, hacen de las nanopartículas de magnetita un candidato ideal para un sinnúmero de aplicaciones industriales que van desde la generación de fluidos con propiedades reológicas específicas, hasta el procesamiento de nanocompositos para dispositivos electrónicos (Mirabello *et al.*, 2016).

En la actualidad, los materiales nanoestructurados han atraído un gran interés debido a sus propiedades físicas y químicas excepcionales y también a sus aplicaciones prometedoras como nanodispositivos. Se ha observado que una reducción en el tamaño de las partículas a escala nanométrica resulta en diversas propiedades mejoradas, en comparación con sus propiedades a mayores tamaños (Salavati-Niasari *et al.*, 2010). Por esta razón, el desarrollo y la investigación de materiales a nivel nanométrico con propiedades ajustables ha incrementado exponencialmente con los años, en especial en el área de los ‘nanofluidos’ (Salavati-Niasari *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2012).

Los nanofluidos pertenecen a una nueva generación de fluidos que consisten en suspensiones líquidas de nanopartículas de diferentes morfologías (esféricas, varillas, tubos, etc.), con al menos una de sus dimensiones menor a 100 nm, dispersas en diferentes fluidos base como, por ejemplo, solventes orgánicos (Murshed *et al.*, 2008; Wong & De Leon, 2010; Nikkam *et al.*, 2014). Estos nanofluidos poseen propiedades mejoradas tales como la conductividad térmica,

difusividad térmica, viscosidad, y los coeficientes de transferencia de calor convectivo en comparación con las de los fluidos de base, y pueden utilizarse como agentes activos de superficie (Nikkam *et al.*, 2014).

En Colombia, la industria del petróleo constituye una de las actividades económicas principales (Cadena, 2013). Sin embargo, las reservas de hidrocarburos colombianos son en su mayoría crudos pesados difíciles de producir, transportar y refinar. La razón principal de esta situación recae en la alta viscosidad de estos crudos, que causa disminución en la producción y un mayor costo de transporte y almacenamiento. Adicionalmente, el petróleo generalmente se encuentra mezclado con agua que puede ocurrir en forma de agua que sedimenta con bastante rapidez, denominada ‘agua libre’, o también puede ocurrir en forma de agua mezclada con el crudo, lo que se conoce como ‘agua emulsionada’.

Durante las operaciones de extracción del petróleo desde el interior de los yacimientos hasta la superficie, se promueve la mezcla del agua de formación con el crudo lo que eventualmente genera emulsiones estables de agua en aceite. Adicionalmente, la inyección de vapor y de agua como técnicas de recuperación secundaria y terciaria también contribuye a la formación de estas dispersiones, cuya estabilidad se atribuye a la presencia de surfactantes naturales como las resinas, los asfaltenos y los ácidos nafténicos (Kokal & Aramco, 2005).

Las emulsiones son difíciles de tratar y se encuentran en casi todas las fases de producción y procesamiento del petróleo: al interior de los reservorios, en los pozos y cabezas de pozos, en las instalaciones de manejo de crudo y en el almacenamiento (Kokal & Aramco, 2005). Es importante destacar que las especificaciones de calidad de los hidrocarburos para el transporte por ductos generalmente están en el orden de menos del 0,5% de sólidos y de agua de fondo, lo cual hace necesario un proceso de demulsificación altamente eficiente. Además, el agua emulsionada

también causa problemas asociados con la corrosión en las tuberías, los depósitos de sales en los equipos de refinamiento y el envenenamiento de los catalizadores (Schramm, 2000).

Algunos de los procesos de demulsificación empleados comprenden tratamientos térmicos, que resultan en la pérdida de fracciones volátiles del crudo y en la reducción de la gravedad API; o de tratamientos mecánicos y electromagnéticos, que requieren un alto consumo energético y el uso de equipos especializados. Estos procesos incrementan dramáticamente los costos de operación (Kokal & Aramco, 2005).

Actualmente, el tratamiento químico es el más útil en la separación de estos sistemas y consiste en la aplicación de agentes demulsificantes. Estos compuestos químicos son generalmente polímeros derivados del petróleo con alto peso molecular y naturaleza surfactante, que contrarrestan el efecto de los estabilizadores naturales y promueven la separación de la fase acuosa (Al-Sabagh *et al.*, 2013). Sin embargo, cada emulsión difiere en su composición química y, por tal motivo, no hay un demulsificante que se pueda aplicar a todos los tipos de emulsiones de crudo (Al-Sabagh *et al.*, 2011). Adicionalmente, algunos de los compuestos que se usan comúnmente tienen efectos adversos sobre el ambiente porque causan cambios en la biodisposición del agua (Soares *et al.*, 2008).

En este sentido, existe un gran interés en el uso de nanomateriales naturales, económicos y disponibles como la magnetita, debido a sus marcadas propiedades, para su potencial aplicación como ferrofluido magnético con alta actividad superficial en distintos campos de aplicación, incluyendo la petroquímica. Esto dado que una de las características notables de estos nanofluidos es su capacidad de cambiar las propiedades reológicas bajo la acción de un campo magnético externo dado que exhiben pronunciados efectos no newtonianos. Sin embargo, la alta tendencia a la agregación entre nanopartículas de magnetita hace difícil su dispersión homogénea

en medios acuosos u orgánicos, lo que dificulta la generación de un ferrofluido magnético estable en el tiempo. Para superar esta condición, es necesario realizar un recubrimiento a las nanopartículas que permita disminuir considerablemente el fenómeno de agregación (Wang *et al.*, 2012).

Asimismo, una vez recubiertas estas nanopartículas pueden ser funcionalizadas superficialmente para aumentar sus propiedades hidrofóbicas y otorgarles carácter surfactante. Esto se logra a través de diversos enfoques sintéticos, como el acoplamiento superficial con distintos grupos funcionales con actividad superficial o con estructura iónica (Zubarev & Chirikov, 2010), en conjunto con tratamientos mecánicos como la radiación ultrasónica. La funcionalización permite tanto aumentar la compatibilidad de la nanopartícula con solventes orgánicos de baja polaridad, como la posibilidad de generar un nanofluido magnético estable en el tiempo (Gupta & Gupta, 2005) y altamente funcional, que promueva la separación de una emulsión natural de crudo.

Con base en lo mencionado previamente, es importante resaltar que la necesidad del país por aumentar la producción de hidrocarburos nos orienta hacia la búsqueda de nuevos materiales funcionalizados, que sean industrialmente viables y altamente activos, que permitan el rompimiento de emulsiones naturales de tipo agua en aceite de crudos pesados colombianos.

En este trabajo de investigación se sintetizaron nanopartículas de magnetita, utilizando el método de coprecipitación química, con base en una modificación de la metodología reportada por Gupta (2005). Posteriormente, las nanopartículas fueron recubiertas por una capa superficial de sílice, a través de la metodología de Stöber *et al.* (1968) y finalmente, fueron funcionalizadas a través de dos metodologías: (1) por el acoplamiento de grupos aminopropiltrimetoxisilano, APTES (Jang & Lim, 2010), y (2) por el acoplamiento de grupos hexadeciltrimetoxisilano, con base en una modificación a la metodología reportada por Wang *et al.* (2016). Los productos de la

funcionalización presentaron alta estabilidad térmica y propiedades hidrofóbicas mejoradas en comparación con el material de partida.

La caracterización de las nanopartículas ferromagnéticas funcionalizadas se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja (IR-ATR) y difracción de rayos X (DRX). La estabilidad térmica de las nanoestructuras se determinó por análisis termogravimétrico (TGA) y el aumento en la hidrofobicidad por medio del ángulo de contacto con el agua. Con base en estos resultados, se formularon dos nanofluidos que se evaluaron como agentes de deshidratación de emulsiones naturales de tipo agua en aceite de un crudo pesado colombiano. Para evaluar la eficiencia de los aditivos se realizaron pruebas convencionales de campo (BSW, test de botella), microscopía óptica y análisis reológico. Los resultados de este trabajo de investigación fueron presentados en el IX Congreso Internacional de Materiales, realizado en la Universidad del Norte en la ciudad de Barranquilla, en noviembre de 2017.

Es importante resaltar que la aplicación de estos materiales ferromagnéticos en el área de deshidratación de emulsiones de crudos naturales de tipo agua en aceite aún no ha sido ampliamente explorada. Con la generación de estos nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados se espera impactar positivamente en las líneas de recobro, transporte y producción de hidrocarburos colombianos, específicamente en el área de la separación eficiente de emulsiones de crudos pesados.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Obtener nanopartículas ferromagnéticas modificadas superficialmente para generar nanofluidos magnéticos como agentes con actividad interfacial y potencial uso en procesos de rompimiento de emulsiones de agua en aceite.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente nanopartículas ferromagnéticas recubiertas superficialmente mediante un estabilizador inorgánico.
- Funcionalizar químicamente la superficie de las nanopartículas para aumentar su carácter hidrofóbico y generar nanofluidos férricos de alta estabilidad.
- Evaluar la capacidad de los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados de deshidratar emulsiones naturales de tipo agua en aceite.

2. Cuerpo del trabajo

2.1 Marco referencial

El término nanopartícula describe a una partícula con un diámetro de 1 a 100 nm. En general, las nanopartículas poseen propiedades eléctricas, químicas, estructurales y magnéticas únicas en comparación con su material de partida a escala macroscópica (Bathia, 2016). La magnetita, Fe_3O_4 , es el más común de los óxidos de hierro magnético y presenta una estructura de espinela inversa cúbica con el oxígeno formando un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC) y con los cationes de Fe ocupando los sitios tetraédricos intersticiales y los sitios octaédricos (véase **Figura 1**). En la magnetita, los electrones pueden saltar entre los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios octaédricos a temperatura ambiente, lo que hace a la magnetita una clase importante de materiales conductores (Gupta & Gupta, 2005).

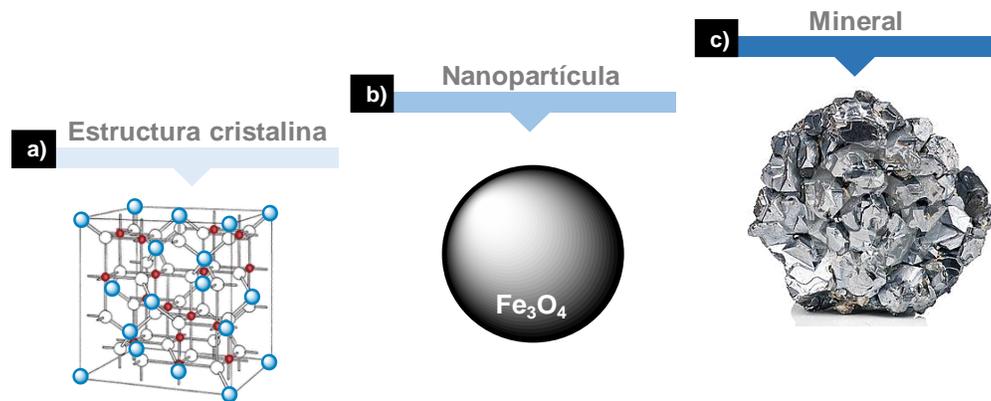


Figura 1. Representación de la magnetita: (a) estructura de espinela inversa cúbica de la magnetita, (b) nanopartícula de magnetita y (c) magnetita mineral.

La magnetita, como su nombre lo indica, es conocida por su fuerte magnetismo. Esta propiedad se debe al fenómeno de ferromagnetismo. En el estado fundamental, los iones Fe^{3+} contienen cinco electrones no apareados en sus orbitales d, mientras que los iones Fe^{2+} tienen dos electrones 3d apareados y cuatro no apareados. Por lo tanto, los espines de los electrones no se anulan entre sí y la estructura cristalina se compone de dos subredes magnéticas interpenetrantes de sitios tetraédricos y octaédricos catiónicos, respectivamente, con diferente magnitud. Esto proporciona la red con un momento magnético neto que es el origen de las propiedades magnéticas de magnetita (Mirabello *et al.*, 2016).

Debido a esta anisotropía magnética, el momento magnético puede invertirse a lo largo de los ejes diagonales de la estructura cúbica, pero esto sólo se produce cuando la energía térmica es suficiente para superar la barrera de energía entre los estados de espines antiparalelos. A estas temperaturas, la magnetita tiene un momento magnético fluctuante de forma espontánea y por lo tanto ya no produce un campo magnético neto. Este estado se denomina ‘superparamagnetismo’. Dado que la energía de activación para la inversión del espín escala con el volumen de la partícula, hay un límite de tamaño de partícula por debajo del cual se produce superparamagnetismo. A temperatura ambiente, para la magnetita, este tamaño es típicamente 20 nm (Mirabello *et al.*, 2016).

Para tamaños más grandes, el momento magnético permanece fijo, lo que resulta en un comportamiento ferromagnético de dominio único estable. Sin embargo, para cristales de magnetita más grandes (típicamente 100 nm), existen múltiples dominios magnéticos que forman una polaridad opuesta dentro de los cristales individuales para disminuir su energía magnetostática. Esto resulta en una reducción significativa de magnetización neta en el régimen de múltiples dominios de la magnetita (véase **Figura 2**).

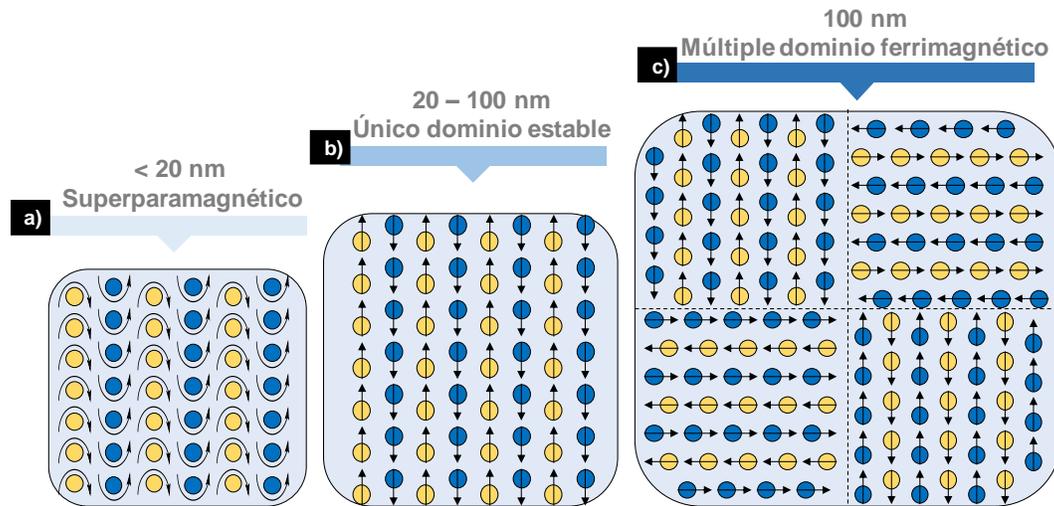


Figura 2. Direcciones cristalográficas preferentes de magnetización, a lo largo de la cual se representa el modelo de los tres regímenes de tamaño de partícula en la que los cristales de magnetita muestran una conducta diferente. Los puntos azules y rojos representan, respectivamente, las subredes tetraédricas y octaédricas de la estructura cristalina. Adaptado de: Mirabello *et al.* (2016).

En relación con las propiedades de las nanopartículas magnéticas, estas sustancias tienen un amplio rango de aplicación en distintos campos tecnológicos como: bioprocesado, ferrofluidos, sensores. Las diferentes rutas de síntesis de nanopartículas magnéticas se clasifican en (1) cerámica tradicional, (2) síntesis por emulsiones, (3) métodos mecanoquímicos, (4) métodos de coprecipitación química, entre otros (Jang & Lim, 2010).

Cuando las nanopartículas constituyentes de un fluido presentan propiedades magnéticas se habla de ‘nanofluidos magnéticos’, también denominados como ‘ferrofluidos’ (ferrocoloides o fluidos magnéticos), los cuales corresponden a suspensiones coloidales de partículas ferromagnéticas de un sólo dominio magnético en un medio fluido (líquido portador) no magnético

(véase **Figura 3**). El diámetro de partícula en los ferrofluidos típicos varía de 7 a 20 nm (Zubarev & Chirikov, 2010). Una de las características notables de los ferrofluidos es su capacidad de cambiar las propiedades reológicas bajo la acción de un campo magnético externo dado que estos nanofluidos exhiben pronunciados efectos no newtonianos.

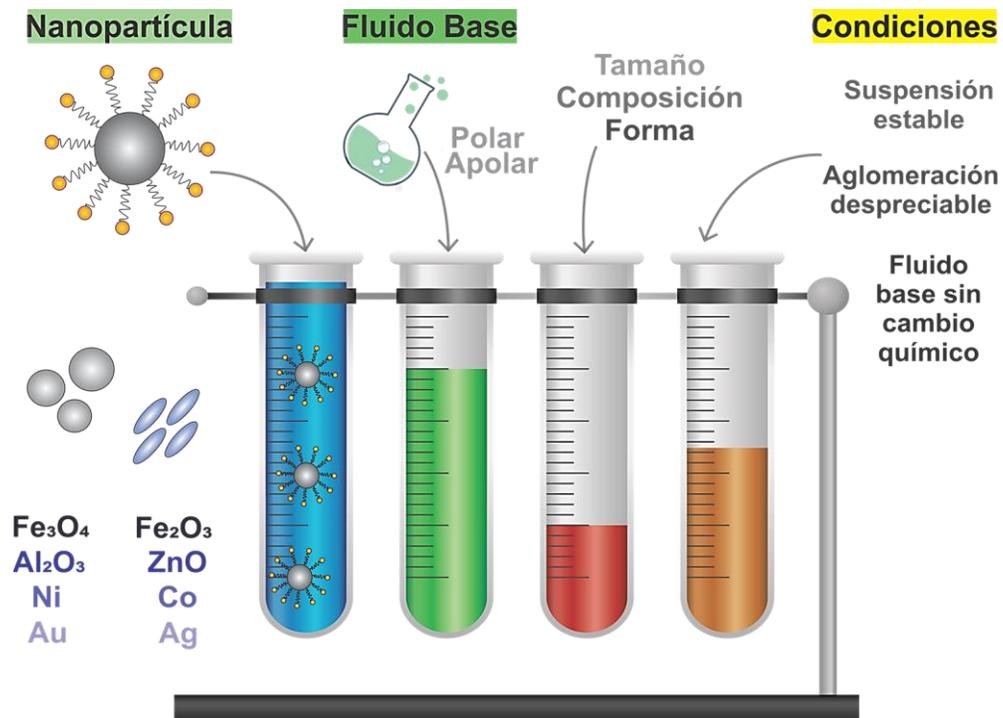


Figura 3. Representación de un nanofluido.

El fenómeno de aumento de la viscosidad tras la aplicación de un campo magnético se conoce comúnmente como "efecto magnetoviscoso" (Santiago-Quinones *et al.*, 2013). De esta manera, al aplicar un campo magnético sobre un ferrofluido se induce un momento dipolar en las nanopartículas, las cuales interactúan atractiva o repulsivamente dependiendo de la posición relativa que los momentos dipolares guarden entre sí (Donado *et al.*, 2007).

De este modo, las propiedades viscosas de los ferrofluidos están influenciadas por los campos magnéticos debidos al impedimento en la rotación de las partículas y a la formación de agregados en forma de cadena que surgen como resultado de las interacciones partícula-partícula. Las Interacciones de partículas en los ferrofluidos incluyen las fuerzas de atracción de Van der Waals, repulsión estérica/electrostática e interacciones dipolo-dipolo magnético (Santiago-Quinones *et al.*, 2013).

A nivel nanométrico, una dificultad específica asociada con la preparación de fluidos magnéticos es que las nanopartículas tienen grandes relaciones de área superficial-volumen y por lo tanto tienden a agregarse para reducir su energía superficial. En particular, las superficies de los óxidos metálicos magnéticos tienen energías superficiales extremadamente altas que hacen que la producción de ferrofluidos muy difícil. Además, las atracciones magnéticas de Vander-Waals de corto alcance entre las partículas aumentan las dificultades experimentadas en la producción de ferrofluidos en comparación con suspensiones de nanopartículas no magnéticas (Vekas, 2004).

En la síntesis de ferrofluidos, el tamaño de las nanopartículas se puede controlar mediante el ajuste sistemático de los parámetros de reacción, tales como el tiempo, la temperatura, las concentraciones de reactivos y los agentes tensoactivos de estabilización. En general, el tamaño de partícula aumenta con el aumento de tiempo de reacción y la velocidad de reacción aumenta con el aumento de la temperatura. Por tanto, el recubrimiento de la superficie magnética con moléculas tensoactivas juega un papel importante la determinación del tamaño de las nanopartículas, la forma, y el espaciamiento entre partículas, y también en la determinación de las propiedades tanto de la interfaz entre la capa de estabilización y la superficie de las nanopartículas como de la interfaz entre la nanopartícula y líquido portador (García-Cerda *et al.*, 2003).

Mientras que la composición atómica de las nanopartículas es más importante en la determinación de sus propiedades físicas, es la naturaleza química de la(s) capa(s) de recubrimiento lo que dicta cómo las nanopartículas se pueden dispersar de forma estable en diversos líquidos portadores no polares y polares (Vekas, 2004).

Los agentes ‘tensoactivos’ o ‘activos de superficies’, conocidos más comúnmente como ‘surfactantes’, son compuestos químicos con estructura molecular anfifílica, es decir, poseen una región hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (apolar). La región hidrofílica generalmente es un grupo funcional con un heteroátomo. La región hidrofóbica, corresponde a cadenas alquílicas, alquil-arílicas o etoxiladas, con un promedio de entre 2 y 20 átomos de carbono (Schramm, 2000; Marchant *et al.* 2004) Estas sustancias se clasifican en dos grandes grupos: iónicos y no-iónicos. Los tensoactivos iónicos se disocian en agua, formando un ion de carácter anfifilo y su respectivo contraión. Los tensoactivos no-iónicos permiten la activación de interfases en sistemas no hidrosolubles.

Estos agentes forman monocapas orientadas en una interfase líquido/líquido (o sólido/líquido) y disminuyen la tensión superficial del medio. Esto les permite estabilizar o desestabilizar sistemas de fases inmiscibles en dispersiones coloidales (Schramm, 2000). Las dispersiones coloidales son sistemas no homogéneos, generalmente de dos fases, en las cuales una se encuentra en menor proporción y dispersa en la otra; cuando estas fases son líquidas hablamos de emulsiones (Valenzuela-Calahorro, 1995). De acuerdo con el tamaño de las partículas de la fase dispersa, existen las macroemulsiones (1-100 μm) y las microemulsiones (< 100 nm) (Kokal, 2008). Cuando un agente tensoactivo está presente en una mezcla de aceite y agua, este se adhiere en la interfase y dirige su región polar hacia el agua y su región apolar hacia el crudo, permitiendo la formación de una emulsión.

En la industria del petróleo las emulsiones se encuentran en todas las fases de producción y procesamiento del crudo. Estos sistemas se clasifican en tres grandes grupos: emulsiones agua en aceite (en inglés *water in oil*); aceite en agua (en inglés, *oil-in-water*); y emulsiones múltiples. En las emulsiones más comunes, de tipo agua en aceite, la fase acuosa se presenta en forma de minúsculas gotas con diámetros que van desde 0,1 hasta 100 μm (Schramm, 2000). La estabilidad de estas dispersiones coloidales se atribuye a que el petróleo contiene emulsificantes de origen natural, que incluyen fracciones de alto punto de ebullición como asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos, capaces de formar películas rígidas en la interfase crudo-agua (Ese & kilpatrick, 2004; Xia *et al.*, 2004; Arla *et al.*, 2007; Sjöblom *et al.*, 2007; Czarnecki *et al.*, 2012).

Las sustancias demulsificantes son una clase de tensoactivos usados para separar, desestabilizar o deshidratar emulsiones; estas sustancias actúan reduciendo la tensión en la interfase al contrarrestar el efecto de los surfactantes de origen natural que estabilizan la emulsión. El demulsificante debe tener una gran actividad interfacial -superior a la de los estabilizadores naturales-, una fuerte atracción por la fase continua y migrar rápidamente para alcanzar la interfase. Luego debe desplazar al agente emulsificante y promover la separación de las fases (Vander-Kloet *et al.*, 2002).

Los procesos fisicoquímicos involucrados en la separación de las fases acuosa y aceitosa de una emulsión, se pueden clasificar en tres etapas principales (véase **Figura 4**): (1) la aglomeración macroscópica de las gotas de la fase dispersa y formación de una película inter-gota (floculación); (2) drenaje de la película inter-gota, que involucra fenómenos interfaciales, como la disminución de la tensión interfacial, relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos y (3) el fenómeno de coalescencia y la posterior separación de las fases de la emulsión (Salager, 1990).

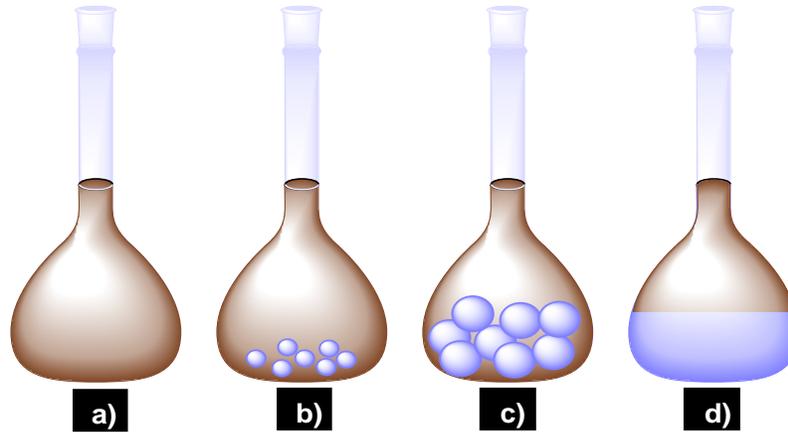


Figura 4. Proceso de separación de una emulsión: (a) emulsión agua en aceite, (b) proceso de floculación, (c) proceso de coalescencia y (d) separación de fases.

Los demulsificantes aniónicos son generalmente sulfonatos de alquilo de cadena larga, alquil aril sulfonatos y sulfatos. Los agentes catiónicos corresponden a sales de aminas y sales de amonio cuaternario. Los demulsificantes no iónicos, que ofrecen ventajas respecto a la compatibilidad, estabilidad y eficiencia, se clasifican en hidrofóbicos (ácidos grasos, alcoholes grasos) e hidrofílicos. Los copolímeros de bloques de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) son particularmente activos en la interfase aceite/agua y, por ende, ampliamente utilizados en la industria del petróleo (Schramm, 2000).

El rendimiento o eficiencia de los agentes demulsificantes se evalúa generalmente por medio de pruebas de campo convencionales o ‘pruebas de botella’, que consisten en la adición de un demulsificante en pequeñas botellas que contienen la emulsión de la producción de campo y el seguimiento al porcentaje de agua decantada en función del tiempo. Cuando dos gotas de una emulsión se aproximan se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película

disminuye. Esto en el caso de los crudos naturales se refleja en la separación del agua emulsionada y en la disminución de la viscosidad del crudo (Goldszal & Bourrel, 2000).

En la literatura se reportan numerosas metodologías para la síntesis de nanopartículas ferromagnéticas y su posterior modificación superficial para diferentes aplicaciones industriales, biomédicas, extracción selectiva de metales pesados, desulfuración, entre otros (Gupta & Gupta, 2005; William *et al.*, 2014). Sin embargo, independientemente de las técnicas de síntesis utilizadas, las nanopartículas en suspensión tienden a aglomerarse y agruparse, dando lugar a una distribución de gran tamaño y a diferentes estructuras y morfologías. Por lo tanto, comúnmente se emplean ondas de ultrasonido para asegurar que la suspensión sea estable y presente la menor aglomeración de nanopartículas (Wang & Mujumdar, 2007; Susan-Resiga *et al.*, 2012).

Las superficies de estas partículas pueden ser modificadas a través de la creación de pocas capas atómicas de un polímero orgánico o una capa inorgánica-metálica (oro) o superficies de óxido (sílice o alúmina), adecuadas para la posterior funcionalización mediante la unión de diversas moléculas con capacidad quelante (Gupta & Gupta, 2005; Ghosh *et al.*, 2011). Ghosh *et al.* (2011) reportan la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 cubiertas de sílice y funcionalizadas superficialmente con carboximetil- β -ciclodextrina para la absorción de aminoácidos aromáticos quirales. La síntesis de las nanopartículas magnéticas es llevada a cabo mediante una ruta de coprecipitación química en condiciones alcalinas y una vez las nanopartículas de magnetita han sido sintetizadas, se procede a hacer la modificación superficial de las mismas mediante el recubrimiento con sílice bajo una metodología en la cual antes del recubrimiento de las nanopartículas con sílice, éstas se modifican superficialmente con grupos citratos cargados negativamente.

Otros autores como Chaudhuri *et al.* (2009) han reportado la síntesis de nanocompositos magnéticos bajo la mezcla de dos centros metálicos como el Fe y el Ni con el fin de generar efectos sinérgicos entre las propiedades magnéticas de dichos núcleos metálicos. En esta aproximación se reporta la síntesis de heteroestructuras compuestas de núcleo de ferrita y cubiertas con una capa dieléctrica de sílice ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$) que pueden servir de base para posteriores modificaciones de funcionalización química.

Jang & Lim (2010) reportaron la síntesis de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 modificadas con una superficie de sílice que protege al núcleo de ataques químicos y les permite estabilizarse en soluciones acuosas. Posteriormente, los autores funcionalizan químicamente la superficie de las nanopartículas mediante la adición de grupos amino (AMNP) y carboxilo (CMNP). De esta manera, como se ha evidenciado, el método de co-precipitación es un método fácil y conveniente que permite la síntesis de óxidos de hierro a partir de soluciones acuosas de sales de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en presencia de una base, otorgando altos rendimientos y una distribución de tamaño relativamente estrecha. El tamaño, la forma, y la composición dependen en gran medida de la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, la temperatura, el tipo de sal, el pH, etc.

Es importante resaltar que se debe tener cuidado con la elección de los materiales de recubrimiento para las nanopartículas. Dichos recubrimientos pueden estar compuestos de varios materiales incluyendo tanto materiales inorgánicos como poliméricos. Los materiales de revestimiento poliméricos se pueden clasificar en sintéticos y naturales. Los polímeros a base de poli(acetato de etileno-co-vinilo), poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA), poli(etilenglicol) (PEG), poli(alcohol vinílico) (PVA), etc., son ejemplos típicos de sistemas poliméricos sintéticos. Sistemas de polímeros naturales incluyen el uso de gelatina, dextrano, quitosano, pululano, etc. Por otra parte, diversos tensioactivos, como el oleato de sodio,

dodecilamina, carboximetilcelulosa de sodio, son también por lo general utilizados para mejorar la dispersabilidad en medios acuosos (Gupta & Gupta, 2005). Asimismo, otras funcionalizaciones reportadas en la literatura incluyen el acoplamiento de grupos hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) a través de diferentes aproximaciones sintéticas. Chang *et al.* (2015), realizaron el recubrimiento superficial de madera con nanopartículas de polidimetilsiloxano (PDMS) y de sílice modificadas con HDTMS para lograr materiales súper hidrofóbicos con propiedades mecánicas mejoradas. Paralelamente, Wang *et al.* (2016), utilizaron este agente para funcionalizar nanocompositos con base en celulosa útiles en la separación rápida de agua y aceite; lo cual demuestra que este agente derivatizante es altamente útil en la generación de materiales hidrofóbicos y en la separación de fases acuosas y oleosas.

Otra aplicación interesante de los nanopartículas magnéticas fue desarrollada por Trujillo (2013), quien funcionalizó, a bajo costo, nanopartículas de magnetita con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético con el fin de crear materiales aplicables a la remediación ambiental en la remoción de contaminantes en cuerpos de agua, y a la biomedicina en el tratamiento para combatir tumores y/o células cancerígenas, como marcadores para obtención de imágenes o como transportadores de fármacos.

Hasta ahora varios grupos de materiales y líquidos base que se han utilizado para la síntesis de nanofluidos (Philip & Shima, 2012). Entre las nanopartículas más ampliamente utilizadas se hallan los óxidos cerámicos como alúmina, Al_2O_3 (Jaberi *et al.*, 2013), óxido de cobre, CuO (Zhu *et al.*, 2011), magnetita, Fe_3O_4 , (Turcu *et al.*, 2008; Tsai *et al.*, 2010; Nabeel-Rashin & Hemalatha, 2012) y óxido de zinc, ZnO (Amirabadizadeh *et al.*, 2012); nitruros/carbamidas (Philip & Shima, 2012); metales como cobre (Tie *et al.*, 2014), plata y oro (Nikkam *et al.*, 2014), hierro (Katiyar *et al.*, 2012) y aluminio (Philip & Shima, 2012); óxidos semiconductores como titanio, TiO_2 ,

(Duangthongsuk & Wongwises, 2009); aleaciones de diferentes metales (Katiyar *et al.*, 2012; Jo & Banerjee, 2014), nanotubos de carbono (Baby & Ramaprabhu, 2010; Jo & Banerjee, 2014) grafeno y nanoláminas de óxido de grafeno (Wang *et al.*, 2012; Nikkam *et al.*, 2014). Con relación a los fluidos bases, entre los más comunes se encuentran agua, etileno, aceites y otros lubricantes, biofluidos y soluciones poliméricas, entre otros (Wong & De Leon, 2010; Philip & Shima, 2012).

Numerosos estudios han demostrado que los nanofluidos, presentan propiedades térmicas superiores y aplicaciones potenciales en diversos campos como la microelectrónica, microfluidos, sistemas de enfriamiento, transformadores, transporte y biomedicina (Wong & De Leon, 2010; Jaber *et al.*, 2013). Se ha encontrado que los nanofluidos poseen propiedades térmicas superiores en comparación con sus respectivos fluidos base, tales como la conductividad térmica efectiva y la difusividad térmica, y las magnitudes de estas propiedades aumentan notablemente con el aumento de la fracción de volumen de nanopartículas dispersas. El tamaño de partícula y la forma, así como la temperatura del fluido también tienen influencia en la mejora de la conductividad térmica efectiva del nanofluido (Philip & Shima, 2012; Nikkam *et al.*, 2014).

La mayoría de las investigaciones durante la última década, confirman que los nanofluidos exhiben mayor conductividad térmica incluso cuando las concentraciones de nanopartículas en suspensión son muy bajas ($\phi < 5\%$) (Murshed *et al.*, 2008). Sin embargo, también se ha establecido que los incrementos en la conductividad térmica son diferentes para cada tipo de nanofluido. De esta manera, la conductividad térmica de los nanofluidos varía con el tamaño, la forma, y el material de las nanopartículas. Así, se encontró que nanofluidos con nanopartículas metálicas presentan una conductividad térmica superior a los nanofluidos con centros no metálicos (óxidos).

Por tanto, cuanto más pequeño es el tamaño de la partícula, mayor es la conductividad térmica del nanofluido. Además, se ha demostrado que nanofluidos con nanopartículas de forma esférica presentan un menor aumento en la conductividad térmica en comparación con los nanofluidos que presentan nanopartículas con forma cilíndrica (Yang & Liu, 2011). Por otra parte, la temperatura puede desempeñar un papel importante en la mejora de la conductividad térmica efectiva de los nanofluidos. (Wang & Mujumdar, 2007; Murshed *et al.*, 2008; Philip & Shima, 2012).

Los nanofluidos muestran un uso potencial en aplicaciones relacionadas con la industria del petróleo y gas para mejorar el rendimiento de varios procesos, tales como la exploración, la perforación y terminación, la producción y las operaciones de recuperación mejorada de petróleo (Cruz, 2013). Estudios recientes abordan el uso de nanopartículas para resolver cuestiones relacionadas con la perforación que incluyen adherencia del tubo, la pérdida de circulación, el torque y arrastre. Del mismo modo, se ha trabajado en el uso de nanopartículas de arcilla y nano sílice para fluidos de perforación basados en una emulsión inversa de a alta presión y temperatura, y se observó su efecto sobre la reología del lodo de perforación (Cruz, 2013; Betancur, 2015; Ospina, 2015).

En Colombia, diversos grupos de investigación también se han dedicado a la investigación de nanofluidos de distintos materiales para el mejoramiento del procesamiento de hidrocarburos no convencionales. Ospina (2015), en su trabajo de investigación evaluó diferentes nanopartículas con base en óxidos metálicos (óxido de aluminio) por medio de la técnica de sol-gel que fueron la base para generar nanofluidos en solventes aromáticos para el mejoramiento “*in-situ*” del crudo pesado utilizando superficies activas en procesos térmicos de crackeo de asfáltenos. Asimismo, Betancur (2015), sintetizó nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice que lograron reducir

la agregación de asfaltenos y posterior precipitación/deposición a través de la adsorción de estos compuestos sobre las nanopartículas. Es interesante mencionar que, debido a sus ya conocidas propiedades magnéticas, las nanopartículas pudieron ser recuperadas durante el proceso. Adicionalmente, con el uso de estos nanomateriales se incrementó la permeabilidad efectiva al aceite y se incrementó el factor de recobro a un 11% a las condiciones de yacimiento evaluadas.

De esta manera, con base en las propiedades ajustables de conductividad térmica, solubilidad y magneto-viscosidad de los nanofluidos, es posible concluir que estos nanomateriales presentan un gran potencial para el tratamiento de emulsiones mediante la extracción selectiva de compuestos y elementos que actúan como estabilizadores. Es importante mencionar que, hasta el momento, a pesar de los trabajos reportados en la literatura científica, no hay una amplia investigación sobre la aplicación de estos nanofluidos ferromagnéticos en el campo de la deshidratación eficiente de emulsiones. Por tanto, el recubrimiento superficial y posterior funcionalización de nanopartículas de magnetita para generar nanofluidos magnéticos con actividad interfacial representa una alternativa de gran impacto e interés en la desestabilización de emulsiones en la industria del petróleo.

2.2 Método

2.2.1 Materiales y reactivos. Sales de cloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amoníaco ($\text{NH}_3(aq)$, 32%), ácido clorhídrico (HCl, 37%), tetraetil ortosilicato (TEOS, grado síntesis), hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS), solventes grado reactivo analítico: acetona, metanol, etanol, isopropanol, tolueno y dimetilformamida (DMF), marca Merck (Darmstadt, Alemania). Ácido cítrico ($\geq 99,5\%$) y aminopropiltrimetoxisilano (APTES, 99%) marca Sigma Aldrich (San Luis, MO, Estados Unidos). Muestras de emulsiones reales y aditivos comerciales suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Todos los reactivos químicos se utilizaron sin purificación previa. Las soluciones acuosas se prepararon con agua ultra pura ($12 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} @ 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.2.2 Obtención y caracterización de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). Las nanopartículas de magnetita se obtuvieron usando coprecipitación química, con base en una modificación de la metodología reportada por Gupta & Gupta (2005). Se mezclaron en relación molar 2:1 sales de hierro, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disueltas en agua desionizada y una solución 0,05 M de ácido clorhídrico (HCl), respectivamente. La mezcla de sales se sometió a ultrasonido usando un generador de ultrasonido *Sonics vibra cell VC* (20 kHz, 750 W) durante 10 min mientras se agregó una solución acuosa de amoníaco al 32 %, gota a gota, para permitir la precipitación de las nanopartículas magnéticas. Nuevamente se sometió la mezcla a ultrasonido por 20 min y se ajustó el pH de la solución a ~8 con la solución de NH_4OH . Finalmente, el precipitado obtenido se obtuvo mediante ciclos de lavado con agua desionizada y metanol (MeOH) y se separó mediante precipitación magnética. Las nanopartículas de magnetita se liofilizaron para su posterior caracterización.

La caracterización morfológica de los materiales sintetizados se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para realizar el análisis morfológico se utilizó un portamuestras

con cinta de carbono doble faz y las muestras de nanopartículas fueron recubiertas con una película de oro. La adquisición de las imágenes se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido Quanta FEG 650 ambiental (ESEM) (Oregon, Estados Unidos), trabajado en el modo de alto vacío y se utilizó un detector de electrones secundarios ETD (*Everhart Thornley Detector*): voltaje de aceleración 10 KV, tamaño de spot 3, distancia de trabajo aproximada 9,6.0 mm.

El análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las nanopartículas sintetizadas se llevó a cabo en el Centro de Nanoscopía Electrónica (*Center for Electron Nanoscopy*) de la Universidad Técnica de Dinamarca (*Danmarks Tekniske Universitet, DTU*) a cargo del ingeniero Marcin Sawcuk. La adquisición de las imágenes se llevó a cabo en un microscopio FEI Tecnai T20 G², equipado con un dispositivo de fuente de electrones *Thermionic LaB6/CeB*. Los experimentos se realizaron con una resolución de puntos de 0,24 nm y resolución de línea de 0,14 nm.

La caracterización estructural de las nanopartículas de magnetita se realizó por espectroscopía infrarroja. Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier *Thermo Scientific Nicolet iS50* (Massachusetts, Estados Unidos) acoplado a una celda de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) iS50 con cristal de diamante de índice de refracción 2,4. El rango de análisis fue de 400-4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y se acumularon 16 *scans* por cada espectro.

La estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita se determinó por medio de difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance (Massachusetts, Estados Unidos) con geometría DaVinci. Se empleó una fuente de radiación CuK α 1 (40 kV, 30 mA), un detector de área VANTEC-500, filtro de níquel y un portamuestras de poli (metil metacrilato). El rango de medición fue de 3,5 – 70 2 θ y el tiempo de muestreo fue de 0,3 s. Los

análisis fueron realizados en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico de Guatiguará.

El análisis termogravimétrico de las nanopartículas de magnetita se realizó con un analizador *TA Instruments Discovery TGA* (Newcastle, Inglaterra), equipado con una termobalanza con temperatura controlada, horno de calefacción por radiación infrarroja, módulo de suministro de gas, y sistema de automuestreo. Se utilizó como gas inerte nitrógeno a un flujo de 50 mL / min y una rampa de calentamiento de 10 °C / min, iniciando desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad Industrial de Santander.

2.2.3 Recubrimiento superficial de nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Las nanopartículas de magnetita obtenidas previamente se recubrieron con sílice, siguiendo el método Chen *et al.* (2008) que se basa en el reporte de Stöber (1968). Inicialmente, el ambiente electrostático de las nanopartículas se modificó mediante grupos citrato cargados negativamente. Aproximadamente 1 g de nanopartículas de magnetita se adicionaron en una solución de ácido cítrico 0,6 M y se sometieron a ultrasonido durante 1 h, seguido de agitación mecánica a 800 rpm durante 12 h. Luego, las nanopartículas modificadas con ácido cítrico se lavaron con abundante agua desionizada y se mezclaron de nuevo con agua desionizada, 2-propanol y una solución al 32% de NH_4OH ; la mezcla fue sometida a ultrasonido por 15 min. Luego, se agregó tetraetil ortosilicato (TEOS), gota a gota, bajo radiación ultrasónica. La mezcla resultante se dejó bajo agitación mecánica durante 12 h a temperatura ambiente. Las nanopartículas recubiertas obtenidas se extrajeron por 3 ciclos de lavado con 2-propanol, agua desionizada y acetona. Finalmente, las nanopartículas recubiertas se secaron por liofilización para su posterior caracterización.

2.2.4 Funcionalización de nanopartículas magnéticas recubiertas. La primera funcionalización de las nanopartículas de magnetita recubiertas con sílice se realizó a través de la metodología expuesta por Jang & Lim (2010). 200 mg de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ se disolvieron en 80 mL de tolueno y 120 mL de dimetilformamida (DMF). A esta mezcla se adicionaron 10 mL de APTES, gota a gota, y luego se sometió a agitación a 1500 rpm durante 24 h. Posteriormente, el producto se extrajo por 3 ciclos de lavado con 100 mL de tolueno, EtOH y agua desionizada y se precipitó magnéticamente con un imán convencional. Finalmente, el producto se liofilizó para su posterior caracterización.

La segunda funcionalización de las nanopartículas de magnetita recubiertas con sílice se realizó utilizando el agente organosilano HDTMS con base en una modificación de la metodología reportada por Wang *et al.* (2016). Para ello, se mezclaron 0,5 g de nanopartículas revestidas de sílice con una solución al 3,5% en peso de HDTMS en etanol. La mezcla resultante se agitó durante 20 minutos y luego se dejó en reposo durante 24 horas. Después de este tiempo, el producto obtenido se lavó vigorosamente con agua desionizada y etanol. Finalmente, la muestra fue liofilizada.

La hidrofobicidad de las nanopartículas se evaluó por medición del ángulo de contacto con el agua (*sessile drop method*). Para medir el ángulo de contacto se prepararon películas de los materiales en placas de vidrio y se secaron a temperatura ambiente por 24 h. Se utilizó un equipo *Data Physics OCA 15EC* (Filderstadt, Alemania), equipado con lentes de zoom 6x de alta resolución, sistema de video con una precisión de $0 - 180^\circ \pm 0,1^\circ$ para medida con cámara USB y sistema directo de dosificación con jeringa, SD-DM.

2.2.5 Formulación de nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados. Para producir los nanofluidos ferromagnéticos con base en las nanopartículas de magnetita funcionalizadas se tomaron distintas cantidades (1 – 3 mg) de cada nanomaterial y se suspendieron en 2 mL de tolueno. Las mezclas se agitaron en vórtex a 2500 rpm durante 10 min y se sometieron a radiación de ultrasonido en dos ciclos de 15 min.

2.2.6 Aplicación de los nanofluidos al rompimiento de emulsiones naturales de tipo agua en aceite. Las emulsiones tipo agua en aceite provistas por el ICP se recibieron con los códigos ‘C52M’, ‘C63LL’ y ‘ANIZJ’. La determinación del BSW (*Basic Sediment and Water*) se realizó con base en la norma ASTM D4007-11. A 4 mL de cada crudo se adicionaron 4 mL de tolueno. Seguidamente, se agregaron 150 μ L de un demulsificante comercial cuya composición química no fue provista. La mezcla se calentó a 60 °C por 10 min y se centrifugó por 5 min a 2000 rpm; al término de este tiempo se realizó la primera lectura del agua libre obtenida. Este último paso se repitió hasta que el volumen de agua libre fue constante. Finalmente, el BSW se expresó como el porcentaje en volumen del agua separada respecto al volumen inicial de crudo (véase Tabla 1).

Tabla 1.
BSW de las emulsiones de crudos naturales.

EMULSIÓN	GRADOS API*	BSW (%)
C52M	12	55
C63LL	8,5	2,5
ANIZJ	14	1,3

* Datos provistos por ICP-Ecopetrol.

La eficiencia de los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados en la deshidratación de las emulsiones se evaluó por la cantidad de agua recuperada en el tiempo, a través de pruebas de botella. Se tomaron tubos de vidrio graduados, en forma de zanahoria, y se midieron 6 mL de emulsión. Se dosificaron los nanofluidos en diferentes concentraciones: 100, 500, 1000 y 2000 ppm; las mezclas se mantuvieron bajo agitación por 30 min a temperatura ambiente. Al término de este tiempo se realizó la primera lectura del volumen de agua libre obtenido. La eficiencia del nanofluido como deshidratante se expresó como el porcentaje en volumen del agua separada respecto al BSW inicial de la emulsión.

La caracterización de la fase dispersa en la emulsión (gotas de agua) antes, durante y después de la deshidratación de las emulsiones se realizó mediante análisis de imágenes de microscopía óptica tomadas con un microscopio Olympus BX53 con fuente de iluminación halógena de 12 V/100 W, lentes UIS2, objetivos de 4, 10, 40 y 100x y condensador universal de 8 posiciones, acoplado a una cámara fotográfica Canon.

Se evaluó la variación en el esfuerzo de corte, τ , y la viscosidad, η , de las emulsiones, respecto a diferentes velocidades de deformación, $\dot{\gamma}$: 0,01 - 100 s⁻¹, al adicionar los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados, en las concentraciones establecidas. Los experimentos se realizaron a 25°C. Se hicieron controles con la emulsión sin aditivos, con el aditivo comercial, y adicionando únicamente el fluido portador de las nanopartículas. Se utilizó un viscosímetro Anton Paar MCR 302 (Graz, Austria), equipado con una placa inferior inmóvil y una placa superior giratoria modelo PP50-SN35180. La distancia entre las placas (en inglés, *gap distance*) fue de 0,5 mm. El número de mediciones por experimento fue 60, con un intervalo de 10 s entre mediciones. Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Reología del Parque Tecnológico de Guatiguará.

2.3 Resultados

2.3.1 Obtención y caracterización de nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄). La selección del método de preparación de nanopartículas de magnetita es un factor muy importante puesto que influye directamente en sus propiedades magnéticas. Las rutas convencionales de síntesis química de la magnetita, ‘*wet chemical routes*’, constituyen la forma más simple y eficiente de preparación de este material inorgánico porque permiten controlar factores importantes como el tamaño de partícula, la composición química e incluso la forma de las nanopartículas (García-Cerda *et al.*, 2003).

Uno de los métodos de preparación de nanopartículas de magnetita más utilizados consiste en la coprecipitación de soluciones acuosas de sales de Fe³⁺ y Fe²⁺ en medio básico. En este trabajo de investigación se utilizó una metodología de síntesis basada en el método de coprecipitación química reportado por Gupta & Gupta (2005). Para esto se utilizaron soluciones de cloruros de hierro (FeCl₂, FeCl₃), en presencia de amoníaco en solución como agente precipitante y bajo la influencia de radiación ultrasónica. La magnetita se forma de acuerdo con la siguiente reacción:



El uso de NH_{3(aq)} como agente precipitante se debe tanto a su solubilidad como a la generación de iones OH⁻ que garantizan un ambiente alcalino en el medio. Estos iones se generan lentamente en el medio ($k_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$) y permiten obtener una nucleación homogénea, evitando la aglomeración desordenada y, por tanto, controlando la velocidad de la reacción. El resultado de la síntesis es un precipitado de color negro, que consiste en nanopartículas de magnetita con fuerte atracción magnética, característica de este material.

En general, la síntesis de magnetita no se realiza bajo agitación magnética para evitar aglomeraciones por causa de campos magnéticos externos. En cambio, la reacción se lleva a cabo bajo agitación mecánica o asistida por la radiación de ultrasonido. La ventaja principal de esta última es que permite la precipitación de cristales de magnetita más pequeños (de hasta 6 nm) (Morel *et al.*, 2008) en comparación con la reacción bajo agitación mecánica (tamaños de entre 10 – 20 nm), dado que la cavitación inducida por las ondas ultrasónicas previene el crecimiento de los cristales de magnetita y promueve su precipitación de forma casi inmediata (Ghosh *et al.*, 2011; Mojić *et al.*, 2012)

El interés principal de obtener nanopartículas de magnetita con los menores tamaños es lograr la mayor área superficial específica posible. En este sentido, el efecto del uso de la radiación ultrasónica durante la reacción química puede ser confirmado a través de la caracterización morfológica, que permite obtener imágenes de la estructura de las nanopartículas de magnetita, su tamaño y posible agregación (véase **Figura 5**). Del mismo modo, otras metodologías de síntesis reportadas en la literatura, como la precipitación en microemulsión inversa, también resultan altamente eficientes en la generación de nanoestructuras de magnetita con diámetros inferiores a 20 nm (Puca *et al.*, 2012).

En las **Figuras 5a y 5b**, se observan las micrografías SEM de las nanopartículas de magnetita, con forma de gránulos y distribución promedio de tamaños de alrededor de ~10 nm. Sin embargo, es importante resaltar que al momento de la toma de las imágenes las nanopartículas se encuentran agregadas debido a las interacciones magnéticas y electroestáticas entre ellas por lo cual se trata de nanoagregados que llamaremos indistintamente nanopartículas de magnetita. El análisis por EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*), durante la toma de imágenes (véase **Figura 5c**), permitió corroborar cualitativamente la presencia de átomos de hierro y oxígeno en

las estructuras sintetizadas. Es importante destacar que la presencia de los átomos de hierro se observa en dos señales distinguibles como consecuencia del ambiente químico el que se encuentran.

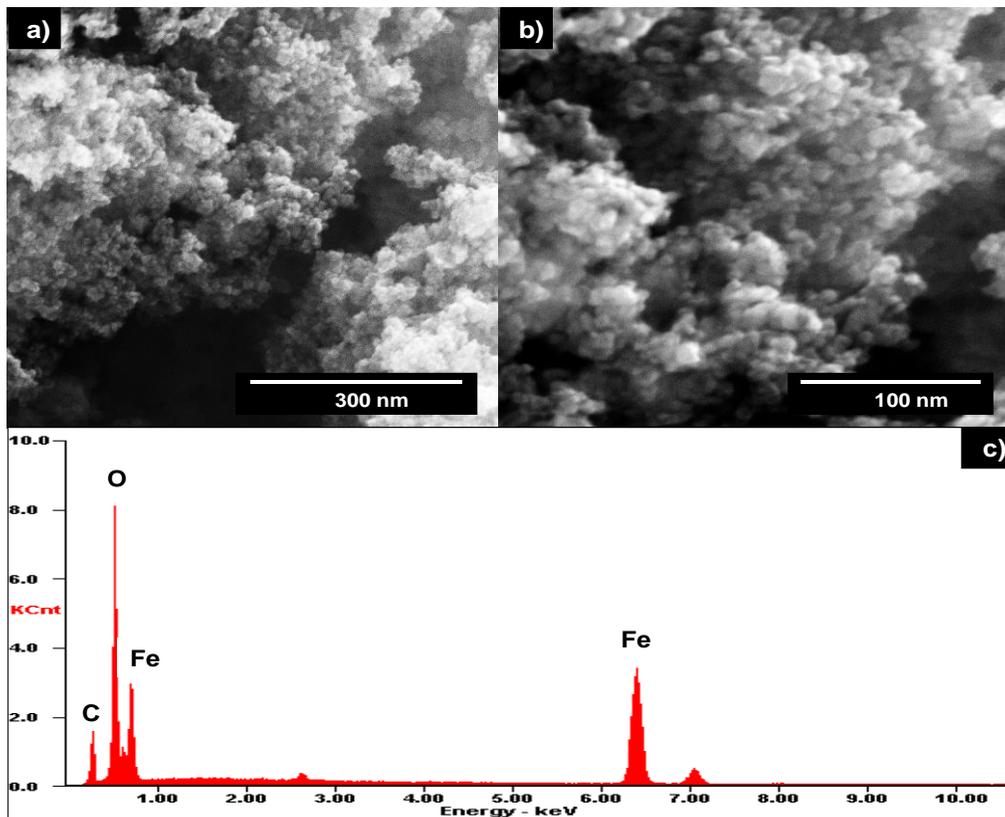


Figura 5. (a, b) Micrografías SEM de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). (c) Análisis por EDX de la composición elemental de las nanopartículas. Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará – UIS.

Al igual que en SEM, las imágenes de TEM muestran nanopartículas con morfología granular y diámetros que van desde 6 a 8 nm (véase **Figura 6**). Este resultado confirma que la síntesis asistida por radiación de ultrasonido permite obtener nanopartículas de magnetita de menor

tamaño, cuando se comparan con la síntesis convencional asistida por agitación mecánica, de acuerdo con los reportes de la literatura (Puca *et al.*, 2012).

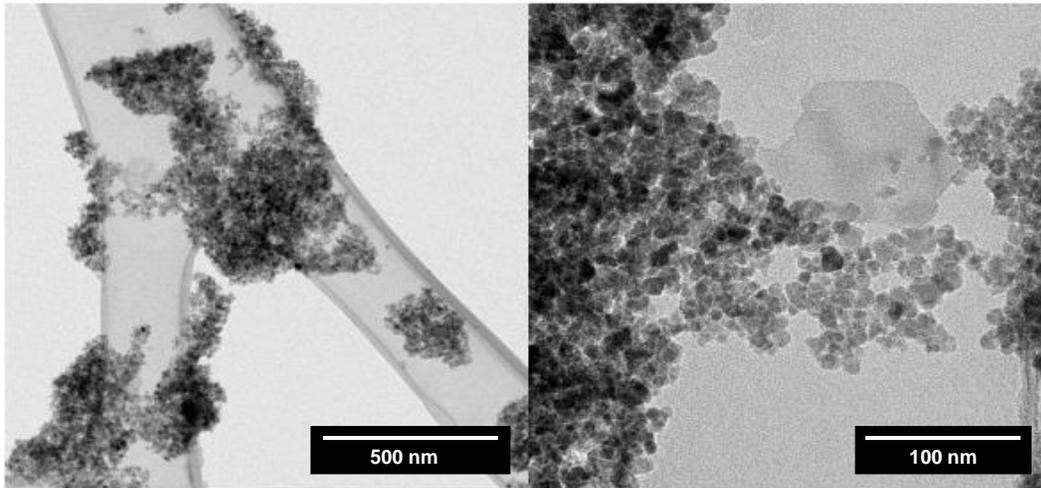


Figura 6. Micrografías TEM de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintetizadas. Las imágenes fueron tomadas en el Centro de Nanoscopía Electrónica DTU.

El análisis estructural por espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) de las nanopartículas de magnetita sintetizadas se muestra en la **Figura 7**.

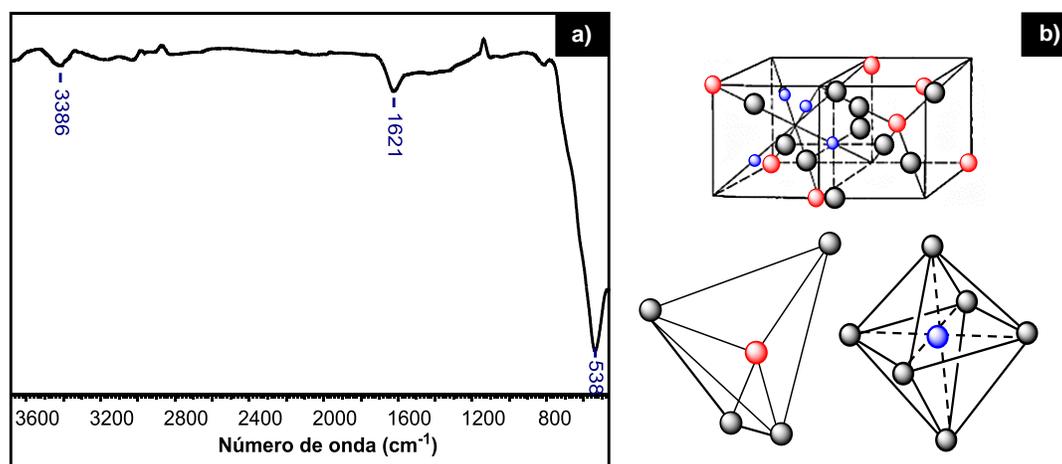


Figura 7. (a) Espectro FTIR-ATR de las nanopartículas de magnetita sintetizadas. (b) estructura cúbica de espinela inversa de la magnetita.

En el espectro infrarrojo (véase **Figura 7a**) se observa una banda de absorción en 538 cm^{-1} característica de los enlaces Fe-O en los huecos octaédricos y tetraédricos de la estructura cúbica de espinela inversa de la magnetita (véase **Figura 7b**), lo que confirma el éxito de la síntesis pues concuerda con diferentes reportes en la literatura científica (Gupta & Gupta, 2005; Rojas *et al.*, 2014) Las dos bandas anchas en $\sim 3386 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1621 \text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con la señal de vibración de estiramiento de los grupos funcionales -OH presentes en el agua libre o absorbida, que podría estar aún presente en la muestra. Sin embargo, autores como Mojić *et al.* (2012) y Ni *et al.* (2010) asocian estas dos bandas mencionadas con una ligera oxidación superficial de los iones de hierro en la estructura de la magnetita.

Como se ha mencionado anteriormente, la magnetita es un óxido mixto de hierro, $(\text{Fe}^{3+}.\text{Fe}^{2+})\text{O}_4$, cuya forma cristalina natural corresponde a un sistema cúbico centrado en las caras (FCC, $a = 8,40 \text{ \AA}$), con estructura de espinela inversa y grupo espacial $Fd3m$ (véase **Figura 7b**). Su celda unitaria contiene 56 átomos, de los cuales 32 son de oxígeno y 24 son cationes de hierro (16 en forma Fe^{3+} y 8 en forma Fe^{2+}) (Noval *et al.*, 2017). Estos cationes ocupan los espacios

intersticiales de la estructura; las posiciones tetraédricas corresponden específicamente a iones Fe^{3+} y en las posiciones octaédricas están iones Fe^{3+} y Fe^{2+} equitativamente.

Las dos posiciones cristalinas en la estructura de la magnetita (tetraédricas y octaédricas) presentan contribuciones de momentos magnéticos desiguales y antiparalelos que dan lugar al comportamiento ferromagnético de este material. Los momentos magnéticos de los espines de los iones Fe^{3+} se anulan entre sí, mientras que los iones Fe^{2+} tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección y su momento total es responsable de la magnetización del material. Sin embargo, las propiedades magnéticas de este óxido varían según el tamaño de las partículas. A escala nanométrica, los momentos magnéticos de los cationes en la magnetita fluctúan al azar generando un comportamiento superparamagnético del material, que le permite adquirir cierta magnetización ante el estímulo de un campo magnético externo (Noval *et al.*, 2017).

El polvo policristalino de magnetita obtenido por el método de coprecipitación también se caracterizó a través de difracción de rayos X. El patrón de difracción obtenido se muestra en la **Figura 8**. En el perfil se presentan seis señales representativas correspondientes a los planos cristalográficos de la magnetita. Estos picos se encuentran en valores 2θ de $18,4^\circ$; $30,27^\circ$; $35,60^\circ$; $43,41^\circ$; $53,6^\circ$; $57,3^\circ$ y $62,7^\circ$, que corresponden a los índices (111) (220), (311), (400), (331), (422) y (511), respectivamente y que, a su vez, concuerdan con los reportes de la literatura (Chen *et al.*, 2008; Jang & Lim, 2010; Ni *et al.*, 2010; Nabeel-Rashin & Hemalatha, 2014; Mojić *et al.*, 2012). Puesto que no se observan señales adicionales, se puede inferir que no existen fases cristalinas añadidas a la estructura de las nanopartículas de magnetita sintetizadas, pero sí la presencia de impurezas en la muestra que se observan como un ruido de fondo.

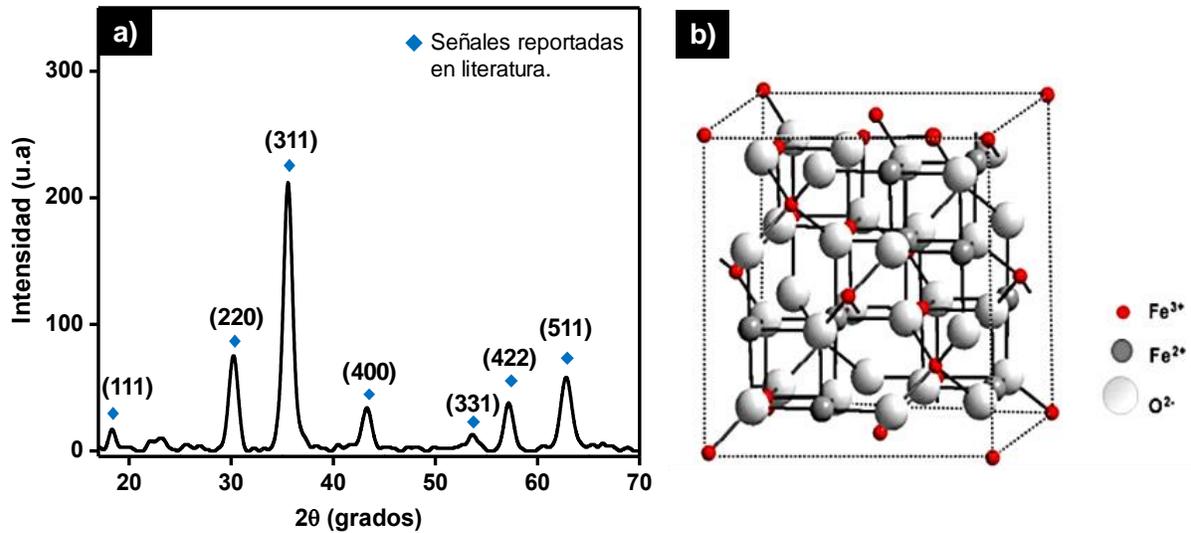


Figura 8. (a) Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita sintetizadas. (b) Estructura de espinela inversa de la magnetita. Adaptado de: Noval *et al.* (2017).

La magnetita es un material reconocido por su estabilidad térmica (Castaño & Arroyave, 1998), con temperaturas de degradación térmica superiores a los 500 °C. Esta es una característica importante teniendo en cuenta que los tratamientos químicos a emulsiones pueden acompañarse, o no, de tratamientos térmicos, y que las operaciones en campo pueden alcanzar altas temperaturas. En la **Figura 9** se presenta el termograma obtenido del análisis termogravimétrico de las nanopartículas de magnetita sintetizadas.

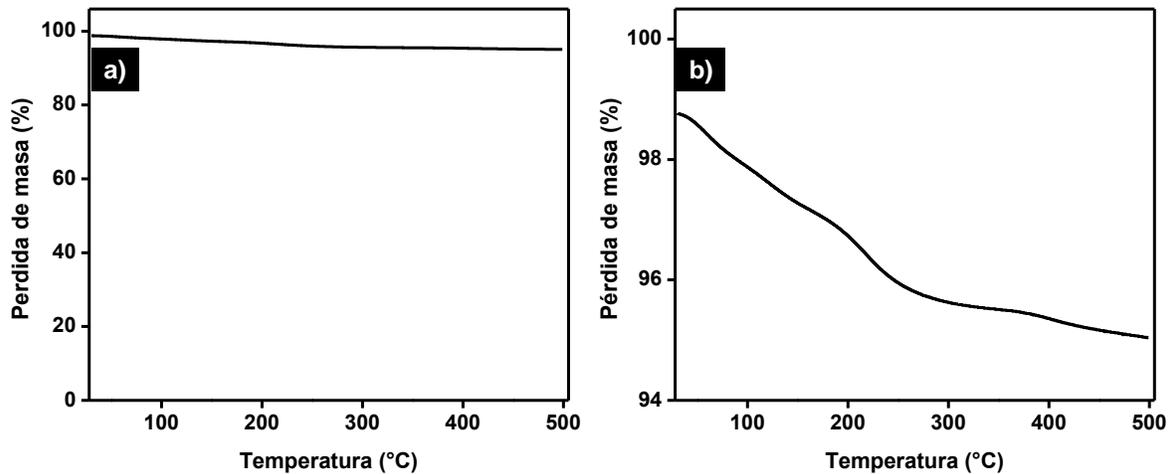


Figura 9. Termogramas de las nanopartículas de magnetita sintetizadas, Fe₃O₄. **(a)** Termograma completo. **(b)** Ampliación del termograma.

Las curvas de TGA obtenidas para las nanopartículas de magnetita demuestran la alta resistencia a la descomposición térmica del material, con tan solo una pérdida de porcentaje en peso menor al 6% producto de la desorción de moléculas de bajo peso molecular como el agua. A pesar de que autores como Trujillo (2013) sugieren que esta pérdida de masa puede deberse no solo a la posible presencia de agua sino también a la formación de otras estructuras de óxidos de hierro como la pirita (FeOOH) durante la síntesis, el análisis por DRX nos permite corroborar que no existen estructuras cristalinas diferentes a las de la magnetita en las nanopartículas obtenidas. Por esta razón, es coherente inferir que la pérdida de masa se atribuye a la humedad e impurezas remanentes en el material sintetizado.

2.3.2 Recubrimiento superficial de nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$). El recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con sílice se realizó con base en la metodología reportada por Stöber *et al.* (1968), utilizada ampliamente para la síntesis de partículas monodispersas de sílice libre, a través de la hidrólisis y la condensación del TEOS en una mezcla de agua y alcohol, catalizada por los iones OH^- del amoníaco. En este proceso, de acuerdo con Mojić *et al.* (2012) el ácido cítrico utilizado puede ser adsorbido a lo largo de la superficie de las nanopartículas mediante la coordinación de uno o dos grupos carboxilato, mientras que otro grupo carboxilato queda expuesto al solvente y, por lo tanto, carga electrostáticamente la superficie de la magnetita. La presencia de estas cargas contrarresta de cierta forma las interacciones magnéticas en solución (Ghosh *et al.*, 2011).

La dispersión de las nanopartículas cargadas negativamente en la mezcla de la reacción junto con la agitación constante provoca la precipitación de la capa superficial de SiO_2 en la magnetita con grupos funcionales $-\text{OH}$ disponibles como sitios activos para su posterior funcionalización. Adicionalmente, en este caso, al utilizar la radiación de ultrasonido cuyo conocido efecto es el fenómeno de cavitación, se generan condiciones de alta temperatura y presión local que promueven el incremento de la hidrólisis del TEOS. En tales condiciones, se produce un aumento local de la concentración de sílice libre y las nanopartículas de magnetita funcionan como secuestrantes para los núcleos de SiO_2 formados en las paredes de las burbujas de cavitación (Morel *et al.*, 2008). El mecanismo de la reacción química se muestra en la **Figura 10**. El curso de la reacción, como se aprecia en la **Figura 10**, se da a $\text{pH} > 7$. Sin embargo, es importante aclarar que el uso de la solución de ácido cítrico en la dispersión inicial de las nanopartículas no afecta el proceso, ya que el amoníaco se agrega en concentraciones que mantienen el medio básico. A pesar

de estas consideraciones, en la literatura se ha reportado esta síntesis tanto en condiciones ácidas como básicas (Kawaguchi & Ono, 1990; Cihlář, 1993; De *et al.*, 2000; Belton *et al.*, 2012).

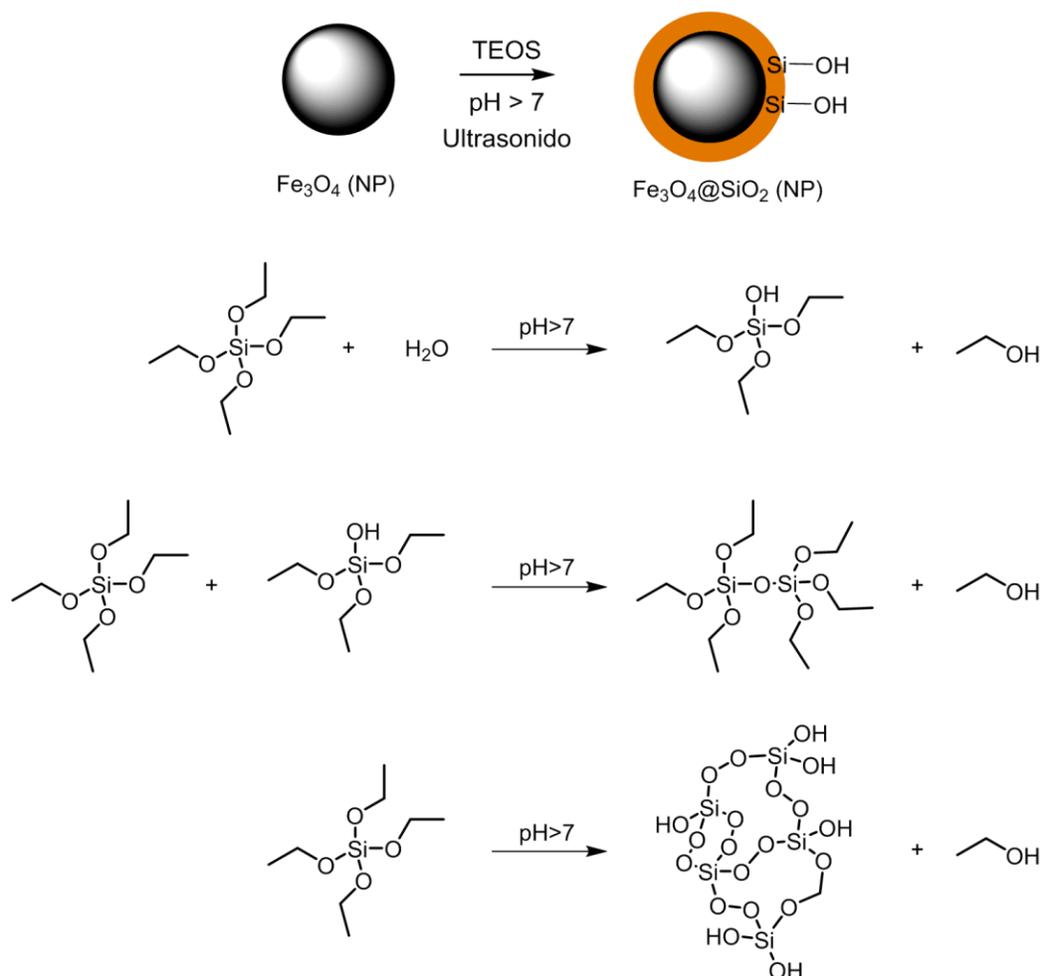


Figura 10. Mecanismo de hidrólisis y aglomeración del TEOS en la formación de las nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice (Fe₃O₄@SiO₂).

El secado de las nanopartículas recubiertas también es un factor a tener en cuenta, puesto que se pueden usar varias metodologías. El secado en horno es el método más simple, pero propicia

la aglomeración de las partículas. El secado al vacío reduce ligeramente ese efecto, pero se ha demostrado que la liofilización es la más eficiente. La congelación de la muestra inmoviliza los sólidos y, por lo tanto, evita la aglomeración de las nanopartículas en la solución durante el proceso de secado. Finalmente, el producto de la reacción química es un precipitado color marrón, o descrito también como naranja oscuro, como se aprecia en la **Figura 11**.

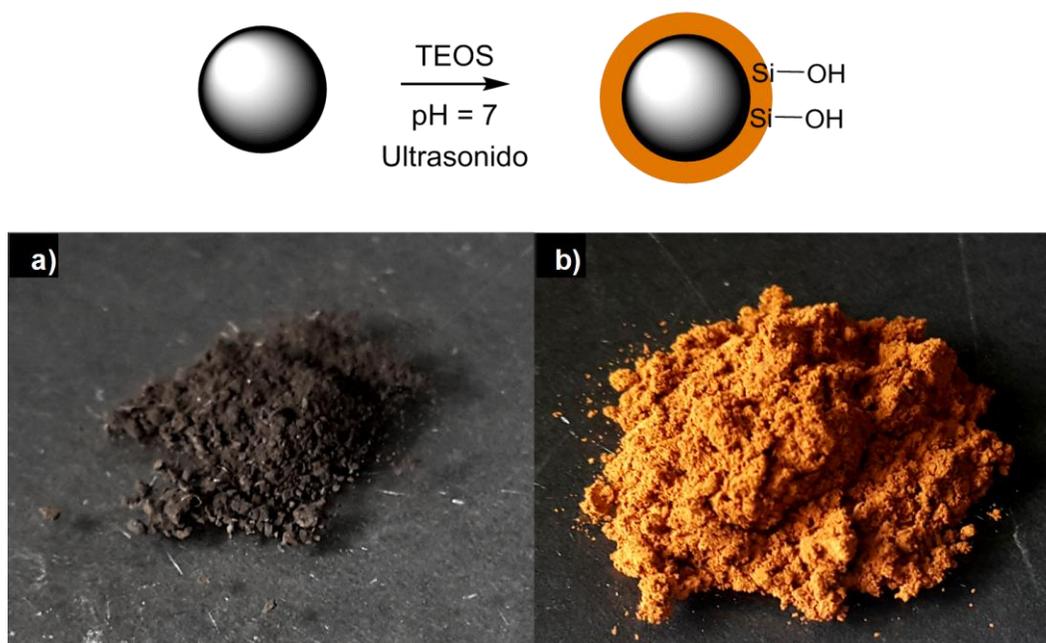


Figura 11. Nanopartículas de magnetita. (a) Nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 . (b) Nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

La caracterización morfológica permite estimar posibles variaciones en la forma y tamaño de las nanopartículas de magnetita luego del recubrimiento superficial con sílice. Sin embargo, de acuerdo con las micrografías SEM que se presentan en las **Figuras 12a** y **12b**, no se aprecian cambios en la morfología semi esférica de las partículas; solamente se aprecia un ligero aumento en sus diámetros luego de la reacción química. Por lo tanto, se puede inferir que esta etapa no

conduce a ninguna precipitación libre de sílice ni a un aumento significativo del grosor de la capa del recubrimiento.

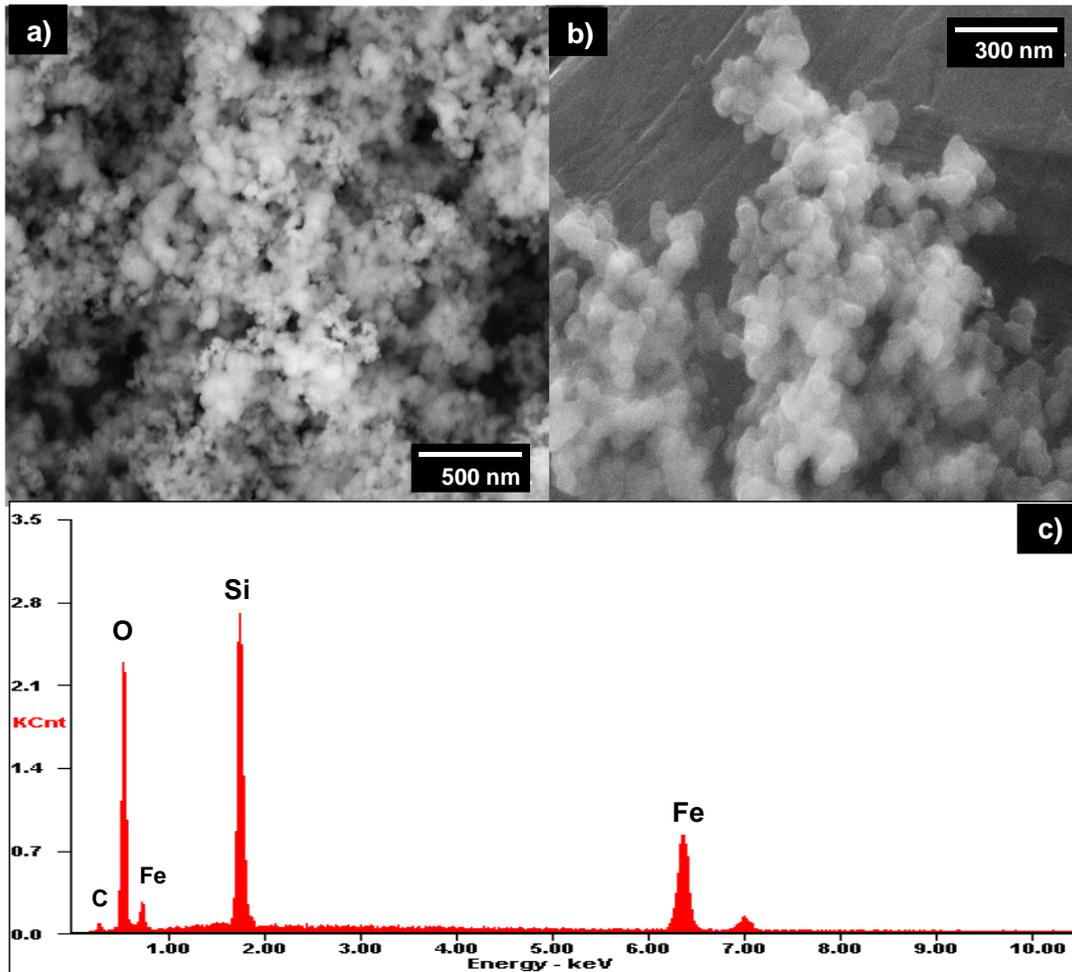


Figura 12. (a, b) Micrografías SEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$). (c) Análisis por EDX de la composición elemental de las nanopartículas. Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará – UIS.

El análisis elemental por EDX (véase **Figura 12c**), permitió corroborar además de la presencia de átomos de hierro y oxígeno, propios de las nanopartículas de magnetita, también la presencia de silicio en las estructuras sintetizadas, lo que permite comprobar el éxito de la reacción

química. El TEM del $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ reveló que las nanopartículas ferromagnéticas recubiertas presentan aglomeraciones. Sin embargo, también se puede apreciar el núcleo magnético, cuyos tamaños no superan los 20 nm (véase **Figura 13**).

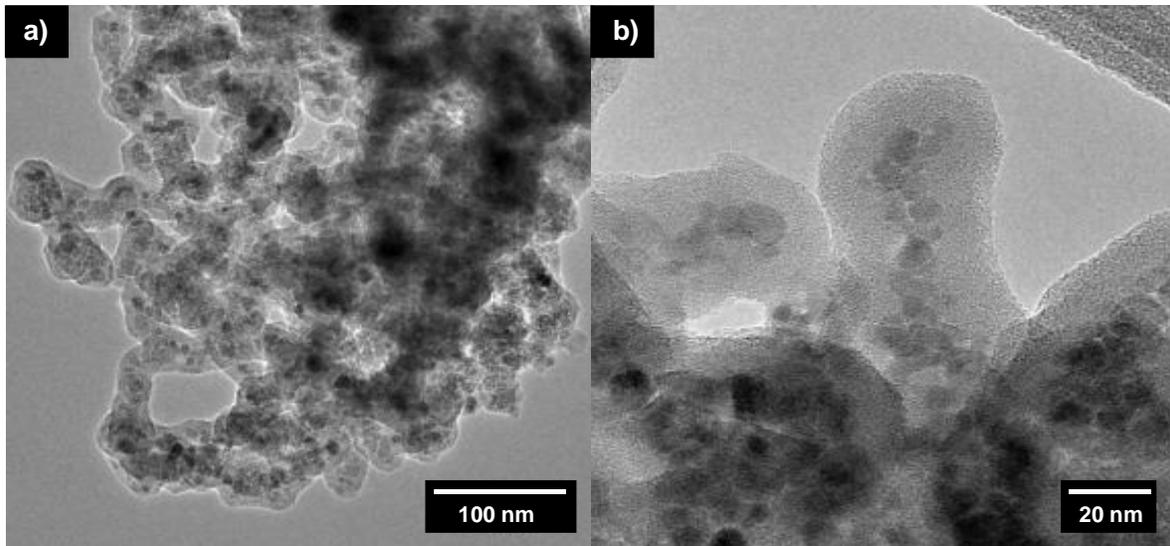


Figura 13. Micrografías TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Las imágenes fueron tomadas en el Centro de Nanoscopía Electrónica de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) por el ingeniero Marcin Sawcuk.

Otro factor importante que puede inferirse se las micrografías es que el espesor de la capa de sílice varía significativamente entre las nanopartículas. En las más pequeñas, el grosor del caparazón de sílice puede llegar a 10 nm, mientras que en las más grandes puede superar los 70 nm. La posible razón de tal comportamiento podría ser la proporción de tamaño inicial: los aglomerados de magnetita grandes eliminan más sílice precipitante, por lo tanto, su crecimiento se mejora en comparación con los núcleos de magnetita individuales, lo que lleva a un mayor aumento en la proporción del tamaño de estas entidades recubiertas.

El espectro infrarrojo (FTIR-ATR) de las nanopartículas magnéticas recubiertas se muestra en la **Figura 14**, en donde además se compara con el espectro de las nanopartículas sin recubrimiento. De acuerdo con los reportes en la literatura, las señales en longitudes de 1069 y 799 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración lineal simétrica y simétrica del enlace Si-O-Si (Jang & Lim, 2010). La banda característica en 945 cm^{-1} está asociada con las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-H y Fe-O-Si en la nanopartícula revestida. Además, la señal a 452 cm^{-1} corresponde al modo de flexión Si-O-Si y O-Si-O. Por lo tanto, estas bandas indican el recubrimiento exitoso en la superficie de las nanopartículas magnéticas.

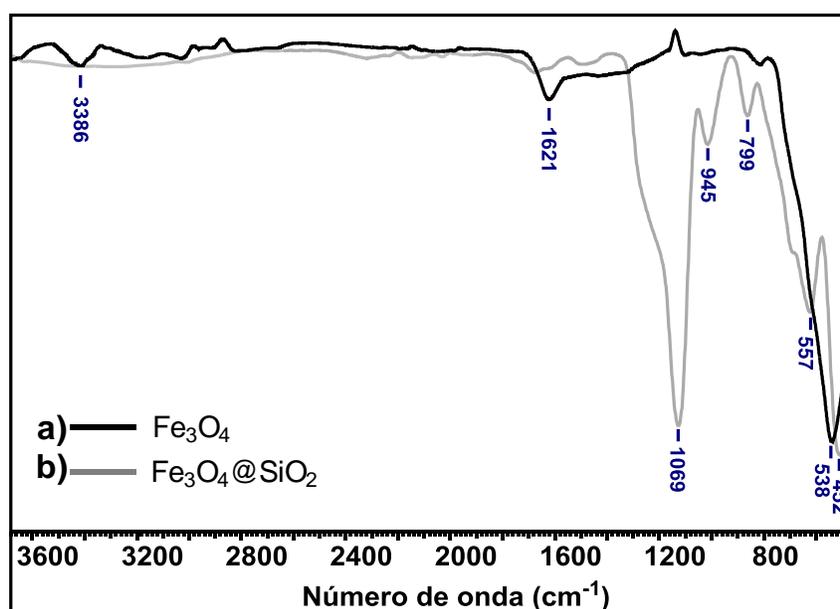


Figura 14. Espectro IR-ATR de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de sílice.

a) Fe_3O_4 y b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

En el espectro de magnetita recubierto (espectro **b**), la señal característica de la vibración de estiramiento del enlace Fe-O-Fe a 557 cm^{-1} muestra un desplazamiento en comparación con su señal relacionada en el espectro de las nanopartículas de partida. Por lo tanto, este comportamiento sugiere la unión de sílice a la superficie de la nanopartícula de magnetita a través del enlace Fe-O-Si (Ni *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010; Ghosh *et al.*, 2011; Mojić *et al.*, 2012). Por otro lado, los picos anchos a 3386 cm^{-1} y 1621 cm^{-1} están relacionados con la presencia de agua en la muestra.

El análisis por difracción de rayos X de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ obtenidas permite determinar la presencia de fases cristalinas adicionales luego del recubrimiento de la magnetita con sílice. El difractograma, que se presenta en la **Figura 15**, conserva las señales características la magnetita. En este caso, la sílice no forma una red cristalina, sino que se deposita sobre la superficie de las nanopartículas como un material amorfo (vidrio). Por esta razón, aunque se evidencia la presencia de posibles impurezas, no se aprecian fases cristalinas adicionales y la única señal correspondiente al SiO_2 es la señal alrededor de 21° (Márquez *et al.*, 2012).

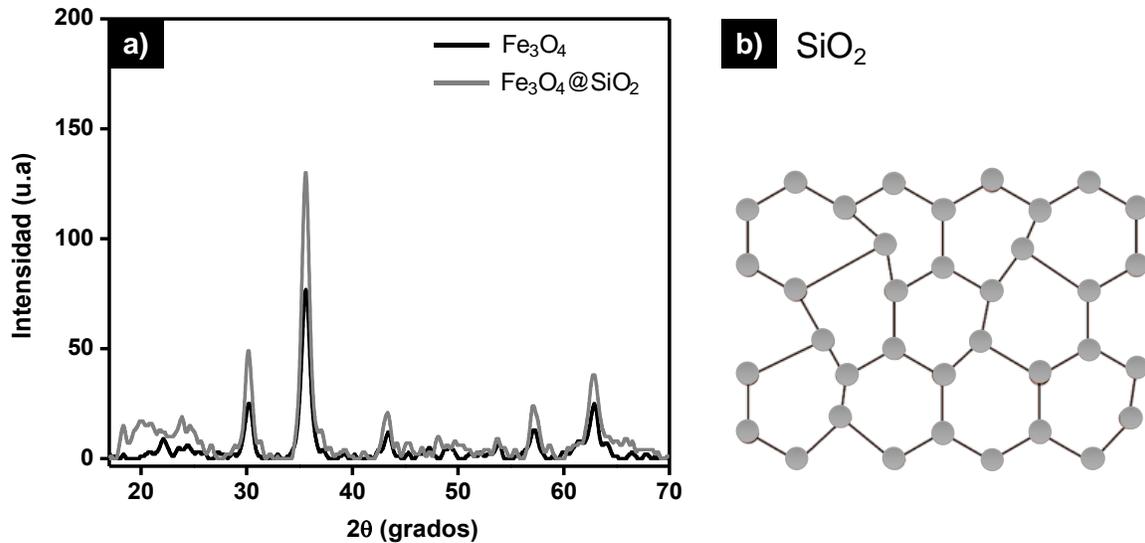


Figura 15. (a) Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de sílice. (b) Estructura de la sílice, SiO₂, amorfa.

Una de las características más representativas del SiO₂ es su gran resistencia a las altas temperaturas, razón por la cual los materiales funcionales recubiertos con estas moléculas inorgánicas son de gran interés (Kim *et al.*, 2016). Las curvas de TGA obtenidas para las nanopartículas de magnetita recubiertas se muestran en la **Figura 16**, en donde se observa que, al igual que en los termogramas de las nanopartículas de magnetita de partida, las nanoestructuras revestidas con sílice también presentan una alta resistencia a la descomposición térmica. La pérdida de porcentaje en peso es menor del 7%, derivado de la desorción de moléculas de bajo peso molecular como el agua o residuos de impurezas en la superficie luego de la reacción de revestimiento.

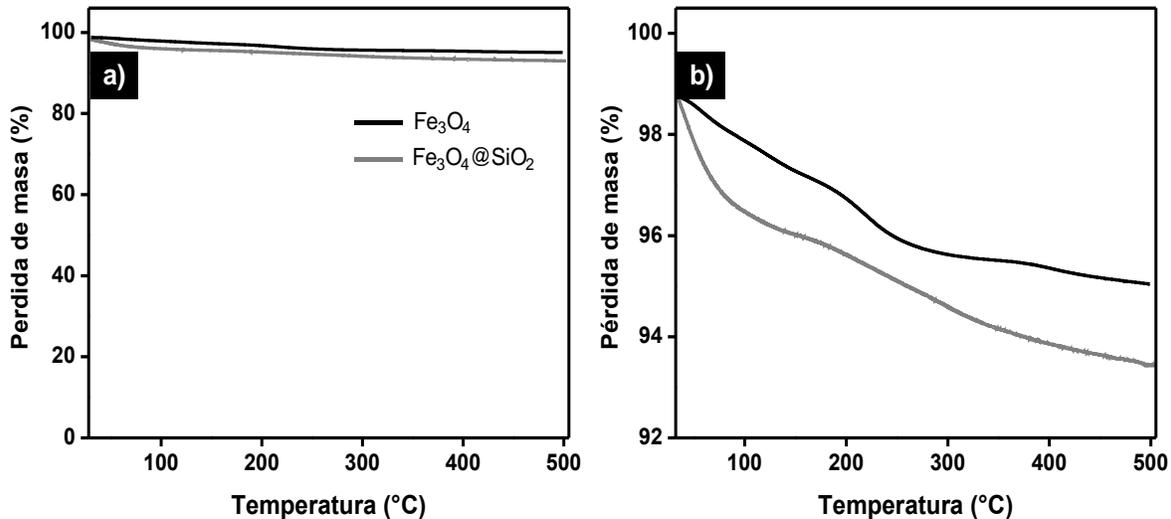


Figura 16. (a) Termogramas de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento. (b) Ampliación del termograma.

2.3.3 Funcionalización de nanopartículas magnéticas recubiertas. Luego del recubrimiento de las nanopartículas de magnetita con sílice, la naturaleza del producto se caracteriza aun por su alta polaridad, lo que la hace poco compatible con la fase oleosa de una emulsión de crudo natural. Adicionalmente, uno de los requisitos más importantes de los agentes químicos que funcionan como demulsificantes es su naturaleza surfactante, lo cual implica que sus estructuras químicas presenten una región polar y una apolar. Para lograr esta característica en las nanopartículas obtenidas hasta este punto, es necesario modificar su superficie para aumentar su carácter hidrofóbico, lo cual se conoce como hidrofobización.

Los procesos de hidrofobización se logran mediante distintas reacciones químicas entre las que se destacan la esterificación, amidación y sililación, y que consisten en el acoplamiento de los grupos hidroxilo superficiales con sustancias de distinta naturaleza. Con el fin de generar nanofluidos altamente útiles para la deshidratación de crudos naturales, se realizó la funcionalización de las nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂ a través de dos procesos: (1) mediante la

adición de grupos amino, con base en la metodología reportada por Jang & Lim (2010), y (2) por medio del acoplamiento con HDTMS, con base en una modificación de la metodología reportada por Wang *et al.* (2016). Ambas rutas de síntesis se muestran en la **Figura 17**.

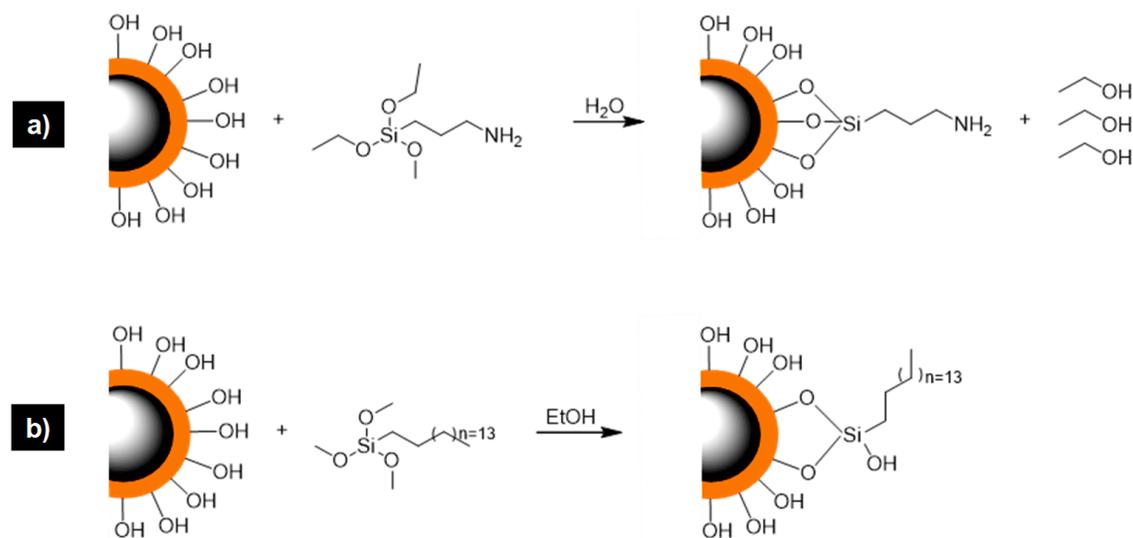


Figura 17. Reacciones de funcionalización de las nanopartículas de magnetita recubiertas (Fe₃O₄@SiO₂): **(a)** Funcionalización con grupos amino (Fe₃O₄@SiO₂@APTES) **(b)** Funcionalización con HDTMS (Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS).

En general, en este tipo de reacciones químicas se produce una unión mediante la formación de un enlace Si-O-Si con los grupos silanol superficiales. En particular, el APTES se ha usado ampliamente debido a su grupo amino terminal, que lo hace especialmente atractivo para fines biotecnológicos. El APTES forma una monocapa unida covalentemente con los grupos hidroxilo superficiales de las nanopartículas de magnetita recubiertas en dos pasos: la hidrólisis de los grupos

alcoxi y la posterior adsorción covalente del producto hidroxisilano, dando como resultado la formación de una película de aminopropil silano (Pasternack *et al.*, 2008).

De forma análoga, las unidades de alcoxi (CH_3O^-) del HDTMS reaccionan y forman una unión covalente con los grupos hidroxilo superficiales de las nanopartículas de magnetita recubiertas (Hatami & Yazdanpanah, 2017). En ambos casos el producto fue análogo en apariencia a las nanopartículas recubiertas de partida, pero con consistencia similar al de una arcilla (véase **Figura 18**).



Figura 18. Productos de las reacciones de funcionalización de las nanopartículas de magnetita recubiertas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$ y (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$.

En las imágenes SEM de las nanopartículas funcionalizadas que se muestran en la **Figura 19** no se observan cambios significativos en la morfología semiesférica con respecto a las nanopartículas de partida con y sin recubrimiento.

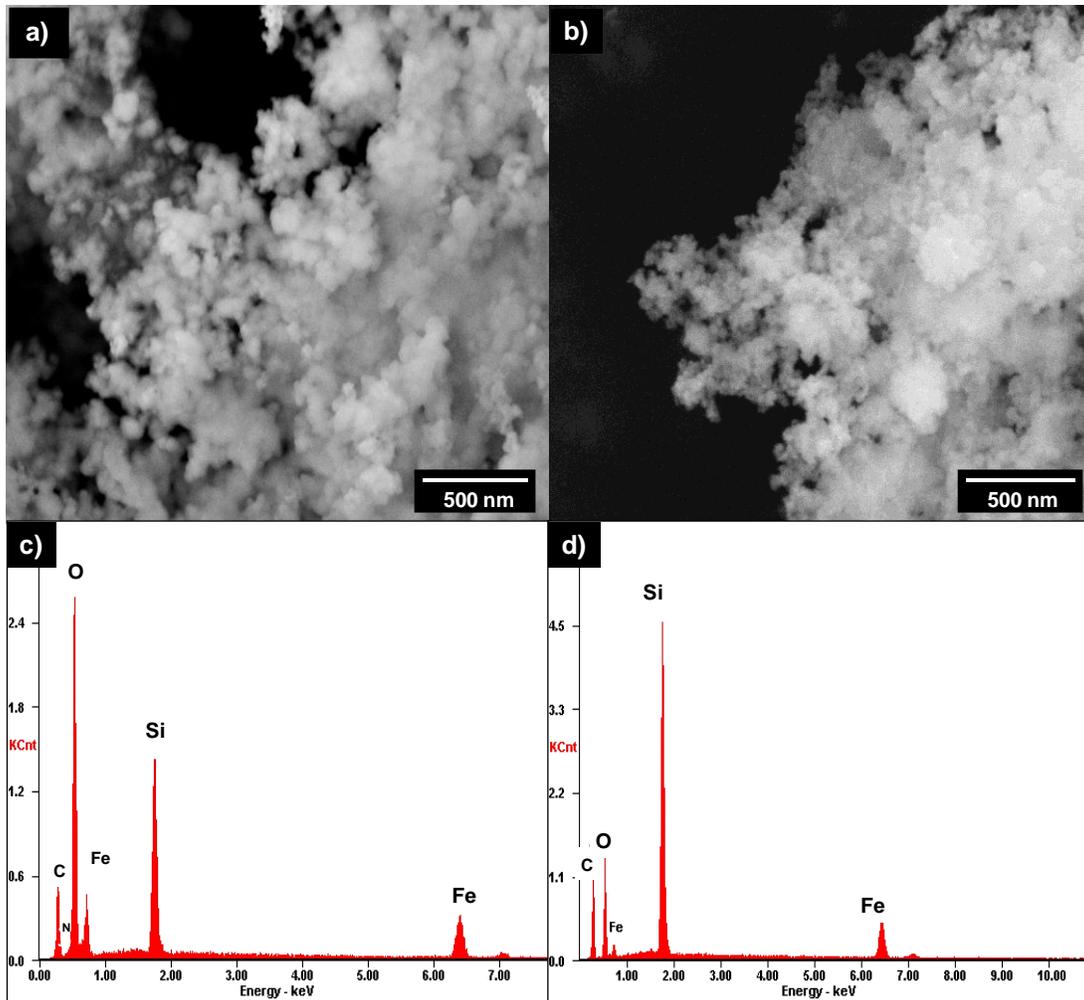


Figura 19. Micrografías SEM de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas. (a) Fe₃O₄@SiO₂@APTES, (b) Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS, y (c) análisis por EDX de la composición elemental de las nanopartículas funcionalizadas. Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará – UIS.

Es importante mencionar que, luego de la derivatización superficial de las estructuras nanométricas, puede esperarse que disminuyan las fuerzas electrostáticas que promovían la separación entre las nanopartículas magnéticas recubiertas y por ende, es razonable que sumado a la atracción magnética natural del material, aumente la aglomeración de las nanopartículas en ambos casos. Esto mismo se puede evidenciar en las micrografías de las **Figuras 19a** y **19b**,

explicaría la consistencia "arcillosa" de la muestra obtenida al observarse una capa continua de nanopartículas aglomeradas recubiertas.

En las **Figuras 19c** y **19d** se muestra también el análisis elemental por EDX durante la toma de imágenes SEM, el cual permitió corroborar además de la presencia de átomos de hierro, oxígeno y sílice, propios de las nanopartículas de magnetita recubiertas, también la presencia de carbono y nitrógeno en el caso de la reacción de acoplamiento con APTES (*véase Figura 19c*) y, de carbono en el caso de la reacción de funcionalización empleando HDTMS (*véase Figura 19d*), lo cual complementa la identificación de los productos generados.

Con el fin de determinar el éxito de las reacciones de funcionalización llevadas a cabo, es importante determinar la formación del enlace covalente del átomo de silicio, en lugar de una adhesión electrostática sobre la superficie de las nanoestructuras recubiertas. Esta última posibilidad no es deseable para el desarrollo de este trabajo de investigación. La caracterización de los productos derivados de ambas reacciones de hidrofobización por espectroscopía infrarroja permite corroborar el tipo de interacción resultante de ambos procesos (*véase Figura 20*).

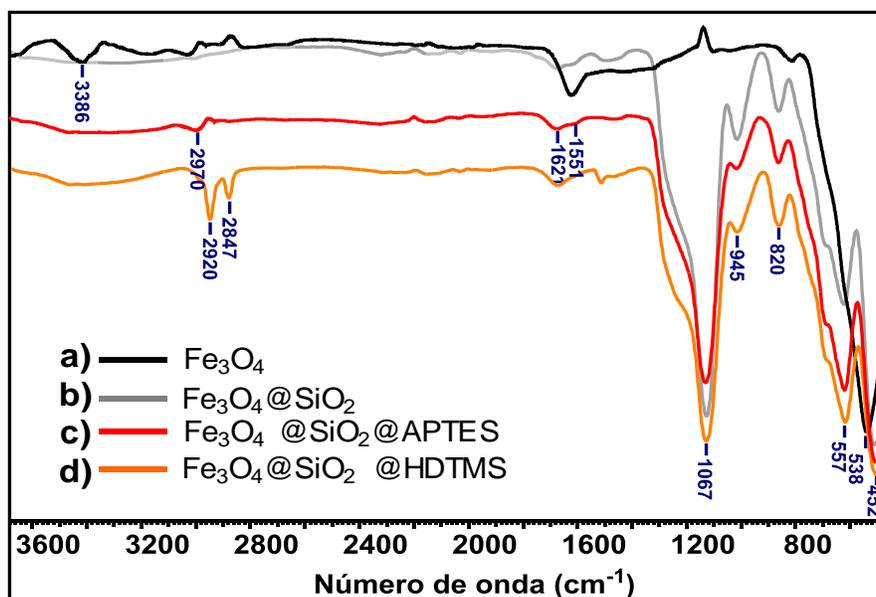


Figura 20 Espectro IR-ATR de las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de sílice y funcionalizadas. (a) Fe_3O_4 . (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$.

Los espectros infrarrojos **a** y **b** corresponden a las nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento, en comparación con las nanopartículas funcionalizadas por las dos metodologías desarrolladas. En la primera síntesis utilizando APTES se obtuvo un espectro que muestra las señales características del grupo amina (-NHC-) en 1621 y 1551 cm^{-1} (Cao *et al.*, 2009). La señal en 2970 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo alquilo C-H (véase **Figura 20c**).

El espectro del producto obtenido de la reacción con HDTMS (véase **Figura 20d**), presenta una señal en forma de doblete que aparece en la región entre 2920 - 2847 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos metilo y metileno, $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$, de las cadenas carbonadas del HDTMS sustituyente. El desdoblamiento de esta señal se debe a la interacción entre los diferentes enlaces como, por ejemplo, estiramientos simétricos y asimétricos de estos

grupos funcionales (Zabavilova *et al.*, 2002). Las bandas en 1067 y 820 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O en la muestra, lo cual confirma el éxito de la reacción por la formación de un enlace covalente con la superficie de las nanopartículas.

Como se ha mencionado previamente, la modificación superficial de las nanopartículas de magnetita no conduce a la formación de fases cristalinas adicionales, razón por la cual los difractogramas presentes en la **Figura 21** de los productos de las reacciones de funcionalización permanecen sin ningún cambio respecto a las nanopartículas de magnetita recubiertas de sílice (Cao *et al.*, 2009).

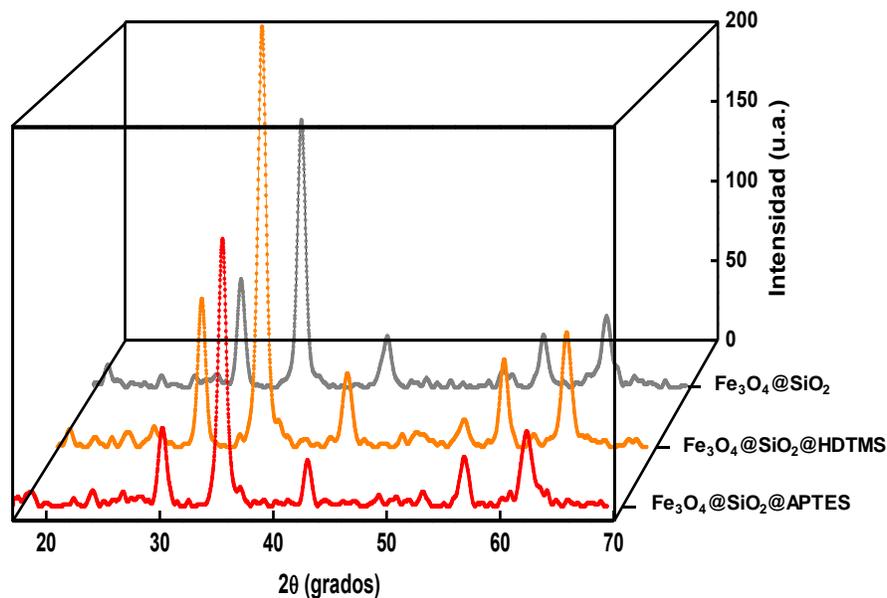


Figura 21. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de magnetita con recubrimiento de sílice y funcionalizadas.

En la **Figura 22a** se presentan las curvas TGA de las nanopartículas de magnetita luego de la funcionalización. A simple vista, no se observan cambios significativos en los termogramas, lo

cual nos permite inferir que estos nanomateriales conservan sus propiedades térmicas luego de las reacciones llevadas a cabo sobre su superficie. En adición a esto, en la ampliación representada en la **Figura 22b** correspondiente al derivado $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@APTES$, el termograma exhibe dos eventos principales de pérdida de masa respecto al cambio de temperatura. Los eventos térmicos iniciales, que suceden a temperaturas menores de $130\text{ }^\circ\text{C}$, provienen de la humedad de las muestras y de material volátil como, por ejemplo, solvente residual. Del mismo modo, hasta $410\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un decaimiento en el porcentaje de masa de aproximadamente el 3%, el cual se atribuye a la descomposición térmica de los grupos funcionales 3-aminopropilo (Cao, 2009).

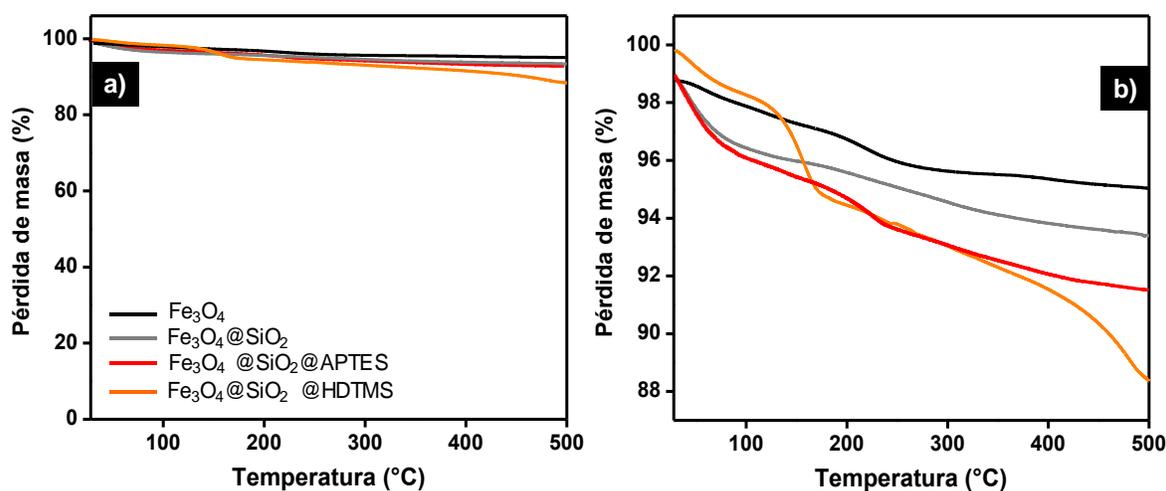


Figura 22. (a) Termogramas de las nanopartículas de magnetita recubiertas y funcionalizadas. (b) Ampliación del termograma.

En el caso del termograma ampliado correspondiente al derivado $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@HDTMS$ también pueden observarse los eventos térmicos provenientes de la humedad de las muestras y de material volátil, con una pérdida de masa de hasta un 2 %. Adicionalmente, en el rango de temperaturas de entre $140\text{ }^\circ\text{C}$ – $240\text{ }^\circ\text{C}$ se alcanza una pérdida de masa de aproximadamente 4%,

que se atribuye a la volatilización de las cadenas hidrocarbonadas del HDTMS. Finalmente, las degradaciones térmicas a temperaturas superiores a los 410 °C se deben a la completa degradación térmica del agente derivatizante y cuya máxima pérdida de masa a la temperatura del análisis (500 °C) no supera un 20 % (Hu *et al.*, 2017).

Las propiedades superficiales de las nanopartículas de magnetita a escala nanométrica difieren de sus propiedades macroscópicas. Por ejemplo, a medida que disminuye el tamaño de las partículas, aumenta su área superficial y su energía libre por unidad de superficie. Este cambio se refleja en las propiedades hidrofóbicas, que mejoran mientras se conserva la identidad estructural del material. De igual forma, la funcionalización superficial con agentes hidrofóbicos también contribuye a una mayor hidrofobicidad de las nanoestructuras, que les permite mayor compatibilidad con medios oleosos como las emulsiones naturales de crudos.

El aumento en la hidrofobicidad de los materiales funcionalizados puede establecerse a través de la medición del ángulo de contacto, CA (por *contact angle*). Este ensayo consiste en medir el ángulo que forma una interfase líquido/vapor en contacto con una superficie sólida y se relaciona con la capacidad del líquido de ‘mojar’ o no la superficie según su afinidad con el sólido. En el caso del agua, si la mojabilidad del material a ensayar es alta se denomina hidrofílica con $0 \leq \theta < 90$, y en el caso contrario, $\theta = 90 \leq \theta < 180$, la superficie es hidrofóbica (Zhang *et al.*, 2008).

El ángulo de contacto que se forma entre la superficie de un líquido al entrar en contacto con el sólido depende principalmente de las fuerzas adhesivas/cohesivas intermoleculares superficiales de los materiales en contacto. En la **Figura 23** se aprecian los CA como resultado de la interacción de las nanopartículas de magnetita generadas, en forma de láminas, con el agua. El

CA para las nanopartículas de Fe_3O_4 es de $\sim 16^\circ$ y para las partículas recubiertas de sílice, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, de $\sim 30^\circ$ (véanse **Figuras 23a** y **23b**). Esto evidencia su marcado carácter hidrofílico y su alto grado de mojabilidad que se atribuye a los grupos $-\text{OH}$ contenidos en la superficie de la magnetita.

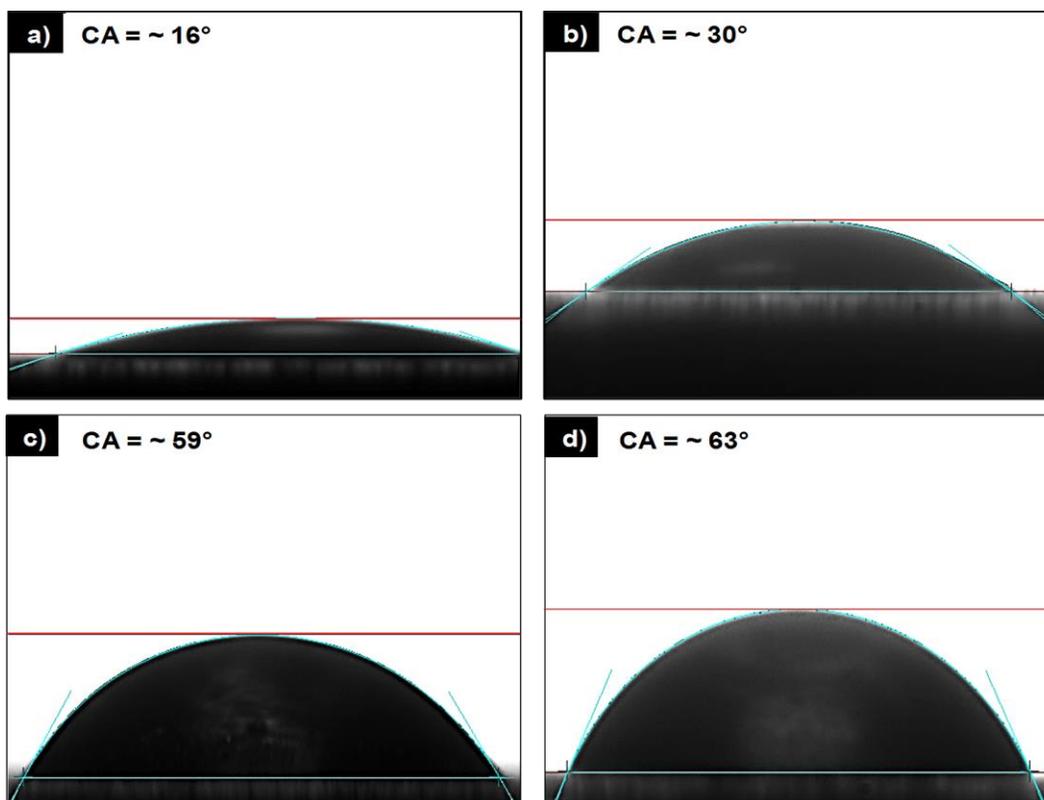


Figura 23. Evolución del ángulo de contacto. **(a)** Nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 . **(b)** Nanopartículas recubiertas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$. **(c)** Nanopartículas funcionalizadas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{APTES}$. **(d)** Nanopartículas funcionalizadas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{HDTMS}$.

A pesar de que el ángulo de contacto no supera los 90° en ningún caso, lo que indica que estos materiales conservan un grado moderado de mojabilidad en agua, el aumento del carácter hidrofóbico de las nanopartículas tanto recubiertas con sílice amorfa como funcionalizadas se

corroborar comparando los cambios en el ángulo de contacto de las **Figuras 23a y 23b**, con los CA de los productos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$ que corresponden a ~ 59 y 63° , respectivamente, en las **Figuras 23c y 23d**. Esto se atribuye al acoplamiento de los sustituyentes acoplados a las nanopartículas recubiertas; en el recubrimiento superficial la primera funcionalización a las cadenas de carboxil-alkil-amina, y en la segunda funcionalización a las cadenas alquílicas del HDTMS. Estos grupos confieren un mayor carácter hidrofóbico a la superficie de las nanopartículas en comparación con las nanopartículas de magnetita iniciales, que se ve reflejado en el incremento del valor del ángulo de contacto.

2.3.4 Formulación de nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados. Además de la evolución en el ángulo de contacto, otro método utilizado para determinar el aumento en la hidrofobicidad de las nanopartículas funcionalizadas de magnetita es la estabilidad en solventes orgánicos. En este ensayo se evalúa visualmente la suspensión de las especies modificadas en solventes orgánicos afines, en este caso de mediana-baja polaridad, y se monitorea su estabilidad en el tiempo. En la Figura 24 se muestra la dispersión de los productos funcionalizados obtenidos en agua, cuya estabilidad se evaluó en el tiempo a las 24 h y luego de 8 días de sintetizados.

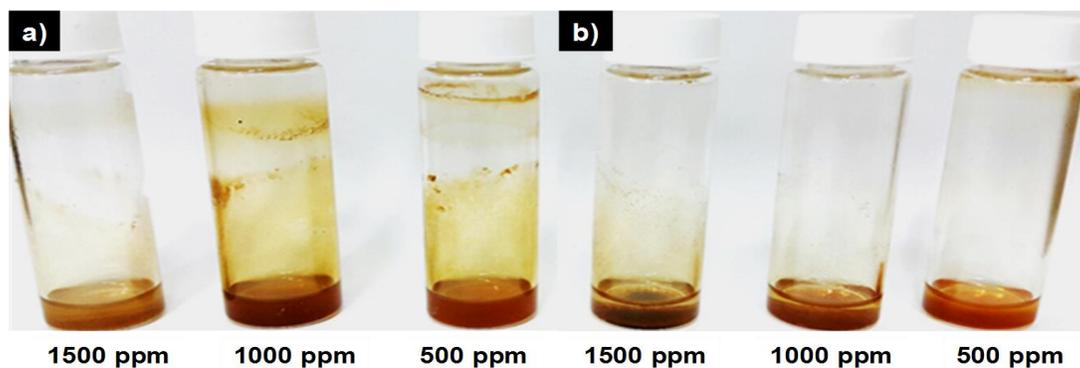


Figura 24. Dispersión de las nanopartículas funcionalizadas en agua, observadas tanto a las 24 h como a los 8 días. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$.

En la **Figura 24** se puede apreciar que la estabilidad de las nanopartículas funcionalizadas, tanto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$ como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$, al contacto con el agua es muy baja puesto que se da la separación de las fases y la precipitación de las nanoestructuras al poco tiempo de ser dispersadas, razón por la cual se infiere que luego de la funcionalización las nanopartículas presentan incompatibilidad con este solvente en comparación con los materiales con y sin recubrimiento.

A pesar de que el ángulo de contacto no supera los 90° en los materiales funcionalizados, lo que indica que estos aún conservan un grado moderado de mojabilidad en el agua, la mejora en sus propiedades hidrofóbicas junto con la asistencia de la radiación ultrasonido permitieron su dispersión en tolueno en concentraciones de hasta 1500 ppm, sin precipitación o sólidos agregados, lo cual se evidencia en la **Figura 25**. Es importante resaltar que se trata de la formación de una dispersión estable en el tiempo, más no de una solución.

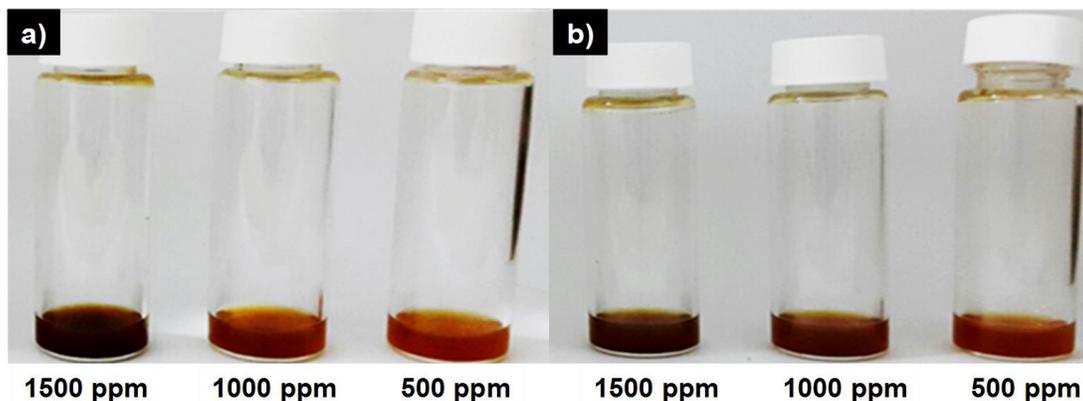


Figura 25. Dispersión de las nanopartículas funcionalizadas en tolueno y generación de nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados, observadas a las 24 h y a los 8 días de preparación. **(a)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES. **(b)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS.

La posibilidad de formar las dispersiones estables en el tiempo se atribuye a los grupos hidrofóbicos introducidos sobre la superficie de sílice de las nanopartículas, carboxil-alkil-amina, en el caso de la reacción con APTES, y las cadenas alquílicas en el caso de la reacción con HDTMS. Esto confirma que, por medio de la funcionalización, además de conferirse propiedades hidrofóbicas a los productos se incrementa su compatibilidad con solventes orgánicos de mediana-baja polaridad como el tolueno, compatibles con la fase oleosa de una emulsión de un crudo. En general, para realizar tratamientos químicos en pozos petroleros son de uso común solventes de mediana polaridad como varsol, xileno o mezcla de ambos, entre otros (Quintana, 2008). Con base en estas observaciones, se formularon dos nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados, denominados NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES y NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS, ambos utilizados en el rompimiento de una emulsión natural de crudo pesado de tipo agua en aceite.

2.3.5 Aplicación de los nanofluidos en el rompimiento de emulsiones naturales de tipo agua en aceite. El contenido inicial de agua, BSW, en el crudo C52M fue de 55%. Para determinar la efectividad de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas en el rompimiento de la emulsión se evaluaron los nanofluidos en concentraciones de 100, 500, 1000 y 2000 ppm. Es importante resaltar que la función del solvente de los aditivos es actuar como ‘vehículo’ de los surfactantes hasta la interfase y a su vez reducir la viscosidad del medio. Para descartar la capacidad de rompimiento de la emulsión del solvente de la formulación (tolueno) se realizó un test de botella control en el cual no se evidenció la separación de agua de la emulsión.

En la mínima concentración utilizada (100 ppm), solo se observó rompimiento con el aditivo comercial. Con los nanofluidos formulados (NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES y NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS) se observaron diferentes grados de rompimiento de la emulsión (en términos de volúmenes de agua separada) a partir de 500 ppm (30 min), al igual que con el aditivo comercial usado como referencia (véase **Figura 26**).

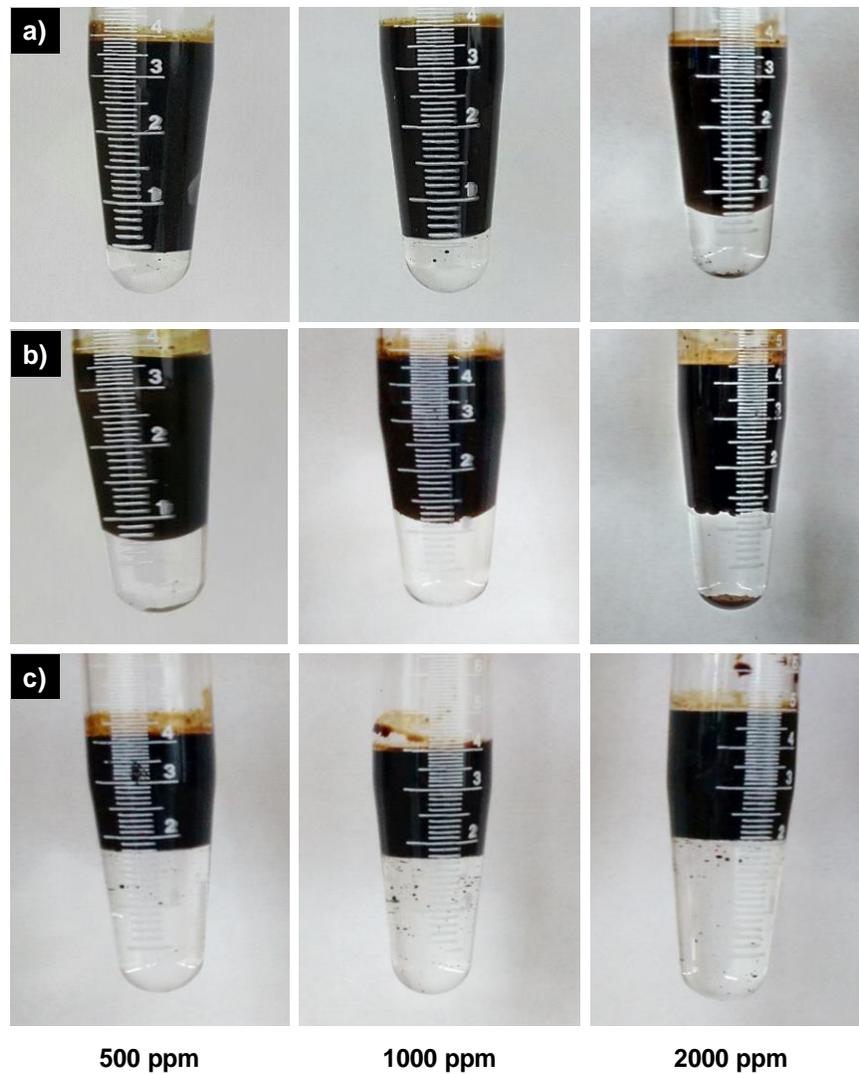


Figura 26. Test de botella realizado a la emulsión C52M para evaluar los ferrofluidos magnéticos funcionalizados en diferentes concentraciones. **(a)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES. **(b)** NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS y **(c)** aditivo comercial.

La máxima eficiencia de los nanofluidos NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES y NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS en la deshidratación de la emulsión de crudo natural C52M (46 y 26 %, respectivamente) se establece en relación con la máxima eficiencia del aditivo comercial (74%). Esto nos permite contrastar los materiales ferromagnéticos funcionalizados con productos

comerciales de referencia incluso a bajas concentraciones de dosificación. En la **Tabla 2** se resume el efecto demulsificante de los aditivos adicionados en la emulsión C52M.

Tabla 2.

Eficiencia de deshidratación de los productos evaluados en la emulsión de crudo natural C52M.

Material	Eficiencia de deshidratación			Fase acuosa
	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	
Tolueno (solvente)	-	-	-	No se observa
NF-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @APTES	14 %	22 %	26 %	Clara
NF-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @HDTMS	26 %	41 %	46 %	Con precipitado
Aditivo comercial	67 %	67 %	74 %	Clara

El nanofluido de mayor rendimiento en la separación de agua libre de la emulsión fue NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS con una eficiencia que incrementó del 26 % al 46 % en concentración de 2000 ppm. Asimismo, el producto NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES mostró una eficiencia desde 14 % hasta 26 % en las mismas concentraciones evaluadas. El aditivo comercial también logró la separación de agua libre, siendo el de mayor eficiencia con un 74% a la mayor concentración, correspondiente a 2000 ppm.

La acción demulsificante de los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados se puede interpretar desde el punto de vista estructural. Las nanopartículas de magnetita recubiertas tienen una gran área superficial y son muy reactivas debido a la presencia de grupos hidroxilo. Al funcionalizar estas nanopartículas e hidrofobizar la superficie se otorga un carácter anfifílico al material que permite dispersarlo en un solvente orgánico compatible con el crudo, que a su vez también hace las veces de vehículo para movilizar los nanomateriales hasta la interfase de la

emulsión. Es importante mencionar que una posibilidad de aumentar la capacidad de deshidratación de los nanofluidos sería incluir un co-surfactante que permita lograr un efecto sinérgico con el aditivo principal y aumente la capacidad de rompimiento de las emulsiones.

En la **Figura 27** se puede apreciar la disminución en la cantidad y el tamaño de las gotas de agua presentes en la emulsión sin tratar y al aplicar los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados durante el test de botella. El crudo C52M sin tratamiento presenta gran cantidad de agua emulsionada, cuya morfología no es constante y no puede apreciarse claramente por la deformación de las gotas al momento del análisis por microscopía. Sin embargo, en su mayoría las gotas de agua presentes tienen tamaños variados, en su mayoría muy inferiores a los 20 micrómetros.

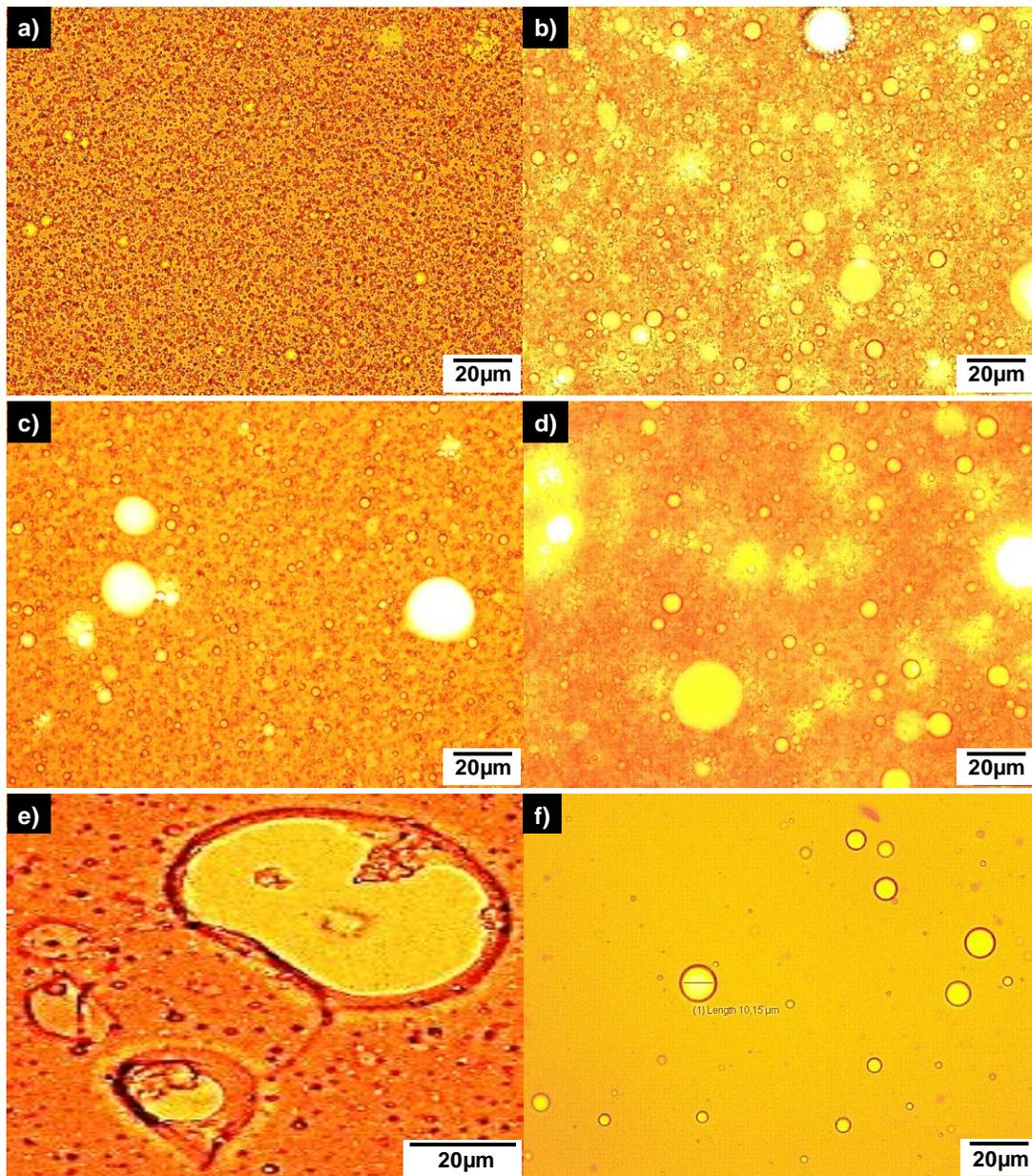


Figura 27. Micrografías tomadas a la emulsión del crudo C52M antes y después de realizar el test de botella con los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados. **(a)** Emulsión C52M. **(b)** Fase oleosa deshidratada con el aditivo comercial. **(c)** Fase oleosa deshidratada con el NF- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{APTES}$. **(d)** Fase oleosa deshidratada con NF- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HDTMS}$. **(e)** Fenómeno de coalescencia entre dos gotas de agua. **(f)** Crudo C52M deshidratado.

Al tratar la emulsión con los nanofluidos NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES (véase **Figura 27b**) y NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS (véase **Figura 27c**), se observa claramente la disminución en la cantidad y del tamaño de las gotas de agua remanentes en la fase oleosa del crudo deshidratado. Esto nos indica que los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados promueven la separación de la fase acuosa de la emulsión a través de fenómenos fisicoquímicos como la floculación y coalescencia.

El análisis reológico permitió obtener las curvas de flujo que corresponden al esfuerzo de corte (*shear stress*) vs la velocidad de corte (*shear rate*). En la **Figura 28** se muestra el comportamiento reológico para el crudo emulsionado, el efecto que causa el solvente (tolueno) y el efecto de los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados en diferentes concentraciones. Estas curvas permiten hacer una clasificación cualitativa del flujo de los materiales.

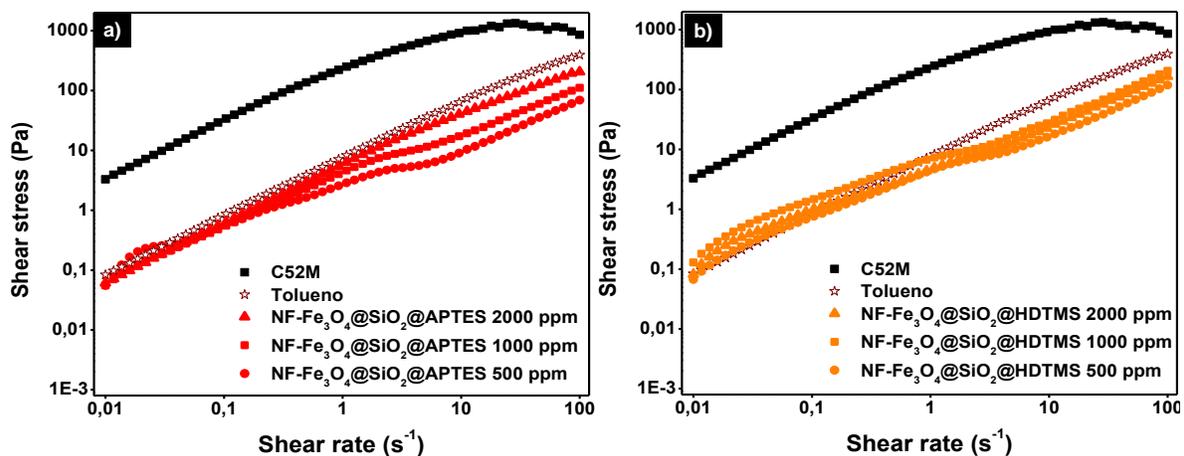


Figura 28. Curvas de flujo de *shear stress* vs. *shear rate* del crudo C52M a temperatura ambiente. Aditivos: (a) NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES y (b) NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS.

A diferentes fracciones o cortes de agua de la fase acuosa, las emulsiones de petróleo pueden comportarse como fluidos de adelgazamiento o pseudoplásticos; es decir, a medida que aumenta velocidad de corte, la viscosidad disminuye. Una emulsión también puede exhibir una tensión de fluencia o *yield stress*, es decir, que la velocidad de corte sigue siendo cero hasta que se alcanza una tensión umbral de corte o tensión de fluencia. El flujo pseudoplástico también puede ser dependiente del tiempo, o tixotrópico, en cuyo caso la viscosidad disminuye en virtud de una velocidad de corte constante (Al-Sabagh *et al.*, 2013).

De la **Figura 28** se puede inferir que el crudo emulsionado presenta un comportamiento pseudoplástico en todos los casos de tratamiento químico. La variación del comportamiento reológico del crudo en diferentes intervalos de velocidad de corte se atribuye principalmente a la tendencia que tienen las gotas de agua de la fase dispersa a modificarse bajo diferentes regímenes de flujo. En la **Figura 29** se presentan las curvas de flujo de viscosidad vs. *shear rate* para el crudo emulsionado y cada uno de los aditivos adicionados en las diferentes concentraciones respecto al volumen de crudo utilizadas; cada curva permite comparar los efectos reológicos ocasionados por la adición del solvente y de los nanofluidos en diferentes concentraciones.

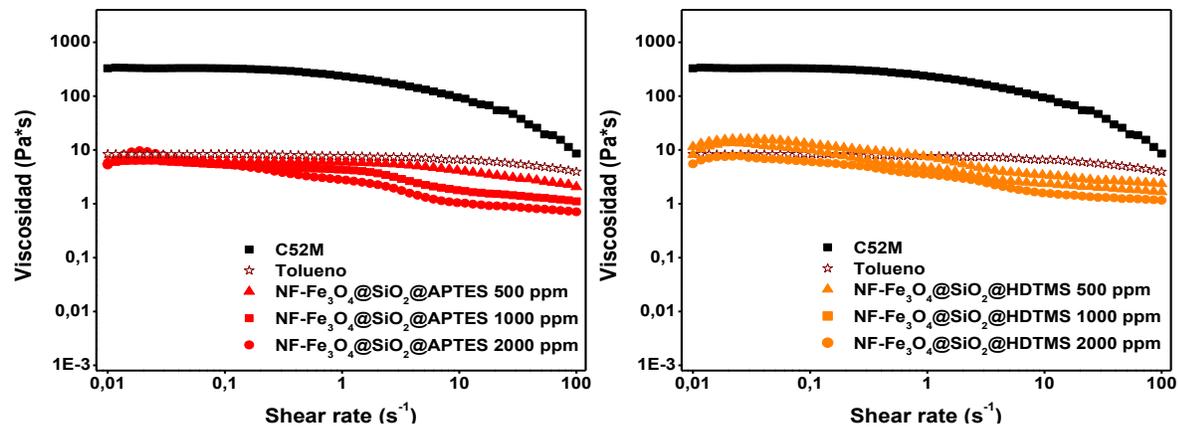


Figura 29. Curvas de flujo de viscosidad *vs* *shear rate* del crudo C52M a temperatura ambiente.

(a) NF-Fe₃O₄@SiO₂@APTES y (b) NF-Fe₃O₄@SiO₂@HDTMS.

Las emulsiones w/o pueden comportarse como fluidos no newtonianos; es decir que su viscosidad no es constante en el tiempo, sino que es función de una velocidad de deformación o *shear rate*. El tamaño, forma, cantidad y deformación de las gotas de fase dispersa, así como las interacciones que ocurren entre ellas, afectan significativamente la reología de las emulsiones; cuya viscosidad es mayor que las viscosidades de las fases que la componen (agua y crudo) (Holmberg, 2002).

Por esta razón, es importante la selección del demulsificante adecuado dado que estos compuestos modifican la compresibilidad y las propiedades reológicas de las películas interfaciales agua-crudo permitiendo el drenaje de las películas delgadas entre las gotas dispersas lo cual favorece la coalescencia y la separación de las fases de la emulsión (Al-Sabagh *et al.*, 2013).

Las gráficas de viscosidad inician con un comportamiento constante a bajos valores de *shear rate*. Esto se debe a que a estos valores el fluido no presenta deformaciones significativas. A valores superiores a $0,1 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad de la emulsión disminuye considerablemente al aumentar la concentración de los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados; lo cual se debe a que el volumen de la fase dispersa disminuye a medida que aumenta la deshidratación de las emulsiones de crudo por acción de los demulsificantes agregados. Dado que el crudo tratado presenta menor cantidad de agua (tamaño y volumen de gotas), la emulsión presenta menor resistencia a fluir.

Es importante enfatizar que el uso del tolueno como solvente, en todos los casos, contribuye a una reducción significativa de la viscosidad de la fase continua. La disminución de esta propiedad le permite a la molécula surfactante entrar en contacto con las fases; además genera un aumento en la diferencia de densidades de las dos fases, aumenta la velocidad en el movimiento de las gotas y reduce los tiempos de coalescencia (Marfisi, 2005).

3. Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas ferromagnéticas funcionalizadas mediante dos metodologías de acoplamiento, con APTES y HDTMS. Estas nanopartículas, con forma de gránulos y distribución promedio de tamaños de alrededor de ~10 nm, presentan una alta estabilidad térmica, propiedad que permite que sean aplicadas en procesos de deshidratación de emulsiones naturales que involucren altas temperaturas. Asimismo, la funcionalización de las nanopartículas ferromagnéticas condujo a la mejora en sus propiedades hidrofóbicas, con base en lo cual se generaron dos nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados.

Los nanofluidos ferromagnéticos funcionalizados lograron la deshidratación de la emulsión del crudo natural de tipo agua en aceite denominado 'C52M' hasta un 46%. Es importante destacar que este resultado no se atribuye a efectos sinérgicos con otros surfactantes o co-surfactantes como generalmente ocurre en las formulaciones, sino solamente a la mezcla de dos componentes del nanofluido: principio activo y solvente. Al evaluar el efecto del solvente-vehículo utilizado (tolueno) la eficiencia de separación de agua fue inferior al 10%, razón por la cual el efecto demulsificante en las pruebas de botella realizadas se atribuye a las nanopartículas sintetizadas.

Por medio del análisis reológico se determinó el comportamiento pseudoplástico del crudo estudiado y se evaluó la disminución en la viscosidad de la emulsión a medida que aumentó la concentración de los nanofluidos adicionada. El análisis morfológico del crudo deshidratado permitió observar una disminución en el tamaño y en la cantidad de las gotas de agua en el crudo en comparación con su estado inicial emulsionado.

El desarrollo de este trabajo de investigación es un paso importante en la generación de agentes demulsificantes alternativos, con base en ferrofluidos magnéticos funcionalizados, que permiten la deshidratación eficiente de crudos naturales de tipo agua en aceite e impactan positivamente en las líneas de recobro, transporte y producción de hidrocarburos colombianos.

4. Recomendaciones

Se recomienda utilizar técnicas de síntesis y precipitación química que promuevan la formación de nanopartículas de magnetita con la menor agregación posible. Asimismo, se recomienda llevar a cabo la reacción de funcionalización de las nanopartículas de magnetita con otros agentes orgánicos de diferentes longitudes de cadena alifática, distintos a los empleados en este trabajo de investigación para abarcar un rango amplio de compuestos que puedan ser útiles en la deshidratación de emulsiones de crudos naturales. Asimismo, evaluar el efecto de co-surfactantes en los nanofluidos. Esto podría disminuir la concentración de principio activo necesario para la deshidratación de las emulsiones.

Se recomienda determinar teórica o experimentalmente el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas para demostrar la relación estructural con su capacidad de deshidratación de emulsiones de tipo agua en aceite.

Se recomienda evaluar los nanofluidos de nanopartículas de magnetita funcionalizadas, generados en este trabajo de investigación, en diferentes emulsiones naturales de crudos pesados y extrapesados colombianos, con el fin de evaluar la versatilidad de estos productos en la separación eficiente de emulsiones.

Para establecer experimentalmente el mecanismo de deshidratación de las emulsiones naturales de tipo agua en aceite, se recomienda realizar estudios de difusión molecular de los nanofluidos con base en nanopartículas de magnetita funcionalizadas. Asimismo, se recomienda

determinar el cambio en la tensión interfacial a medida que se agregan diferentes concentraciones de los nanofluidos, así como la determinación de la capacidad micelar crítica de estos materiales.

Referencias bibliográficas

- Al-Sabagh, A. M.; Kandile, N. G.; El-Ghazawy, R. A. y Noor El-Din, M. R. (2011). Synthesis and Evaluation of Some New Demulsifiers Based on Bisphenols for Treating Water-in-Crude Oil Emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 67–77.
- Al-Sabagh, A. M.; Nasser, N. M. y Abd El-Hamid, T. M. (2013). Investigation of Kinetic and Rheological Properties for the Demulsification Process. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(1), 117–127.
- Amirabadizadeh, A.; Farsi, H.; Dehghani M. y Arabi, H. (2012). Effect of Substitutions of Zn for Mn on Size and Magnetic Properties of Mn–Zn Ferrite Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25(8), 2763–2765.
- Arla, D.; Siquin, A.; Palermo, T.; Hurtevent, C.; Graciaa, A. y Dicharry, C. (2007). Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 21(3), 1337–1342.
- Baby, T. T. y Ramaprabhu, S. (2010). SiO₂ Coated Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticle Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes Based Amperometric Glucose Biosensor. *Talanta*, 80(5), 2016–2022.
- Bhatia, S. (2016). Nanoparticles Types, Classification, Characterization, Fabrication Methods and Drug Delivery Applications. En S. Bhatia (1 Ed.), *Natural Polymer Drug Delivey Systems Nanoparticles, Plants and Algae* (pp. 33-93). Gurgeon, India: Springer International Publishing.

- Belton, D. J.; Deschaume, O. y Perry, C. C. (2012). An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances: Fundamentals of silica chemistry. *Federation of European Biochemical Societies*, 279(10), 1710–1720.
- Betancur, S. (2015). Desarrollo de Nanopartículas Basadas en Sílice para la Inhibición de la Precipitación/Deposición de Asfaltenos (Tesis de Maestría) Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- Cadena, Á. I. (2013). Cadena del petróleo. URL: http://www1.upme.gov.co/sites/default/files/news/3086/files/cadena_del_petroleo_2013.pdf.
- Cao, H.; He, J.; Deng, L. y Gao, X. (2009). Fabrication of Cyclodextrin-Functionalized Superparamagnetic Fe₃O₄/amino-Silane Core-shell Nanoparticles via Layer-by-Layer Method. *Applied Surface Science*, 255(18), 7974–7980.
- Castaño, J. G. y Arroyave, C. (1998). La Funcionalidad de los Óxidos de Hierro. *Revista de Metalurgia Madrid*, 34(3), 274 – 280.
- Chaudhuri, A.; Mandal, M. y Mandal, K. (2009). Preparation and Study of NiFe₂O₄/SiO₂ Core-shell Nanocomposites. *The Journal of Alloys and Compounds*, 487(1), 698–702.
- Chang, H.; Tu, K.; Wang, X. y Liu, J. (2015). Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. *RSC Advances*, 5, 30647–30653.

- Chen, F. H.; Gao, Q. y Ni, J. Z. (2008). The grafting and release behavior of doxorubicin from $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery. *Nanotechnology*, 19(16), 165103.
- Cihlář, J. (1993). Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 70(3), 239–251.
- Cruz, J.F. (2013). Nanotecnología Aplicada a la Industria Petrolera (Tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- Czarnecki, J.; Tchoukov, P. y Dabros, T. (2012). Possible Role of Asphaltenes in the Stabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 26(9), 5782–5786.
- De, G.; Karmakar, B. y Ganguli, D. (2000). Hydrolysis–condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature. *Journal of Materials Chemistry*, 10(10), 2289–2293.
- Donado, F.; Mendoza, C. Y.; Valencia, R. y Santiago-García, J. A. (2007). Estudio Experimental de La Viscosidad de Un Fluido Magneto-Reológico a Base de Magnetita Mineral. *Revista Mexicana de Física E*, 53(1), 31–40.
- Duangthongsuk, W. y Wongwises, S. (2009). Measurement of Temperature-Dependent Thermal Conductivity and Viscosity of TiO_2 -Water Nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33(4), 706–714.

- Ese, M. y Kilpatrick, P. (2004). Stabilization of Water- in- oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap: Acid Ratio. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(3), 253–261.
- García-Cerda, L. A.; Rodríguez-Fernández, O. S.; Betancourt-Galindo, R. y Saldívar-Guerrero, R. (2003). Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Sup. y Vac.*, 16(1), 28-31.
- Ghosh, S.; Badruddoza, A. Z. M.; Uddin, M. S. y Hidajat, K. (2011). Adsorption of Chiral Aromatic Amino Acids onto Carboxymethyl- β -Cyclodextrin Bonded Fe₃O₄/SiO₂ Core-shell Nanoparticles. *The Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2), 483–492.
- Goldszal, A. y Bourrel, M. (2000). Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(8), 2746–2751.
- Gupta, A. K. y Gupta, M. (2005). Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021.
- Holmberg, K., Jönsson, B. Kronberg, B. y Lindman, B. (2002). *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Chichester, Inglaterra: Jonh Wiley & Sons.
- Hatami, M. y Yazdanpanah, M. (2017). Ultrasonic assisted synthesis of nanocomposite materials based on resole resin and surface modified nano CeO₂: Chemical and morphological aspects. *Ultrasonics sonochemistry*, 39, 160-173.
- Hu, S.; Ren, W.; Cai, D.; Hughes, T.C.; Qin, P. y Tan, T. A. (2017). mixed matrix membrane for butanol pervaporation based on micron-sized silicalite-1 as macro-crosslinkers. *Journal of Membrane Science*, 533(1), 270-278.

- Ivanov, A. O. (2004). Initial Magnetic Susceptibility of Ferrocolloids: The Influence of Chain Aggregates. *Colloid Journal*, 66(6), 679–687.
- Jaberi, B.; Yousefi, T.; Farahbakhsh, B. y Saghir, M. Z. (2013). Experimental Investigation on Heat Transfer Enhancement due to Al₂O₃–water Nanofluid Using Impingement of Round Jet on Circular Disk. *Int. Journal of Thermal Science and Technology*, 74, 199–207.
- Jang, J. H. y Lim, H. B. (2010). Characterization and Analytical Application of Surface Modified Magnetic Nanoparticles. *Microchemical Journal*, 94(2), 148–158.
- Jo, B. y Banerjee, D. (2014). Viscosity Measurements of Multi-Walled Carbon Nanotubes-Based High Temperature Nanofluids. *Materials Letters*, 122, 212–215.
- Katiyar, A.; Singh, A. N.; Shukla, P. y Nandi, T. (2012). Rheological Behavior of Magnetic Nanofluids Containing Spherical Nanoparticles of Fe–Ni. *Powder Technology*, 224, 86–89.
- Kawaguchi, T. y Ono, K. (1990). Spherical silica gels precipitated from acid catalyzed TEOS solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121(1–3), 383–388.
- Kim, K.; Ahn, K.; Ju, H. y Kim, J. (2016). Improvement of Insulating and Thermal Properties of SiO₂-Coated Copper Nanowire Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(10), 2713–2720.
- Kokal, S. (2008). Crude Oil Emulsions: Everything You Wanted to Know but Were Afraid to sk. *Society of Petroleum Engineers*, 1, 1–38.
- Kokal, S. y Aramco, S. (2005). Crude-Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review. *SPE Prod Facil*, 20, 5–13.

- Marchant, R. E.; Anderson, E. H. y Zhu, J. (2004). Polysaccharide Surfactants: Structure, Synthesis, and Surface-Active Properties. Nueva York, Estados Unidos: Marcel Dekker.
- Marfisi, S. (2005). Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos (Tesis doctoral). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Márquez, F.; Herrera, G. M.; Campo, T.; Cotto, M.; Ducongé, J.; Sanz, J. M.; Elizalde, E.; Perales, O. y Morant, C. (2012). Preparation of hollow magnetite microspheres and their applications as drugs carriers. *Nanoscale Research Letters*, 7(210), 1-11.
- Mirabello, G.; Lenders, J. J. M. y Sommerdijk, N. A. J. M. (2016). Bioinspired Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 45(18), 5085–5106.
- Mojić, B.; Giannakopoulos, K. P.; Cvejić, Ž y Srđić, V.V. (2012). Silica coated ferrite nanoparticles: Influence of citrate functionalization procedure on final particle morphology. *Ceramics International*, 38(8), 6635–6641.
- Morel, A. L. (2008). Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Tunable Properties. *ACS Nano*, 2(5), 847–856.
- Murshed, S. M. S.; Leong, K. C. y Yang, C. (2008). Investigations of Thermal Conductivity and Viscosity of Nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 47(5), 560–568.
- Nabeel Rashin, M. y Hemalatha, J. (2012). Magnetic and Ultrasonic Investigations on Magnetite Nanofluids. *Ultrasonics*, 52(8), 1024–1029.
- Ni, X.; Xiao, Z. Z. X.; Huang, L. y He, L. (2010). Silica-coated iron nanoparticles: Shape-controlled synthesis, magnetism and microwave absorption properties. *Materials Chemistry and Physics*, 120, 206–212.

Nikkam, N.; Ghanbarpour, M.; Saleemi, M.; Haghighi, E. B.; Khodabandeh, R.; Muhammed, M.;

Palm, B. y Toprak, M. S. (2014). Experimental Investigation on Thermo-Physical Properties of Copper/diethylene Glycol Nanofluids Fabricated via Microwave-Assisted Route. *Applied Thermal Engineering*, 65(1), 158–165.

Noval, V. E.; Ochoa, C. y Carriazo, J. G. (2017). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química.*, 46(1), 42 – 51.

Odenbach, S. y Thurm, S. (2002). *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*. Berlin, Alemania: Springer-Verlag.

Ospina, N. (2015). Evaluación de la aplicación de nanofluidos para mejoramiento *in-situ* del crudo pesado (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Medellín, Colombia.

Paiaman, A. M.; Al-askari, M. K. G.; Salmani, B.; Masihi, M. y Alanazi, B. D. (2009). Effect of Drilling Fluid Properties on Rate of Penetration. *Nafta*, 60(3), 129–134.

Pasternack, R.M.; Amy, S.R. y Chabal, Y.J. (2008). Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. *Langmuir*, 24, 12963-12971.

Patel, R. (2012). Effect of Temperature on Rotational Viscosity in Magnetic Nano Fluids. *Soft Matter and Biological Physics*, 35(10), 109.

Philip, J. y Shima, P. D. (2012). Thermal Properties of Nanofluids. *Advances in Colloid and Interface Science*, 183, 30–45.

- Puca, M.; Tacuri, E.; Hurtado, M.; Guerrero M.; Figueroa, A.; Rojas, N.; Cjuno, J.; García, S. y Lopez, R. G. (2012). Estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de poliestireno poroso cargadas con magnetita. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 15(2), 5-12.
- Quintana, J. (2008). Evaluación de trabajos de estimulación orgánica en pozos del campo Yarigui – Cantagallo (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Rashin, N. y Hemalatha, J. (2014). Magnetic and ultrasonic studies on stable cobalt ferrite magnetic nanofluid, *Ultrasonics*, 54, 834–840.
- Rojas, H.A.; Martínez, J.J. y Vargas, A.Y. (2014). Selección de soportes magnéticos para la inmovilización de Ureasa. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2), 289 – 296.
- Salager, J. (1990). The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant . Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion. *International Journal of Chemical Engineering*, 30(1), 103–116.
- Salavati-Niasari, M.; Mir, N. y Davar, F. (2010). A Novel Precursor in Preparation and Characterization of Nickel Oxide Nanoparticles via Thermal Decomposition Approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1-2), 163–168.
- Santiago-Quinones, D. I.; Raj, K. y Rinaldi, C. (2013). A Comparison of the Magnetorheology of Two Ferrofluids with Different Magnetic Field-Dependent Chaining Behavior. *Rheologica Acta*, 52(8-9), 719–726.

- Schramm, L. L. (2000). *Surfactants - Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge, Reino Unido: Press syndicate of the university of cambridge.
- Sjöblom, J.; Hemmingsen, P. V y Kallevik, H. (2007). The Role of Asphaltenes in Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsions. *Asph. Heavy Oils Pet.*, 1, 549–587.
- Soares, A.; Guieysse, B.; Jefferson, B.; Cartmell, E. y Lester, J. N. (2008). Nonylphenol in the Environment: A Critical Review on Occurrence, Fate, Toxicity and Treatment in Wastewaters. *Environment International*, 34(7), 1033–1049.
- Stöber, W.; Fink, A. y Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62–69.
- Susan-Resiga, D.; Socoliuc, V.; Boros, T.; Borbáth, T.; Marinica, O.; Han, A. y Vékás, L. (2012). The Influence of Particle Clustering on the Rheological Properties of Highly Concentrated Magnetic Nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 373(1), 110–115.
- Tie, P.; Li, Q. y Xuan, Y. (2014). Heat Transfer Performance of Cu–water Nanofluids in the Jet Arrays Impingement Cooling System. *International Journal of Thermal Sciences*, 77, 199–205.
- Trujillo, W. (2013). Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental (Tesis de pregrado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- Tsai, T.-H.; Kuo, L.-S.; Chen, P.-H.; Lee, D.-S. y Yang, C.-T. (2010). Applications of Ferro-Nanofluid on a Micro-Transformer. *Sensors (Basel)*, 10(9), 8161–8172.

- Turcu, R.; Pana, O.; Nan, A.; Craciunescu, I.; Chauvet, O. y Payen, C. (2008). Polypyrrole Coated Magnetite Nanoparticles from Water Based Nanofluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(24), 245002.
- Valenzuela-Calahorro, C. (1995). *Química General. Introducción a La Química Teórica*. Salamanca, España: Ediciones Universidad de Salamanca.
- Vander Kloet, J.; Schramm, L. L. y Shelfantook, B. (2002). Application of the Hydrophile-Lipophile Balance Concept to the Classification of Demulsifiers and Bituminous Froth and Its Components. *Fuel Processing Technology*, 75(1), 9–26.
- Vekas, L. (2004). Magnetic Nanofluids Properties and Some Applications. *Romanian Journal of Physics*, 49(9-10), 707–721.
- Wang, B.; Wang, X.; Lou, W. y Hao, J. (2012). Thermal Conductivity and Rheological Properties of Graphite/oil Nanofluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 125–131.
- Wang, X. Q. y Mujumdar, A. S. (2007). Heat Transfer Characteristics of Nanofluids: A Review. *International Journal of Thermal Sciences*, 46(1), 1–19.
- Wang, X.; Xu, S.; Tan, Y.; Du, J. y Wang, J. (2016). Synthesis and characterization of a porous and hydrophobic cellulose-based composite for efficient and fast oil-water separation. *Carbohydrate Polymers.*, 140, 188–194.
- William, J. K. M.; Ponmani, S.; Samuel, R.; Nagarajan, R. y Sangwai, J. S. (2014). Effect of CuO and ZnO Nanofluids in Xanthan Gum on Thermal, Electrical and High Pressure Rheology

- of Water-Based Drilling Fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 117, 15–27.
- Wong, K. V. y De Leon, O. (2010). Applications of Nanofluids: Current and Future. *Advances in Mechanical Engineering*, 1, 1–11.
- Xia, L.; Lu, S. y Cao, G. (2004). Stability and Demulsification of Emulsions Stabilized by Asphaltenes or Resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 504–506.
- Yang, X.-F. y Liu, Z.-H. (2011). Application of Functionalized Nanofluid in Thermosyphon. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 494.
- Zabivalova, N. M.; Bochek, A. M.; Kalyuzhnaya, L. M.; Vlasova, E. N. y Volchek, B. Z. (2002). Carboxymethyl cellulose amides and their properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76(12), 1998.
- Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y. y Wang, Z. (2008). Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*, 18(6), 621.
- Zhu, H.; Han, D.; Meng, Z.; Wu, D.; Zhang, C.; Choi, S.; Das, S.; Choi, S.; Yu, W. y Pradeep, T. (2011). Preparation and Thermal Conductivity of CuO Nanofluid via a Wet Chemical Method. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 181.
- Zubarev, A. Y. y Chirikov, D. N. (2010). On the Theory of the Magnetoviscous Effect in Ferrofluids. *The Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 110(6), 995–1004.