

Oxidación de compuestos orgánicos en interfases estabilizadas con nanopartículas de Fe₂O₃ funcionalizados con hexadeciltrimetoxisilano con potencial aplicación en procesos de recobro mejorado.

Wilson Germán Oyola Naranjo

Tesis para Optar el Título de Doctor en Química

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Ph.D. Ingeniero Químico

Codirector

Fernando Martínez Ortega

Ph.D. Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Doctorado en Química

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

A Dios por concederme el conocimiento,
a mi familia por su compañía,
gracias por el amor que me dan cada día.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por acogerme en cada proceso de formación profesional; a mi querida Escuela de Química, por su apoyo constante; al grupo de profesores, profesionales y estudiantes del Grupo de Investigaciones en Catálisis (CICAT), por sus aportes permanentes y, especialmente, a los profesores Víctor Gabriel Baldovino y Fernando Martínez, por su dirección y guía en mi formación doctoral. A mi esposa Silvia y a mis hijos Paula, Mariana y Juan José —los tesoros de mi corazón—, por su apoyo constante; y a Dios, que me lo ha dado todo.

Tabla de Contenido

Introducción.....	18
1. Objetivos.....	26
1.1 Objetivo General	26
1.2 Objetivos Específicos	26
2. Conceptos de Sistemas Agua/Aceite/Roca y Nanopartículas en procesos EOR	27
2.1 Marco de referencias y antecedentes.....	27
2.1.1 El petróleo.....	27
2.1.2 Recuperación mejorada de petróleo (EOR, de las siglas en inglés para Enhanced Oil Recovery))	29
2.1.3 Combustión in situ.....	32
2.1.4 Oxidación de hidrocarburos en el proceso de combustión in situ.....	33
2.1.5 Composición del petróleo	35
2.1.6 Compuestos heteroatómicos de oxígeno, nitrógeno y azufre en el petróleo	37
2.2 Óxidos metálicos como catalizadores en procesos de oxidación.....	39
2.2.1 Procesos de oxidación de hidrocarburos con óxidos de metales de transición.....	40
2.2.2 Óxidos de Fe	41
2.2.3 Modificación superficial de óxido de Fe.	42
2.3 Sistemas coloidales en EOR	45
2.3.1 Estabilidad de emulsiones.....	45
2.3.2 Estabilidad de emulsiones con NPs (Pickering).....	46
2.3.3 Aplicaciones de emulsiones Pickering en procesos EOR.....	49
2.3.4 Aplicaciones de NPs de Fe en oxidación de compuestos orgánicos	51
3. Síntesis de Nps con Actividad Interfacial Modulada	56
3.1 Metodología	58
3.1.1 Selección y síntesis preliminar de óxidos de Fe.....	58
3.1.2 Procedimientos de síntesis preliminar para la selección del óxido	58
3.1.3 Optimización de la síntesis de NPs de Fe ₂ O ₃	61
3.1.4 Funcionalización superficial de NPs de Fe ₂ O ₃	64

3.1.5	Técnicas de caracterización de NPs Fe ₂ O ₃	65
3.2	Resultados y discusión.....	72
3.2.1	Selección de óxidos de Fe.....	72
3.2.2	Optimización de la síntesis de Fe ₂ O ₃	77
3.2.3	Funcionalización de NPs Fe ₃ O ₂	82
3.2.4	Caracterización de NPs Fe ₂ O ₃	95
3.3	Conclusiones	109
4.	Formulación de Emulsiones y Estabilidad de Partículas en Interfaces W/O para Procesos de Recuperación Mejorada del Petróleo (EOR).....	111
4.1	Metodología	113
4.1.1	Síntesis y funcionalización de NPs de Fe ₂ O ₃	113
4.1.2	Preparación y caracterización de nanofluidos.....	114
4.1.3	Formulación de emulsiones estabilizadas por NPs de Fe ₂ O ₃	116
4.2	Resultados	118
4.2.1	Características de NPs de Fe ₂ O ₃ funcionalizadas	118
4.2.2	Formulación de nanofluidos	119
4.2.3	Influencia de la carga superficial de NPs Fe ₂ O ₃ en la estabilidad	124
4.2.4	Distribución de NPs funcionalizadas en sistemas bifásicos	132
4.2.5	Formación y caracterización de emulsiones Pickering.....	134
4.2.6	Análisis microscópico de emulsiones estabilizadas con NPs Fe ₂ O ₃	142
4.3	Conclusiones	147
5.	Reactividad de nanocatalizadores dispersos en fase coloidal en la oxidación de compuestos orgánicos	149
5.1	Metodología	153
5.1.1	Reactividad de NPs de Fe ₂ O ₃ en procesos de oxidación	153
5.1.2	Reactividad de NPs de Fe ₂ O ₃ en la oxidación de alcohol bencílico en fase coloidal ...	154
5.1.3	Protocolo para determinación del coeficiente de distribución de alcohol bencílico entre sistemas bifásicos agua y hexano/tolueno	154
5.1.4	Procedimiento para estudiar la capacidad de adsorción de alcohol bencílico (AB) en NPs de Fe ₂ O ₃	156
5.1.5	Metodología para procesos catalíticos oxidativos en sistemas coloidales.....	156

5.1.6	Evaluación de la estabilidad de las emulsiones en reacción.	157
5.1.7	Evaluación del efecto de la dispersión de NPs con la reactividad de AB en condiciones de reacción.....	158
5.1.8	Diseño de reacciones de oxidación de alcohol bencílico y su comportamiento térmico en el tiempo.	158
5.1.9	Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.	159
5.1.10	Reacciones de oxidación empleando NPs de Fe ₂ O ₃ de compuestos de S y N.....	161
5.1.11	Oxidación de una mezcla de tiofeno, quinolina, indol y DBT.....	163
5.2	Resultados	164
5.2.1	Reactividad de NPs de Fe ₂ O ₃ en procesos de oxidación con O ₂	164
5.2.2	Análisis de oxidación de alcohol bencílico y reactividad de NPs de Fe ₂ O ₃ en fase coloidal	166
5.2.3	Reacciones de oxidación en fase coloidal.....	168
5.2.4	Estabilidad de emulsiones en reacción.	171
5.2.5	Cinética de reacción de alcohol bencílico.....	174
5.2.6	Actividad catalítica de NPs de Fe ₂ O ₃ en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.	179
5.2.7	Parámetros experimentales y modelo cinético en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.	180
5.2.8	Reacciones de oxidación de compuestos heteroatómicos de N y S	184
5.3	Conclusiones	189
	Bibliografía.....	192

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Aplicaciones de NPs magnéticas de Fe (MNP) funcionalizadas	43
Tabla 2. Composición de la formulación de micro emulsiones con AOT 20%	51
Tabla 3. Variación de área superficial de NPs de Fe ₂ O ₃ con el método de síntesis	68
Tabla 4. Porcentaje de pérdida de masa de asfaltenos con la temperatura.....	76
Tabla 5. Variación de la concentración para síntesis de partículas de Fe ₂ O ₃	77
Tabla 6. Resultados de tamaño de partícula contra la concentración en ppm.	78
Tabla 7. Variación de tamaño de partícula vs pH final de síntesis	78
Tabla 8. Variación del tamaño de partícula contra la temperatura.	80
Tabla 9. Estabilidad de emulsiones agua/ciclohexano con partículas de Fe ₂ O ₃	80
Tabla 10. Resultados de funcionalización con tres agentes de Si.....	87
Tabla 11. Variables del diseño experimental de funcionalización de Fe ₂ O ₃	88
Tabla 12. Resultados del diseño experimental para la funcionalización de Fe ₂ O ₃	89
Tabla 13. Cristalinidad y área calculada para óxidos de Fe	97
Tabla 14. Fases cristalinas encontradas para las dos muestras de óxido de Fe.	97
Tabla 15. Composición elemental calculada semicuantitativa.	97
Tabla 16. Medidas acumuladas de área por integración y moles de H ₂ O /g catalizador.	109
Tabla 17. Variaciones de pH y concentración de NPs Fe ₂ O ₃ y potencial z.....	126
Tabla 18. Composición de fases en prueba de formación de emulsiones	135
Tabla 19. Pruebas de emulsificación variando W:O y agitación.....	139
Tabla 20. Evaluación de relaciones W/O en formación de emulsiones Pickering	139

Tabla 21. Resultados de formulación de emulsiones Pickering	141
Tabla 22. Porcentaje molar de gases producidos en la reacción de combustión en presencia de Fe ₂ O ₃	166
Tabla 23. Alcohol bencílico en fases acuosa y oleosa en función de la temperatura	167
Tabla 24. Resultados de procesos de distribución en FO y FW, adsorción y reactividad de alcohol bencílico por triplicado.....	168
Tabla 25. Parámetros de reacción de alcohol bencílico en emulsión a 50°C	169
Tabla 26. Cinética de reacción de alcohol bencílico con H ₂ O ₂ a 50°C.....	174
Tabla 27. Medición de pH de la fase acuosa para muestras de cinética de reacción.....	177
Tabla 28. Simulación del pH de la fase acuosa y resultados experimentales.....	178
Tabla 29. Condiciones de reacción de oxidación de alcohol bencílico y eficiencia del catalizador.	179
Tabla 30. Parámetros cinéticos de la reacción.....	181
Tabla 31. Comparación de resultados experimentales contra modelados.....	183
Tabla 32. resultados de integración y rendimiento de factores de respuesta para DBTSO y DBTSO ₂	186
Tabla 33. Parámetros de las curvas de calibración de Fe ₆ y Fe ₅ y su concentración de NaCl...209	
Tabla 34. Parámetros de curvas de calibración UV-VIS	210

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Comparativo del consumo de energía primaria en el mundo.	27
Figura 2. Humectabilidad de agua y aceite en los granos de una roca.....	29
Figura 3. Técnicas de recuperación mejorada	30
Figura 4. Zonas y proceso de recuperación mejorada por combustión In situ.	32
Figura 5. Rangos de temperaturas en reacciones del proceso de combustión in situ.	34
Figura 6. Diagrama de sistema RTO.....	35
Figura 7. Composición general de hidrocarburos presentes en el petróleo.....	36
Figura 8. Estructura modelo de una molécula de asfalteno propuesta por Speight	36
Figura 9. Esquema modelo de partículas de Fe y sus principales procesos superficiales.....	42
Figura 10. Funcionalización de NPs magnéticas de Fe.....	44
Figura 11. Esquema del rompimiento de emulsiones	46
Figura 12. Partículas que estabilizan emulsiones	47
Figura 13. Esquema de energía de fijación de partículas de radio R en una interfaz plana agua- aceite.....	48
Figura 14. Analizador de área superficial 3FLEXTM (Micromeritics).....	68
Figura 15. Equipo para evaluación de catalizadores CATLAB	69
Figura 16. Esquema de carga de muestra en reactor.....	69
Figura 17. Zonas térmicas de desorción, TPR y TPO en equipo CATLAB	70
Figura 18. Composición del sistema de flujo de gases para TPR y TPO.....	71
Figura 19. Blanco de gases en las zonas de TPR y TPO.....	71

Figura 20. Formación de agua en blanco de ciclos TPR y TPO.....	72
Figura 21. Perfiles térmicos DSC de reacción de oxidación de asfaltenos sobre óxidos de Fe	73
Figura 22. Perfiles de análisis termogravimétrico (TGA) de muestra de asfaltenos impregnados sobre óxidos de Fe.....	74
Figura 23. Variación de masa de asfaltenos en la superficie de nanocatalizadores de Fe	74
Figura 24. Pérdida de masa relativa de asfalteno vs temperatura para los dos óxidos de Fe.	75
Figura 25. Espectro infrarrojo de partículas de Fe ⁺³	76
Figura 26. Relación de concentración y diámetro de partícula en D-value 50 (nm)	79
Figura 27. Esquema de medición de separación de emulsiones agua/ ciclohexano	81
Figura 28. Dispersión de NPs en gel y dispersión de partículas diluidas.....	82
Figura 29. Esquema de un agente de funcionalización silano.	82
Figura 30. Mecanismo de anclaje y etapas de formación de enlace en superficie.	84
Figura 31. Dimensiones de PTMS calculadas por dinámica molecular.....	86
Figura 32. Resultados de ángulo de contacto contra concentración de Fe ₂ O ₃ para HDTMS y PTMS.	90
Figura 33. Fotografías de forma de la gota de agua sobre partículas de Fe ₂ O ₃ funcionalizadas...	90
Figura 34. Espectros DRIFT de Fe ₂ O ₃ funcionalizado con HDTMS y PTMS.....	91
Figura 35. Espectros de absorción FTIR-ATR de partículas funcionalizadas en el tiempo	92
Figura 36. Cinética de funcionalización de dispersiones a 0.2% y 0.47% de Np Fe ₂ O ₃	92
Figura 37. Comportamiento del ángulo de contacto en la funcionalización de NPs de Fe ₂ O ₃	94
Figura 38. Modulación de hidrofobicidad con HDTMS	95
Figura 39. Patrones de difracción de óxidos de Fe.	96

Figura 40. Imágenes TEM de NPs de Fe ₂ O ₃ ; a. Tamaño y forma de partículas agregadas; b. región de magnificación y franjas de red; c. distribución de tamaño de partícula	99
Figura 41. Espectros XPS de Fe ₂ O ₃ en la región de energía de enlace del Fe ⁺³	100
Figura 42. Espectros XPS de Fe ₂ O ₃ en la región de energía de enlace del Si.....	100
Figura 43. Área de pico Si 2p+ Fe 3s en espectros XPS de muestras de Fe ₂ O ₃	101
Figura 44. Área de picos de Si 2p en la región de 99 eV, y C 1s del espectro XPS. a) Espectro C 1s sin funcionalizar; b) Espectro C 1s de NPs con AC < 90°; c) Espectro C 1s de NPs con AC > 90°	101
Figura 45. Espectro XPS de Fe ₂ O ₃ en la región de energía de enlace del átomo de O.....	102
Figura 46. Áreas de picos de tipo de O en NPs de Fe ₂ O ₃	102
Figura 47. Isotérmicas de absorción-desorción de N ₂ en NPs de Fe ₂ O ₃ de 95 nm y 27 nm	104
Figura 48. isotermas de absorción-desorción de N ₂ en NPs de Fe ₂ O ₃ de 95 nm y 27 nm funcionalizadas.	105
Figura 49. Análisis de ciclos TPR y TPO de Fe ₂ O ₃	107
Figura 50. Deconvolución de picos de agua de TPR de Fe ₂ O ₃	107
Figura 51. Perfiles de H ₂ O en TPR de tres catalizadores MoO ₃ , MnO ₂ y Fe ₂ O ₃	108
Figura 52. Comparación de actividad de catalizadores en TPR.....	109
Figura 53. Espectros de absorción IR de muestras de Fe ₂ O ₃ sin funcionalizar (BCO) y funcionalizadas a >90° (M1 Fe ₂ O ₃) y <90° (M2 Fe ₂ O ₃).....	119
Figura 54. Estabilidad en el tiempo de dispersiones de NPs Fe ₂ O ₃ en etanol.....	120
Figura 55. Estabilidad de NPs con actividad superficial dispersas en agua.....	121
Figura 56. Estabilidad de NPs dispersas en etanol	122
Figura 57. Estabilidad de NPs dispersas en tolueno	123

Figura 58. Potencial Z de NPs Fe ₂ O ₃	124
Figura 59. Variación de pH de la dispersión de NPs Fe ₂ O ₃	125
Figura 60. Dispersiones de NPs en agua estabilizadas por ácidos.....	127
Figura 61. Estabilidad de NPs Fe ₂ O ₃ dispersas en agua a pH 3.4 y distribución de tamaño DLS	128
Figura 62. Estabilidad de nanofluidos a diferentes concentraciones de partículas.....	128
Figura 63. Espectros de absorción UV-VIS de NPs Fe ₂ O ₃ dispersas a pH 3, pH 7 y pH 8.....	129
Figura 64. Estabilidad de NPs Fe ₂ O ₃ dispersas a diferentes pH.....	130
Figura 65. Curva de calibración de NPs a partir del espectro UV-VIS. a. Curva Fe6 en agua; b. Fe6 en NaCl 3%; c. Fe5 en NaCl 3%	131
Figura 66. Estabilidad de partículas de Fe ₂ O ₃ dispersas en ambiente salino en ppm. a. Fe6 hidrofílicas, b. Fe5 hidrofóbicas	132
Figura 67. Distribución de partículas de Fe ₂ O ₃ en la interfase Hexano/agua.	133
Figura 68. Estabilidad de emulsión tolueno /agua 50/50 con Fe ₂ O ₃	134
Figura 69. Distribución de NPs funcionalizadas en interfases agua y hexano	135
Figura 70. Fases para emulsiones variando la composición de la fase oleosa	135
Figura 71. Etapas de emulsificación relación W/O3 (W:O 30/70, O [70:30 Tol:nC ₆], NPs AC 125°). a. fases sin mezclar; b. baño ultrasonido por dos minutos, c. agitación manual; d. ultraturrax por 2 min; e. emulsión W/O; f. estabilidad de emulsión.....	136
Figura 72. Etapas de emulsificación muestra W/O2 (W:O 30/70, O [Tol], NPs AC 75°). a. fases sin mezclar; b. formación emulsión con ultraturrax; c. acercamiento de la emulsión.....	137
Figura 73. Etapas de emulsificación muestra W/O1 (W:O 30/70, O [nC ₆], NPs sin funcionalizar)	137

Figura 74. Formación de emulsiones con NPs hidrofóbicas en tres relaciones W/O	138
Figura 75. Variación de parámetros de formación de emulsiones.....	140
Figura 76. Estabilidad de NPs de Fe ₂ O ₃ lipofílicas a diferentes concentraciones.....	141
Figura 77. Micrografías de emulsiones estabilizadas con NPs Fe ₂ O ₃ y distribución de tamaño de gota.....	142
Figura 78. Deformación mecánica y estabilidad de gotas en emulsión	143
Figura 79. Secuencia de ruptura de una gota estabilizada por NPs	144
Figura 80. Variación del tamaño de la interfaz de gotas estabilizadas con partículas	145
Figura 81. Mediciones de la interfase en estabilización de emulsiones.....	145
Figura 82. Características presentes en emulsiones estabilizadas por NPs Fe ₂ O ₃	146
Figura 83. Efecto de la temperatura sobre el consumo de oxígeno y regiones de oxidación.....	151
Figura 84. Señales de absorción IR en el proceso de oxidación de hidrocarburos pesados.....	151
Figura 85. impregnación de catalizador y crudo en arena.....	153
Figura 86. Mecanismo de oxidación de DBT.....	162
Figura 87. Consumo de O ₂ en prueba RTO.....	165
Figura 88. Espectros de absorción FTIR-ATR de Crudo y crudo oxidado.....	165
Figura 89. Distribución de alcohol bencílico en las fases a diferentes temperaturas	167
Figura 90. Concentración de alcohol bencílico en fase orgánica en etapas de distribución, adsorción y reacción.....	168
Figura 91. Reacción de alcohol bencílico con NPs de Fe ₂ O ₃ por 780 min.....	170
Figura 92. Descripción de transporte y reacción de AB en la interfase	170
Figura 93. Reacción de alcohol bencílico con NPs de Fe ₂ O ₃ a 900 min en fase orgánica y acuosa.	171

Figura 94. Fotografías de la estabilidad de emulsiones con el ángulo de contacto	172
Figura 95. Efectos de la dispersión de partículas de Fe ₂ O ₃ en la conversión.....	173
Figura 96. Cinética de reacción de alcohol bencílico y producción de benzaldehído y ácido benzoico.....	174
Figura 97. esquema de reacción de oxidación de alcohol bencílico	175
Figura 98. Oxidación de alcohol bencílico en el tiempo y zona de orden de reacción cero	176
Figura 99. Esquema de reacción de oxidación de alcohol bencílico	177
Figura 100. Simulación del pH de la fracción acuosa a partir de la conversión de alcohol bencílico en tres ácidos orgánicos.....	179
Figura 101. Parámetros de regresiones lineales a tres grupos de temperatura de reacción.....	182
Figura 102. Modelado de la cinética de reacción a diferentes temperaturas y comparación con resultados experimentales.....	183
Figura 103. Estimación de ajuste del modelo cinético y análisis de residuales	184
Figura 104. Identificación de DBT, DBTSO, y DBTSO ₂ por CG-FID y FTIR-ATR.....	185
Figura 105. Conversión de DBT con NPs de Fe ₂ O ₃	186
Figura 106. Mejoramiento de la conversión de DBT por adición de acetonitrilo	187
Figura 107. Resultados de reacción de tiofeno, quinolina, indol y DBT con NPs de Fe ₂ O ₃ en fase coloidal	188
Figura 108. Montaje para síntesis de óxidos de hierro.....	206
Figura 109. Montaje para la extracción de asfaltenos de crudo Rubiales	207

Resumen

Título: Oxidación de compuestos orgánicos en interfases estabilizadas con nanopartículas de Fe₂O₃ funcionalizados con hexadeciltrimetoxisilano con potencial aplicación en procesos de recobro mejorado*

Autor: Wilson Germán Oyola Naranjo **

Palabras claves: Nanopartículas de Fe₂O₃, funcionalización superficial, emulsiones Pickering, combustión in situ, recuperación mejorada de petróleo, oxidación catalítica, compuestos heteroatómicos.

Descripción:

Este trabajo presenta la evaluación de nanopartículas de Fe₂O₃ con potencial aplicación en procesos de combustión in situ dentro de los métodos de recuperación mejorada de petróleo (EOR). Se desarrolló un método de síntesis que permite el control del tamaño de partícula, incrementando el área superficial específica comparado con metodologías convencionales, y habilitando la funcionalización subsecuente in situ con hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS). Se implementó un modelo predictivo para el control del grado de funcionalización superficial, modulando la hidrofiliidad de las nanopartículas en un amplio rango bajo condiciones que preservan su capacidad catalítica.

Se evaluó la capacidad de las nanopartículas funcionalizadas para estabilizar emulsiones Pickering, estableciendo las condiciones óptimas de formulación para sistemas agua-en-aceite (W/O) y aceite-en-agua (O/W) en función del grado de hidrofiliidad superficial. La actividad catalítica se evaluó mediante la oxidación de alcohol bencílico como molécula modelo de compuestos oxigenados presentes en la fracción de asfaltenos, utilizando reacciones tipo Fenton con H₂O₂. Se determinaron las condiciones óptimas de reacción, se realizó el estudio cinético y se construyó un modelo matemático que describe el comportamiento del sistema.

Posteriormente, se evaluó la reactividad de compuestos heteroatómicos modelo de nitrógeno y azufre (dibenzotiofeno, tiofeno, quinolina e indol), representativos de corrientes de refinería. Los resultados demostraron que las nanopartículas sintetizadas catalizan eficientemente la oxidación de estos compuestos heteroatómicos, evidenciando su potencial como aditivos

* Tesis doctoral

** Facultad de ciencias, Escuela de química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano. PhD en Ingeniería Química. Codirector: Fernando Martínez Ortega. PhD en Química

catalíticos en procesos de combustión in situ para la recuperación mejorada de petróleo, con la capacidad adicional de formar interfases estabilizadas tipo Pickering que favorecen el contacto reactivo.

Abstract

Title: Oxidation of organic compounds at interfaces stabilized with Fe₂O₃ nanoparticles functionalized with hexadecyltrimethoxysilane with potential application in enhanced recovery processes*

Author: Wilson Germán Oyola Naranjo**

Keywords: Fe₂O₃ nanoparticles, surface functionalization, Pickering emulsions, in-situ combustion, enhanced oil recovery, catalytic oxidation, heteroatomic compounds.

Description:

This work presents the evaluation of Fe₂O₃ nanoparticles with potential application in in-situ combustion processes within enhanced oil recovery (EOR) methods. A synthesis method was developed enabling particle size control, increasing specific surface area compared to conventional methodologies, and allowing subsequent in-situ functionalization with hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS). A predictive model was implemented for controlling the degree of surface functionalization, modulating nanoparticle hydrophilicity across a wide range under conditions that preserve catalytic capacity.

The capacity of functionalized nanoparticles to stabilize Pickering emulsions was evaluated, establishing optimal formulation conditions for water-in-oil (W/O) and oil-in-water (O/W) systems as a function of surface hydrophilicity degree. Catalytic activity was assessed through benzyl alcohol oxidation as a model molecule for oxygenated compounds present in asphaltene fractions, using Fenton-type reactions with H₂O₂. Optimal reaction conditions were determined, kinetic studies were performed, and a mathematical model describing system behavior was constructed.

Subsequently, the reactivity of nitrogen and sulfur heteroatomic model compounds (dibenzothiophene, thiophene, quinoline, and indole), representative of refinery streams, was evaluated. Results demonstrated that synthesized nanoparticles efficiently catalyze the oxidation of these heteroatomic compounds, evidencing their potential as catalytic additives in in-situ combustion processes for enhanced oil recovery, with the additional capability of forming Pickering-type stabilized interfaces that favor reactive contact.

* Doctoral Thesis

** Faculty of Sciences, School of Chemistry. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, PhD in Chemical Engineering. Co-director: Fernando Martínez Ortega, PhD in Chemistry

Introducción

El petróleo sigue siendo la mayor fuente de energía, representando el 34% de la demanda energética global en 2024 gracias a sus aplicaciones como combustible en ámbitos industriales, domésticos y de transporte (Statistical Review of World Energy, 2025). La demanda mundial de petróleo superó los 100 millones de barriles por día por primera vez desde la pandemia en 2023. Así mismo, la petroquímica es crucial para la producción de compuestos aplicados en múltiples sectores como construcción, agricultura, industria de plásticos, materiales de empaque, equipos médicos, pinturas y vestimenta. Los derivados petroquímicos se utilizan para fabricar una amplia gama de productos, incluyendo plásticos, caucho sintético, detergentes, fertilizantes y medicinas (Sydney Casey, 2024). El crecimiento en la investigación de nuevas tecnologías para aumentar las reservas de petróleo y el factor de recobro, que representa el porcentaje de petróleo extraíble mediante un mecanismo natural de expulsión, han tenido un impacto positivo en seguridad y en posibilidades de E&P (Exploración y Producción) y se encuentran dentro de los nichos de investigación principal. (World Energy Council, 2016)

La industria petrolera actualmente enfrenta un desafío tras décadas de explotación tradicional. Los yacimientos maduros presentan factores de recobro decrecientes, mientras que el contexto económico global está marcado por la volatilidad en los precios del crudo y las fluctuaciones cambiarias del dólar (Babadagli, 2005). Esta situación ha impulsado la búsqueda de soluciones que mejoren la eficiencia operativa y maximicen la rentabilidad de los campos (Y. J. Zhang et al., 2008).

Los métodos de recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés) emergen como tecnologías estratégicas para incrementar sustancialmente el factor de recobro, activar yacimientos maduros y garantizar la sostenibilidad económica de las operaciones en un mercado cada vez más competitivo y exigente. Sobre ésta, existen dos fundamentos físicos a considerar: la eficiencia volumétrica de desplazamiento que relaciona el volumen contactado por el fluido inyectado entre el volumen que se desea contactar y la eficiencia microscópica de desplazamiento que considera los fenómenos microscópicos que interactúan entre los fluidos y la roca. (La Recuperación Mejorada de Petróleo, Presente y Futuro. 2023)

Con la recuperación primaria, a partir de la presión natural y la aplicación de técnicas de ascenso artificial empleando sistemas de bombeo, se obtiene aproximadamente el 10 % de la producción del reservorio. La recuperación secundaria incluye el desplazamiento del hidrocarburo por inyección de agua o gas aumentando la posibilidad de producción entre el 20% y el 40%. Las estrategias anteriores dejan en el reservorio una mezcla de agua, gas e hidrocarburo de difícil extracción (Ferrer, 2001). Para aumentar la producción entre el 30% y el 60%, se recurre a estrategias de recuperación terciaria o mejorada, en la que se busca aumentar la relación de movilidad y el número capilar (N_c) por disminución de la viscosidad empleando los métodos térmicos en los que se incluye la inyección de vapor de agua y la combustión *in-situ*, o por métodos no térmicos como la invasión química por inyección de surfactantes, polímeros, espumas, el desplazamiento miscible usando solventes y la inyección cíclica de fluidos. Sin embargo, los métodos convencionales no térmicos en campo no han tenido mucho éxito, principalmente por la estabilidad de los fluidos en condiciones de presión y temperatura (World Energy Council, 2016) (Bidner, 2001).

La gran complejidad de los reservorios, relacionada con la distribución heterogénea de agua y petróleo en la matriz rocosa, las variaciones en permeabilidad y porosidad y la composición salina del agua de formación, hacen difícil la comprensión y predicción del proceso de combustión *in situ*. Esta complejidad se manifiesta en la dificultad para controlar el frente de combustión, la formación de canalizaciones preferenciales, y la variabilidad en las temperaturas de reacción a lo largo del reservorio. Sin embargo, los rendimientos de producción superiores al 50% del petróleo original en sitio (POES) y los costos de operación relativamente bajos comparados con otras técnicas de recuperación mejorada, ponen a esta técnica entre las más viables desde el punto de vista técnico-económico (Mailybaev, 2011).

La incorporación de nanopartículas con actividad catalítica representa una oportunidad prometedora para superar estas limitaciones, ya que pueden reducir la temperatura de ignición, mejorar la eficiencia de combustión, y proporcionar un mayor control sobre la propagación del frente de combustión, optimizando así el factor de recobro en reservorios complejos.

Durante el proceso de combustión *in-situ* se han descrito tres tipos de etapas: oxidación a baja temperatura (LTO por sus siglas en inglés Low Temperature Oxidation), deposición de combustible (FD Fuel Deposition) y oxidación a alta temperatura (HTO High Temperature Oxidation) que dependen de la reactividad del petróleo y que está relacionado con su composición (Shuai Zhao, 2018).

La composición del petróleo se puede analizar en cuatro fracciones basadas en sus diferencias en solubilidad y polaridad: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA). Estudios en cinética y reactividad de las fracciones SARA de crudo por TGA y DSC indican que la fracción de saturados tiene la mayor pérdida de masa en las reacciones de oxidación bajo flujo de aire a baja temperatura, seguido por la fracción de aromáticos; aunque la energía de activación

y la constante de Arrhenius de la fracción de resinas es la mayor a baja y alta temperatura (Mustafa Versan Kok, 2013). La fracción de asfaltenos es la más compleja. Estos son sólidos a temperatura ambiente debido a su polaridad y presencia de heteroátomos de N, S y O, así como de los metales V, Fe y Ni, y son estabilizados por la fracción de resinas. Además, los asfaltenos son responsables en gran parte de la viscosidad del crudo por su dispersión como partículas sólidas, tamaño y polaridad. Por esto, la reducción del contenido de asfaltenos como fuente de ignición sería la más favorable para la disminución de la viscosidad permitiendo el flujo del petróleo y mejoramiento en el factor de recobro.

Durante los procesos de recuperación de petróleo por combustión in-situ, coexisten mecanismos de pirólisis, aquatermólisis y oxidación debido a la presencia simultánea de crudo, agua y oxígeno en condiciones de alta temperatura y presión. El proceso de combustión in-situ involucra múltiples reacciones químicas complejas iniciadas por la inyección de aire al reservorio, donde el oxígeno molecular (O₂) reacciona con los hidrocarburos del petróleo a través de mecanismos de radicales libres, donde se forman especies intermediarias reactivas como hidroperóxidos (ROOH) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como productos secundarios del proceso oxidativo. Este mecanismo de radicales libres, donde el H₂O₂ funciona como intermediario catalítico, mejora significativamente la eficiencia de combustión y reduce la temperatura de ignición requerida para mantener el frente de combustión autosostenido. La formación de radicales libres es un aspecto importante del proceso de combustión *in situ*. Estos radicales se generan durante la oxidación del petróleo crudo y su concentración aumenta con la temperatura. Esta relación puede monitorizarse mediante técnicas de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), que ayudan a determinar la dirección y la estabilidad del frente de combustión. (Mehrabi-Kalajahi et al., 2018)

Los desafíos identificados en la combustión *in-situ* tradicional, particularmente la dificultad para controlar las temperaturas de reacción y optimizar la eficiencia de combustión en reservorios complejos, han motivado la exploración de tecnologías catalíticas avanzadas. En este contexto, la nanotecnología emerge como una herramienta prometedora para superar las limitaciones técnicas de los métodos convencionales de recuperación mejorada, especialmente en yacimientos maduros donde los métodos no térmicos han mostrado limitado éxito debido a problemas de estabilidad de fluidos en condiciones extremas de presión y temperatura.

Considerando que los asfaltenos son los principales responsables de la alta viscosidad del crudo y que su degradación selectiva podría mejorar significativamente el factor de recobro, resulta estratégico desarrollar catalizadores que puedan actuar específicamente sobre estos compuestos heteroatómicos. La necesidad de superar las limitaciones de los surfactantes convencionales, que tienden a formar emulsiones estables y pueden dañar la formación rocosa, abre oportunidades para el desarrollo de nanomateriales con propiedades interfaciales controladas.

Basándose en la evidencia de que el H₂O₂ actúa como intermediario catalítico en los mecanismos de radicales libres durante la combustión *in-situ*, y reconociendo la necesidad de desarrollar alternativas a los surfactantes convencionales que han mostrado limitaciones en campo, y considerando que los asfaltenos (compuestos heteroatómicos con N, S y O) son los principales responsables de la alta viscosidad del crudo y constituyen el combustible primario en este proceso, proponemos que la adición de nanopartículas (NPs) de óxido de hierro con actividad superficial modulada permitirá su distribución efectiva en la interfase agua/aceite, donde en presencia de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como fuente de oxígeno reactivo, catalizarán procesos de oxidación a baja temperatura. Esta estrategia aprovecha los mecanismos naturales de oxidación identificados en la combustión *in-situ*, pero con un control catalítico mejorado que podría superar

las limitaciones de heterogeneidad del reservorio y variabilidad de temperaturas mencionadas anteriormente.

En este trabajo se evalúa el efecto catalítico de NPs de óxido de Fe (III) con superficie químicamente modificada, diseñadas para estabilizarse eficientemente en la interfase agua-petróleo presente en los reservorios y potenciar los procesos de oxidación a baja temperatura durante la combustión *in-situ*.

El principal desafío técnico abordado consiste en desarrollar un método de funcionalización superficial que permita modificar el ángulo de contacto de las nanopartículas de óxido de hierro mediante la incorporación controlada de moléculas apolares, logrando así su estabilización preferencial en la interfase agua-aceite donde pueden interactuar eficientemente con especies radicales generadas durante la combustión *in-situ*, y el efecto de esta variación superficial en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos heteroatómicos de S, N y O.

Debido a su tamaño nanométrico, estos materiales pueden circular por el medio poroso sin obstruirlo, distribuyéndose ampliamente al interior del reservorio y catalizando reacciones específicamente en la interfaz agua-aceite, lo que permitiría promover transformaciones químicas localizadas. Esta característica minimiza los daños a la formación rocosa, ofreciendo una solución más selectiva y menos invasiva para los procesos de recuperación mejorada de petróleo.

Los resultados de este estudio, basado en emulsiones reactivas, puede ser aplicado a sistemas bifásicos, tales como remediación de aguas contaminadas con aceites, síntesis, transporte de partículas, nanofluidos, entre otros.

El capítulo 1 establece el marco teórico fundamental para la investigación, abordando los conceptos esenciales del sistema trifásico agua/petróleo/roca en reservorios petroleros y los métodos de recuperación mejorada. Se examinan la aplicación de nanomateriales con potencial

aplicación en recuperación mejorada, los tipos de materiales catalíticos que favorecen la oxidación a bajas temperaturas, las estrategias de funcionalización superficial que optimizan su comportamiento interfacial, los principios fisicoquímicos que gobiernan la formulación de emulsiones estables, y los mecanismos de oxidación. Este capítulo tiene como objetivo proporcionar la base conceptual necesaria para comprender las interacciones entre NPs funcionalizadas y compuestos heteroatómicos en la interfase agua-aceite, sentando así los fundamentos teóricos que sustentan el trabajo experimental.

El capítulo 2 describe el desarrollo experimental de nanocatalizadores de Fe₂O₃ con actividad interfacial modulada. Se detalla la metodología de síntesis propuesta, las estrategias de funcionalización superficial para modular la hidrofiliidad/hidrofobicidad, y la caracterización mediante técnicas de análisis instrumentales. Este capítulo presenta el desarrollo en la síntesis basada en propiedades específicas y la propuesta de una metodología de funcionalización modulada de la superficie de las NPs.

El capítulo 3 presenta el estudio del comportamiento interfacial de las NPs de Fe₂O₃ sintetizadas y funcionalizadas, centrándose en su capacidad para estabilizarse en la interfaz de sistemas bifásicos agua/aceite. Se evalúan los factores que influyen en la dispersión de las NPs en diferentes medios, la formación y estabilidad de emulsiones Pickering, y el desarrollo de nanofluidos estables como medios de transporte a través de ambientes porosos. Este análisis permite comprender el comportamiento de estos nanomateriales en condiciones de reservorio de los sistemas de recuperación mejorada de petróleo, estableciendo bases para su aplicación en procesos catalíticos interfaciales.

El Capítulo 4 presenta un estudio sistemático sobre la aplicación de nanocatalizadores de Fe₂O₃ estabilizados en fase coloidal para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos. Se

describe la evaluación de la actividad catalítica de estos sistemas en interfaces agua/aceite, con especial énfasis en la oxidación del alcohol bencílico como modelo de reacción para compuestos oxigenados. El estudio abarca desde los aspectos fundamentales de distribución y adsorción del sustrato en las fases del sistema coloidal, hasta el desarrollo de un modelo cinético que explica el comportamiento observado. Adicionalmente, se evalúa la actividad de los nanocatalizadores mediante la oxidación de compuestos heteroatómicos de nitrógeno y azufre, estructuras modelos presentes en el petróleo. Los resultados muestran la eficacia de los sistemas catalíticos desarrollados y establecen bases para su potencial aplicación en procesos de oxidación selectiva a bajas temperaturas en procesos de recuperación mejorada, bajo condiciones ambientalmente favorables. Finalmente, se presentan las conclusiones generales que integran los hallazgos experimentales con los fundamentos teóricos planteados al inicio de la investigación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la oxidación catalítica de compuestos orgánicos heteroatómicos modelo de N, S y O en interfaces agua/aceite, empleando NPs de óxido de Fe (III) modulando su actividad superficial a partir de la funcionalización con diversos agentes de funcionalización.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudiar la síntesis y modificación de la actividad superficial en nano partículas de óxidos de Fe (III) a partir de la funcionalización de su superficie.
- Evaluar la estabilización de emulsiones a partir de NPs de óxidos de Fe de acuerdo con su ángulo de contacto.
- Establecer la actividad catalítica en la oxidación de compuestos heteroatómicos de N, O y S con NPs de Fe₂O₃ en emulsiones Pickering.

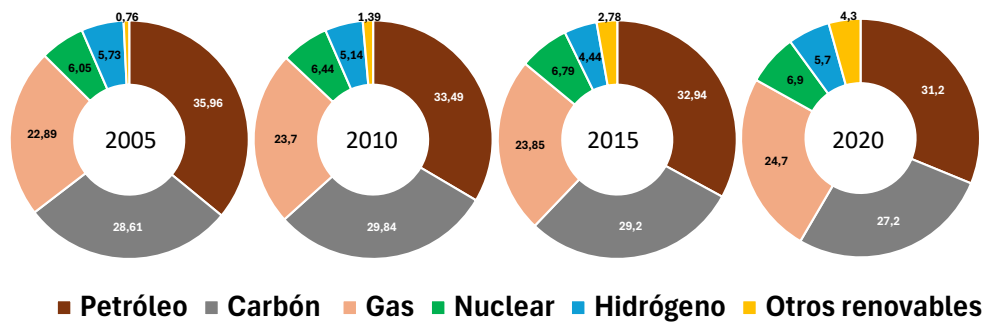
2. Conceptos de Sistemas Agua/Aceite/Roca y Nanopartículas en procesos EOR

2.1 Marco de referencias y antecedentes

2.1.1 El petróleo

El petróleo es la principal fuente combustible en el mundo. Representa el 31.2% del consumo de energía global para 2020 y se mantendrá mientras se desarrollan y maduran tecnologías alternativas para su remplazo como muestra la Figura 1.

Figura 1. Comparativo del consumo de energía primaria en el mundo.



Nota: Registro del consumo de fuentes de energías en el tiempo. World Energy Resources report 2016. Renewable Energy Sources from the Perspective of Blockchain Integration: From Theory to Application (2022)

La industria petrolera ha buscado alternativas tecnológicas para aumentar sus reservas a partir de procesos de recuperación mejorada. Los reservorios de hidrocarburos y gas convencionales se crean a partir del desplazamiento de fuentes ricas de materia orgánica hacia roca permeable hasta que son retenidos por capas de roca no permeable. La perforación en estos pozos permite drenar el hidrocarburo líquido y el gas. Sin embargo, muchos de los hidrocarburos líquidos no son removidos de la roca debido a interacciones físicas y se mantienen en la roca fuente. Estos

son extraídos por métodos alternos por lo que se define el término de hidrocarburos no convencionales.

La composición química constituye una diferencia fundamental entre el petróleo convencional y no convencional. El petróleo no convencional se caracteriza por su mayor contenido de compuestos heteroatómicos de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como por una mayor presencia de metales pesados y una proporción más elevada de fracciones pesadas como asfaltenos y resinas. Estas características determinan sus propiedades fisicoquímicas, especialmente la viscosidad, lo cual requiere la implementación de tecnologías avanzadas de recuperación y procesamiento. (World Energy Council, 2016)

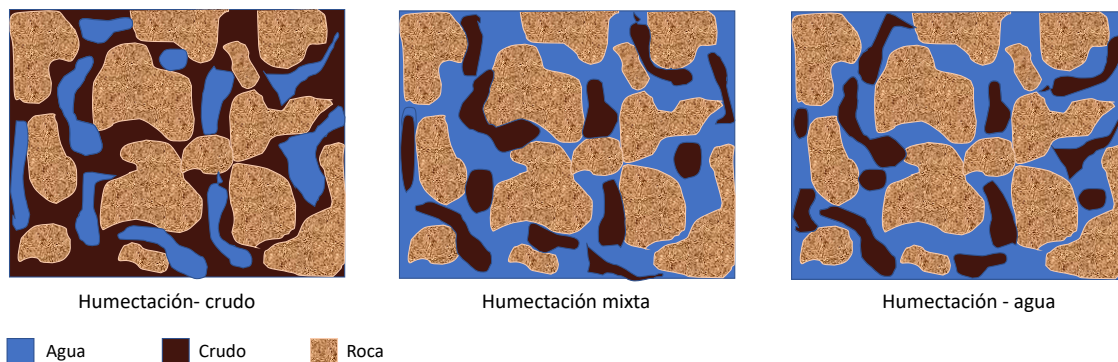
La Figura 2 presenta las relaciones de mojabilidad de agua, aceite y roca en el interior de un reservorio. En la situación de humectación por agua (derecha), el aceite permanece en el centro de los poros, caso contrario, en la humectación por aceite (izquierda), el aceite permanece adherido a la roca. En el caso de la humectación mixta, se ha desplazado el petróleo de algunas de las superficies, permaneciendo los centros de los poros mojados por agua. La mojabilidad describe la preferencia de contacto de la roca por uno de los fluidos.

Teóricamente, en una roca humectada por agua, todo el petróleo puede ser desplazado por agua, por la fase mojante, si el gradiente de presión es suficientemente alto. Sin embargo, en la práctica, la cantidad de crudo desplazado depende de factores como: la cantidad de agua inyectada, la velocidad de flujo y de la razón de movilidad, definida como la movilidad de la fase desplazante dividida por la movilidad (M) del fluido desplazado. Este último es un factor determinante en el desplazamiento del petróleo a través de los poros de la roca reservorio. De hecho, si la razón de movilidad es mayor que 1, el fluido desplazante (agua) se mueve más fácil que el desplazado (petróleo), lo cual no es deseable porque el fluido desplazante fluye por encima del que se requiere

desplazar generando un desplazamiento ineficiente conocido como canalización viscosa. (Ferrer, 2001)

Los procesos de recuperación mejorada buscan alterar la mojabilidad de la roca, favoreciendo su afinidad al agua, para facilitar el desplazamiento del crudo adherido a la superficie del medio poroso. (Schlumberger, 2016)

Figura 2. Humectabilidad de agua y aceite en los granos de una roca.



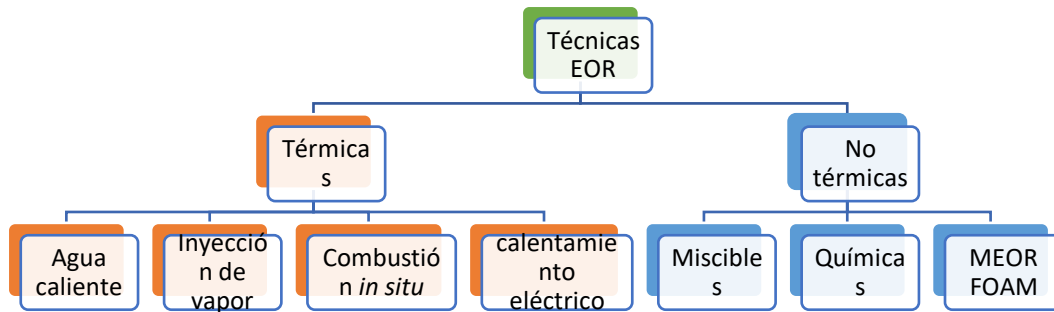
Ante estos desafíos relacionados con la mojabilidad y la compleja composición química de los hidrocarburos no convencionales, surge la necesidad de explorar nuevas estrategias que puedan modificar las propiedades interfaciales del sistema roca-fluido para facilitar la recuperación del crudo retenido.

2.1.2 Recuperación mejorada de petróleo (EOR, de las siglas en inglés para Enhanced Oil Recovery))

Las estrategias de recuperación de petróleo pasan por tres fases: recuperación primaria, secundaria y terciaria o mejorada (Sheng, 2010). En la recuperación primaria, la presión normal del reservorio conduce al crudo fuera del pozo, combinado con técnicas de desplazamiento como bombas hasta llevarlo a la superficie. Pero solamente el 10% del crudo presente en el reservorio es producido mediante este tipo de recuperación. Con la técnica de recuperación secundaria se extiende la vida de producción de un pozo generalmente por inyección de agua o gas que desplazan

al crudo, resultando en un incremento en la producción inicial entre el 20% y 40%(Kulynycz, 2017). En la recuperación mejorada o terciaria se emplean técnicas que aumentan la producción desde el 30% al 60% o más del reservorio y se describen en la Figura 3.

Figura 3. Técnicas de recuperación mejorada



En general, los métodos convencionales térmicos se clasifican en dos tipos: los que corresponden a la inyección de fluidos en la formación, como la inyección de agua caliente y la inyección de vapor, y los que utilizan la generación de calor en el propio yacimiento conocidos como procesos *in situ*, en la que se destaca la combustión *in situ*. (World Energy Council, 2016)

Tres de las tecnologías más viables en recuperación terciaria y comercialmente aceptables por su grado de mejoramiento son:

Recuperación térmica: que involucra la inyección de un fluido caliente, tal como la inyección de vapor para disminuir la viscosidad del crudo pesado y mejorar su capacidad de fluir a través de la roca para ser producido. Esta técnica es empleada en el 40% de la producción de los Estados Unidos. (World Energy Council, 2016)

Inyección de gas: en la cual se emplean gases como el gas natural, nitrógeno, o CO₂, los cuales se expanden en el reservorio y empujan el crudo hacia la superficie del pozo, u otros gases que se disuelven en el crudo y reducen su viscosidad mejorando su movilidad. La inyección de gas es empleada en alrededor del 60% de la producción EOR en los Estados Unidos.

Inyección química: en esta se involucran polímeros para incrementar la efectividad en la inundación con agua, o el uso de surfactantes que permitan cambios en la mojabilidad de la roca por medio de cambios en la tensión superficial. Esta técnica se emplea alrededor del 1% en la producción de los Estados Unidos. (World Energy Council, 2016)

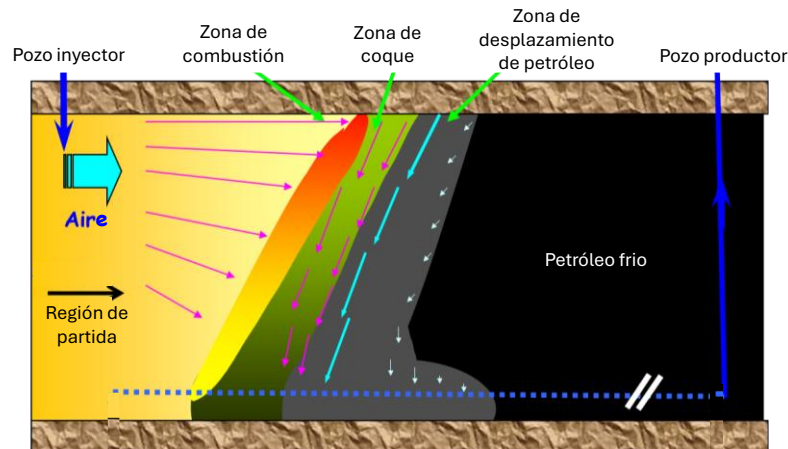
En Colombia, las tecnologías de recuperación secundaria y terciaria no son una práctica común, con solo 23 aplicaciones de recuperación secundaria a nivel comercial, y los proyectos terciarios limitados a pilotos. Sin embargo, se han desarrollado iniciativas importantes: Ecopetrol ha implementado proyectos de recuperación térmica en campos de crudo pesado, incluyendo estimulación cíclica con vapor (CSS) e inundación con vapor (SF) a escala de campo. Además, Ecopetrol produjo 2.8 millones de barriles entre 2019 y 2024 mediante un piloto de inyección de aire en el campo Chichimene, demostrando el potencial de técnicas térmicas alternativas. Se han implementado proyectos innovadores de nanoCEOR (recuperación química mejorada con nanofluidos) con incrementos acumulados de producción de hasta 162,800 barriles en diferentes campos. (Franco et al., 2024)

Dentro de los procesos térmicos, la combustión *in situ* (CIS) se destaca como una técnica que aprovecha reacciones químicas exotérmicas para generar calor directamente en el reservorio, reduciendo significativamente la viscosidad del crudo y promoviendo su movilización. Este proceso involucra complejas interacciones entre los hidrocarburos presentes en el yacimiento y el oxígeno inyectado, generando reacciones de oxidación que ocurren a diferentes tasas dependiendo de la temperatura y de la naturaleza de los compuestos presentes. Particularmente, los compuestos heteroatómicos de S, N y O juegan un papel crucial en los mecanismos de oxidación de baja temperatura (LTO) que preceden a la combustión plena (Yuan et al., 2023).

2.1.3 Combustión *in situ*

La combustión *in situ* es un método de recuperación térmica en el que un 10% aproximado del petróleo presente en el yacimiento entra en combustión controlada. Este proceso genera una cantidad considerable de energía que eleva la temperatura del reservorio, provocando la expansión y producción de gases que incrementan la presión. Lo anterior reduce la viscosidad del crudo, facilitando su movilidad hacia el pozo de producción. El proceso ilustrado en la Figura 4, inicia con un calentador o un quemador que se ubica en el pozo inyector, se inyecta aire y luego se enciende el calentador hasta que se enciende el hidrocarburo. Al calentarse el medio se extrae el calentador y se continúa con la inyección de la fuente de oxígeno para mantener el avance del frente de calor. La efectividad del proceso depende de las condiciones del reservorio y de la composición química del petróleo, así como el control del frente de combustión. (Khansari et al., 2013)(Branoiu & Cristescu, 2017; Yuan et al., 2023)

Figura 4. Zonas y proceso de recuperación mejorada por combustión *In situ*.



Nota: Modificado de Madhav M. Kulkarni¹ and Dandina N. Rao Analysis of the Novel Toe-To-Heel Air Injection (THAI) Process Using Simple Analytical Models. AIChE Annual Meeting, Austin, TX, November 7-12, 2004

2.1.4 Oxidación de hidrocarburos en el proceso de combustión *in situ*.

Muchos estudios en modelos de oxidación para el proceso de combustión *in situ* de petróleo han sido reportados, sin embargo, por la variabilidad entre la composición y reactividad de crudos muchos efectos no han sido considerados.

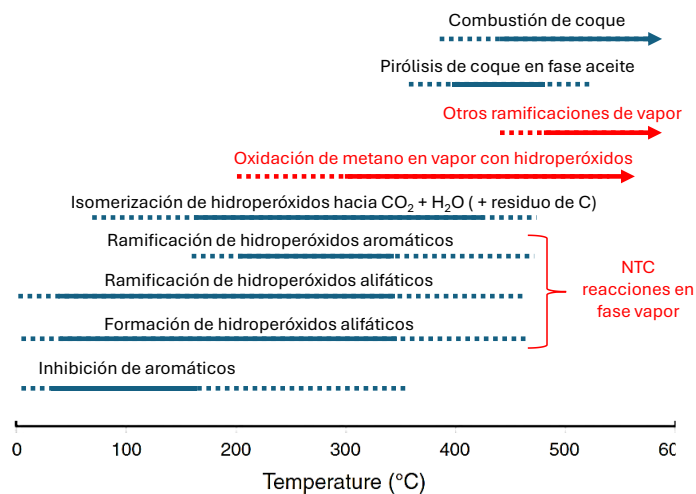
Ushakova et al. estudiaron el mecanismo de formación de radicales en el proceso de oxidación de hidrocarburos para el proceso de combustión *in situ*, considerando la dificultad en la simulación del proceso de inyección de aire, la secuencia de reacciones químicas, en los que se incluyen especies intermediarias y la formación de especies radicales, la inhibición de estados de oxidación inicial por compuestos aromáticos y la inducción del tiempo en la dependencia de la temperatura empleando análisis TGA, DSC variando la rampa de calentamiento para los procesos de baja temperatura. Los resultados indicaron que la destrucción de las especies radicales libres (como radicales hidroxilo y peróxido) ocurre sobre el estado inicial de oxidación, ya que los compuestos aromáticos presentes actúan como captadores de radicales removiéndolos del proceso de oxidación hasta temperaturas de 300-350°C. en este punto se produce la formación y deposición de coque, que constituye la segunda etapa de la combustión *in situ*. (Ushakova A., 2017)

Freitag describe que se han encontrado al menos ocho tipos de reacciones fundamentales que pueden afectar seriamente la velocidad de reacción de crudos o su pirólisis: dos que permiten la formación de H₂O₂, desviación de H₂O₂, dos reacciones que gobiernan la región del coeficiente de temperatura negativa que ocurre por exceso de absorción de oxígeno a una alta tasa dejando de reaccionar y enfriando la reacción, inhibición de oxidación y al menos una reacción de velocidad controlada a muy altas temperaturas, y la combustión de coque que es producida por pirólisis. Cada grupo ejerce una influencia entre un intervalo identificable y separado de condiciones. Se obtuvo

una serie de referencias para pseudoreacciones seleccionadas que pueden facilitar la predicción de la cinética bajo un amplio rango de condiciones de yacimiento.

La Figura 5 muestra los rangos de temperatura en los que las diferentes reacciones pueden ejercer control sobre el proceso de combustión. (Freitag, 2015)

Figura 5. Rangos de temperaturas en reacciones del proceso de combustión *in situ*.



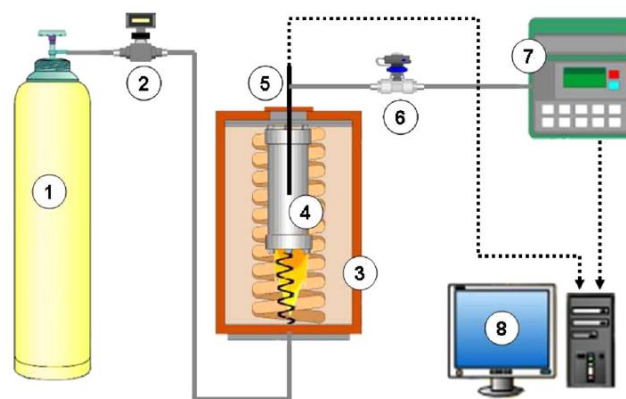
Nota: Modificado de Chemical-Reaction Mechanisms That Govern Oxidation Rates During In-Situ Combustion and High-Pressure Air Injection. Society of Petroleum Engineers. 2015

Chen, Castanier y Kovscek estudiaron la combustión *in situ* con rampas de temperatura (RTO siglas de Ramped Temperature Oxidation) a partir de un sistema de celda cinética. Este sistema experimental permite determinar cómo varía la energía de activación aparente en función del grado de conversión del combustible o de la temperatura aplicada. El principio isoversional está basado en diferentes programas de temperatura contra el tiempo, es aplicado para interpretar la energía de activación aparente de una serie de reacciones que ocurren en el proceso de combustión *in situ*. Las medidas de consistencia se realizaron mediante simulación y experimentación. Se realizaron experimentos con tres rampas de temperatura de oxidación de

diferentes diseños de reactores, variando las velocidades de inyección de aire y el tamaño de la muestra.

La Figura 6 presenta los componentes de un sistema RTO 1 tanque de gas oxígeno, 2 controlador de flujo másico, 3 horno eléctrico, 4 celda cinética, 5 termocupla, 6 controlador back pressure, 7 analizador de gases y 8 analizador de datos.

Figura 6. Diagrama de sistema RTO

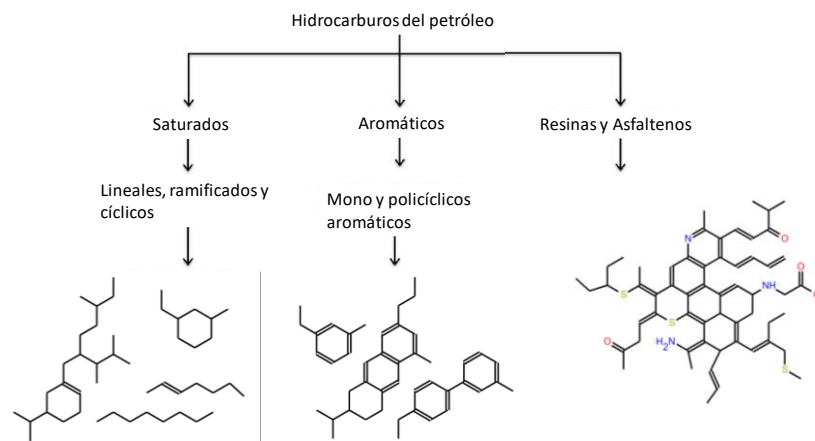


Fuente: Consistency Measures for Iso-conversional Interpretation of In-Situ Combustion Reaction Kinetics. 2014

El sistema propuesto presenta características promisorias para mejorar la interpretación del complejo proceso cinético de combustión *in situ*. (Chen B., 2014)

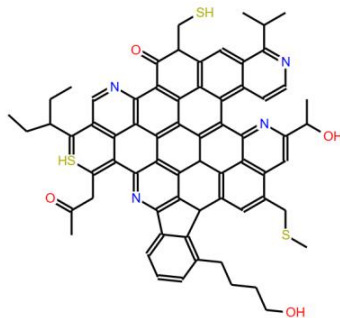
2.1.5 Composición del petróleo

La composición de un crudo consiste en hidrocarburos (HC), compuestos orgánicos heteroatómicos de N, S, O y compuestos derivados que incorporan metales tipo porfirinas principalmente de Ni, Fe y V. Estos compuestos pueden ser agrupados en cuatro fracciones (SARA) Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos como muestra la Figura 7.

Figura 7. Composición general de hidrocarburos presentes en el petróleo.

La composición de cada fracción está definida por la relación C/H, por el número de insaturaciones y la complejidad de las estructuras orgánicas y grupos funcionales presentes. La fracción de asfaltenos es la de mayor complejidad debido a la presencia de grupos funcionales, metales y núcleos de carbono y son la fracción insoluble en heptano o pentano. (Mikhail A. Varfolomeeva, 2016) (Eman Koshlaf, 2017)

La Figura 8 muestra una estructura modelo de asfalteno, en la que se aprecian la distribución de grupos funcionales de N y S o grupos funcionales de O en la parte externa del grupo de núcleos aromáticos conjugados. (Pacheco J., 2007)

Figura 8. Estructura modelo de una molécula de asfalteno propuesta por Speight

Nota: Modificado de Methodology for Predicting the Phase Envelope of a Heavy Crude Oil and Its Asphaltene Deposition Onset. 2007

La caracterización del petróleo crudo mediante el fraccionamiento SARA proporciona información fundamental sobre su comportamiento fisicoquímico y potencial de procesamiento. Estas fracciones presentan diferencias significativas en su reactividad química, propiedad determinante para los procesos de refinación y tratamiento. (Wang et al., 2018)

La reactividad de las fracciones de petróleo se ha analizado por medio de la calorimetría de barrido diferencial (DSC Differential Scanning Calorimetry) y el análisis termo gravimétrico (TGA Thermogravimetry Analysis) en atmósfera de aire. Estos métodos permiten establecer correlaciones entre los perfiles de temperatura y parámetros cinético de reacción. Las técnicas evidencian dos regiones de reacción a diferentes temperaturas y la relación del calor de reacción con la velocidad de calentamiento, lo que indica que la estructura molecular y presencia de heteroátomos de las fracciones influyen en su estabilidad térmica y comportamiento oxidativo. (Yuan et al., 2018)

Por ejemplo, en el análisis de la reactividad de la composición SARA de crudos pesados, las dos regiones de temperatura de reacción observadas por TGA y DSC, permitieron calcular las energías de activación aparente entre 69.2 y 201.8 kJ/mol en la región de baja temperatura y 82.9-182.1 kJ/mol en la región de alta temperatura. Los resultados mostraron que la fracción de saturados presenta las energías de activación más baja en las dos regiones de temperatura. (Mikhail A. Varfolomeeva, 2016) (Mustafa Versan Kok, 2013).

2.1.6 Compuestos heteroatómicos de oxígeno, nitrógeno y azufre en el petróleo

Los compuestos heteroatómicos en el petróleo requieren especial atención debido a que afectan significativamente la eficiencia de los procesos de refinación y plantean desafíos importantes desde el punto de vista ambiental.

2.1.6.1 Compuestos que contienen oxígeno (OCC). Los compuestos de oxígeno en el petróleo crudo son menos abundantes e incluyen:

Compuestos fenólicos: A menudo se encuentran en las fracciones de resina y asfalto del petróleo crudo (Q. Shi et al., 2010).

Ácidos carboxílicos y cetonas: Estos compuestos suelen estar presentes en las fracciones más polares del petróleo crudo (Moustafa & Mahmoud, 2018).

Heterociclos policíclicos de oxígeno aromático (PAOHs): Como las fluorenonas y las xantonas, que se identifican en fracciones específicas del petróleo crudo. (Robson et al., 2017)

2.1.6.2 Compuestos que contienen nitrógeno. Los compuestos de nitrógeno en el petróleo crudo se pueden clasificar en dos tipos principales:

Compuestos no básicos: Estos incluyen pirroles e indoles, que son predominantemente derivados de alquilo mezclados de carbazol. Los compuestos nitrogenados no básicos constituyen aproximadamente el 70-75% del contenido total de nitrógeno en el petróleo crudo.

Compuestos básicos: Incluyen derivados de la piridina y las quinolinas.

El contenido medio de nitrógeno total en el petróleo crudo es de alrededor del 0,3% (Nojiri & Omori, 2007) (Zhang et al., 2018). La distribución de los compuestos nitrogenados puede variar según el origen del aceite y las condiciones en las que se formó. (Sagachenko et al., 2014) (Gerasimova et al., 2005)

2.1.6.3 Compuestos que contienen azufre. El azufre es el heteroátomo más abundante en el petróleo crudo, con concentraciones que oscilan entre el 0,1% y el 5% en peso (**Torres-Nieto & García, 2007**). Los compuestos de azufre en el petróleo crudo son diversos e incluyen:

Sulfuro de hidrógeno y mercaptanos: Se encuentran principalmente en la fracción de nafta y representan un pequeño porcentaje del contenido total de azufre entre 0.1 y 1.2%.

Compuestos aromáticos de azufre (ASC): Estas son las especies de azufre más abundantes, constituyendo aproximadamente el 35,8% del contenido total de azufre. Incluyen tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos.

Compuestos sulfídicos de azufre (SSC): Ricos en tiodiamantoides, estos compuestos constituyen el 15,5% del contenido total de azufre (J. Wu et al., 2023).

Los compuestos de azufre deben eliminarse durante la refinación para evitar la contaminación atmosférica y el envenenamiento de los catalizadores. La distribución de los compuestos de azufre también puede variar en función de las condiciones geológicas y geoquímicas de los yacimientos de petróleo.

La viscosidad de los crudos pesados está influenciada por la composición molecular, incluidos los compuestos heteroatómicos. Los componentes livianos que contienen grupos ácidos de oxígeno y grupos de nitrógeno neutros afectan significativamente la viscosidad (Q.-H. Zhao et al., 2024). El estudio de la remoción de estos compuestos a partir de moléculas modelo es esencial para mejorar la recuperación en procesos de combustión *in situ*.

2.2 Óxidos metálicos como catalizadores en procesos de oxidación

Los óxidos metálicos representan una clase importante de catalizadores heterogéneos ampliamente utilizados en procesos de oxidación de hidrocarburos debido a su estabilidad térmica, versatilidad y capacidad para activar el oxígeno molecular. Estos compuestos, particularmente los derivados de metales de transición como hierro, cobalto, manganeso y cobre poseen propiedades redox que facilitan los ciclos de oxidación-reducción necesarios para promover las reacciones de oxidación catalítica. La actividad catalítica de estos óxidos está determinada principalmente por sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo su estructura cristalina, área superficial, tamaño de partícula y estado de oxidación del metal. En particular, los óxidos de hierro han atraído

considerable atención en aplicaciones de recuperación mejorada de petróleo debido a su abundancia natural, baja toxicidad, costo relativamente bajo y su capacidad para catalizar eficientemente reacciones de oxidación en condiciones de yacimiento. La reducción del tamaño de estos catalizadores a escala nanométrica potencia significativamente su actividad catalítica al aumentar el área superficial y su dispersión que mejora las interacciones con los hidrocarburos.

2.2.1 Procesos de oxidación de hidrocarburos con óxidos de metales de transición

La oxidación selectiva de óxidos de metales de transición es un área importante de investigación debido a sus aplicaciones en diversos procesos catalíticos. Estos óxidos se han empleado en la oxidación de sulfuros, alcoholes, olefinas, alcanos, entre otros.

Los óxidos de metales de transición han surgido como una de las mejores alternativas catalíticas en reacciones de oxidación de hidrocarburos, así como de gases como el CO. Entre algunos ejemplos de óxidos metálicos en oxidación catalítica se encuentran el Co₃O₄ bien estudiados en la oxidación de CO e hidrocarburos, con actividad catalítica que depende de su morfología (Zhang Y, 2008) (Hu L, 2008); nano TiO₂ como un catalizador importante en síntesis química por su gran actividad, baja toxicidad, fuerte poder oxidante, aplicación como soporte y actividad fotoquímica (Miao He, 2019) (Kumpanenko, 2018) (Popova G., 2000); nano CuO empleado en la oxidación de metanol, CO y NO (Petre AL, 2013) así como producción de H₂ a partir de formaldehído (Bi Y, 2008); nano materiales de CeO₂ por ser un tipo redox reversible de los iones Ce⁺⁴ y Ce⁺³ con la capacidad de producir especies de oxígeno activas (Song S, 2015) (Lv J, 2010); nano materiales de Fe₂O₃ estudiados en la oxidación de CO, alquil y aril alcoholes (Murthy R. S., 1988) (Liu X., 2011) (Hermanek M., 2007) (Shi F., 2007).

2.2.2 Óxidos de Fe

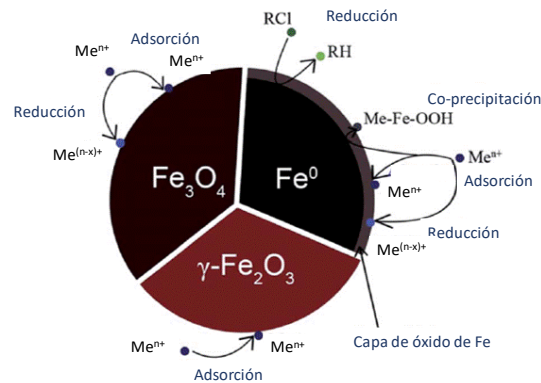
Los óxidos de hierro (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO) han sido objeto de investigaciones en procesos de oxidación de compuestos orgánicos debido a sus propiedades fisicoquímicas. Estos materiales exhiben estabilidad de fase cristalina, actividad catalítica redox y capacidad de activación de procesos tipo Fenton, características que se han potenciado significativamente con el desarrollo de NPs estructuradas.(M. hui Zhang et al., 2019)(Nidheesh, 2015)

Las propiedades más relevantes de los óxidos de Fe en oxidación incluyen: múltiples estados de oxidación (Fe²⁺/Fe³⁺) que facilitan ciclos redox catalíticos, elevada área superficial específica (especialmente en nanoestructuras) que incrementa la densidad de sitios activos, propiedades magnéticas intrínsecas del Fe₃O₄ que permiten separación magnética y reutilización del catalizador, estabilidad térmica y química en amplios rangos de pH, y capacidad de generar especies reactivas de oxígeno (•OH, SO₄•⁻) mediante activación de H₂O₂, persulfatos y ozono. (Thomas et al., 2021)(Bokare & Choi, 2014)

El Fe₂O₃ es un óxido metálico con diversas estructuras cristalinas tales como hematita (α -Fe₂O₃), β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ (maghemita) y ϵ -Fe₂O₃. La figura 9 presenta algunos procesos estudiados en la superficie de tres materiales de Fe.

Su polimorfismo natural ha sido conocido por mucho tiempo. Las cuatro fases fácilmente se someten a varias transformaciones de fase por acción de la temperatura o la presión generalmente formando la fase hexagonal α -Fe₂O₃ que es la fase polimórfica termodinámicamente estable bajo condiciones ambientales.

Figura 9. Esquema modelo de partículas de Fe y sus principales procesos superficiales.



Note: Modificada de Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends. 2014

Dentro de sus atributos se incluyen etapas fáciles de síntesis por coprecipitación alcalina de sales de Fe⁺² y Fe⁺³, estabilidad química y la posibilidad de modificación química de su superficie en óxidos de Fe. Su muy baja toxicidad permite usarlos en procesos de remediación basadas en las reacciones mostradas en la Figura 9. (Kharisov B., 2014)

En agua las partículas de Fe activan procesos de generación de radicales libres por un proceso de oxidación avanzada en el cual se producen radicales altamente reactivos de hidroxilo (OH·) conocido como proceso Fenton por su descubridor Henry Fenton en 1894. Esta reacción ocurre en medio ácido a presión y temperatura ambiente, usando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) catalizado con metales de transición, generalmente hierro.

2.2.3 Modificación superficial de óxido de Fe.

Los óxidos de hierro presentan características superficiales que los convierten en agentes adecuados para procesos de funcionalización dirigidos a modular su actividad hidrofílica y reactividad catalítica. La superficie de estos materiales está dominada por grupos hidroxilo (-OH)

y sitios de coordinación insaturados de hierro, los cuales actúan como centros reactivos para anclaje de ligandos orgánicos e inorgánicos. (Colombo, 1994)

La superficie de los óxidos de Fe se caracteriza por la presencia de grupos funcionales anfífilos distribuidos heterogéneamente. En condiciones acuosas, las superficies de Fe₂O₃ y Fe₃O₄ desarrollan una capa de hidratación que incluye grupos ≡Fe-OH (hidroxilo terminal), ≡Fe-OH₂⁺ (grupos protonados) y ≡Fe-O⁻ (grupos desprotonados), cuya distribución depende del pH del medio y del punto de carga cero (PCZ) del material. Esta naturaleza anfótera permite interacciones tanto electrostáticas como covalentes con moléculas funcionalizantes. (Boily, 2012)

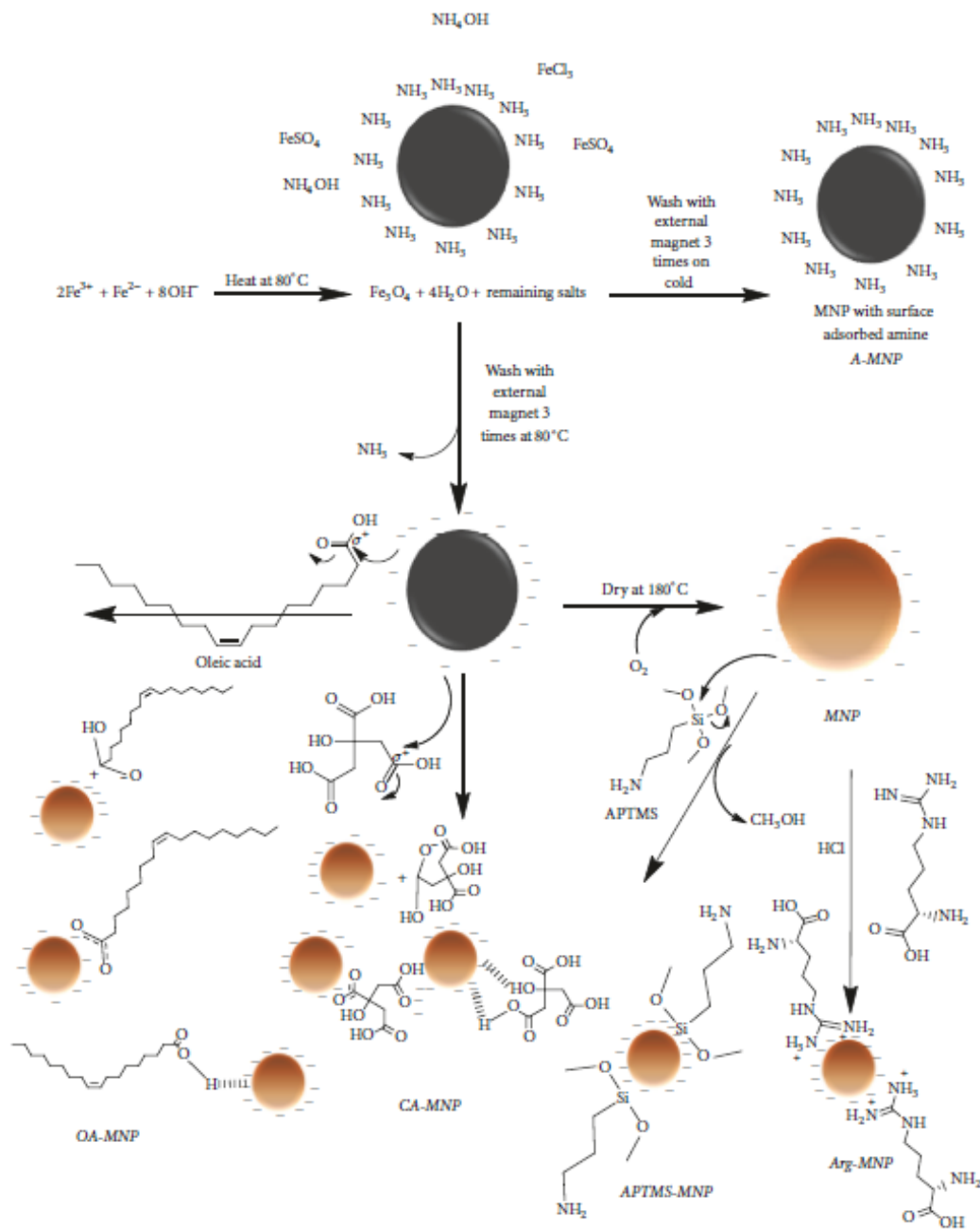
NPs de óxido de hierro han sido sintetizadas para la determinación de la actividad antibacterial y antibiofilm, a partir del recubrimiento y funcionalización con ácido cítrico, grupo amino, Aminopropil trimetoxi silano (APTMS), arginina y ácido oleico para obtener partículas hidrofílicas e hidrofóbicas con variaciones de potencial superficial desde -30 a 30 mV que determina su actividad superficial. Se reportan algunos estudios previos sobre la actividad antibacterial de NPs magnéticas de hierro y su carga superficial. La Tabla 1 presenta referencias de la aplicación de agentes de funcionalización superficial y la Figura 10 indica mecanismos de funcionalización en partículas magnéticas de óxido de Fe. (Shebl R., 2017)

Tabla 1. Aplicaciones de NPs magnéticas de Fe (MNP) funcionalizadas

Hierro recubierto o grupo funcional	carga superficial (mv)	hidrofílico/hidrofóbico	Análisis de estrés bacteriano	Efecto en bacterias
Fe funcionalizado con extracto de Henna y Gardenia	---	---	E.Coli, S.Enterica., P mirabilis,y S aureos	Crecimiento inhibido
OA-MNP	-40	Hidrofóbicas	S. aureus y P. aeruginosa	(i). crecimiento inhibido (ii) mostró actividad antibiofilm
Chitosan - MNPs	61,8	Hidrofílicas	E. Colli	Crecimiento inhibido
MNPs	43,7	Hidrofílicas		Crecimiento inhibido
CES-MNPs	-15,4	Hidrofílicas	S. aureus yand S. epidermis	Crecimiento inhibido
APTES-MNPs	32,6	Hidrofílicas		Crecimiento inhibido
PEG-MNPS	-7,7	Hidrofílicas		Sin efectos

Nota: Adaptada de Effect of Surface Charge and Hydrophobicity Modulation on the Antibacterial and Antibiofilm Potential of Magnetic Iron Nanoparticles. 2017

Figura 10. Funcionalización de NPs magnéticas de Fe



Nota: Effect of Surface Charge and Hydrophobicity Modulation on the Antibacterial and Antibiofilm Potential of Magnetic Iron Nanoparticles.2017

La funcionalización de la superficie de NPs, al modular el carácter hidrofílico-hidrofóbico, permite la estabilización de emulsiones determinada por su posición preferencial en la interfaz agua-aceite lo que representa una ventaja sobre los surfactantes convencionales.

2.3 Sistemas coloidales en EOR

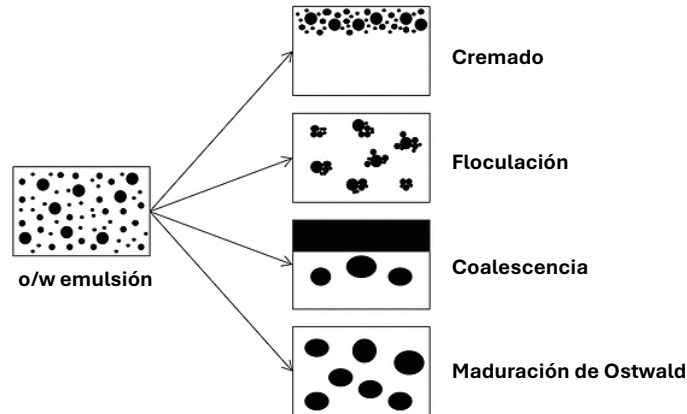
Los sistemas coloidales han emergido como una estrategia prometedora en los procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR), ofreciendo ventajas significativas sobre los métodos convencionales. Estos coloides, que pueden manifestarse como emulsiones, microemulsiones o suspensiones de NPs, facilitan el transporte eficiente de agentes activos hacia las interfaces aceite-roca-agua en el yacimiento. Particularmente, las emulsiones estabilizadas por NPs sólidas representan un avance notable, ya que combinan las propiedades tensioactivas necesarias para movilizar el petróleo residual con la capacidad catalítica de las partículas suspendidas. La incorporación de NPs de óxidos metálicos, como el Fe₂O₃, en estos sistemas coloidales permite no solo mejorar la estabilidad de las emulsiones bajo las condiciones extremas del yacimiento (alta temperatura, presión y salinidad), sino también promover reacciones de oxidación *in situ* que reducen la viscosidad del crudo pesado. Esta sinergia entre el comportamiento coloidal y la actividad catalítica convierte a estos sistemas en herramientas multifuncionales para incrementar significativamente la eficiencia de los procesos de combustión *in situ* y otros métodos térmicos de EOR.

2.3.1 Estabilidad de emulsiones

Una emulsión es una mezcla de dos o más líquidos inmiscibles en el cual uno de ellos es disperso en el otro líquido llamada la fase continua. Debido a que las emulsiones son termodinámicamente inestables no tienden a formarse de manera espontánea. Su estabilidad se refiere a la habilidad de resistir a cambios de sus propiedades en el tiempo. Por tanto, su

inestabilidad está relacionada con los mecanismos de rompimiento de la emulsión. La Figura 11 muestra la tendencia al rompimiento de emulsiones en ausencia de un emulsificante.

Figura 11. Esquema del rompimiento de emulsiones



Fuente: Percutaneous Penetration Enhancers Chemical Methods in Penetration Enhancement.2015

Entre los mecanismos de ruptura están el cremado o sedimentación, influenciados por la separación por densidad, la floculación por agregación de gotas sin ruptura de la capa emulsificante, coalescencia por fusión de gotas y formación de gotas más grandes por ruptura de la capa emulsificante y la maduración de Ostwald o crecimiento de gotas o partículas sin separación de fase.

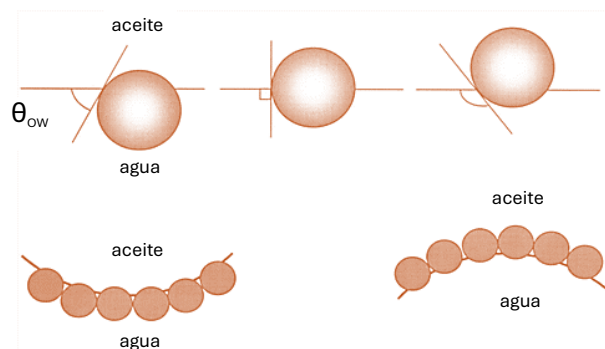
2.3.2 Estabilidad de emulsiones con NPs (Pickering)

Las NPs han emergido como estabilizantes eficaces de emulsiones Pickering debido a su elevada área superficial y el carácter anfifílico de su superficie. Las emulsiones estabilizadas por partículas llamadas emulsiones Pickering han tenido ventajas sobre las estabilizadas por surfactantes y aplicadas en amplios sectores industriales, sin embargo, son raramente aplicadas en procesos de recobro de hidrocarburos. Su tamaño nanométrico facilita además el transporte a

través de medios porosos, permitiendo aplicaciones en reservorios petrolíferos donde partículas de mayor tamaño causarían obstrucción. (Binks, 2002)

En presencia de partículas, los tipos de emulsiones (W/O y O/W por sus siglas en inglés Water/Oil siendo el numerador la fase dispersa) son determinadas en algunos casos por la mojabilidad de las partículas que las estabilizan, expresadas en términos del ángulo de contacto θ formado a partir de las partículas sólidas con la interfaz agua/aceite, donde la fase menos humectable al líquido llega a ser la fase dispersa. De esta manera, si $\theta < 90^\circ$, las partículas llamadas hidrofílicas se mantienen en la interfaz y estabilizan las emulsiones O/W, mientras que $\theta > 90^\circ$, llamadas hidrofóbicas se mantienen en la interfaz, pero estabilizan emulsiones W/O. Si las partículas son completamente mojables por agua o por aceite se mantienen dispersas en su fase y no generan emulsiones estables. La Figura 12 muestra un esquema de la estabilización de emulsiones con partículas sólidas de acuerdo con el ángulo de contacto. En la parte superior se aprecia la localización de partículas esféricas en el plano de la interfaz agua / aceite para un ángulo de contacto medido a través de la fase acuosa menor a 90° con mayor penetración o humectación en la fase acuosa, la partícula con igual ángulo de contacto y mayor a 90° . (Nina Dragicevic, 2015)

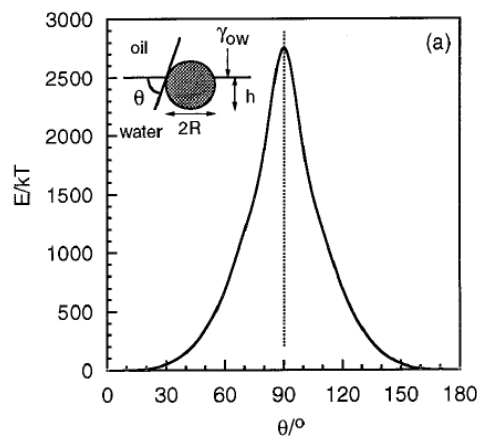
Figura 12. Partículas que estabilizan emulsiones



Nota: Modificado de Percutaneous Penetration Enhancers Chemical Methods in Penetration Enhancement. 2015

La fuerza para mantenerse una partícula en la interfaz agua/aceite está relacionada con el ángulo de contacto y la tensión interfacial γ_{ow} . La Figura 13 muestra un esquema de la variación de la energía E de adsorción de una esfera de radio 10 nm en una interfaz agua/aceite, en la cual se relacionan el ángulo de contacto con el tipo de emulsión que estabilizan las partículas.

Figura 13. Esquema de energía de fijación de partículas de radio R en una interfaz plana agua-aceite.



Nota: Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant Free Emulsions. 2000

Para una partícula esférica de radio R que se mantiene en una interfaz O/W, con un ángulo de contacto θ medido en la fase agua, la profundidad de inmersión h es igual a

$$h = R(1 + \cos \theta) \quad \text{Ecuación 1}$$

el área de contacto entre la partícula y el agua es

$$2\pi R h = 2\pi R^2(1 + \cos \theta) \quad \text{Ecuación 2}$$

El área planar de la interfaz O/W eliminada por la presencia de la partícula es

$$A_e = \pi R^2 \sin^2 \theta = \pi R^2(1 - \cos^2 \theta) \quad \text{Ecuación 3}$$

Si la partícula es lo suficientemente pequeña para despreciar el efecto de la gravedad y la interfaz se mantiene plana en la línea de contacto, la energía E necesaria para remover la partícula de la interfaz en la fase oleosa está dada por

$$E = 2\pi R^2(1 + \cos \theta)(\gamma_{SO} - \gamma_{SW}) + \pi R^2(1 + \cos^2 \theta)\gamma_{OW} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde γ es la tensión interfacial y los subíndices representan S sólido, O aceite y W agua.

Las tensiones se relacionan con el ángulo de contacto a partir de la ecuación de Young

$$\gamma_{SO} - \gamma_{SW} = \gamma_{OW} \cos \theta \quad \text{Ecuación 5}$$

Por tanto, la ecuación de energía se simplifica en

$$E = \pi R^2 \gamma_{OW} (1 + \cos \theta)^2 \quad \text{Ecuación 6}$$

A partir de las variaciones en la energía y la mojabilidad se encuentra la habilidad de partículas de diferentes mojabilidades para estabilizar emulsiones.

La determinación de la estabilidad de emulsiones se ha caracterizado a partir de aspectos como el tipo de emulsión, tamaño de gota, estabilidad, viscosidad, y propiedades interfaciales entre otras. De la misma manera se ha estudiado la influencia de las condiciones experimentales tales como mojabilidad de las NPs a partir de la funcionalización con estructuras de silanoles de diferente longitud de cadena alifática, concentración, su comportamiento en cada fase, concentración salina y pH de la fase acuosa y el tipo de aceite. (Friberg, 2005) (Bernard P. Binks, 2005) (Binks B, 2000)

2.3.3 Aplicaciones de emulsiones Pickering en procesos EOR

Las emulsiones Pickering han evolucionado más allá de su función tradicional como sistemas de estabilización coloidal, estableciéndose como plataformas versátiles para el transporte de partículas funcionalizadas hacia medios de difícil acceso.

Thompson et al. sintetizaron partículas de Mo en rangos de tamaño micro y nano partículas a partir de sales disueltas en emulsiones W/O, las cuales fueron inyectadas a un sistema poroso para descomposición térmica con condiciones de proceso de pozo simuladas. Los autores encontraron que bajo tratamiento térmico la formación de partículas de Mo en fase slurry condujo al mejoramiento de crudos pesados en emulsión. (Thompson J., 2008)

Nguyen et al. investigaron la aplicación de NPs de alcohol polivinílico (PVA) en emulsiones aceite-en-agua (O/W) para procesos de recuperación mejorada de petróleo. Sus resultados demostraron que las NPs de PVA inducen una reducción significativa de la viscosidad del fluido, lo cual se traduce en un incremento del factor de recobro. El estudio reveló que los PVAs de alto peso molecular con bajo grado de hidrólisis generan emulsiones más estables, efecto atribuido a la reducción del tamaño de partícula y la disminución de la tensión interfacial aceite-agua. Adicionalmente, se observó que el incremento en la concentración de polímero promueve la formación de gotas de menor tamaño, mejorando consecuentemente la estabilidad de las emulsiones y su efectividad en el proceso EOR. (Duy Nguyen, 2013)

Amanam y Kavscek estudiaron la combustión *in situ* catalizada por NPs de Cu en crudos extrapesados. El efecto del catalizador se midió a partir de la cinética de oxidación del crudo y la alteración del comportamiento en las regiones de baja temperatura, deposición de combustible y alta temperatura. El tamaño de las NPs de Cu juega un papel importante en la etapa de pre-combustión en deposición de combustible notando que Cu-NP-40 (40 nm) es más favorable que Cu-NP-100 (100 nm) en esta región de temperatura. Los resultados en el cambio del proceso y el fluido producido mostraron que el catalizador de Cu-NP afecta las reacciones de pre-combustión favoreciendo la producción de ácidos carboxílicos. (Kavscek, 2017)

2.3.4 Aplicaciones de NPs de Fe en oxidación de compuestos orgánicos

Larpent y Patin reportaron la oxidación catalítica de alcanos en micro emulsiones en fase reversa estabilizadas con (AOT) sodio bis(2-etilhexil) sulfosuccinato, por mezcla de dos micro emulsiones en fase reversa que contenían soluciones acuosas de sales de hierro (Fe⁺² y Fe⁺³) y una solución acuosa de H₂O₂ dispersada en alcanos líquidos como fase continua. La investigación establece que el sistema microemulsión es activo en la oxidación del enlace C-H de cicloalcanos, decalina, tetralina y alquilbencenos en compuestos oxidados como cetonas y alcoholes secundarios y terciarios a temperatura ambiente, mediante la formación de una especie de óxido de Fe (V) intermediario más rápido que el mecanismo de reacción de radicales de Fenton.

Además, las micro emulsiones por ser termodinámicamente estables, por acción del surfactante, presentan algunas ventajas como baja tensión interfacial agua- hidrocarburo, alta área interfacial y estabilización de intermediarios reactivos entre las micelas.

Tabla 2. Composición de la formulación de micro emulsiones con AOT 20%

Fase acuosa dispersa	Fase continua no polar	Máxima fracción de volumen
Agua	Hexano	0,13
Agua	Ciclohexano	0,14
H ₂ O ₂ 30%	Ciclohexano	0,39
FeCl ₃ (5%)	Ciclohexano	0,04
FeCl ₃ (1%)	Ciclohexano	0,1

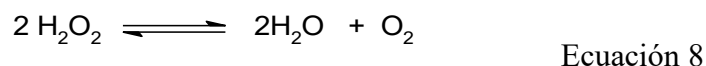
Nota: Oxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalyzed by iron salts or iron oxide colloids in reverse microemulsiones. 1992

Los resultados indican que la especie activa en el sistema de emulsión por reacción de peróxido de hidrógeno con sales de hierro involucra el par redox Fe⁺³/Fe⁺⁵ propuesto por Kramer. (Larpent Ch., 1992)



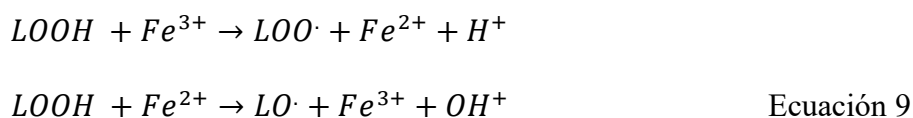
Ecuación 7

Lesin et al. estudiaron el craqueo de fracciones de crudo, catalizado por óxidos de Fe en presencia de peróxido de hidrógeno. Ellos reportan que, en presencia de partículas de Fe, la reacción de descomposición causa el craqueo del crudo, permitiendo una reducción en la viscosidad y la densidad del crudo y los productos refinados. Para este caso, el calentamiento induce la reacción exotérmica del peróxido y la evolución de oxígeno molecular.



El proceso ocurre por la formación de especies radicales activas y los iones de H⁺ y OH⁻ mediante la reacción de Fenton. (Lesina V., 2017)

Kasaikina et al. reportan la actividad catalítica de óxido de hierro (III) coloidal en la oxidación de aceite de palma con oxígeno atmosférico a 60°C. La reacción procede por un mecanismo de radicales. La presencia de antioxidantes del aceite, así como el contenido de fosfolípidos desacelera la reacción de oxidación de limoneno procediendo la reacción por medio de radicales. La mezcla de reacción contenía una cantidad fija de hidroperóxido de limoneno (LOOH). Para los iones de Fe el mecanismo de Haber-Weiss es bien conocido y puede ser descrito por la siguiente ecuación:



En esta, los radicales son activados por acción de la oxido-reducción del Fe (III) a Fe (II) y viceversa. La presencia de especies inhibitorias solubles en la fase oleosa no afecta la reacción debido a que los fosfolípidos permiten la formación de sistemas micelares inversos en los que las especies radicales se mantienen evitando su interacción. (Kasaikina O., 2012)

Hosseinpour et al. investigaron sistemáticamente el efecto de la actividad redox de NPs de óxidos metálicos de transición (Co₃O₄, NiO, CuO, Mn₂O₃, Fe₂O₃ y WO₃) sobre la cinética de pirólisis y oxidación de asfaltenos adsorbidos en sus superficies. Mediante análisis de oxidación a temperatura programada (TPO), determinaron que la capacidad de adsorción de asfaltenos disminuye en el orden NiO > Fe₂O₃ > WO₃ > Mn₂O₃ > CuO > Co₃O₄ > sílice, alcanzando valores de hasta 11% de incremento en la formación de coque para NiO comparado con asfaltenos vírgenes. La adsorción de asfaltenos sobre óxidos metálicos, favorecida por la presencia de grupos funcionales polares en su estructura molecular, facilita procesos de pirólisis bajo condiciones representativas de combustión *in situ* y promueve la oxidación catalítica en presencia de oxígeno. Los autores establecieron que la actividad redox de los óxidos metálicos presenta una correlación inversa con la energía de activación para oxidación de asfaltenos (Co₃O₄ < NiO < CuO ≈ Mn₂O₃ < Fe₂O₃ < WO₃), demostrando que una mayor actividad redox reduce significativamente las barreras energéticas del proceso oxidativo respecto a los asfaltenos no catalizados, lo que implica que la actividad de los óxidos en la reactividad de los asfaltenos constituye un factor importante para la combustión y el Upgrading de crudos. (Hosseinpour N., 2013) (Hosseinpourab N., 2014) (Nassar N. H. A., 2013) (Nassar N. H. A., 2011)

Mandilas et al. estudiaron la oxidación de NPs Fe⁰ a partir de diferentes morfologías y tamaños por medio de mediciones de TGA, como un aporte al ámbito de aplicación de nanomateriales de Fe como una alternativa para combustibles de motor de combustión interna, en los que se evidencia la ganancia de peso por acción de la formación del óxido de Fe (III), y se identifica la reactividad, con respecto del tamaño, de partículas de 85 nm de diámetro con respecto de otras de 50 y 25 nm, para el proceso de combustión con inyección de combustible en un dispositivo de combustión. (Mandilas Ch., 2016)

Han et al. estudiaron el mejoramiento de bitúmenes a partir de la adición de carbones soportados con Ni y dopados con Fe₂O₃, MgO, CeO₂ y ZrO₂, encontrando que todas las especies presentaban actividad catalítica para el craqueo del bitumen. El catalizador de Carbón-Ni-Ce con relación Ce/Ni de 0.4 presentó los mejores resultados para el proceso catalítico, con una reducción del contenido de compuestos de N y S de 50.5 y 45.8% respectivamente y un incremento de la fracción de bitumen liviano <360°C de 10.1%. (Han J., 2014)

Dentro de los avances que hemos desarrollado en el Centro de investigaciones en catálisis CICAT, hemos analizado la descomposición térmica de la fracción de asfaltenos extraída de un crudo pesado a partir de TGA y DSC en presencia de diferentes tipos de óxidos metálicos con lo que se ha llegado a establecer efectos en la reducción de la temperatura de combustión para el caso de óxidos de Fe (II) y Fe (III) en los que a 370°C se alcanzan porcentajes de pérdida de masa de 79.1 y 78.5% respectivamente, comparados con un 29.82% en ausencia de catalizador.

De esta manera, catalizadores de óxidos de Fe con alta estabilidad térmica han sido efectivamente aplicados a la oxidación catalítica de fracciones de petróleo.

El estudio sistemático de las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos empleando nanocatalizadores de Fe₂O₃ en sistemas coloidales ofrece muchos beneficios tanto científicos como prácticos para la industria petrolera. Esta investigación no solo busca profundizar en la comprensión de los sistemas catalíticos a escala nanométrica, sino que también proporciona las bases para la recuperación mejorada de crudo empleando NPs que pueden generar impactos en el sistema emulsionado. La optimización de estos sistemas podría traducirse en una reducción significativa de las operaciones asociadas a los procesos de EOR, mayor recuperación de hidrocarburos de yacimientos maduros, y una disminución en el consumo de energía y emisiones contaminantes. Además, el conocimiento generado sobre las interacciones entre nanocatalizadores

y sistemas coloidales tiene potencial de transferencia hacia otros sectores industriales, como la remediación ambiental, la síntesis química verde y el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales. Por tanto, esta línea de investigación representa una inversión estratégica con impacto positivo tanto en la eficiencia económica de la producción petrolera como en la transición hacia tecnologías más sostenibles dentro de esta industria.

3. Síntesis de Nps con Actividad Interfacial Modulada

La nanotecnología ha emergido como una disciplina transformadora en la industria del petróleo y gas, ofreciendo soluciones innovadoras en todas las etapas del proceso productivo. Las NPs, caracterizadas por su tamaño nanométrico (1-100 nm), elevada área superficial específica y propiedades fisicoquímicas únicas, han demostrado un potencial excepcional para mejorar la eficiencia de los procesos de recuperación de hidrocarburos.

En upstream, las NPs han mejorado significativamente la exploración y extracción de petróleo y gas. Se utilizan sensores de NPs para detectar reservorios subterráneos con mayor precisión. En la perforación, los fluidos de perforación con NPs ofrecen mayor estabilidad, lubricación y capacidad de transporte de desechos. Para la recuperación mejorada de petróleo (EOR), las NPs pueden alterar las propiedades de los fluidos y rocas del yacimiento, aumentando la movilidad del crudo y permitiendo extraer más de los pozos maduros.

Las NPs de óxido de hierro han recibido mucha atención debido a sus propiedades únicas, que incluyen súper paramagnetismo, alta relación superficie-volumen y facilidad de síntesis, lo que las hace adecuadas para diversas aplicaciones, incluida la producción de petróleo. La síntesis de NPs de óxidos de Fe se puede lograr a través de varios métodos, como coprecipitación, descomposición térmica y síntesis hidrotermal, cada uno de los cuales ofrece control sobre el tamaño de partícula, la forma y la cristalinidad.(Yakasai et al., 2022) (Qiao et al., 2019)

Las NPs de Fe₂O₃ funcionalizadas son especialmente prometedoras en la producción de petróleo por sus propiedades catalíticas y su capacidad para mejorar la recuperación de petróleo. Sus propiedades magnéticas facilitan su separación y reciclaje, lo que las hace rentables y respetuosas con el medio ambiente.(Morelos-Santos et al., 2022)

Específicamente, las NPs de Fe₂O₃ (hematita) han mostrado prometedoras aplicaciones en procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR), actuando como agentes modificadores de mojabilidad, reductores de tensión interfacial y estabilizadores de emulsiones.

La síntesis controlada de NPs de Fe₂O₃ representa un aspecto crítico para su aplicación exitosa en la industria petrolera.(Bari et al., 2015)

Un desafío importante de las NPs de Fe es su tendencia a la agregación, lo que reduce su estabilidad y eficacia en condiciones de yacimiento. Se ha demostrado que la funcionalización con diversos agentes, como el 3-aminopropiltriethylsilano (APTES) y el tetraetilortosilicato (TEOS), mejora su estabilidad y rendimiento(Yakasai et al., 2024). Estas NPs funcionalizadas presentan una mayor estabilidad coloidal, menor sedimentación y una mayor eficiencia en la recuperación de petróleo.(Yakassai et al., 2023)

En este capítulo se presentan las consideraciones fundamentales para la selección de NPs de óxidos de hierro (Fe₂O₃) destinadas a aplicaciones en estabilización en emulsiones, considerando criterios de reactividad superficial, control de síntesis, estabilidad térmica y capacidad de dispersión en diferentes fases fluidas. Se propone una ruta de síntesis novedosa que permite el control morfológico y dimensional de las NPs, complementada con una estrategia de funcionalización superficial mediante agentes de Silicio para modular de manera controlada su actividad interfacial. La caracterización exhaustiva mediante técnicas analíticas avanzadas (XPS, DRX, FTIR, TEM, TPO, TPR y área BET) proporciona información estructural y superficial esencial para la identificación, control y optimización de los procesos de síntesis y funcionalización, estableciendo las bases para correlacionar las propiedades nanométricas con el desempeño en aplicaciones de oxidación de compuestos orgánicos.

3.1 Metodología

3.1.1 Selección y síntesis preliminar de óxidos de Fe

Dos óxidos de Fe (FeO y Fe₂O₃) se sintetizaron para determinar el óxido que cumpliera con las mejores condiciones para la aplicación buscada en este trabajo. La selección del óxido de Fe se realizó teniendo en cuenta las siguientes premisas:

- El óxido de Fe debe mantenerse estable en su estructura cristalina bajo condiciones ambientales de presión y temperatura
- Presentar grupos OH disponibles en la superficie para su funcionalización
- Tamaño en el orden de nanopartícula (1-100 nm)
- Actividad catalítica a la oxidación de compuestos heteroatómicos

Uno de los parámetros es la factibilidad de reducir el efecto de agregación, que es indeseable en nanotecnología y se conoce comúnmente como aglomeración, fenómeno que ocurre cuando las NPs se unen formando grupos o aglomerados más grandes, perdiendo así algunas de sus propiedades y características únicas a nano escala, entre ellas el área superficial. Debido a esto, las NPs tienden a ser termodinámicamente inestables y propensas a aglomerarse para reducir su energía superficial. Esta aglomeración puede ocurrir durante la síntesis, manipulación, almacenamiento o procesamiento de los nanomateriales. Dentro de las características indeseables están la pérdida de la reactividad química, conductividad eléctrica o propiedades ópticas, la dificultad en el procesamiento posterior de la síntesis de nanomateriales, como la dispersión uniforme en matrices líquidas.(J. Liu et al., 2023)

3.1.2 Procedimientos de síntesis preliminar para la selección del óxido

El método de coprecipitación es una técnica ampliamente utilizada para sintetizar NPs de óxido de hierro debido a su simplicidad, rentabilidad y capacidad de producir productos altamente

puros. El método de coprecipitación implica aumentar el pH de una solución que contiene iones ferrosos (Fe²⁺) y férricos (Fe³⁺) añadiendo una base, lo que conduce a la formación de NPs de óxido de hierro. (Besenhard et al., 2020) (Lagrow et al., 2019)

Se sintetizaron óxidos de Fe por coprecipitación de sales de FeCl₂ y FeCl₃ marca Merck con pureza del 99%, con soluciones preparadas a partir de bases como NaOH y NH₄OH marca Merck. Los óxidos obtenidos fueron FeO y Fe₂O₃ a partir de FeCl₂·4 H₂O, FeCl₃·4H₂O, y solución básica de NaOH.

Las reacciones se llevaron a cabo en relación estequiométrica a partir de 10 mmol del precursor de Fe en 50 mL de agua desionizada, agitación magnética de 500 rpm y calentamiento a 70°C con ambiente de N₂ para evitar la oxidación del Fe(II) a Fe(III). Posteriormente, se adicionó la solución de NaOH 2 M gota a gota y se dejó agitar por 5 min. Los productos magnéticos obtenidos se separaron con un imán y se hicieron lavados de los sólidos con agua desionizada tipo I, acetona y diclorometano (DCM) marca Merck grado reactivo para secar los sólidos a 50°C y evitar la agregación fuerte de las partículas obtenidas. Posteriormente, se llevaron a calcinación a 200°C. El esquema se presenta en el ANEXO I.

3.1.2.1 Pruebas de evaluación de la actividad catalítica en la oxidación de asfaltenos de petróleo. Los óxidos FeO y Fe₂O₃ obtenidos fueron mezclados con una solución de asfaltenos extraídos de un crudo representativo de los crudos pesados de Colombia y se analizó la reactividad de los óxidos de Fe en la oxidación de los asfaltenos por medio de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El procedimiento de extracción de asfaltenos y la impregnación se presenta en el ANEXO II.

Para la impregnación de los asfaltenos sobre los sólidos se preparó una solución de Asfaltenos al 2.26% m/v en diclorometano y se adicionaron 200 µl de la solución sobre 0.05 g de

cada sólido dentro de un vial de microcentrífuga Ependorf de 1 ml, se mojó la superficie de sólidos y se llevó a una estufa a 90°C por 5 min para eliminar el solvente. La relación de asfaltenos por gramo de catalizador (0.009 g Asfalteno/g cat) es lo suficientemente baja para observar la actividad superficial y el efecto del sólido en la oxidación.

3.1.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se analizó la actividad en la oxidación de los sólidos sintetizados a partir de la exposición de los sólidos impregnados con una razón de calentamiento de 10 °C/min, manteniendo un flujo de aire de 1 ml/min por medio de mediciones de pérdida de masa y calorimetría diferencial. Las medidas de DSC fueron realizadas en un calorímetro Q10 V8.1 Build 261 de TA Instruments usando un porta muestra de aluminio.

Las curvas de termogravimetría se obtienen usando una balanza termogravimétrica TGA 5500 de TA Instruments con una exactitud de ±0.1% de peso, con un porta muestras de aluminio del GIP (Grupo de Investigaciones en Polímeros) de la UIS. Se usó una razón de calentamiento de 10 °C/min hasta los 600 °C, en presencia de aire a 25 ml/min.

El análisis se realizó a partir de las pérdidas de masa de asfaltenos en presencia y ausencia de los óxidos de Fe y de la cantidad de energía térmica de la reacción.

3.1.2.3 Evaluación de la actividad superficial para funcionalización. La actividad superficial se refiere a la capacidad de las superficies de los materiales para interactuar química o físicamente con su entorno, determinada por las propiedades y características de los átomos, moléculas o grupos funcionales presentes en la superficie. Durante la síntesis de Fe₂O₃ se presentan fases de Fe(OH)₃ y durante el envejecimiento FeOOH hasta la formación del óxido de interés. Para la modulación de las propiedades superficiales de las NPs se requiere de la presencia de grupos OH superficiales disponibles. Para asegurar la presencia de grupos OH en superficie se realizaron

síntesis de partículas de Fe(OH)₃, FeOOH y Fe₂O₃ por medio de envejecimiento y la calcinación de Fe(OH)₃ siguiendo las relaciones estequiométricas por pérdida de masa. Posteriormente, se tomaron espectros de absorción IR empleando una celda ATR (Attenuated Total Reflectance) acoplada a un equipo espectrofotómetro Nicolet iS50 FTIR, con una resolución de 4.0 cm⁻¹ en el rango de número de onda de 450 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, y se compararon las regiones de presencia de absorción de los enlaces -OH, con el fin de modificar las características de la síntesis para la funcionalización posterior.

3.1.3 Optimización de la síntesis de NPs de Fe₂O₃

La hipótesis propuesta para la oxidación de compuestos heteroatómicos en interfaces agua/aceite empleando NPs de Fe con actividad interfacial modulada, requiere de la síntesis de NPs del óxido de Fe estable con un alto rendimiento, área y dispersión de grupos OH superficiales para la funcionalización y el tamaño de partícula.

El Fe₂O₃ es un óxido metálico con diversas estructuras cristalinas tales como hematita (α -Fe₂O₃), β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ (maghemita) y ϵ -Fe₂O₃. Su polimorfismo natural ha sido conocido por mucho tiempo. Las cuatro fases fácilmente se someten a varias transformaciones de fase por acción de la temperatura o la presión generalmente formando la fase hexagonal α -Fe₂O₃ que es la fase polimórfica termodinámicamente estable bajo condiciones ambientales.

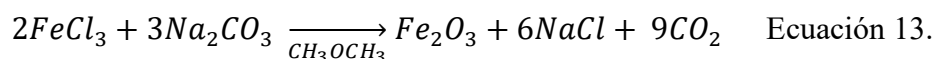
3.1.3.1 Síntesis de nanopartículas de Fe₂O₃ y parámetros de optimización. La síntesis de Fe₂O₃ se realiza a partir de la reacción de neutralización de FeCl₃ con una base teniendo en cuenta que el cloruro de hierro se disocia en el agua para formar el hidróxido de Fe y HCl responsable del pH de la solución.

El HCl es neutralizado con NaOH para la formación del precipitado Fe(OH)₃, el producto es llevado a mufla sobre los 200°C para eliminar agua y formar el Fe₂O₃ según las ecuaciones 10 a 13.



La síntesis de partículas de Fe₂O₃ se modificó cambiando la ruta de reacción para llegar directamente al óxido según la ecuación 13, evitando la formación del Fe(OH)₃ y generando la precipitación del Fe₂O₃. Con esta propuesta se reduce la etapa de calcinación manteniendo una proporción de grupos OH en la superficie necesarios para la funcionalización.

La reacción que se propone es:



Se pesa en balanza analítica 1.0 g +/- 0.1 mg de FeCl₃.6H₂O marca J. T. Backer y se disuelven en 50 mL de acetona marca Merck grado reactivo. La solución es filtrada a través de filtro de 2 μm y se afora en un balón de 100 ml. Se pesan 1.0 g de Na₂CO₃ marca Sigma y se aforan en un balón de 10 mL con agua tipo 1 millipore microfiltrada. Se adicionan a un balón de fondo plano el volumen correspondiente de solución de Na₂CO₃ y agua, se carga el embudo de adición con el volumen correspondiente a la solución de FeCl₃. La solución de Na₂CO₃ se agita vigorosamente por 5 min y se adiciona gota a gota la solución de FeCl₃ en acetona a temperatura ambiente mientras se aprecia la generación de gases de CO₂. Al terminar la adición se mantiene en agitación por 10 min. La solución final es centrifugada para remover las partículas y se lavan con tres porciones de agua:acetona 5:1, dos de acetona para remover el exceso de agua y una de diclorometano. La muestra es llevada en los tubos de centrifuga a la estufa a 60°C por 1 hora para

evaporar el residuo de diclorometano, se transfiere a un crisol y es llevada a la mufla a 180°C por 3 horas.

3.1.3.1.1 Influencia del pH y la temperatura en el tamaño de partícula. Para la síntesis de partículas de Fe₂O₃ se estudió el control del tamaño de partícula a partir de la variación de la concentración de las soluciones de Fe₂O₃ y Na₂CO₃, el efecto del pH final de síntesis y la temperatura, y se analizaron los tamaños de partícula dispersas en agua por dispersión de luz en un equipo Litesizer 500, mediante la técnica Dynamic Light Scattering (DLS) la cual se basa en el movimiento browniano de partículas dispersas. En una cubeta de borosilicato se adicionan 2 mL de dispersión de partículas de Fe₂O₃ aproximada de 10 mg/mL en agua tipo I y se realizan las mediciones en modo Backscattering.

3.1.3.2 Estabilidad y distribución de partículas de Fe₂O₃ en mezclas agua:ciclohexano.

Se realizaron pruebas con mezclas agua:ciclohexano para determinar la distribución normal de las partículas en sistemas binarios agua/ciclohexano por acción del tamaño de partícula. Para esto se propuso el siguiente procedimiento:

Se preparó una mezcla de 6 mL 50:50 agua ciclohexano y se llevó a ultraturrax a 9000 rpm por 30 s hasta formar la emulsión.

Con cronómetro se tomaron las alturas correspondientes a la separación de 1 min, 2 min y 6 min para la fase acuosa que se separa mejor permitiendo el paso de la luz a través del sistema.

Se midieron los volúmenes correspondientes a las alturas de separación y se calculó el porcentaje de separación.

Se realiza el procedimiento de formación de la emulsión por 30 s y se inicia el conteo del tiempo de ruptura de la emulsión adicionando una mezcla de NPs suspendidas en agua a una concentración de 2000 ppm

3.1.4 *Funcionalización superficial de NPs de Fe₂O₃*

3.1.4.1 **Procedimiento de funcionalización.** Se analizaron las variables de funcionalización de superficies con agentes de sililación. Se propuso una ecuación para determinar la proporción de agente de funcionalización necesario para cubrir el porcentaje estimado de la superficie y se determinó el tipo de agente que muestra las mejores modulaciones de ángulo de contacto.

Para la funcionalización de Fe₂O₃ se propuso un diseño experimental en el que se varía el tiempo de reacción, la concentración de partículas de Fe₂O₃ y la longitud de la cadena de agente de silano manteniendo constantes la temperatura, la proporción molar de agente funcionalizante y la agitación. El procedimiento de funcionalización es el siguiente:

0.2 g de partículas humectadas al 97% se dispersan en etanol al 95% y se agitan por 20 min para formar una dispersión homogénea. Se adicionan, según los cálculos para una masa molecular de 122.2 g/mol de propiltriethoxy silano, 30 µL de reactivo al 97% y se deja en agitación a temperatura ambiente por una hora. Terminada la funcionalización se lavan y centrifugan con etanol, se realiza un secado a 110°C por 10 min y se preservan. La medición del ángulo de contacto se realizó dispersando 10 µl de mezcla de partículas funcionalizadas en alcohol sobre un porta muestras de vidrio. El comportamiento hidrofílico o hidrofóbico se caracterizó midiendo el ángulo de contacto entre la superficie del material y una gota de agua. La medida se realizó con el software ADVANCE en un analizador de tamaño de gota DSA24E (KRÜSS) ajustando el modelo de Young-Laplace.

3.1.4.2 **Seguimiento a la funcionalización a partir de espectroscopía infrarroja.** Se realizaron las tomas de los espectros de absorción infrarroja de las partículas funcionalizadas del diseño experimental para determinar el grado de funcionalización relativo al ángulo de contacto,

debido a que los bajos resultados para el PTMS pudieran ser considerados como funcionalización baja o nula. Se comparan los espectros tomados en reflectancia difusa de radiación infrarroja (DRIFT) con reflectancia total atenuada (ATR-IR) para determinar la funcionalización superficial.

3.1.4.3 Cinética de funcionalización de NPs de Fe₂O₃. Se determinó el comportamiento cinético de funcionalización de NPs Fe₂O₃ con HDTMS a partir de una solución de NPs Fe₂O₃ por adición del agente de silano heptadecil trimetoxisilano (HDTMS) y se realizaron las mediciones a diferentes tiempos del ángulo de contacto y del espectro FTIR-ATR. Alcanzado el tiempo de reacción la muestra es centrifugada y lavada con agua desionizada hasta la remoción del agente de funcionalización no absorbido en la superficie de las NPs. Una parte de la muestra es dispersada nuevamente en etanol y analizado el ángulo de contacto, otra parte de la muestra es secada en estufa a 120°C y tomado el espectro de absorción FTIR en la celda ATR. Se determinó la concentración mínima para la funcionalización a partir de dispersiones de NPs para alcanzar el ángulo de contacto deseado.

3.1.5 Técnicas de caracterización de NPs Fe₂O₃

La caracterización fisicoquímica de las NPs de Fe₂O₃ constituye un aspecto fundamental para establecer relaciones estructura-propiedad-función que permitan comprender su comportamiento catalítico e interfacial. Se empleó un conjunto complementario de técnicas analíticas avanzadas para examinar diferentes propiedades de los materiales sintetizados.

3.1.5.1 Difracción de rayos X (DRX). De la síntesis de partículas de Fe₂O₃ a partir de dos soluciones al 0.08% y 2% se analizaron sus perfiles de difracción de rayos X (DRX) para determinar la fase cristalográfica y el efecto en la cristalinidad por acción del método propuesto de síntesis. Las muestras fueron homogenizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de partícula menor a 38 μm (400 mesh). Posteriormente, las muestras fueron montados en porta

muestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci.

3.1.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se realizaron tomas de microfotografías en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 Super Twin TMP de FEI en el laboratorio de TEM del centro de microscopía avanzada de la Universidad de Antioquia, en la que para la preparación de la muestra se realizó una dilución con una cantidad muy pequeña de muestra en un disolvente orgánico, habitualmente etanol, se dispersó la muestra en el solvente y se llevó la solución en una sonda de ultrasonido para garantizar una mejor dispersión del material, se depositó una gota sobre una rejilla con película de carbono, en la que una vez seca la muestra se analizó en el microscopio.

3.1.5.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Un análisis textural fue llevado a cabo a partir de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta es una técnica superficial muy sensible empleada para estudiar la composición química superficial de hasta 10 nm de profundidad y los estados electrónicos de los elementos presentes a excepción de los elementos H y He, proporcionando la concentración relativa de los elementos en la superficie. Este análisis indica el ambiente o el entorno químico de los elementos en la superficie del material.

Los experimentos XPS se grabaron usando la plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS / UPS construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Durante el análisis la presión en la cámara de análisis fue aproximadamente 1×10^{-9} Pa. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X de Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 15 eV para los espectros de alta resolución. La

compensación de carga superficial se controló usando un *Flood Gun* (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a 70 μ A - 3.5eV. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis.

Las muestras se montaron sobre cinta conductora de cobre en porta muestras metálicos de acero inoxidable para el análisis y provistos por el fabricante SPECS. Estos porta muestras están conectados eléctricamente al espectrómetro. Se analizaron las Np de Fe₂O₃ y las funcionalizadas con ángulos de contacto < 90° y > 90°.

3.1.5.4 Análisis textural por fisisorción de N₂. El método BET (Brunauer-Emmett-Teller) es una técnica ampliamente utilizada para determinar el área superficial de materiales porosos, incluidos los catalizadores. Este método se basa en la adsorción física de moléculas de gas (típicamente nitrógeno) en la superficie del material a temperatura constante (usualmente a la temperatura del nitrógeno líquido, 77 K). El resultado se expresa generalmente en metros cuadrados por gramo (m²/g) y representa la superficie total disponible por unidad de masa del material analizado. El procedimiento implica la medición de la cantidad de gas adsorbido a diferentes presiones relativas, lo que permite la construcción de una isoterma de adsorción. A partir de esta isoterma, utilizando la ecuación BET, se calcula el volumen de gas necesario para formar una monocapa en la superficie del material. Conociendo el área ocupada por una molécula de gas adsorbido, se puede calcular el área superficial total. Los valores típicos de área superficial BET para catalizadores pueden variar ampliamente, desde unos pocos m²/g para materiales no porosos hasta más de 1000 m²/g para materiales altamente porosos como zeolitas o carbones activados, proporcionando así una medida crucial de la cantidad de superficie disponible para la catálisis. Para el caso de Fe₂O₃ se han reportado áreas superficiales dependiendo del método de síntesis. La Tabla 3 muestra algunas referencias de áreas superficial con el método de síntesis.

Tabla 3. Variación de área superficial de NPs de Fe₂O₃ con el método de síntesis

Método de síntesis	Superficie (m²/g)	Referencia
Vía solvotérmica	41,86	(Shariatzadeh et al., 2022)
Molino planetario	14,96	(Arbain et al., 2011)
Díametros de gradiente	5,9 a 52,3	(C. Wu et al., 2006)
Método de autocombustión	5,4 a 7,64	(Mei et al., 2014)
Método sol-gel de Pechini	76	(Hjiri et al., 2024)
Método sol-gel	57	(Hjiri et al., 2024)
Esterificación asistida por microondas	83	(Y. Li et al., 2009)

Se pesaron cerca de 200 mg de dos muestra sintetizadas con diferente tamaño de partícula y funcionalizadas para observar la variación de los parámetros texturales por efecto de la distribución de moléculas de HDTMS en una celda de borosilicato con diámetro de 9 mm. Previamente a cada análisis, la muestra fue desgasificada para remover impurezas adsorbidas en la superficie, esto se realizó durante 12 h a 120 °C y bajo vacío en el equipo Vac Prep 061 (Micromeritics) para evitar los efectos de cambio de fase por acción térmica. Las isothermas fueron medidas en un equipo 3FLEXTM (Micromeritics) en un rango de presiones relativas (P/P₀) de 0.010 y 0.996. Los datos fueron analizados con el software 3FLEX V.4.03 (Micromeritics). La superficie específica de la muestra fue calculada mediante el método BET para el cual el intervalo de aplicación se ajustó mediante el criterio de la transformada de Rouquerol. (Rouquerol et al., 1999)

Figura 14. Analizador de área superficial 3FLEXTM (Micromeritics)

3.1.5.5 **Reducción/oxidación a temperatura programada (TPR/TPO).** Se analizaron muestras de NPs de Fe₂O₃ junto con un blanco de solo lana de vidrio en un ciclo de reducción/oxidación para estudiar las temperaturas de reducción y oxidación en el sistema de caracterización de catalizadores y de mediciones cinéticas y termodinámicas CATLAB mostrado en la Figura 15.

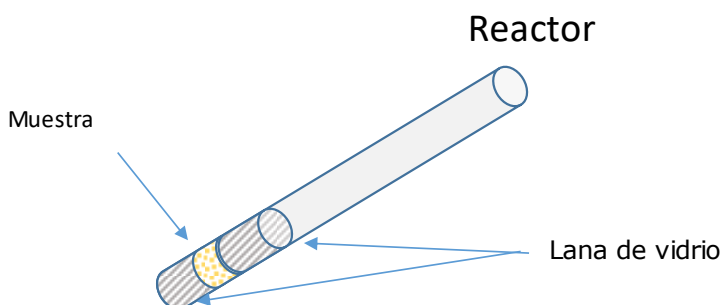
Figura 15. Equipo para evaluación de catalizadores CATLAB



Una masa de 0.02 g catalizador se introdujo en un tubo reactor de cuarzo previamente llenado en la parte inferior con lana de vidrio y se cubrió nuevamente con otra porción de lana de vidrio como muestra la Figura 16.

El reactor se instala en el horno del equipo y se ajustan los parámetros de medida en el detector de masas. Se ajustan los flujos de gas inerte Ar y se programó la rampa de calentamiento para la prueba y se tomaron los datos del detector de masa.

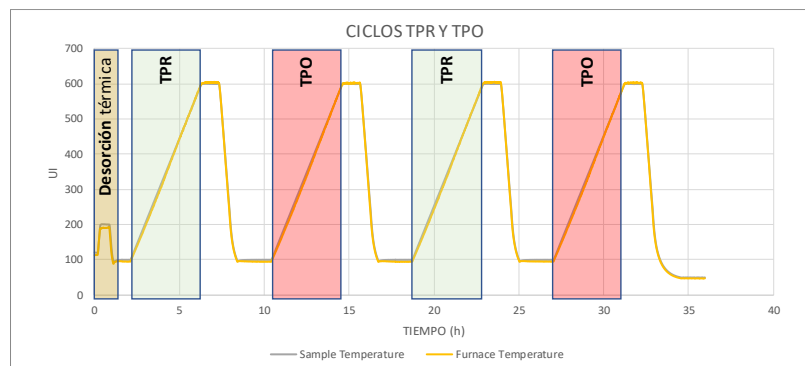
Figura 16. Esquema de carga de muestra en reactor



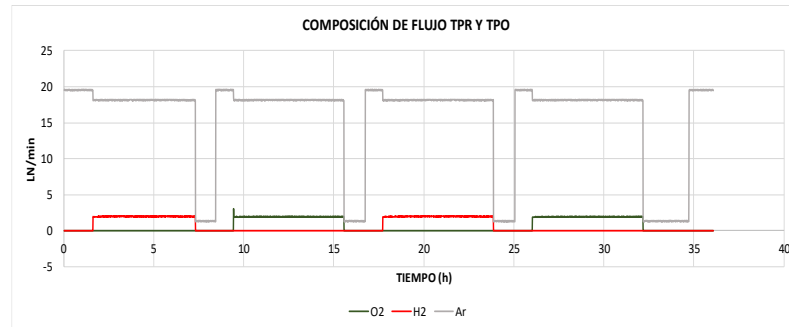
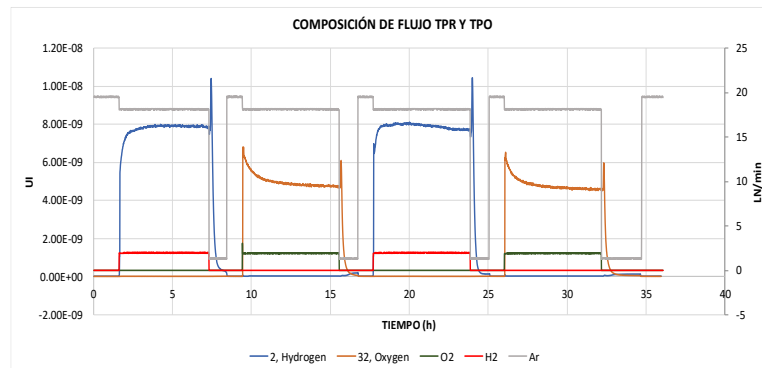
Las corridas se realizaron a 20 L/min compuestos por Argón en las etapas de desorción inicial y las de enfriamiento, y 2 L/min para H₂ y O₂ en las dos etapas TPR y TPO respectivamente mezcladas con Ar. Debido a la presencia de O₂ en la composición del gas de Ar se redujo el flujo en la etapa de enfriamiento a 2 L/min.

La temperatura se estableció en tres regiones, las rampas de temperatura de calentamiento se establecieron en 2°C/min, la primera región corresponde a desorción térmica hasta 200°C para eliminación de gases adsorbidos en la superficie del catalizador en condiciones ambientales, se mantiene isotérmico por 45 min y se llevó a enfriamiento hasta 100°C, se deja en isotérmico a 100°C y por 1 hora; en la segunda región se ajustaron los flujos de Ar y H₂ para iniciar la TPR hasta 600°C y en isotérmico por 1h, se enfrió en sistema hasta 100°C nuevamente y se dejaron 2 h en isotérmico para el ajuste de gases; en la tercera región se ajustan los gases Ar y O₂ para la TPO hasta 600°C y se repite el ciclo como se describe en la Figura 17.

Figura 17. Zonas térmicas de desorción, TPR y TPO en equipo CATLAB



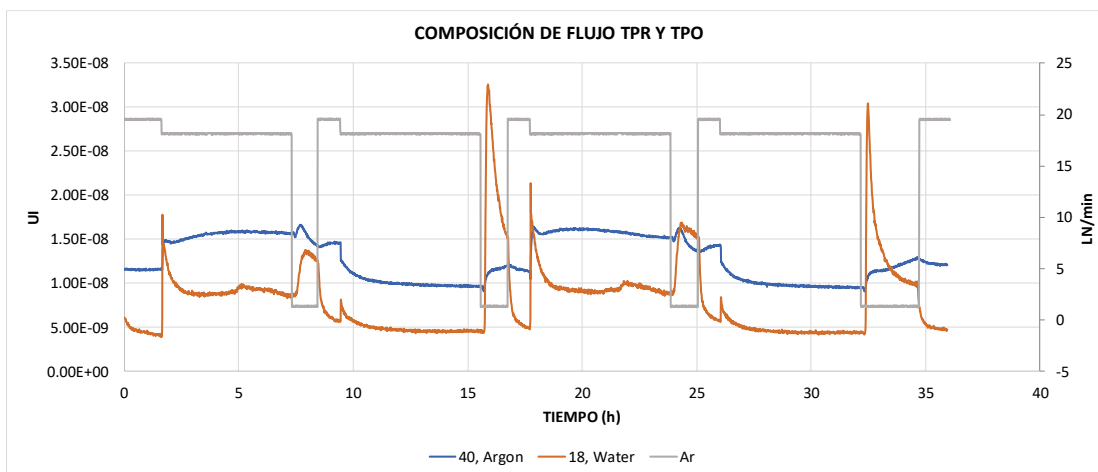
El flujo tanto de H₂ como de O₂ son adecuados con la configuración del controlador de flujo y ligeramente estables durante los dos ciclos. La Figura 18 muestra la programación de composición de flujo en las regiones de temperatura. Para el caso del H₂ en la Figura 19 se observa un aumento relativo al inicio de la inyección contrario al comportamiento del O₂ como si indicara un consumo como muestra la Figura 19.

Figura 18. Composición del sistema de flujo de gases para TPR y TPO**Figura 19. Blanco de gases en las zonas de TPR y TPO**

Sin embargo, para el flujo de Ar y la presencia de agua se observan resultados poco estables como se aprecia en la Figura 20. Se observa la aparición de agua al inicio de las inyecciones de H₂, esto puede ser por reducción a baja temperatura (100°C) o por presencia de O₂ adsorbido en la superficie presente en la composición del Ar, lo que es más probable. Otra característica para analizar es el aumento en la detección de la señal de Ar en las etapas de reducción y la disminución de la señal en la etapa de oxidación. El agua presenta un comportamiento atípico. Al inicio existe una proporción que puede ser entendida como una desorción con la temperatura, pero se observa la formación de agua en el cambio de alimento con la adición de H₂, esto se explica por presencia de O₂ en la composición del gas de arrastre con adsorción en la superficie, la cual reacciona en presencia de H₂ formando agua, en la etapa de enfriamiento la adición de Ar nuevamente por el contenido de O₂ genera un pico de agua por la adsorción de H₂ en la superficie; un pico a 440 °C

en la etapa de hidrogenación la cual se repite en el segundo ciclo posiblemente agua quemisorbida relativa de sitios de fuerte adsorción. Estos resultados se toman como blanco del proceso.

Figura 20. Formación de agua en blanco de ciclos TPR y TPO



Con base en el análisis y configuración de los flujos de gases, la muestra de Fe₂O₃ de 0.0256 g se cargó en un tubo reactor y se llevó al CATLAB para análisis TPR y TPO y se realizaron comparaciones con otros dos catalizadores de referencia.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Selección de óxidos de Fe

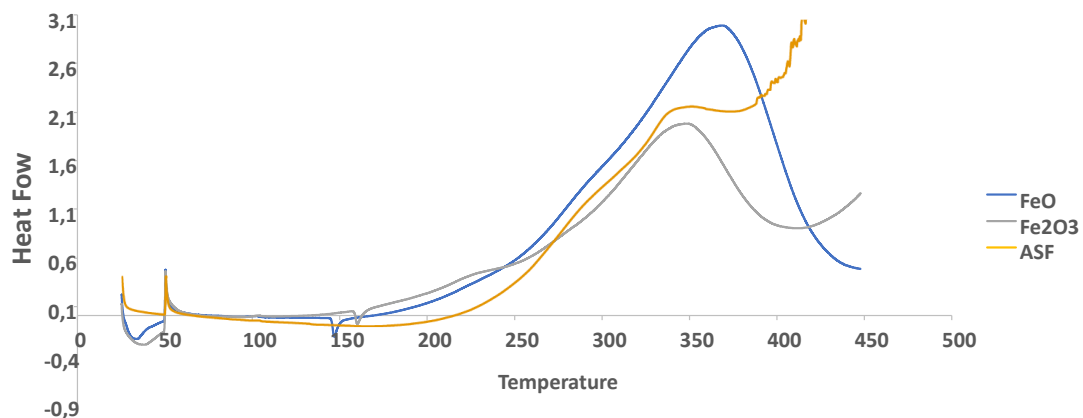
Inicialmente se determinó el procedimiento para la obtención de los óxidos por coprecipitación y se encontró que las síntesis de los dos óxidos muestran una alta velocidad de formación del producto precipitado.

3.2.1.1 Evaluación del efecto catalítico en la oxidación de asfaltenos por TGA y DSC

Los dos óxidos de Fe (FeO y Fe₂O₃) fueron impregnados con una solución de Asfaltenos en DCM extraídos del crudo pesado para la determinación el efecto catalítico frente a la oxidación por medio de análisis de los perfiles termogravimétrico (TGA) y de caloría diferencial de barrido (DSC).

La Figura 21 muestra los perfiles térmicos de DSC hasta 450°C para determinar el efecto catalítico de las NPs FeO y Fe₂O₃ en la oxidación de asfaltenos a bajas temperaturas y el comportamiento sin catalizador.

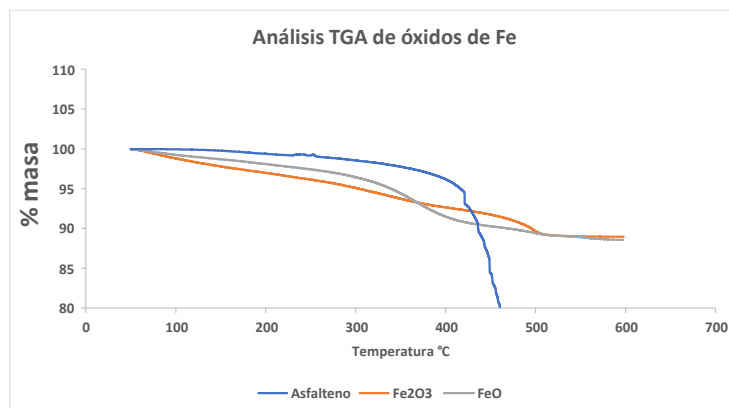
Figura 21. Perfiles térmicos DSC de reacción de oxidación de asfaltenos sobre óxidos de Fe



De la Figura 21 se aprecia el inicio de reacciones exotérmicas a partir de 120°C con la aparición de un pico de absorción de calor a 146.45°C para FeO y 159.86°C para Fe₂O₃. En el perfil DSC de la muestra de asfalteno sin óxido, el proceso de descomposición exotérmica inicia a los 200°C aproximadamente. Los picos exotérmicos que se aprecian para los catalizadores muestran efectivamente el efecto catalítico por la reducción de la temperatura de reacción comparada con el pico de descomposición final que se encuentra sobre los 400°C para la muestra de asfaltenos. La aplicación de NPs de Fe en procesos de oxidación busca controlar y mejorar las reacciones a baja temperatura, por lo que los inicios de la reacción son los que merecen el análisis de comparación. Los perfiles de DSC se corroboran con el análisis de TGA

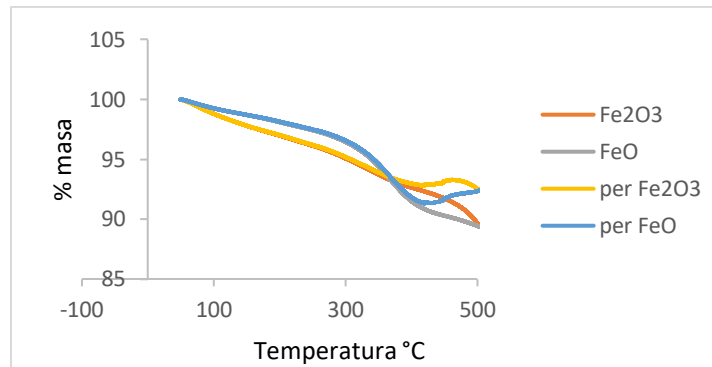
La Figura 22 muestra los perfiles térmicos TGA de los óxidos de Fe impregnados con asfaltenos y la fracción de asfaltenos en ausencia de óxidos de Fe.

Figura 22. Perfiles de análisis termogravimétrico (TGA) de muestra de asfaltenos impregnados sobre óxidos de Fe



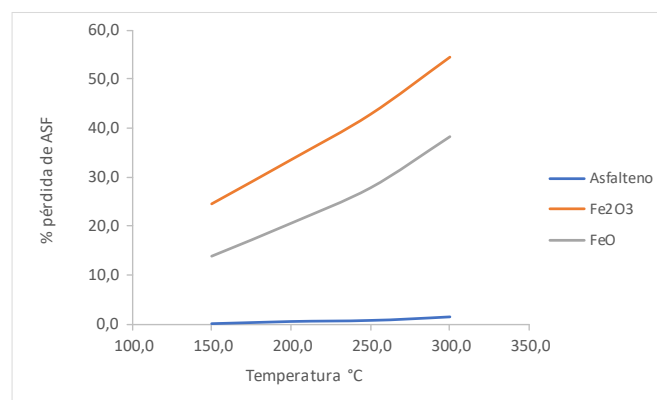
De la Figura 22 se observa la pérdida rápida de masa de la muestra de asfalteno después de los 400°C correspondientes a la descomposición térmica que presentan desde los 350°C. Esta pérdida lleva a la formación de compuestos insolubles de alta complejidad debido al craqueo térmico hasta la formación de coque. Las pérdidas de masa de los óxidos impregnados corresponden a la oxidación y pérdida de material orgánico. A 500°C la pérdida final para el FeO es de 11.47% mientras que para el Fe₂O₃ es del 11.06%, la impregnación corresponde al 9.04% lo que indica la pérdida total de la muestra de Asfalteno en la superficie y presencia de humedad inicial de aproximadamente 2.4%. Hasta los 360°C la actividad del Fe₂O₃ se favorece en comparación con el FeO por las pérdidas de masa. Sobre esta temperatura los procesos de craqueo térmico han activado la reactividad del FeO la cual muestra aumento en la descomposición de los asfaltenos, mientras que el Fe₂O₃ continúa su actividad en la oxidación de manera continua.

La Figura 23 muestra la variación de masa normal del asfalteno que se encuentra en la superficie del óxido con base en su pérdida de masa en ausencia del catalizador y el porcentaje en la muestra.

Figura 23. Variación de masa de asfaltenos en la superficie de nanocatalizadores de Fe

Las líneas que ascienden sobre los 369°C corresponden a la pérdida rápida por descomposición térmica de los asfaltenos. Esto muestra que los óxidos de Fe promueven la oxidación por efecto catalítico aumentando la velocidad de reacción en esta región. La línea amarilla presenta mayor

La Figura 24 muestra las pérdidas de masa relativas desde 150°C hasta 300°C debidas a la actividad catalítica de las NPs en la zona LTO de la combustión *in situ* en reservorios, donde las partículas de Fe_2O_3 presentan mayor actividad para la descomposición de asfaltenos.

Figura 24. Pérdida de masa relativa de asfalteno vs temperatura para los dos óxidos de Fe.

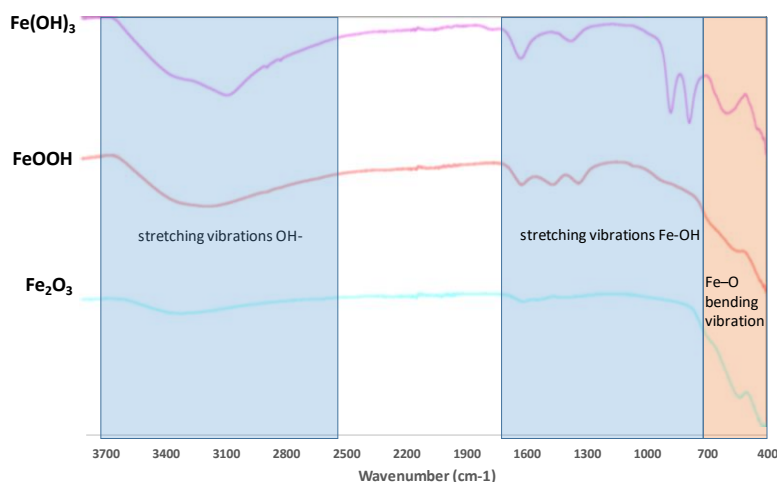
La Tabla 4 muestra los resultados de pérdida de masa de asfaltenos durante la rampa de temperatura en presencia y ausencia de catalizador. Se aprecia la actividad de los catalizadores frente a la oxidación de asfaltenos, sobresaliendo la actividad de Fe_2O_3 a bajas temperaturas.

Tabla 4. Porcentaje de pérdida de masa de asfaltenos con la temperatura.

% Pérdida masa	Temperatura		
	200	250	300
Asfalteno	0,56	0,74	1,4
Fe ₂ O ₃	33,5	42,8	54,5
FeO	20,6	27,8	38,1

Teniendo en cuenta los resultados se eligieron las NPs Fe₂O₃ por su actividad oxidativa.

3.2.1.2 Evaluación de propiedades superficiales para funcionalización. La Figura 25 presenta los espectros de absorción infrarroja de tres partículas de Fe⁺³ sintetizadas, Fe(OH)₃, FeOOH y Fe₂O₃ por envejecimiento de Fe(OH)₃.

Figura 25. Espectro infrarrojo de partículas de Fe⁺³

Las bandas de absorción a 1100 cm⁻¹ y 880 cm⁻¹ corresponden a frecuencias de tensión y flexión del enlace Fe–OH respectivamente. Las partículas de α-FeOOH presentan fuertes picos de absorción entre 3410 y 3190 cm⁻¹ que se relacionan a vibraciones de tensión de HOH superficial y OH– vibraciones de tensión, respectivamente. Las bandas de adsorción a 1626, 890 and 795 cm⁻¹ se atribuyen a vibraciones de tensión de los grupos O–H, mientras que la banda de absorción a 575 cm⁻¹ fue asignada a vibraciones de flexión de Fe–O. El espectro de absorción FT-IR de α-

Fe₂O₃ no presenta la mayoría de las bandas relacionadas con la presencia de grupos -OH. Las bandas características de vibración de flexión aparecen a 450 y 530 cm⁻¹ para el α-Fe₂O₃ atribuidos a la vibración de Fe-O.

Con base en este resultado se eligió el Fe₂O₃ como la mejor opción de síntesis reduciendo la presencia de grupos -OH en la superficie, lo cual permite una distribución controlada de la funcionalización. Para alcanzar una distribución homogénea de los grupos OH en la superficie es necesario procesos largos de envejecimiento y control en la calcinación de las partículas. Sin embargo, la agregación fuerte es uno de los problemas más frecuentes y esto conduce a incluir procesos de molienda adicional que restringen la distribución de tamaño de partícula. por lo que se propuso un método de síntesis que lleva directamente a la formación de Fe₂O₃ manteniendo el tamaño de partícula.

3.2.2 Optimización de la síntesis de Fe₂O₃

Escogido el óxido de Fe se propuso una síntesis de Fe₂O₃ evitando los factores de agregación en el secado, y la distribución de grupos OH en la superficie para la funcionalización.

3.2.2.1 Efecto de los parámetros de síntesis en el tamaño. La Tabla 5 presenta los resultados del tamaño de partículas por variación de la concentración de Fe₂O₃. Los resultados indican la correspondencia en el tamaño de partícula de Fe₂O₃ a medida que aumenta la concentración del FeCl₃, y la distribución del tamaño a partir de la medición del D-value a 25%, 50% y 75% como muestra la Tabla 6.

Tabla 5. Variación de la concentración para síntesis de partículas de Fe₂O₃

<i>Síntesis</i>	<i>Vol sln FeCl3 (ml)</i>	<i>Vol sln Na2CO3 (ml)</i>	<i>Vol agua (ml)</i>	<i>ppm FeCl3</i>	<i>tamaño DLS nm</i>
1	15	15	10	340,91	131
2	10	10	24	227,27	95
3	5	5	34	113,64	68
4	1	1	42	22,73	33
5	0,5	0,5	43	11,36	14

Tabla 6. Resultados de tamaño de partícula contra la concentración en ppm.

<i>ppm FeCl₃</i>	<i>pH final</i>	<i>D-value (nm)</i>		
		<i>25</i>	<i>50</i>	<i>75</i>
340,91	1,9	120	131	145
227,27	2,94	83,66	95,24	113,78
113,64	2,29	53,48	68	87
22,73	3,2	30,37	33,37	37,59
11,36	2,96	13	14	15

En la Tabla 6 se registran los resultados de pH y tamaño de partícula a partir del D-value 25, 50 y 75. El D-value corresponde al valor en nm de la distribución en los cuartiles correspondientes al 25%, 50 % y 75%, estos describen la homogeneidad de la distribución de partículas medidas empleando DLS.

Tabla 7. Variación de tamaño de partícula vs pH final de síntesis

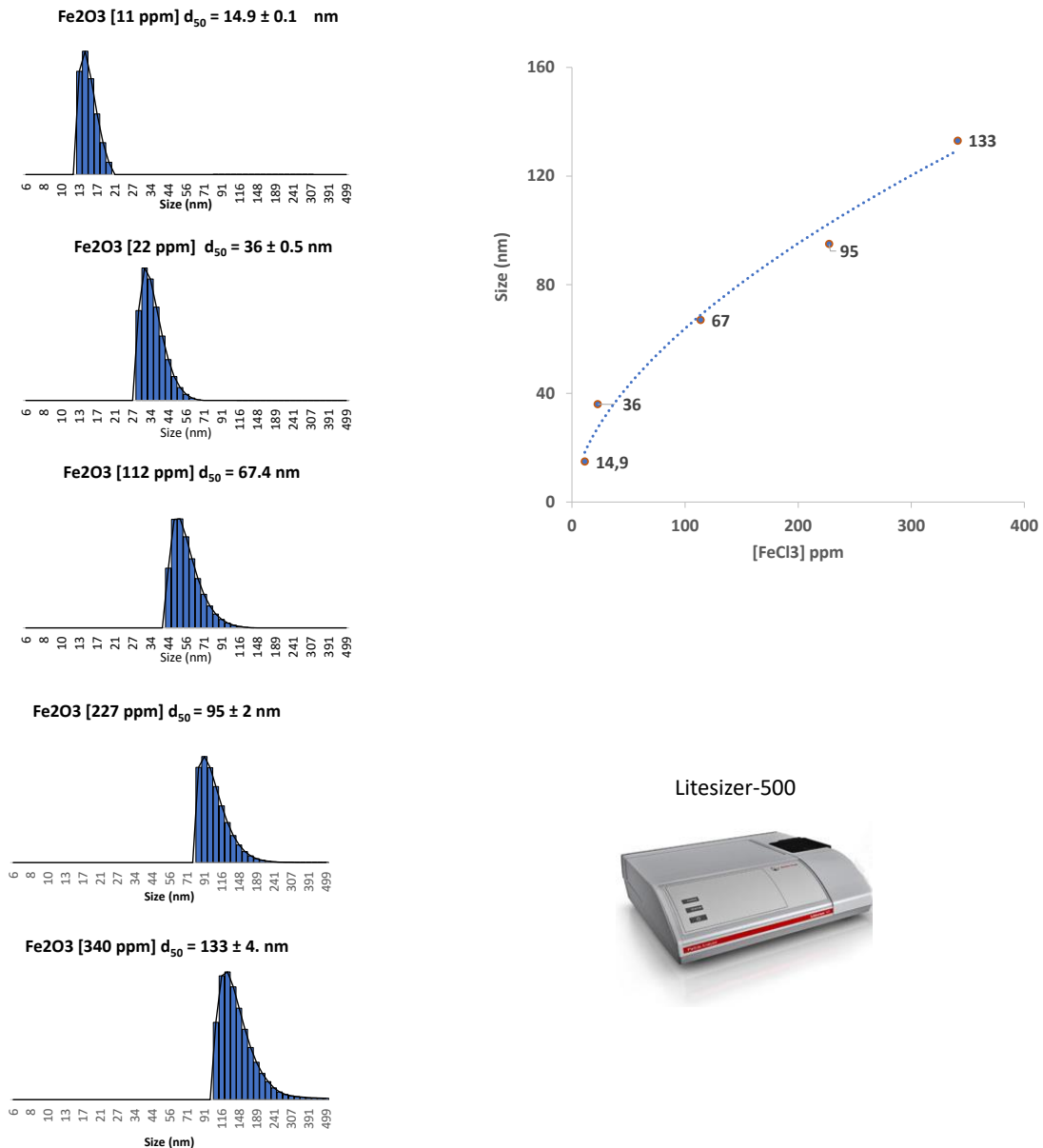
<i>pH final</i>	<i>D-value (nm)</i>		
	<i>25</i>	<i>50</i>	<i>75</i>
1,9	47,8	59	72,7
1,78	47,2	58,3	71,9
2,96	49,2	54,9	64

Se analizó el efecto en la variación del pH y el tamaño de partícula a partir de tres síntesis de Fe₂O₃ y la repetibilidad de la síntesis propuesta, encontrando resultados sin variaciones considerables en d₅₀ de 57.4 ± 2.2 nm en el tamaño de partícula y se registran los datos en la Tabla 7.

La Figura 26 muestra la relación potencial del tamaño de partícula con respecto de la concentración inicial del precursor y las distribuciones de partículas con el valor del máximo de pico en d₅₀ por triplicado para observar la repetibilidad. Se observa que el pH final de la reacción varía entre 1.9 y 3.2 para el grupo de síntesis.

Se encuentra que a partir de la concentración inicial de precursor se puede obtener una relación con el diámetro de partícula, logrando la modulación del tamaño a partir de las condiciones de concentración de los precursores.

Figura 26. Relación de concentración y diámetro de partícula en D-value 50 (nm)



Se analizó el efecto de la temperatura sobre el tamaño de las partículas durante la síntesis.

La Tabla 8 muestra los resultados para 25, 40 y 70°C a pH 1.78.

Tabla 8. Variación del tamaño de partícula contra la temperatura.

<i>Temperatura °C</i>	<i>D-value (nm)</i>		
	<i>25</i>	<i>50</i>	<i>75</i>
25	47,2	58,3	71,9
40	46,3	57,6	71,6
70	44,9	55,9	69,9

El resultado para el d_{50} es de 57.3 ± 1.2 nm, y no se aprecian variaciones considerables con estos parámetros de síntesis. Como resultado el procedimiento de síntesis de NPs presenta alta repetibilidad con respecto del pH y de la temperatura permitiendo la modulación del tamaño controlando parámetros como la concentración sin efectos significativos por acción de la temperatura y el pH.

3.2.2.2 Estabilidad de NPs de Fe₂O₃ sin funcionalizar en sistemas bifásicos. Se preparó una mezcla de 6 mL 50:50 agua ciclohexano y se llevó a un equipo ultraturrax a 9000 rpm por 30 s hasta formar una emulsión.

Con cronómetro se tomaron las alturas correspondientes a la separación de 1 min, 2 min y 6 min para la fase acuosa que se separa mejor permitiendo el paso de la luz a través del sistema.

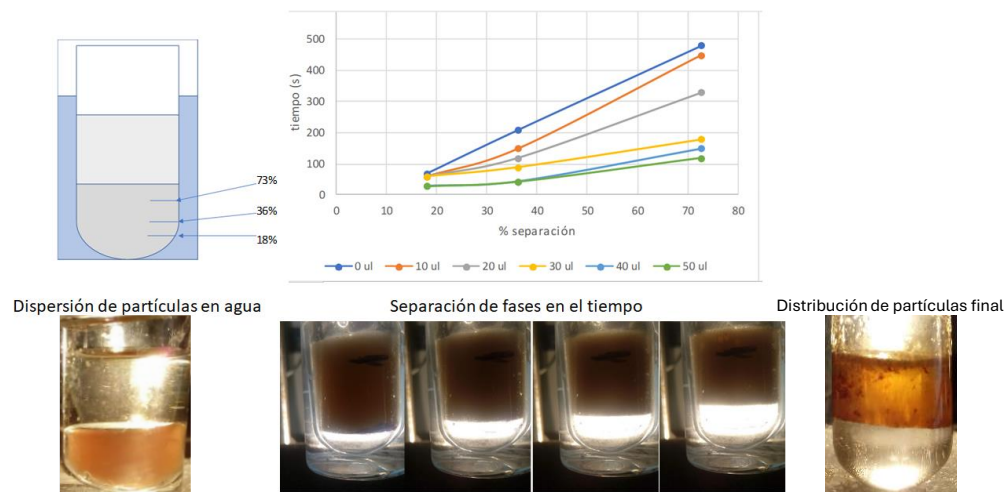
Se midieron los volúmenes correspondientes a las alturas de separación y se calculó el porcentaje de separación. Se realiza el procedimiento de formación de la emulsión por 30 s y se inicia el conteo adicionando una mezcla de NPs suspendidas en agua a una concentración de 2000 ppm según la Tabla 9.

Tabla 9. Estabilidad de emulsiones agua/ciclohexano con partículas de Fe₂O₃

<i>Altura</i>	<i>% Separación</i>	<i>0 uL</i>	<i>10 uL</i>	<i>20 uL</i>	<i>30 uL</i>	<i>40 uL</i>	<i>50 uL</i>
0,50	18	70 s	60 s	60 s	60 s	30 s	30 s
1,00	36	210 s	150s	120 s	90 s	45 s	45 s
2,00	73	480 s	450 s	330 s	180 s	150 s	120 s

La Figura 27 muestra el esquema de separación de fases para 18%, 36% y 73% en volumen de separación de la fase acuosa, la gráfica de estabilidad de emulsiones agua:ciclohexano 50:50 con adición de volúmenes de dispersión de NPs Fe₂O₃ en agua como indica la Tabla 9. El comportamiento de las partículas en la emulsión muestra la velocidad de desestabilización con la concentración de partículas. Este resultado indica que estas partículas sin funcionalizar no conducen a la formación de emulsiones estables.

Figura 27. Esquema de medición de separación de emulsiones agua/ ciclohexano



Se observa que, inicialmente las partículas se encuentran dispersas en la fase acuosa de manera ligeramente turbia, y posterior al proceso de agitación y desestabilización de la mezcla con la separación de fases, las partículas se distribuyen en la fracción oleosa de manera más homogénea. El efecto se puede considerar por acción de la reducción de los grupos OH superficiales obtenido por efectos de la síntesis, haciendo menos hidrofílica la superficie.

De los resultados anteriores se probaron métodos para la modificación de la actividad superficial de las partículas por medio de la funcionalización con moléculas de carácter no polar y se realizó su caracterización.

3.2.3 Funcionalización de NPs Fe₃O₂

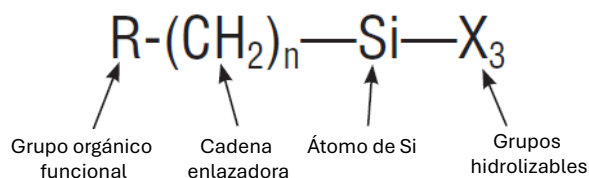
Se sintetizaron NPs Fe₂O₃ a partir de soluciones al 2% y 0.1% en acetona. La humedad de las partículas se midió efectivamente a 7.8% después de calcinación a 180°C. La muestra llevada al horno no se dispersa en presencia de ultrasonido de la misma forma que la muestra sin calentar, por lo que se mantuvo en dispersión las partículas como se presenta en la Figura 28. De esta manera se reduce la agregación de partículas por efectos térmicos.

Figura 28. Dispersión de NPs en gel y dispersión de partículas diluidas



Se construyó un diseño de experimentos para realizar un barrido de parámetros para la funcionalización de partículas de Fe₂O₃, para la cual se tomó una muestra preparada de Fe₂O₃ a partir de una solución de FeCl₃ al 2%, como resultado se obtuvieron partículas de 96 nm de diámetro. La metodología de funcionalización se basa en la propuesta por la empresa Gelest Inc. distribuidora de agentes de acoplamiento por medio de agentes silanos, los cuales tienen la habilidad de formar enlaces más estables entre materiales orgánicos e inorgánicos.

Figura 29. Esquema de un agente de funcionalización silano.



En la Figura 29 la fórmula general de un agente de acoplamiento muestra 2 clases de grupos donde X es un grupo hidrolizable ya sea alcoxi, aciloxi, halógeno o amina y R es un grupo funcional que le confiere propiedades relativas a la superficie funcionalizada. Posterior a la hidrólisis, se forma un grupo silanol reactivo, el cual puede condensarse con otro grupo silanol formando enlaces siloxano. Productos de condensación estables también pueden formarse con otros óxidos. El grupo R es un radical orgánico no hidrolizable que puede poseer una funcionalidad que imparte características deseables como la hidrofiliidad. Como resultado de reaccionar una superficie con un agente de acoplamiento de silano, se lleva a la alteración de la mojabilidad o características de adhesión del sustrato, el cual puede emplearse para catalizar transformaciones en una interfase heterogénea reordenando la región interfacial y modificando sus características de partición.

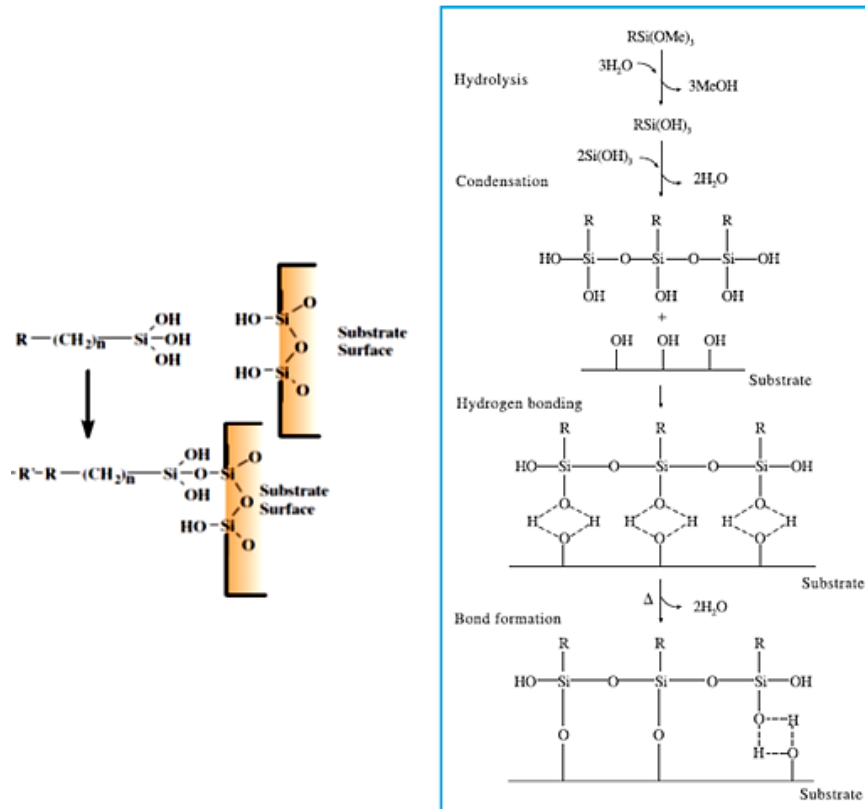
La reacción de estos silanos involucra cuatro etapas como se observa en la Figura 30:

1. Hidrólisis de los tres grupos lábiles
2. Condensación y formación de oligómeros
3. Los oligómeros se unen por el hidrógeno con los grupos OH del sustrato
4. El enlace se forma por secado o curado en el tiempo con pérdida de agua

Estos pasos ocurren simultáneamente dependiendo de las condiciones en las que se realiza la reacción.

Para la hidrólisis se tienen las siguientes consideraciones:

Presencia y contenido de agua, puede adicionarse o estar presente en la superficie o ser parte de la atmósfera. El grado de polimerización de los silanos depende de la cantidad de agua disponible y el sustituyente orgánico; si un silano es adicionado a agua y este tiene baja solubilidad aumenta el grado de polimerización.

Figura 30. Mecanismo de anclaje y etapas de formación de enlace en superficie.

El espesor de la capa de siloxano está determinado por la concentración de la solución de siloxano. Se describe que un cálculo a partir de una solución de 0.25% de siloxano podría resultar en la formación de al menos tres capas moleculares sobre vidrio.

La deposición de silanos a partir de soluciones de etanol al 95% es el método más fácil para la sililación de superficies.

Para mantener partículas en la interfase de agua y crudo es necesario que la mojabilidad sea modulada sin alterar los grupos activos de la superficie. La prueba debe ser aceptada si se logra modular la interfase, lo que implica que la superficie no se funcionaliza en su totalidad y sin formar multicapas.

Las partículas humectadas se emplean de esta manera por dos razones:

1. Las partículas de Fe₂O₃ humectadas mantienen su fácil dispersión debido a que se evita la sinterización.
2. La presencia de agua en la superficie es una de las mejores condiciones para la adición de los agentes de silano.

Los cálculos para determinar la cantidad de agente de sililación para formar una monocapa se ha reportado a partir de la siguiente ecuación:

$$Masa\ de\ silano(g) = \frac{masa\ substrato\ X\ área\ superficial\ (m^2/g)}{SWS} \quad \text{Ecuación 14}$$

SWS es la superficie de humectación específica, la cual es determinada empíricamente para obtener una mínima multicapa uniforme de cubrimiento sobre el sustrato.(Gelest & Inc, 2014)

Se propuso una manera de calcular la proporción de agentes de silano en una superficie basadas en un modelo de partícula, y una proporción máxima del 40% de la superficie y se probaron tres agentes de sililación para determinar la modulación que estos agentes podían generar en las partículas, y las dificultades en la funcionalización.

Los cálculos realizados para la determinación de la cantidad mínima de propil trimetoxi silano (PTMS), tomado como referencia, necesarios para funcionalizar 0.2 g de Fe₂O₃ son los siguientes:

- Área superficial de Fe₂O₃ (BET) = 116 m²/g
- Área a funcionalizar 50% = 58 m²/g
- Para 0.2 g de partículas el área es 11.6 m²

En la Figura 31 se realiza un cálculo del área de interacción del grupo silano hidroxilado a partir de mecánica molecular

- $\Pi \cdot r^2$ área frontal SiCA (reduciendo impedimentos estéricos) r = 343.45 pm; área de interacción 3.7x10⁻¹⁹ m²/molécula.

- Número de moléculas para funcionalizar:

$$\# \text{ moléculas} = \frac{11.6 \text{ m}^2}{3.7 \times 10^{-19} \frac{\text{m}^2}{\text{molécula}}} = 3.14 \times 10^{19} \text{ moléculas}$$

- Moles de propil trimetoxi silano (PTMS):

$$\text{Moles de PTMS} = \frac{3.14 \times 10^{19} \text{ moléculas}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 5.21 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

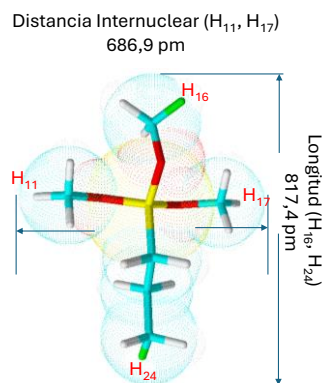
- Gramos de PTMS:

$$\text{Masa de PTMS} = 5.21 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 164.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8.55 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Con base en la cantidad mínima calculada de PTMS se propuso usar 30 μL de reactivo PTMS al 97% marca Sigma Aldrich, permitiendo este exceso para mejorar la interacción y reducir efectos de adsorción, condensación y difusión. Para hexadecil trimetoxi silano (HDTMS) marca Sigma Aldrich de masa molecular 346.2 g/mol se usan 70 μL .

La Figura 31 muestra las dimensiones de PTMS calculado usando mecánica molecular con el campo de fuerza basado en parametrización CHARMM, en la que se tiene en cuenta la fuerza de enlace, ángulos, rotación interna e interacciones no enlazantes Van der Waals, y modificaciones en la minimización de las funciones potenciales (Brooks et al., 1983)

Figura 31. Dimensiones de PTMS calculadas por dinámica molecular



Se propuso la siguiente ecuación para la determinación de la relación de masa máxima para la funcionalización de un % de área de la superficie de las partículas, de manera que no se genere un cubrimiento total de la superficie y que se mantengan sitios activos para su actividad catalítica y se aplicó para los tres agentes de acoplamiento de silicio (SiCA) marca Sigma Aldrich.

La Tabla 10 presenta los resultados para los tres agentes de funcionalización a un porcentaje de área del 20%.

$$\frac{mg \text{ SiCA}}{g \text{ sustrato}} = \frac{\text{Area BET} \left(\frac{m^2}{g \text{ sustrato}} \right) * X_m (\text{Area a funcionalizar}) * PM \left(\frac{g \text{ SiCA}}{\text{mol}} \right) * 1000}{\text{Area SiCA} \left(\frac{m^2}{\text{molécula}} \right) * 6.022 \times 10^{23} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right)}$$

Ecuación 15

Tabla 10. Resultados de funcionalización con tres agentes de Si

SiCA	Longitud de molécula (pm)	área SiCA (m²/molécula)	PM (g/mol)	Fracción de área (Xm)	mg SiCA / g sustrato	Ángulo contacto
Si (C 16)	2123	3.70E-19	346.6	0.2	36.1	126.7
Si (C 8)	1114	3.70E-19	234.4	0.2	24.4	75.6
Si (C 3)	817	3.70E-19	164.3	0.2	17.1	35.4

De la Tabla 10 se aprecia que para una misma proporción molar de agentes de funcionalización el que presenta la mayor longitud de cadena aporta mayor variación en el ángulo de contacto sin afectaciones debidas a impedimentos en las mismas condiciones de operación, permitiendo la variación de ángulos de contacto con bajo cubrimiento de las partículas y formación de monocapa. Esta apreciación se basa en los resultados obtenidos del área superficial de las partículas post funcionalización.

Un método sencillo para determinar el grado de interacción de un líquido con una superficie sólida es el ángulo de contacto formado por una gota de líquido sobre la superficie sólida. Si el ángulo de contacto del agua es menor que 30° la superficie es designada hidrofílica

debido a las fuerzas de interacción entre el agua y la superficie. Si el ángulo de contacto es menor de 10° la superficie es designada como super hidrofílica, mientras que la superficie no se disuelva en agua, no absorba el agua o reaccione con el agua. Sobre una superficie hidrofóbica el agua forma distintas gotas. Las superficies con ángulos de contacto superiores a 90° se designan como hidrofóbicas.

3.2.3.1 Análisis de diseño experimental para la funcionalización de NPs de Fe₂O₃.

Basado en lo anterior, se construyó un diseño de barrido de parámetros de funcionalización para determinar las variaciones en la hidrofiliidad resultante. La variable más importante para analizar es el tiempo de proceso, ya que los agentes de funcionalización varían en el tamaño de la cadena y se pueden presentar impedimentos estéricos que reduzcan la interacción del agente con la superficie debe permitirse la interacción para tiempos cortos y largos; la concentración de partículas es otra variable dependiente para la distribución homogénea de los agentes de funcionalización; la temperatura se recomienda mantener constante para evitar la hidrólisis y condensación excesiva del silano lo que puede generar disminución en la funcionalización o la generación de regiones de multicapa.

La Tabla 11 presenta las variables del diseño experimental para la funcionalización superficial de NPs catalíticas de Fe₂O₃.

Tabla 11. Variables del diseño experimental de funcionalización de Fe₂O₃

Variables	Niveles		Valores	
Silano	-1	1	PTMS C-3	HDTMS C-16
Fe ₂ O ₃ (%)	-1	1	0,5	1
tiempo (h)	-1	1	1	16
Agitación	---	---	400 rpm	
Temperatura	---	---	25°C	
Silano/Concentración	---	---	30 µl	70 µl

Este diseño 2³ busca las condiciones necesarias para modificar la interacción superficial a partir de las condiciones de operación.

Debido a que la variable silano corresponde a una variable categórica y no continua, el resultado no se pudo analizar por medio de una superficie de respuesta. Los resultados del diseño muestran un aumento de la hidrofobicidad con el tiempo de exposición, y se presentan en la Tabla 12.

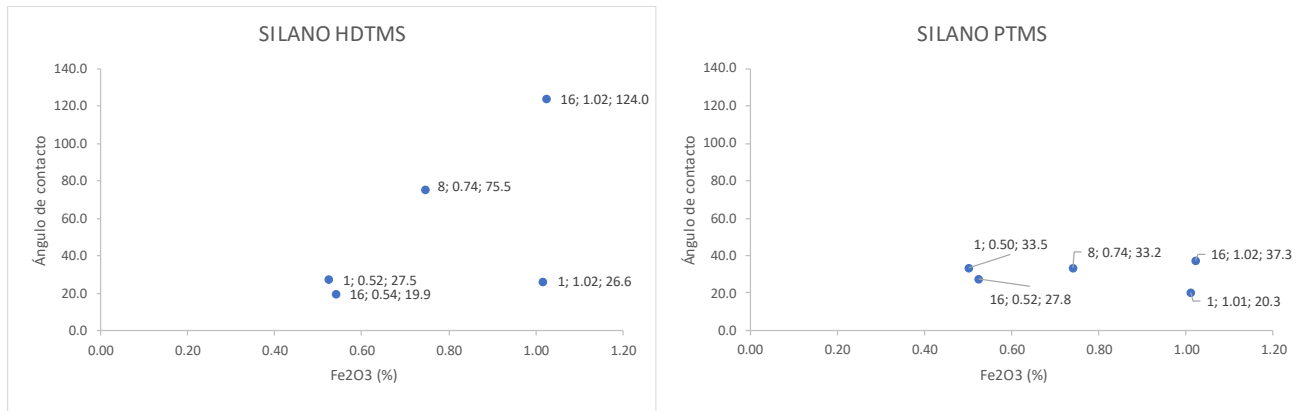
Tabla 12. Resultados del diseño experimental para la funcionalización de Fe₂O₃

Experimento	Muestra	tiempo	Fe2O3	silano	Ángulo de contacto
1	8	16	1.02	16	123.95 ± 1.9
2	6	1	1.02	16	26.6 ± 0.1
3	5	16	1.02	3	37.3 ± 0.8
4	7	1	1.01	3	20.3 ± 0.1
5	2	16	0.54	16	19.9 ± 2.3
6	1	1	0.52	16	27.5 ± 0.8
7	4	16	0.52	3	27.75 ± +1
8	3	1	0.50	3	33.45 ± 1.8
9	PC 16	8	0.74	16	75.5 ± 0.1
10	PC 3	8	0.74	3	33.2 ± 0.2

La Figura 32 muestra la variación del ángulo de contacto con la concentración de Fe₂O₃ para la funcionalización de HDTMS (C-16) y PTMS (C-3). En la Figura 32 se etiquetan los resultados en tiempo (h), concentración (%) y ángulo de contacto. Para en HDTMS se aprecia la modulación del ángulo de contacto a partir del aumento en la concentración de partículas manteniendo la relación de masa de partículas por masa del agente silano. El tiempo de 16 horas permite la funcionalización para la concentración de 1%. Los resultados para 0.54% de Fe₂O₃ indican que la frecuencia de interacciones debido a la baja concentración tanto de las partículas como del agente silano retardan la cinética de funcionalización, lo que puede permitir la interacción entre los agentes de silano de manera preferente y la condensación con la fracción de agua presente, incluso a 16 horas de reacción no se observa efectos en la funcionalización. Para el

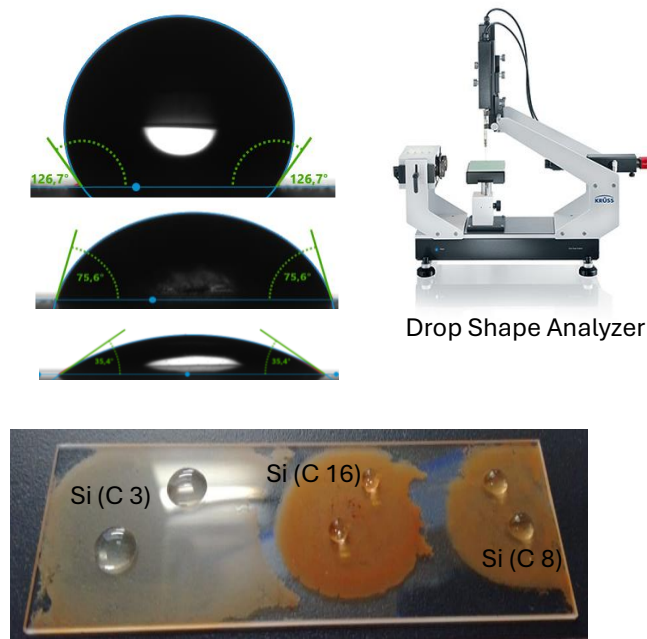
PTMS los efectos en la funcionalización son despreciables, sin embargo, el resultado muestra la deficiencia del agente de sililación por el tamaño de cadena.

Figura 32. Resultados de ángulo de contacto contra concentración de Fe₂O₃ para HDTMS y PTMS.



La Figura 33 muestra la dispersión de las partículas funcionalizadas sobre el vidrio con secado al aire permitiendo la distribución de las partículas y la formación de gotas de agua bien definidas y repetibles para los tres agentes de funcionalización.

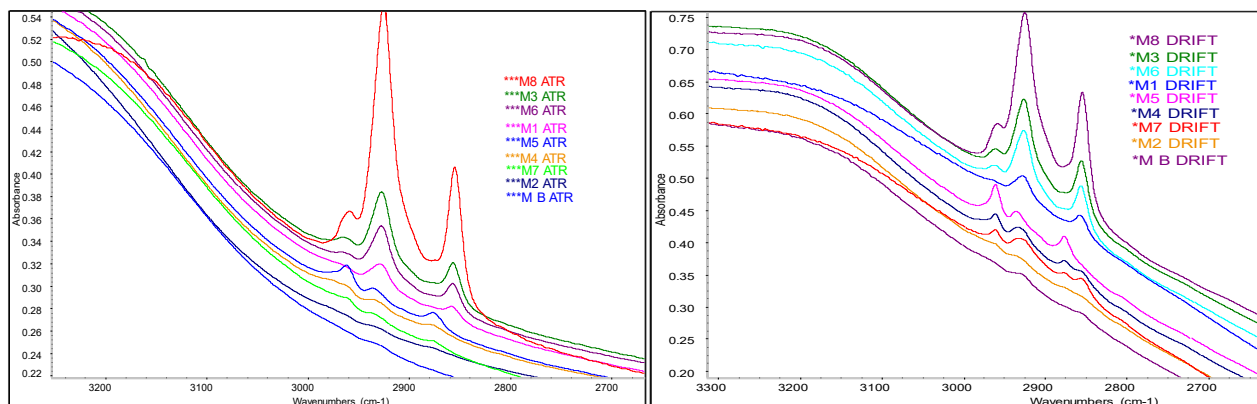
Figura 33. Fotografías de forma de la gota de agua sobre partículas de Fe₂O₃ funcionalizadas



3.2.3.2 Análisis de funcionalización por espectroscopía de absorción infrarroja. Los resultados muestran una funcionalización progresiva en las muestras de Fe₂O₃, esto significa que las proporciones consideradas a partir de los cálculos son efectivas y que el tiempo como la concentración de partículas son las necesarias para modular las propiedades hidrofílicas de la superficie de Fe₂O₃ empleando mediciones de absorción infrarroja con celda ATR y celda DRIFT para el HDTMS como muestra la Figura 34, donde se observa el aumento en la señal de absorción superficial (DRIFT) por aumento en la concentración de agente funcionalizante. Las dos técnicas sirven para el seguimiento de la funcionalización superficial.

Como resultado, en la Figura 34 se muestra que se puede modular las propiedades interfaciales de Fe₂O₃ a partir de la funcionalización con HDTMS variando la concentración de partículas dispersas en etanol y el tiempo de proceso.

Figura 34. Espectros DRIFT de Fe₂O₃ funcionalizado con HDTMS y PTMS



3.2.3.3 Cinética de funcionalización de partículas de Fe₂O₃ con HDTMS. Se realizó el procedimiento de funcionalización y se tomaron los datos de ángulo de contacto y el espectro de absorción FTIR. La Figura 35 presenta los espectros de absorción FTIR-ATR modificados en el área de absorción del agente funcionalizado en la superficie de las nanopartículas de Fe₂O₃ a diferentes tiempos.

La Figura 35 presenta los espectros de absorción FTIR en celda ATR de la región de 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} de las vibraciones de los enlaces C-H del agente funcionalizante en la superficie de las NPs Fe_2O_3 durante la reacción para dos concentraciones de NPs con la misma relación de agente de funcionalización. Las NPs fueron centrifugadas y lavadas para remover el exceso de agente funcionalizante y secadas a 120°C . El resultado indica que a bajas dispersiones de NPs 0.2% , la velocidad de reacción superficial es menor encontrando efectos de auto condensación del agente de funcionalización comparado con una concentración de NPs dispersas de 0.47% . La Figura 36 muestra el comportamiento cinético de la funcionalización de HDTMS en las nanopartículas de Fe_2O_3 .

Figura 35. Espectros de absorción FTIR-ATR de partículas funcionalizadas en el tiempo

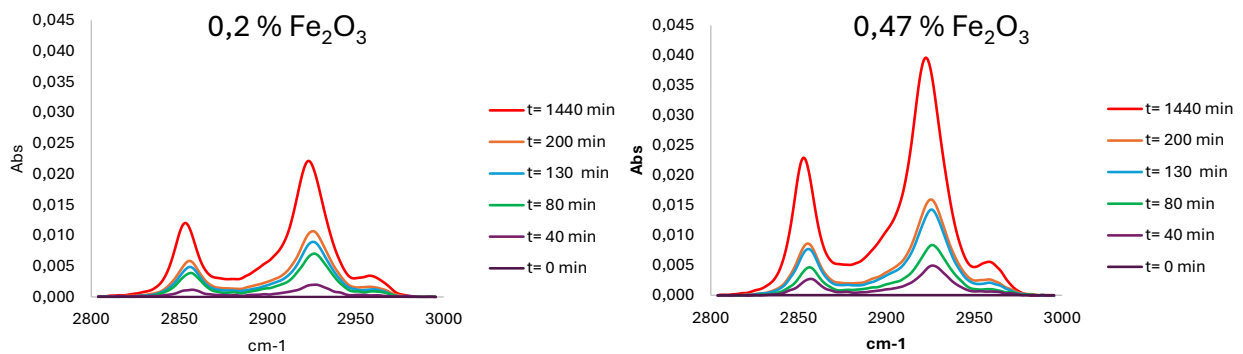
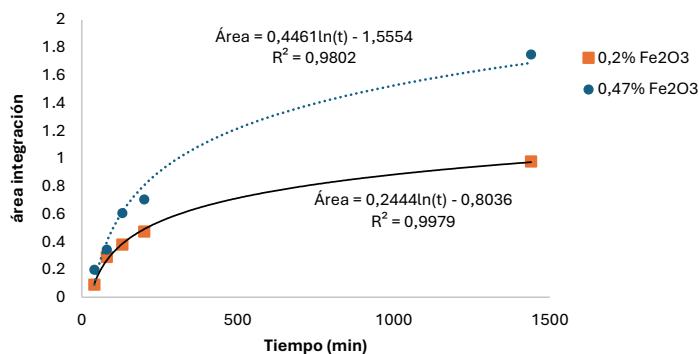


Figura 36. Cinética de funcionalización de dispersiones a 0.2% y 0.47% de Np Fe_2O_3



El comportamiento de la funcionalización sigue el de la ecuación de Elovich. La ecuación de Elovich es una relación empírica ampliamente utilizada en la cinética de quimisorción para describir la velocidad de adsorción de gases en superficies sólidas. Esta ecuación es particularmente útil para sistemas con superficies energéticamente heterogéneas, donde la energía de activación para la adsorción varía con el grado de cobertura de la superficie. La forma logarítmica de la ecuación, que relaciona la cantidad adsorbida con el logaritmo del tiempo, permite modelar procesos de adsorción que se ralentizan con el tiempo debido al aumento de la cobertura superficial o, en este caso, por reacciones entre el agente de funcionalización. Aunque inicialmente se desarrolló para la adsorción de gases en carbón activado, la ecuación de Elovich ha encontrado aplicaciones en una amplia gama de sistemas, incluyendo la adsorción de contaminantes en suelos, la absorción de hidrógeno en metales, y diversos procesos catalíticos. (Chien & Clayton, 1980)

La forma general de la Ecuación de Elovich es:

$$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad \text{Ecuación 16}$$

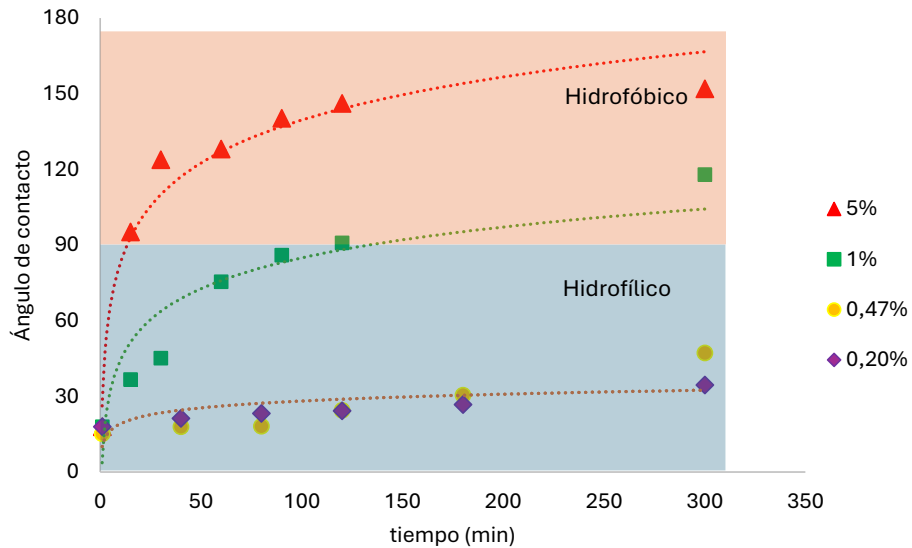
Donde q es la cantidad absorbida, t es el tiempo, α es la tasa inicial de absorción y β es una constante relacionada con la extensión de la cobertura de la superficie y la energía de activación para la quimisorción.

El término q es considerado proporcional al área bajo los picos de absorción del espectro FTIR-ATR.

Se realizaron dos reacciones adicionales a 1% y 5% de partículas para determinar hasta que concentración se presentaban estos efectos de condensación y disminución de la funcionalización, y se realizó el seguimiento a partir del ángulo de contacto. La Figura 37 muestra

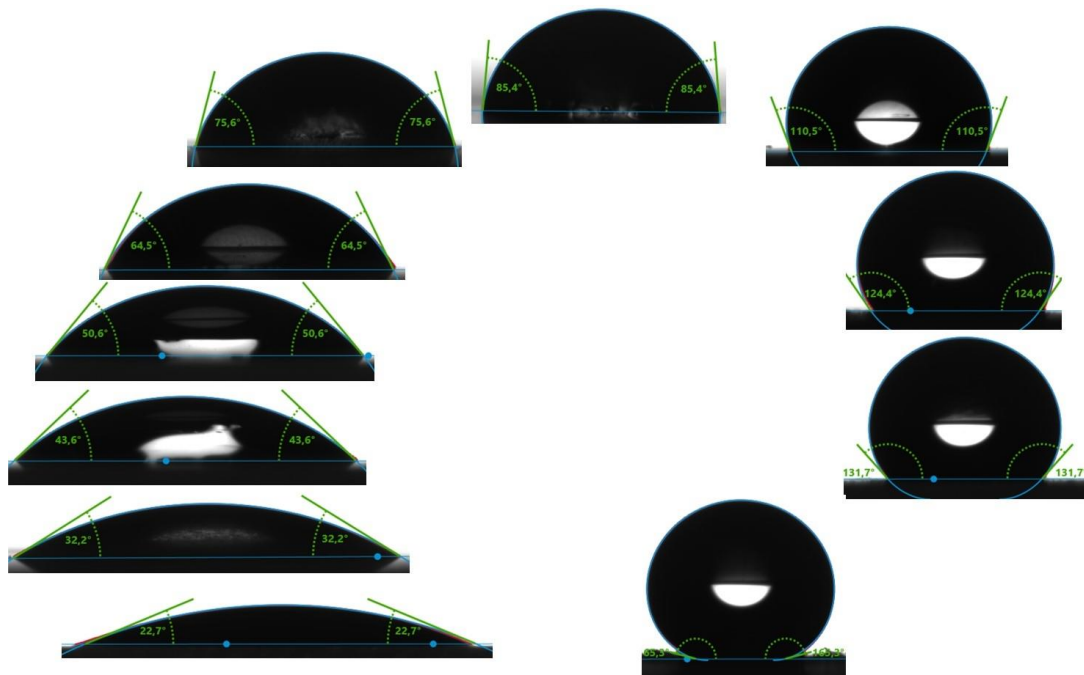
el aumento del ángulo de contacto durante la funcionalización de cuatro dispersiones de NPs de Fe_2O_3 manteniendo la proporción de agente de funcionalización constante.

Figura 37. Comportamiento del ángulo de contacto en la funcionalización de NPs de Fe_2O_3



De la Figura 37 se encuentra que para concentraciones por debajo de 1% de dispersión de NPs de Fe_2O_3 los efectos de condensación del agente funcionalizante superan la funcionalización en la superficie del óxido alcanzando bajos niveles de cobertura y por tanto bajos ángulos de dispersión.

Con los resultados obtenidos se encontró una herramienta para la modulación de la actividad interfacial de NPs Fe_2O_3 a partir de la funcionalización con HDTMS en un rango bajo de cobertura que asegura la formación de monocapa y el mantenimiento de la actividad superficial para su aplicación en procesos catalíticos. La Figura 38 muestra el rango de modulación de la superficie de NPs de Fe_2O_3 con HDTMS en bajos niveles de cobertura superficial.

Figura 38. Modulación de hidrofobicidad con HDTMS

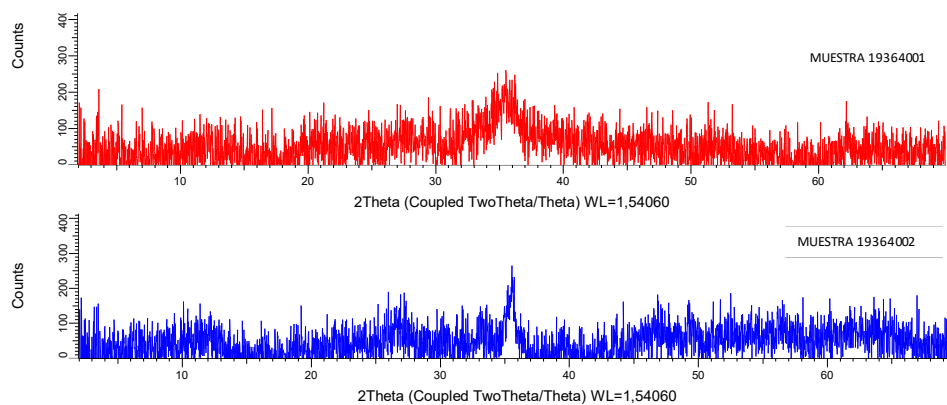
3.2.4 Caracterización de NPs Fe_2O_3

3.2.4.1 **Análisis cristalográfico por DRX.** Óxidos de Fe preparados a partir de dos soluciones al 0.08% y 2% identificados con el número 19364001 y 19364002 respectivamente se analizaron por medio del software EVA. El tratamiento de la señal consiste en la remoción de background, eliminación de picos fantasma $\text{strip } \kappa\alpha_2$, cálculo de cristalinidad, tamaño de cristalitos, determinación de área para corroborar cristalinidad, identificación de fases cristalográficas, análisis de residuales, búsqueda de picos, identificación de planos cristalinos, análisis elemental y determinación de sistema y grupo espacial.

Las muestras 19364001 y 19364002 presentan baja resolución de picos. La Figura 39 presenta los patrones de difracción de las muestras de Fe_2O_3 . Este tipo de perfiles DRX corresponden a muestras de baja cristalinidad, de manera que su caracterización e identificación de fases queda supeditado a los cálculos obtenidos por el software. Adicional a esto, el tamaño de

las NPs puede producir ensanchamiento de significativo de los picos reduciendo la posibilidad de distinguirse unos de otros. La presencia de un pico ancho para 2θ de 35,5 puede ser dado por una orientación preferencial suprimiendo la presencia de otros picos. Esto podría darse para partículas con orientación en dos dimensiones como en partículas de tipo hoja donde el tamaño de las partículas reduce la intensidad de los picos de difracción, así como con la orientación aleatoria de los planos. Los picos más intensos encontrados corresponden al plano (110) de la α -hematita como plano dominante.

Figura 39. Patrones de difracción de óxidos de Fe.



Dentro de los parámetros de síntesis la temperatura de calcinación tiene su máximo en 180°C, lo cual es posible que no permita la sinterización y el re-arreglo de los agregados para la formación de cristalitas de tamaño suficiente para ser identificados en DRX como se observa en el trabajo de Tadao Sugimoto (Sugimoto et al., 1993). Sin embargo, la formación de estructuras pseudocristalinas permite el aumento en la superficie por unidad de masa analizado en área superficial. (Liu et al., 2011)

La Tabla 13 presentan los resultados del cálculo de cristalinidad y área calculada para las muestras 19364001 y 19364001 por medio del software EVA a partir de la integración de área diferenciada del ruido. Este cálculo se realiza teniendo en cuenta que como toda señal de difracción

es generada por sistemas de planos cristalinos, en presencia de sistemas meramente amorfos no se observarían señales, la relación señal ruido es estimada por el software y la medición de área determina el porcentaje de cristalinidad. Los resultados se emplean para fines comparativos.

Tabla 13. Cristalinidad y área calculada para óxidos de Fe

Muestra	% Cristalino	% Amorfo	Área global	Área calculada
1936401	74.85	25.15	36.29	37
1936402	74.85	25.15	32.215	33

Los resultados de cristalinidad muestran una composición cristalina muy similar y el resultado de cálculo de área global contra el área calculada corrobora los cálculos para una síntesis con bajo tiempo de calcinación a baja temperatura. De esta manera los materiales sintetizados en busca de variación de tamaño mantienen el grado de cristalinidad sin afectarse.

La Tabla 14 muestra las fases cristalinas más relevantes encontradas con un alto grado de coincidencia y la Tabla 15 la composición elemental semicuantitativa.

Tabla 14. Fases cristalinas encontradas para las dos muestras de óxido de Fe.

Muestra	Pattern Number	FORMULA	Name	Quality	Status	System	Space group	a	c
1936401	PDF 01-1053	Fe ₂ O ₃	Hematite	Indexed	Deleted	Rhombohedral	R-3c (167)	5.028	13.73
	PDF 80-2186	Fe _{21.34} O ₃₂	Iron (III) oxide- γ	Calculated	Primary	Tetragonal	p41212 (92)	8.3474	25.04219
1936402	PDF 40-1139	Fe ₂ O ₃	Iron Oxide	Indexed	Primary	Hexagonal	P	5.92	35.69
	PDF 89-0599	Fe ₂ O ₃	Hematite	Calculated	Primary	Rhombohedral	R-3c (167)	5.032	13.733
	PDF 76-1470	Fe _{21.333} O ₃₂	Iron (III) oxide- γ	Calculated	Primary	Tetragonal	P43212 (96)	8.3396	8.3221

En general las principales fases cristalinas encontradas muestran la presencia del óxido de Fe III. Aunque el sistema cristalino es variable es necesario el indexado para establecer el sistema espacial correcto para estas muestras.

Tabla 15. Composición elemental calculada semicuantitativa.

Muestra	Index	Name	Element	Z	Element Name	Oxide	Conc. SQD
1936401	1	O [8] - Oxygen	O	8	Oxygen	Oxygen	30.06%
	2	Fe [26] - Iron	Fe	26	Iron	Fe ₂ O ₃	69.94%
1936402	1	O [8] - Oxygen	O	8	Oxygen	Oxygen	30.11%
	2	Fe [26] - Iron	Fe	26	Iron	Fe ₂ O ₃	69.89%

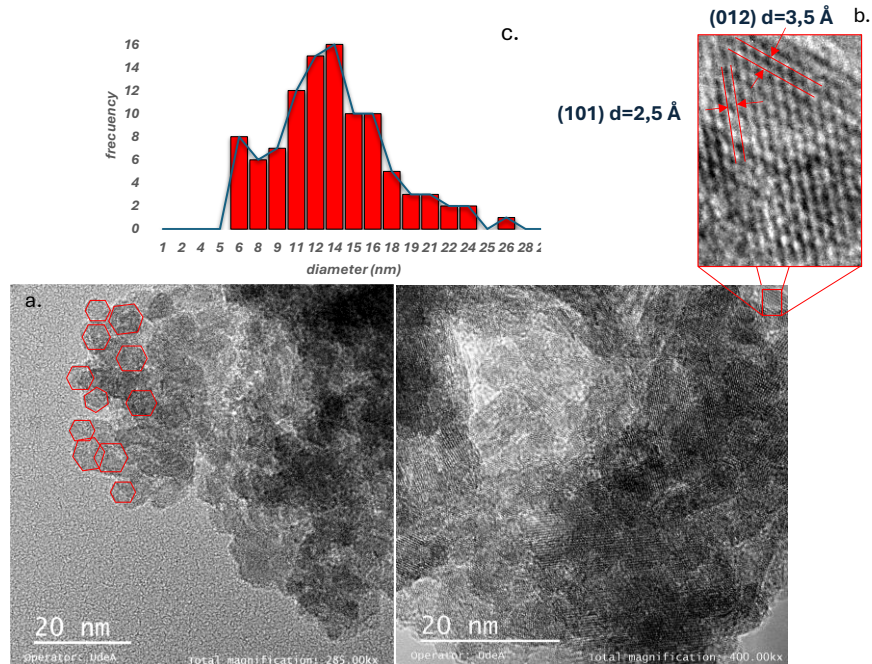
Las composiciones elementales son muy similares para las dos muestras teniendo en cuenta que cada una tuvo una estimación de patrones de difracción de referencia diferentes y con una baja señal de difracción.

Los resultados indican que las partículas sintetizadas de Fe mantienen su composición semicuantitativa elemental, fase y porcentaje de cristalinidad con la síntesis propuesta, lo que indica buen control y repetibilidad en el material sintetizado.

3.2.4.2 Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La Figura 40 presenta micrografías TEM de las NPs de Fe₂O₃ con diferente magnitud. Las imágenes muestran NPs agregadas de forma irregular tipo laminar, lo que explicaría el patrón de difracción de RX, los tamaños se encuentran entre los 6 y 25 nm con tamaño promedio de 14 nm. (X. Shi et al., n.d.) (Tadic et al., 2019)

De la Figura 40a se aprecia la forma hexagonal de las NPs Fe₂O₃ congruentes con la medición del tamaño de partícula medido en TEM de la Figura 40c y los resultados de DRX. A partir de la detección de TEM, se alcanzan a observar franjas de red bien resueltas en donde 3,5 Å y 2,5 Å pertenecen a los planos cristalino (012) y (110) del sistema cristalino hexagonal respectivamente de la Hematita, acorde a las constantes de celda reportadas en la Tabla 14, mostrado en la Figura 40b y que han sido previamente referenciados.

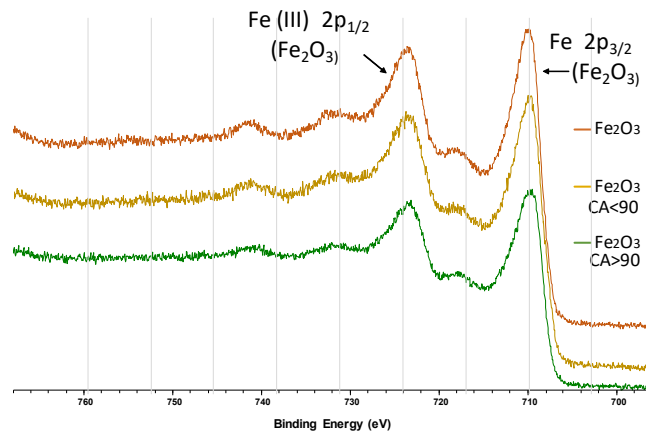
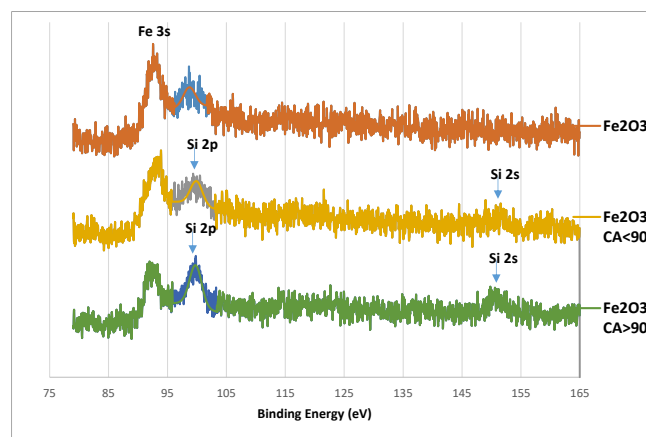
Figura 40. Imágenes TEM de NPs de Fe_2O_3 ; a. Tamaño y forma de partículas agregadas; b. región de magnificación y franjas de red; c. distribución de tamaño de partícula



Estos resultados permiten evidenciar la presencia de sistemas cristalinos hexagonales de la Hematita confirmando las mediciones de DRX que se explican teniendo en cuenta el método de síntesis. (Liu et al., 2011)

3.2.4.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La Figura 41 presenta los espectros XPS de las muestras de NPs de Fe_2O_3 . Para el Fe la emisión de fotoelectrones desde los orbitales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ presenta energías de enlace de 724 eV y 710 eV respectivamente, así como los picos satélites de Fe^{+3} a energías de enlace más altas, congruentes con las referencias del Fe^{+3} , los cuales no cambian por efectos de la funcionalización con HDTMS (X. Shi et al., n.d.)

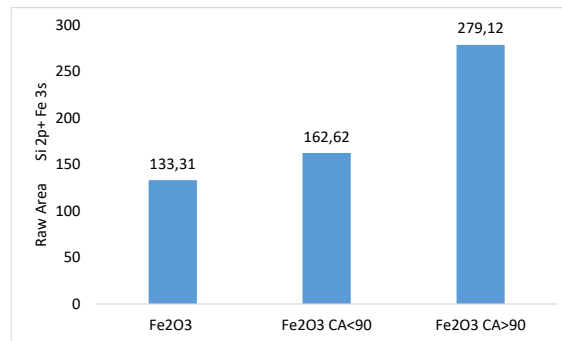
Se presentan picos por desdoblamiento spin-órbita 3s en 93 eV como se aprecia en la Figura 42. Para el átomo de Si proveniente de la funcionalización se presentan las energías de enlace en la Figura 42.

Figura 41. Espectros XPS de Fe_2O_3 en la región de energía de enlace del Fe+3**Figura 42. Espectros XPS de Fe_2O_3 en la región de energía de enlace del Si.**

De la Figura 42 se aprecia la energía de enlace de los electrones 2s a 149 eV del Si de baja intensidad debida a la concentración en la superficie que se ve incrementado por efectos del ángulo de contacto, correspondiente al aumento en la concentración superficial de átomos de Si. Sin embargo, la Figura 42 muestra un solapamiento en las energías de enlace del Si 2p y un pico satélite del Fe 3s en 99 eV que se aprecia en el espectro del material sin funcionalizar.

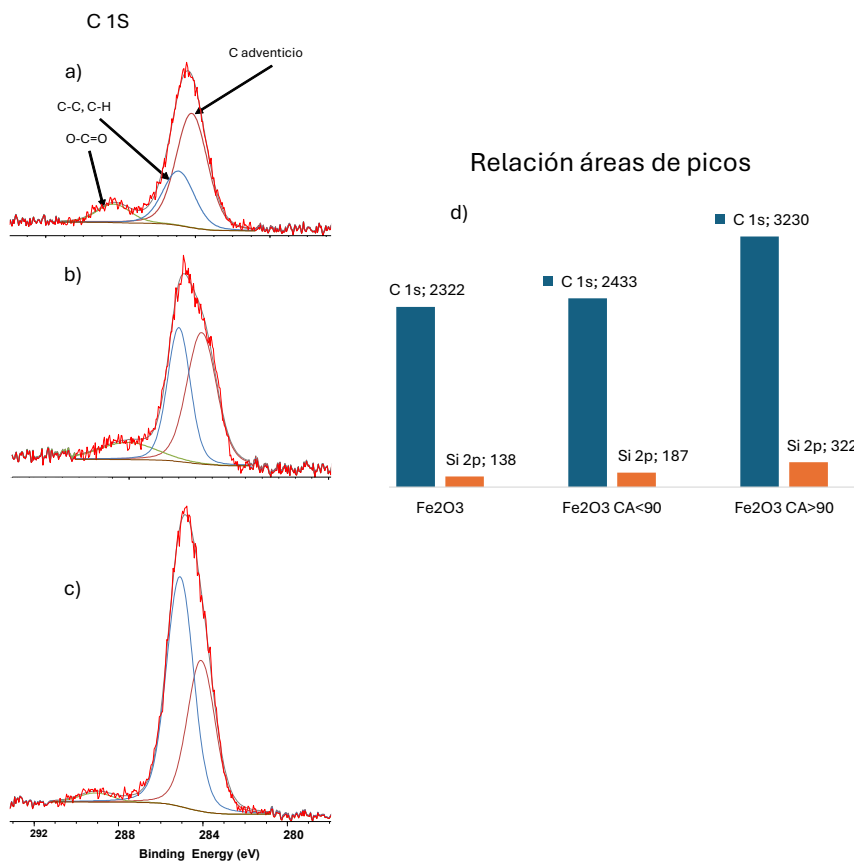
La Figura 43 presenta las áreas de los picos medidos a 99 eV para la energía de enlace de los electrones de Si 2p + Fe 3s, y el aumento en el área del pico por efectos de la funcionalización.

Figura 43. Área de pico Si 2p+ Fe 3s en espectros XPS de muestras de Fe₂O₃



La Figura 44 muestra tres espectros XPS de la región C1s para diferentes muestras de Fe₂O₃, junto con un gráfico de barras que compara las áreas de los picos C1s y Si2p.

Figura 44. Área de picos de Si 2p en la región de 99 eV, y C 1s del espectro XPS. a) C 1s sin funcionalizar; b) C 1s de NPs con AC < 90°; c) C 1s de NPs con AC > 90°

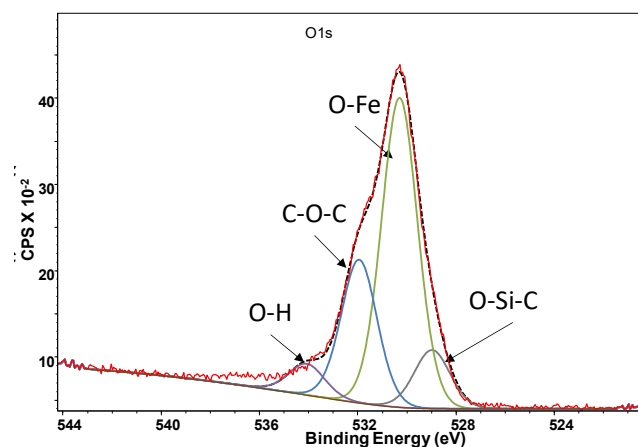


El espectro a) corresponde a Fe₂O₃ sin funcionalizar, mostrando principalmente carbono adventicio. Los espectros b) y c) representan Fe₂O₃ hidrofílico e hidrofóbico respectivamente. Se observan tres picos principales en la región C1s: uno a 284 eV (C-C, C-H), otro a 285.2 eV (C-O, C-Si), y un tercero a 289 eV (O-C=O). La intensidad relativa de estos picos aumenta de a) a c), indicando un incremento en el grado de funcionalización.

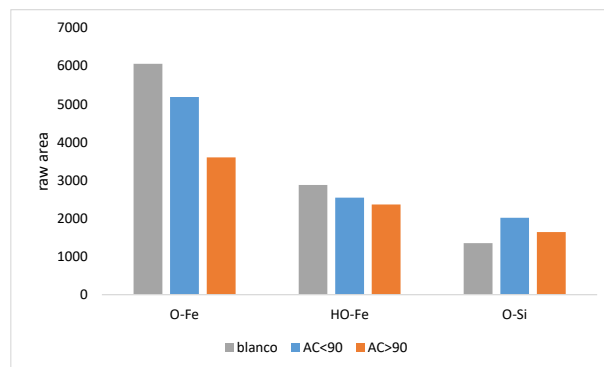
El gráfico de barras confirma este aumento, mostrando un incremento en la relación Si2p/C1s de las muestras con el grado de funcionalización, con la muestra " Fe₂O₃ CA>90" presentando la mayor proporción de silicio, consistente con un mayor grado de recubrimiento con el silano.

La Figura 45 muestra la región de los tipos de O1s presentes provienen tanto del óxido como del agente HDTMS.

Figura 45. Espectro XPS de Fe₂O₃ en la región de energía de enlace del átomo de O



A partir de la deconvolución del pico de O se aprecia la disminución en la intensidad de los grupos hidroxilo presentes en la superficie debido a la funcionalización y el incremento en el área de electrones del O enlazados con S como se aprecia en la Figura 46.

Figura 46, Áreas de picos de tipo de O en NPs de Fe₂O₃

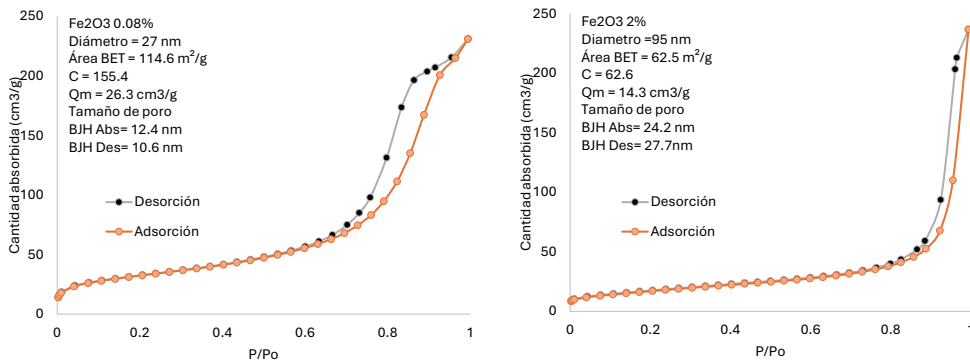
En la Figura 46 las mediciones de área de pico indican la disminución superficial de los electrones del O-H y O-Fe, y el aumento de la señal O-Si con el aumento en la funcionalización.

3.2.4.4 Área superficial y porosidad. Dos muestras sintetizadas de NPs Fe₂O₃ de 27 nm y 95 nm de diámetro y sin funcionalizar fueron medidas en el equipo 3FlexTM para determinar la influencia en el tamaño con respecto del área superficial y la porosidad. Como se esperaba, el área varía con el tamaño de partícula obteniendo valores de 114.7 m²/g y 62.5 m²/g mientras que la porosidad aumentó con el tamaño pasando de 12.4 nm a 24.4 nm respectivamente.

La Figura 47 presenta las isothermas de adsorción y desorción de N₂. Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para ambas muestras exhiben claramente un comportamiento característico de tipo IV según la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isoterma es indicativo de materiales mesoporosos. Las curvas muestran una adsorción inicial en monocapa-multicapa a bajas presiones relativas, seguida de un punto de inflexión y un aumento pronunciado en la adsorción a presiones relativas altas ($P/P_0 \approx 0.7-0.9$) para las partículas de menor tamaño (27 nm), mientras que para las de mayor tamaño el aumento se presenta casi vertical a presiones más altas ($P/P_0 \approx 0.8-0.9$). Este incremento se atribuye a la condensación capilar dentro de los mesoporos. Además, ambas isothermas presentan un ciclo de histéresis característico, donde la rama de desorción no sigue el mismo camino que la rama de adsorción, lo cual es típico de materiales

mesoporosos con poros en forma de cuello de botella o interconectados. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de TEM podemos asumir que la porosidad se relaciona con aglomerados de NPs, la porosidad corresponde a una distribución relativamente uniforme teniendo en cuenta el ciclo de histéresis H1. (Thommes et al., 2015)

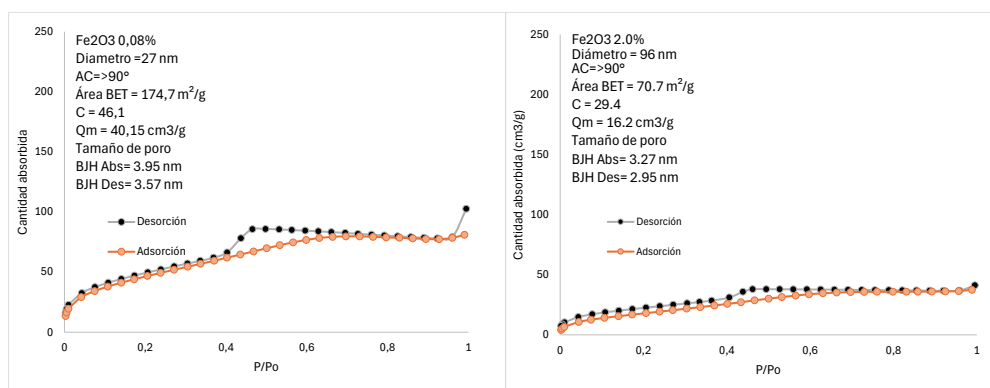
Figura 47. Isotérmicas de absorción-desorción de N_2 en NPs de Fe_2O_3 de 95 nm y 27 nm



Los parámetros mostrados en la Figura 47 presentan dos tipos de NPs con características superficiales diferentes. La muestra de tamaño menor (27 nm) presenta un valor de energía de absorción de la monocapa C mayor a 100 que indica una fuerte interacción entre el N_2 y la superficie lo que podría indicar una superficie energéticamente heterogénea, además de la posible presencia de microporos, mientras que para la muestra de mayor tamaño el valor se encuentra en un rango de interacción normal para la adsorción de N_2 que indica una distribución energética más homogénea en la superficie. Para el parámetro Q_m , la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa, el valor es un indicativo del área superficial que es congruente con el tamaño de partícula. El ciclo de histéresis muestra para las partículas más grandes poros cilíndricos o esféricos más uniformes que permiten procesos de adsorción y desorción más homogénea permitiendo la accesibilidad a los poros (Cychosz et al., 2017).

La Figura 48 presenta las isotermas de absorción para las partículas funcionalizadas con ángulo de contacto $>90^\circ$.

Figura 48. isotermas de absorción-desorción de N_2 en NPs de Fe_2O_3 de 95 nm y 27 nm funcionalizadas.



En la Figura 48 se observa la variación en la forma de las isotermas por acción de la funcionalización con HDTMS. Al parecer la funcionalización genera una rugosidad adicional en la superficie, generando microporosidad que permite el aumento del área superficial en los dos casos. Para el caso de las partículas de 27 nm de diámetro el aumento en el área superficial pasa de 114.6 m²/g a 174.7 m²/g, un aumento del 52.4%, aumento en la capacidad de monocapa que pasa de 26.3 cm³/g a 40.15 cm³/g aumento del 52.6%, y disminución del tamaño de poro de 12.4 nm a 3.95 nm. Resultados similares ocurren para las partículas de 96 nm donde el aumento en el área superficial pasa de 62.5 m²/g a 70.7 m²/g, un aumento del 13%, aumento en la capacidad de monocapa que pasa de 14.3 cm³/g a 16.2 cm³/g aumento del 13%, y disminución del tamaño de poro de 24.2 nm a 3.27 nm en adsorción. El comportamiento sigue siendo tipo IV con histéresis en las isotermas del tipo H1. Este nuevo efecto superficial debido a la funcionalización podría prevenir la agregación de NPs y la formación de canales más pequeños, pero más numerosos que

aumentan el área superficial. En este caso la funcionalización es ventajosa por el aumento en el área superficial con poros mejor distribuidos en tamaño.

3.2.4.5 Propiedades Redox: análisis TPR y TPO. La Figura 49 muestra las etapas de reducción y oxidación del catalizador de Fe₂O₃ con los flujos de gases de H₂ y O₂ en el gas de arrastre Ar. El consumo de H₂ en la etapa de reducción se da por medio de la remoción de oxígeno de la red y la respuesta es la formación de agua. Los perfiles de gases de H₂ y H₂O son equivalentes uno por consumo y el otro por producción. Dos picos de reducción se observan con máximo en 405°C y 593°C en el primer ciclo de reducción del Fe₂O₃, mientras que en el segundo ciclo de reducción se observa sólo un pico de consumo con máximo en 593°C. El consumo de H₂ inicia a los 341°C y 365°C en los ciclos 1 y 2 respectivamente. Hou Baolin et al. estudiaron la cinética de reducción de Fe₂O₃ para determinar las etapas de reducción y establecieron que la reducción, como se muestra en la ecuación 17, se alcanza dependiendo de la temperatura por debajo de 450°C (Hou et al., 2012) (Lin et al., 2003). Para la oxidación, un pico de consumo de O₂ se observa a 375°C en el primer ciclo de oxidación. Para el segundo ciclo la temperatura de oxidación se desvía levemente por homogenización del catalizador hasta 364°C. Cornell y Schwertmann discuten la transformación de Fe₃O₄ a γ - Fe₂O₃ y posterior a α - Fe₂O₃ entre 300 y 600°C (Cornell & Schwertmann, 2003). En la Figura 49 se observa la correspondencia en el consumo de H₂ y la formación de agua para el proceso de reducción del Fe₂O₃ según la reacción. En la Figura 49 se incluyen las líneas base para H₂ y O₂ del primer ciclo de reducción /oxidación.

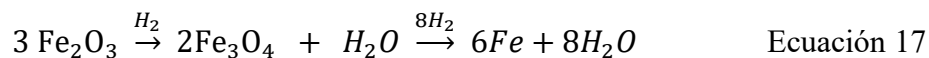
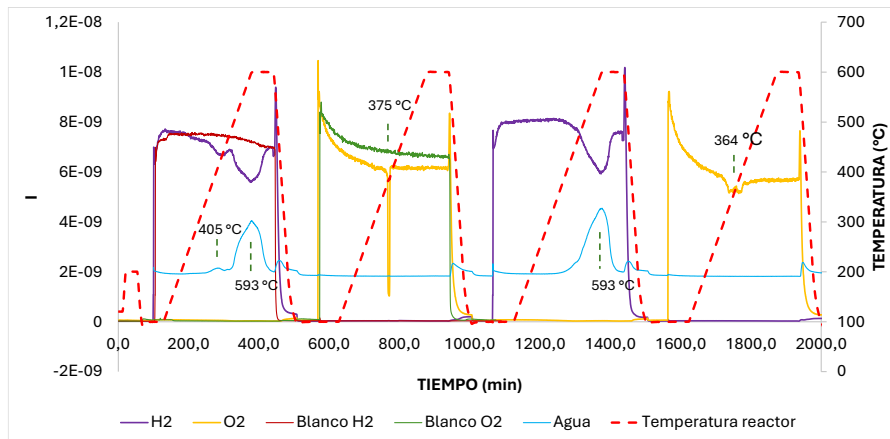
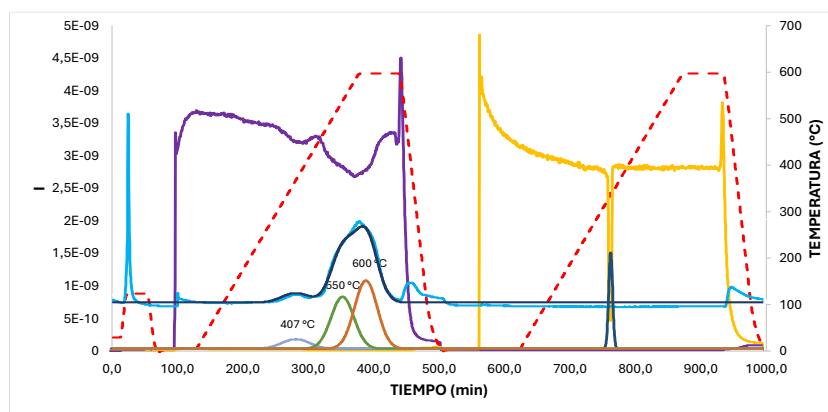


Figura 49. Análisis de ciclos TPR y TPO de Fe_2O_3 

Con la deconvolución de la señal obtenida para el primer ciclo se observan los máximos de tres picos de reducción para el Fe_2O_3 en 407°C , 550°C y 600°C y un pico de oxidación a 375°C . Es importante indicar que la exposición de estas partículas hasta 600°C conlleva a la transformación de la estructura cristalina, que no se recupera sólo con el enfriamiento ni el ciclo completo.

Figura 50. Deconvolución de picos de agua de TPR de Fe_2O_3 

El óxido de hierro presenta un sistema de pares redox múltiples con reducción escalonada: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}/\text{Fe}^0$, evidenciando la estabilidad relativa de los diferentes estados de oxidación del hierro. La secuencia de reducción $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ muestra temperaturas crecientes ($407^\circ\text{C} < 550^\circ\text{C} < 600^\circ\text{C}$), mientras que la reoxidación $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ocurre a menor

temperatura (375°C), indicando una histéresis térmica característica del sistema. De esta manera, el par redox Fe₂O₃/Fe₃O₄ se puede alcanzar a temperaturas entre 300°C y 380°C (LTO) a la media altura de los dos picos iniciales para los dos procesos, lo que indica que el catalizador será estable a temperaturas menores de 375°C sin afectar la partícula.

Se realizaron comparaciones con dos catalizadores MoO₃, MnO₂ en la etapa de reducción con el fin de comparar la actividad oxidativa del Fe₂O₃. La Figura 51 presenta los perfiles de TPR para los tres catalizadores.

Los perfiles de reducción de los catalizadores en presencia de H₂ muestran picos de reducción a temperaturas diferenciables y la correspondiente formación de H₂O proveniente de la reacción entre el H₂ gaseoso y los átomos de oxígeno de la superficie según las siguientes reacciones:

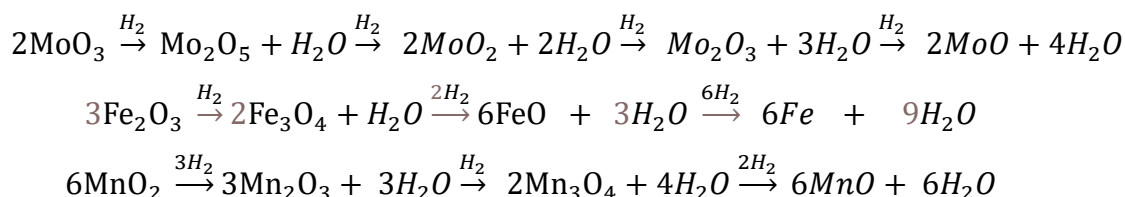
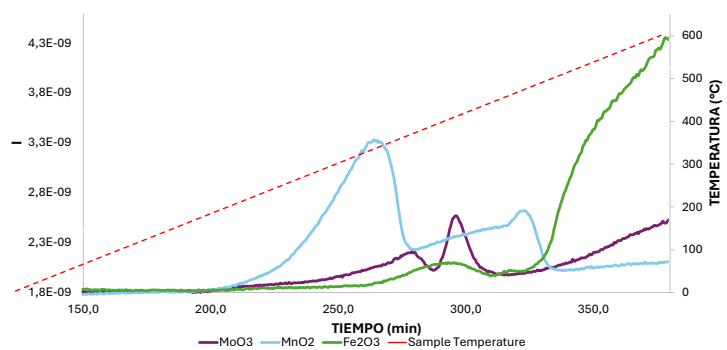


Figura 51. Perfiles de H₂O en TPR de tres catalizadores MoO₃, MnO₂ y Fe₂O₃



En la Figura 51 el perfil TPR de los tres óxidos muestran reducciones a temperaturas iniciales entre los 200 y 450°C. La Tabla 16 presenta el área acumulada de H₂O obtenido de la

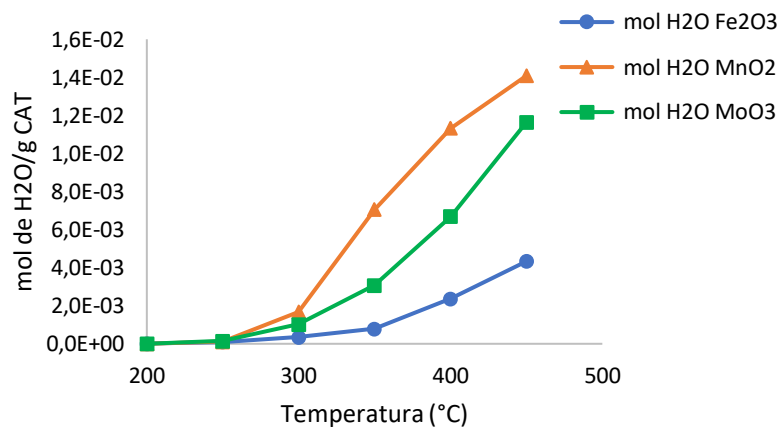
reducción de la superficie de los tres catalizadores en presencia de H₂ y las moles de agua por gramo de catalizador.

Tabla 16. Medidas acumuladas de área por integración y moles de H₂O /g catalizador.

Temperatura °C	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	MoO ₃	mol H ₂ O/g Fe ₂ O ₃	mol H ₂ O/g MnO ₂	mol H ₂ O/g MoO ₃
200	1,8E-12	0,0E+00	0,0E+00	1,3E-04	0,0E+00	0,0E+00
250	1,3E-11	1,6E-11	2,2E-11	9,2E-04	1,1E-03	1,6E-03
300	5,0E-11	2,4E-10	1,4E-10	3,5E-03	1,7E-02	1,0E-02
350	1,1E-10	1,0E-09	4,3E-10	7,9E-03	7,1E-02	3,1E-02
400	3,4E-10	1,6E-09	9,5E-10	2,4E-02	1,1E-01	6,7E-02
450	6,1E-10	2,0E-09	1,6E-09	4,3E-02	1,4E-01	1,2E-01

De la Figura 52 se aprecia la actividad del catalizador MnO₂ y MoO₃ superior al del Fe₂O₃, sin embargo, dentro de las características del catalizador se busca controlar la actividad a bajas temperaturas, siendo este comportamiento adecuado para el catalizador de estudio.

Figura 52. Comparación de actividad de catalizadores en TPR



3.3 Conclusiones

Se propuso una síntesis de NPs Fe₂O₃ a partir de la precipitación de soluciones de FeCl₃ con Na₂CO₃ encontrando una relación entre la concentración y el tamaño de partícula adecuada para el control del tamaño de partícula. Las modificaciones permiten obtener NPs del óxido a bajas temperaturas lo que reduce la sinterización por el proceso de secado y mejora el área superficial.

La caracterización de las partículas permite establecer que presentan baja cristalinidad con sistema cristalino hexagonal de la hematita obtenido por DRX y confirmado con las imágenes TEM y las constantes de celda medidas en las micrografías.

El par REDOX para la NPs Fe₂O₃ se puede alcanzar a temperaturas entre los 300°C y 380°C a media altura de los picos obtenidos por el análisis en el equipo CATLAB y se hicieron comparaciones con MoO₃ y MnO₂ encontrando que, aunque la actividad no es la mayor el inicio del proceso de reducción ocurre desde los 250°C considerada esta una temperatura baja en los procesos de combustión *in situ*.

Se propuso un mecanismo de funcionalización que permite la variación de la actividad superficial de NPs Fe₂O₃ con HDTMS en un amplio rango de ángulos de contacto, permitiendo el seguimiento de la funcionalización por medio de la espectroscopía infrarroja FTIR, siendo esta una herramienta para procesos de control en la variación de la mojabilidad o actividad superficial en un amplio espectro.

Se observó que la funcionalización genera alteraciones en el área superficial de las NPs por aumento en la rugosidad, afectando la distribución de la porosidad del sistema y, en algunos casos, aumentando el área superficial.

4. Formulación de Emulsiones y Estabilidad de Partículas en Interfaces W/O para Procesos de Recuperación Mejorada del Petróleo (EOR)

En la industria petrolera, la búsqueda constante de métodos más eficientes para la extracción de hidrocarburos ha llevado al desarrollo de tecnologías innovadoras en el campo de la Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR, por sus siglas en inglés). Una de las propuestas en este ámbito es la formulación de emulsiones estables que incorporan NPs catalíticas, diseñadas específicamente para procesos que involucran interfases agua-aceite en sistemas complejos de agua, roca y crudo (Khoramian et al., 2024).

La importancia de estas emulsiones radica en su capacidad para abordar varios desafíos críticos en la EOR:

1. **Transporte efectivo de NPs:** La formulación adecuada de la emulsión permite el transporte eficiente de NPs catalíticas hacia el interior del pozo durante el proceso de inyección. Esto es crucial para asegurar que los catalizadores lleguen a las zonas objetivo donde su acción es necesaria para el control del perfil de temperatura. (Cheraghian & Luky Hendraningrat, 2016)
2. **Estabilidad temporal:** La estabilidad de la emulsión durante un período prolongado es esencial para lograr una distribución uniforme de las NPs en el yacimiento. Esto permite un tiempo de estabilización adecuado para obtener una cobertura aceptable en el campo petrolero. (Ju et al., 2006)
3. **Catálisis de reacciones *in situ*:** Las NPs catalíticas, una vez distribuidas en el yacimiento, pueden catalizar procesos de combustión *in situ*. Esto es particularmente relevante para la reactividad de sustancias presentes en la fase oleosa, lo que puede mejorar

significativamente la eficiencia de recuperación del petróleo por medio de la reactividad de compuestos de alto peso molecular y heteroátomos que cambian el ambiente reológico del crudo (Shokrlu & Babadagli, 2014)

4. **Interacción en sistemas complejos:** La formulación de estas emulsiones debe tener en cuenta las complejas interacciones en los sistemas de agua, roca y crudo. La capacidad de las NPs para funcionar eficazmente en la interfaz agua aceite para el transporte de productos de la combustión (Roustaei & Bagherzadeh, 2015)
5. **Control del proceso de combustión:** La distribución uniforme de las NPs catalíticas permite un mejor control del proceso de combustión *in situ*, lo que puede llevar a una recuperación más eficiente y sostenible del petróleo (Li et al., 2013)

La investigación y desarrollo en este campo busca optimizar la formulación de partículas catalíticas que permitan interactuar en el proceso de combustión *in situ* para aumentar el factor de recobro (Fakoya & Shah, 2017)

Dentro de las oportunidades de innovación se encuentra la inyección de nanofluidos que son suspensiones coloidales que consisten en un fluido base (como agua, aceite o etilenglicol) en el que se dispersan NPs sólidas, que permiten aumentar la conductividad térmica de la base y su capacidad de transferencia de calor, sin embargo, presenta inconvenientes en la estabilidad por agregación y sedimentación, para lo que se ha incluido surfactantes que estabilizan los nanofluidos.

4.1 Metodología

4.1.1 Síntesis y funcionalización de NPs de Fe₂O₃

Definida la metodología de funcionalización se prepararon NPs de Fe₂O₃ a partir de soluciones al 2% de FeCl₃ y su funcionalización para el diseño de estabilidad de emulsiones.

4.1.1.1 Procedimiento de síntesis y funcionalización directa de NPs Fe₂O₃. Se pesaron 2.1468 g de FeCl₃ para preparar 1 g de Fe₂O₃. Se adicionó etanol absoluto y se filtró la solución con papel cuantitativo, posteriormente, se llevó a una concentración del 2%. Se pesaron 2.10 g de Na₂CO₃ marca sigma Aldrich y se disolvieron en 50 mL de agua tipo I. Se cargó un balón de adición y se adicionó gota a gota la solución de Na₂CO₃ con agitación magnética. Se extraen 30 mL de muestra en agitación y se centrifugan las partículas de color pardo oscuro. El cálculo de Fe₂O₃ en la solución es de 0.83% para lo cual 30 mL contienen 0.249 g. Después de lavar con etanol por centrifugación, se dispersan las NPs en un volumen total de 40 mL y se adiciona 70 µl de HDTMS, calculados para obtener un ángulo de contacto mayor a 90° (hidrofóbico), la reacción ocurre por 16 horas. Otros 30 mL de solución se centrifugan y se adiciona 30 µl de HDTMS para alcanzar una funcionalización con un ángulo de contacto menor a 90° y se deja reaccionar por 16 h. Las NPs se mantienen en estado humectado para evitar la agregación por secado y deshidratación en un estado tipo gel, y se realiza el cálculo de la concentración de NPs dispersas en el gel.

Se analizaron las muestras (B) blanco sin funcionalizar, M1 con ángulo de contacto >90° y M2 con ángulo de contacto <90° por medio del espectro de absorción FTIR.

4.1.2 Preparación y caracterización de nanofluidos

Se estudió la estabilidad de la dispersión de NPs en los tres estados de funcionalización (B, M1 y M2).

Las tres muestras de NPs sintetizadas (B, M1 y M2) se dispersan y se evalúa su estabilidad en el tiempo y la formación de nanofluidos estables de acuerdo con el grado de funcionalización y la polaridad del solvente.

4.1.2.1 Estudio de dispersión de NPs de Fe₂O₃ en solvente de diferente polaridad.

Inicialmente se dispersaron las tres muestras de NPs (B, M1 y M2) en agua tipo 1 para evaluar la dispersión de las NPs y la influencia del agente de funcionalización en la estabilidad en el tiempo, manteniendo un contenido de NPs lo suficientemente concentrado que permitiera la ocurrencia de fenómenos de agregación y decantación por aumento en la probabilidad de colisiones.

Para evaluar la estabilidad relacionada con el grado de funcionalización relativo al ángulo de contacto se realizaron dispersiones adicionales con los tres solventes agua, etanol y tolueno en un rango entre 1000 ppm y 3000 ppm.

4.1.2.2 Análisis de carga superficial y potencial Z. Un análisis de la carga superficial de las partículas de Fe₂O₃ fue realizado a partir de la medición del potencial Z variando el pH y realizando mediciones de potencial con un electrodo. Esta medición se realizó determinando la densidad de carga superficial en función del pH. La modificación del pH se llevó a cabo adicionando volúmenes de HNO₃ y NaOH 0.05 M mediante un titulador automático (Metrohm) y la densidad de carga superficial se determinó midiendo la movilidad electroforética por triplicado en un analizador de partícula LiteSizer500 (Anton Paar). Esto se llevó a cabo para las partículas blanco desde el pH inicial hasta un pH = 11 para la titulación básica y desde el pH inicial hasta un pH = 3 para la titulación ácida.

El efecto del pH se analiza por medio de la gráfica de equilibrio ácido-base a partir de mediciones del pH inicial de la solución y el pH después de la interacción con las partículas dispersas. Este análisis busca encontrar el punto isoeléctrico de las NPs y evaluar el efecto tampón o de adsorción de protones en la superficie por efectos de grupos funcionales o iones en solución.

Adicionalmente, se analizaron los efectos de tres tipos de ácidos, HNO₃, HCl y CH₃COOH, empleados para el ajuste de pH y dos concentraciones de NPs 100 ppm y 150 ppm y se realizaron mediciones de potencial z por triplicado para analizar efectos relacionados con el tipo de ácido, la concentración y el pH en la estabilidad de las dispersiones a partir de mediciones del potencial Z.

Con los resultados obtenidos se prepararon nanofluidos y se analizó su estabilidad en el tiempo, y se comparó con procesos de estabilidad mecánica por medio de centrifugación a 4000 rpm por 2 min.

4.1.2.3 Efecto del pH en la estabilidad de NPs dispersas. Se realizaron mediciones del espectro UV-VIS para determinar parámetros de estabilidad de las partículas dispersas en agua a diferentes valores de pH. El principio consiste en la dispersión de NPs de Fe₂O₃ en soluciones ajustadas a diferentes valores de pH y medido el espectro UV-VIS resultante de la diferencia con el blanco sin partículas y el análisis de la variación del espectro por efecto del contenido de partículas dispersas en regiones donde no se presenta absorción de radiación visible (+600 nm), así como la presencia de picos de absorción UV-IVS.

Las mediciones se realizaron en un equipo espectrofotómetro UV-VIS marca Hewlett Packard 8453 en un rango de medición de 190 nm a 1000 nm con una resolución espectral de 1 nm y el pH se ajustó con HCl y NaOH.

4.1.2.4 Comportamiento de NPs de Fe₂O₃ dispersas en ambientes salinos. La estabilidad de NPs de Fe₂O₃ dispersas en soluciones salinas, que representan las aguas de

formación de reservorios, fue estudiada. Dos partículas identificadas como Fe6 y Fe5 sin funcionalización y funcionalizadas con HDTPS con ángulos de contacto de 26° y 165° , hidrofílicas e hidrofóbicas respectivamente, fueron dispersas en soluciones salinas de NaCl desde 0.1 % a 5% y evaluada su estabilidad en el tiempo a partir de mediciones de su espectro UV-VIS. Para la determinación de la proporción de NPs presentes en una dispersión se realizaron curvas de calibración de diferente concentraciones y ambientes salinos con los dos tipos de partículas empleando el espectro de absorción UV-VIS a 540 nm.

El seguimiento de la variación de la estabilidad en el tiempo de las partículas en cada ambiente salino se realizó con el espectro UV-VIS a 540 nm.

En tubos de ensayo se adicionaron aproximadamente 4 mg de NPs de Fe_2O_3 y 15 mL de solución de NaCl en concentraciones de 0, 1000 ppm, 10000 ppm, 20000 ppm, 30000 ppm, 40000 ppm y 50000 ppm en agua destilada. Las soluciones fueron agitadas y tomados sus espectros de absorción UV-VIS iniciales y a diferentes tiempos para determinar la estabilidad de las dispersiones. Posteriormente las dispersiones fueron ajustadas con solución de HNO_3 0.1 M hasta aproximadamente un pH de 3.8 y fueron agitadas nuevamente midiendo sus espectros de absorción. El contenido de partículas fue medido a partir de curvas de calibración para cada solución salina.

4.1.3 *Formulación de emulsiones estabilizadas por NPs de Fe_2O_3*

El objetivo de funcionalizar las partículas que actuarán como catalizadores es la de distribuir las en la interfase agua aceite para evitar su partición preferencial en las fases, y, aumentar el contacto con oxígeno cuando se realice la reacción de oxidación. La formación de emulsiones busca aumentar la interfase para mejorar el área de contacto en la reacción y no la estabilidad ya

que estabilizar agua en un crudo tiene efectos negativos haciendo necesario el empleo de agentes desestabilizantes adicionales tanto para transporte como para el proceso de refinación.

Se realizaron pruebas para determinar la distribución de NPs en sistemas agua/hexano empleando NPs de Fe₂O₃ funcionalizadas con HDTMS con actividad interfacial hidrofílica e hidrofóbica.

Dos fases, hexano y agua, en proporciones 70/30 y 90/10 fueron preparadas y se adicionó 30 µL de partículas dispersas en etanol. Aunque el etanol actúa en interfases como agente desemulsificante se empleó con el fin de observar la distribución de las partículas correspondientes en las dos fases. Las muestras M2, PC y M8 del diseño experimental de ángulos de contacto 19.9 ± 2.3 , 75.5 ± 0.1 y 123.95 ± 1.9 respectivamente, se dispersaron en la fase acuosa a las dos relaciones W/O 70/30 y 90/10 con el fin de determinar la distribución preferente en una de las fases, posteriormente se adicionó la proporción de hexano y luego fueron agitadas a 13.000 rpm en un ultraturrax por 4 min para formar la emulsión.

Para la formulación de emulsiones es necesario tener en cuenta: la proporción de fases O/W, la composición de la fase oleosa, la cantidad de partículas dispersas, la propiedad interfacial de las partículas.

Una mezcla con modificación en la polaridad de la fase oleosa, tolueno/agua en proporción 50/50 en volumen se preparó y se adicionaron 0.2 g de partículas sin funcionalizar dispersas en agua para observar la estabilidad y formación de emulsiones. El procedimiento de formación de la emulsión para todas las pruebas fue el mismo descrito anteriormente.

4.1.3.1 Determinación de variables críticas de formación de emulsiones. Para la formulación de las emulsiones reactivas estabilizadas con NPs Fe₂O₃ se realizaron pruebas que involucran los siguientes parámetros:

1. Distribución de partículas por efectos mecánicos: se distribuyen NPs en las dos fases y se procede a las formación y ruptura de emulsiones por esfuerzo mecánico para determinar la distribución final de las partículas entre las fases y la interfase.
2. Composición de la fase oleosa y agitación: Se probó la formación de emulsiones con sonda ultrasonido (3 minutos, pulsos de 50:10 a una temperatura de 25°C), ultraturrax a 18000 rpm y agitación manual 1 min; se probaron tres composiciones de la fase oleosa (O): O1 con hexano; O2 con tolueno y O3 con una mezcla tolueno/hexano 70/30 relativa a la presencia de saturados en un crudo y a la fracción aromática relativa de las tres fracciones adicionales del análisis SARA para aceites de petróleo (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos).
3. Relación agua W (Water) y aceite O (Oil): se probaron una relación 30:70, 50:50 y 90:10 para establecer las mejores condiciones de formación de emulsiones.

4.1.3.2 **Análisis microscópico de emulsiones estabilizadas con NPs Fe₂O₃**. Se realizaron análisis con microscopio de las emulsiones estabilizadas por NPs Fe₂O₃ en el laboratorio del Grupo de Investigaciones en Polímeros (GIP). Se estudiaron las distribuciones de tamaño de gota de las emulsiones con el fin de establecer el efecto en la estabilidad por acción de la funcionalización a partir de emulsiones preparadas con NPs funcionalizadas con ángulos de contacto 54°, 92° y 167°.

4.2 Resultados

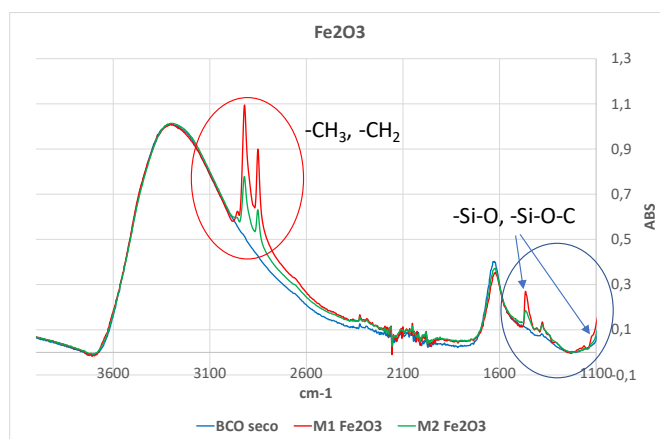
4.2.1 *Características de NPs de Fe₂O₃ funcionalizadas*

Sintetizadas las NPs para el estudio de formulación y estabilidad de emulsiones, se propuso mantener las NPs en fase húmeda tipo gel. Se realizó el cálculo de las partículas dispersas en el gel a partir de 0.1648 g de gel de NPs que se llevaron a estufa a 60°C, y la masa final obtenida fue de 0.0054 g de partículas secas equivalente a 3.28%.

Después de la reacción de funcionalización se tomaron los 40 mL y se llevaron a tres tubos de centrifuga, las NPs de uno de los tubos se lavaron con alcohol tres veces y se dispersaron en vidrio para secado, los otros dos tubos con muestra se dejaron en alcohol para otros análisis y formación de emulsiones. El contenido seco de NPs de Fe₂O₃ funcionalizadas con ángulo de contacto >90° es de 0.21 g. La segunda muestra se trató igual y se obtuvo NPs de Fe₂O₃ funcionalizadas con ángulo de contacto <90°. se centrifugó y secó siguiendo el mismo esquema anterior y se repitió con la muestra sin funcionalizar.

Se analizaron las muestras de Fe₂O₃ con la funcionalización empleando espectroscopía ATR-FTIR como muestra la Figura 53.

Figura 53. Espectros de absorción IR de muestras de Fe₂O₃ sin funcionalizar (BCO) y funcionalizadas a >90° (M1 Fe₂O₃) y <90° (M2 Fe₂O₃)



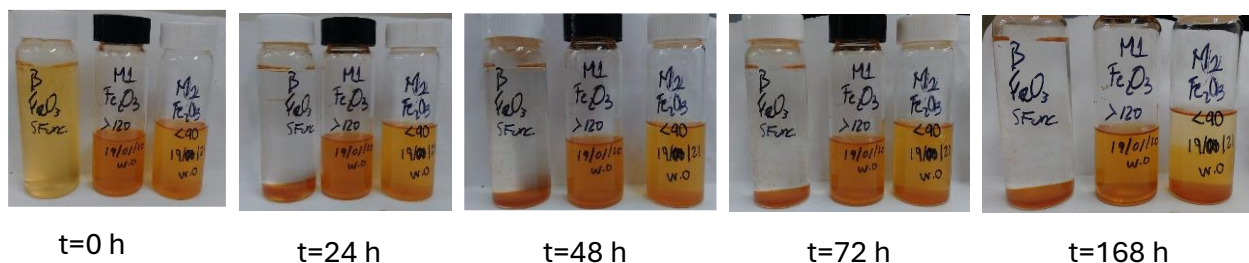
Los espectros muestran el grado de funcionalización a partir de dos regiones, la primera entre 2800-3000 cm⁻¹ para las absorciones de los enlaces de C-H de la cadena alifática del agente de funcionalización y entre 1100-1500 cm⁻¹ para los enlaces Si-O-C.

4.2.2 Formulación de nanofluidos

Dispersiones de NPs de Fe₂O₃ se prepararon para determinar las características necesarias para la formación de emulsiones y su estabilización por medio de emulsiones Pickering.

4.2.2.1 **Estabilidad coloidal de NPs dispersas en solventes.** La Figura 54 presenta el comportamiento en el tiempo de las tres dispersiones de NPs de Fe₂O₃ en etanol siendo este el solvente con índice de polaridad intermedio.

Figura 54. Estabilidad en el tiempo de dispersiones de NPs Fe₂O₃ en etanol

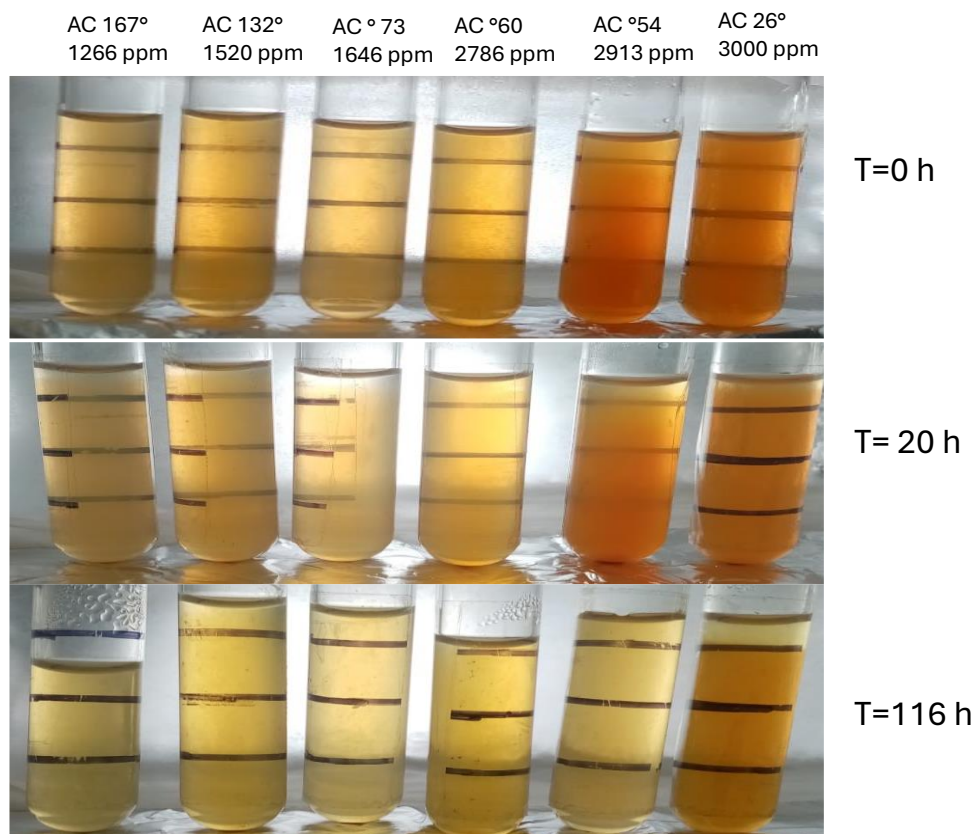


La Figura 54 muestra la baja estabilidad de las NPs Fe₂O₃ sin funcionalizar que se precipitan antes de las 24h, comparadas con las funcionalizadas con HDTMS, las cuales presentan diversos estados de decantación. Es de anotar que, aunque el grado de funcionalización es <90° para las partículas hidrofílicas, existe en la superficie HDTMS, el cual ha sido identificado previamente por el espectro FTIR. De la dispersión con las partículas M2 (<90°) se aprecia una variación en el color durante el tiempo por agregación y la precipitación en el fondo del vaso, sin embargo, alrededor de los 160 h de dispersión, las NPs inician un proceso de decantación que se identifica por la variación en la tonalidad a media altura. Por el color del solvente aún se mantienen NPs dispersas que pueden estar asociadas a tamaños bajos. Para el caso de las NPs M1 (>90°) se aprecia una variación en el tiempo del color no tan marcada como para el caso de las partículas M2. Se observa la presencia de partículas en el fondo del vaso por efectos de agregación, pero se mantiene la dispersión estable de las NPs incluso después de las 160h. En general, la funcionalización mejora la estabilidad de las NPs dispersas de Fe₂O₃ de manera considerable en etanol. Este resultado es un buen indicador para la distribución de las NPs a través del medio

poroso de un reservorio sin la aplicación de surfactantes que estabilicen las partículas en el nanofluido.

Se realizaron pruebas de estabilidad de nanofluidos a partir de la dispersión de NPs Fe₂O₃ con diferente actividad superficial en agua tipo I. La Figura 55 muestra la estabilidad de las dispersiones de NPs funcionalizadas en agua en el tiempo.

Figura 55. Estabilidad de NPs con actividad superficial dispersas en agua

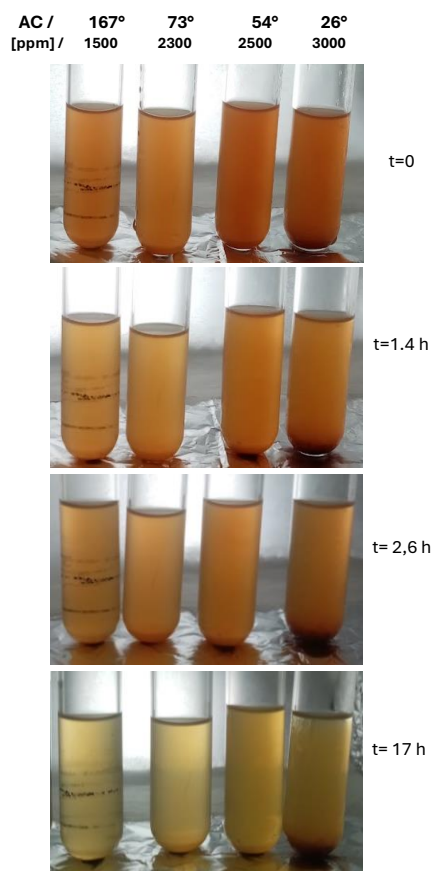


Los resultados indican que, aunque hay cierta precipitación después de las 20 h, los nanofluidos se mantienen estables con baja precipitación. Esta estabilidad se puede considerar teniendo en cuenta que la superficie de las partículas permite la interacción con el agua por medio de los grupos OH presentes en la superficie y a la vez la repulsión generada por el HDTMS distribuido en la superficie. Los resultados indican que la funcionalización con HDTMS permite

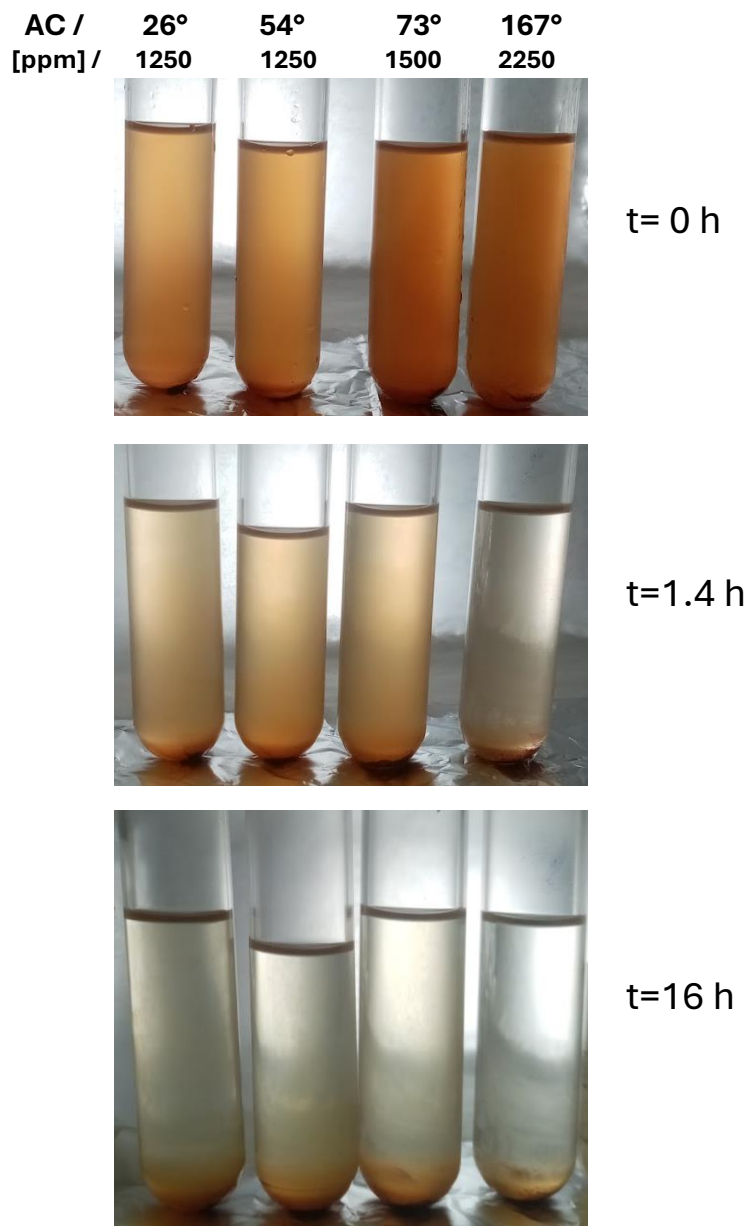
la estabilidad de NPs de Fe₂O₃ dispersas en agua a diferentes grados de funcionalización medidos a partir del ángulo de contacto, ideal para la preparación de nanofluidos.

Se probaron nanofluidos en un solvente menos polar para determinar si aumentaba la estabilidad por el HDTMS presente en la superficie. La Figura 56 muestra la estabilidad de los nanofluidos en etanol.

Figura 56. Estabilidad de NPs dispersas en etanol



Las dispersiones en etanol son menos estables que en agua. La dispersión inicial de las NPs tiene aspecto opaco, que se da por agregación y aumento en el tamaño de las partículas, lo que induce la sedimentación y pérdida de estabilidad. En este caso el agente funcionalizante no mejora la dispersión de las partículas en el solvente.

Figura 57. Estabilidad de NPs dispersas en tolueno

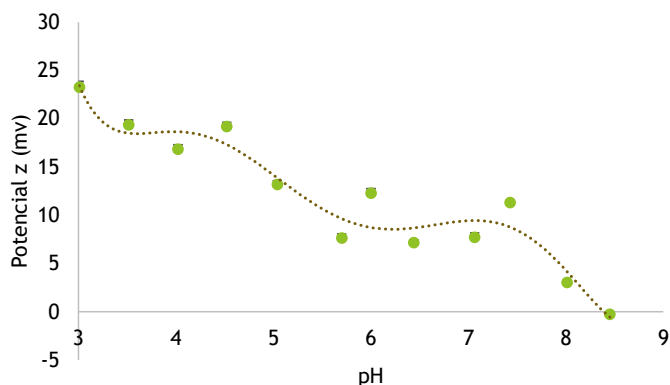
Igualmente, se dispersaron NPs Fe₂O₃ funcionalizadas en tolueno, solvente menos polar, para determinar la influencia del HDTMS por su baja polaridad en la estabilización de las partículas en una fase no polar. La Figura 57 muestra la estabilidad de las NPs Fe₂O₃ en tolueno. Se aprecia la baja estabilidad en la dispersión de NPs funcionalizadas en tolueno lo que indica que la proporción del agente de funcionalización presenta una cobertura en la superficie de las

partículas menor a las de una monocapa sin alterar la naturaleza de la superficie, para el Fe_2O_3 hidrofílica.

4.2.3 Influencia de la carga superficial de NPs Fe_2O_3 en la estabilidad

La Figura 58 muestra el comportamiento del potencial zeta de NPs de Fe_2O_3 sin funcionalizar con respecto del pH. Se presenta una tendencia decreciente del potencial zeta con el aumento en el pH que es común en sistemas coloidales. En el punto isoelectrico, donde la potencial zeta es cero, las partículas no presentan carga y este valor se encuentra alrededor de pH 8.5 como se ha reportado anteriormente para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Allwin Mages Raj et al., 2022)

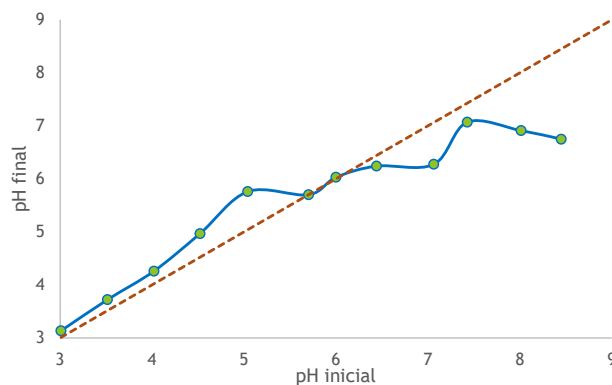
Figura 58. Potencial Z de NPs Fe_2O_3



La estabilidad coloidal debería ser mayor a valores de pH menores de 3.0 mV ya que la superficie se encuentra cargada positivamente por efectos del exceso de iones H^+ formando especies superficiales de tipo FeOH_2^+ y disminuye con el aumento del pH pasando por especies FeOH y la desprotonan a pH 8,5 a FeO^- alcanzando el equilibrio con carga neta de 0. El comportamiento escalonado indica la variabilidad de grupos funcionales en la superficie de las NPs, que puede relacionarse con el alto valor de área superficial.

La Figura 59 muestra el equilibrio ácido-base de las NPs por cambios en el ambiente de soluciones de ácido acético a diferentes valores de pH al interactuar con las NPs de Fe_2O_3 que generan cambios en el pH final de la dispersión.

Figura 59. Variación de pH de la dispersión de NPs Fe_2O_3



De la Figura 59 se observa que a valores de pH en el rango de 3.0 a 5.0, los grupos OH presentes en la superficie aceptan protones H^+ del medio aumentando ligeramente el pH final lo que indica que se comportan como una base aceptando protones. En el punto isoeléctrico que se encuentra entre pH 5.5 y 6.0 la superficie está totalmente estabilizada y en equilibrio por contracciones del ácido por titulación final de los grupos OH, mientras que a valores de pH altos mayor que 6.0 los grupos OH superficiales donan protones, disminuyendo el pH, en este caso se comportan como ácidos, de esta manera, la naturaleza de las NPs es anfótera y permite su aplicación en un rango de pH amplio.

Se prepararon dispersiones de NPs en agua y se midió el potencial z, ajustando el pH alrededor de 3.7 con HNO_3 , HCl y CH_3COOH a dos dispersiones de NPs (100 ppm y 150 ppm) y una comparación a un pH ligeramente más bajo. La Tabla 17 presenta los resultados de potencial z promedio y su desviación estándar a las diferentes dispersiones.

Tabla 17. Variaciones de pH y concentración de NPs Fe₂O₃ y potencial z

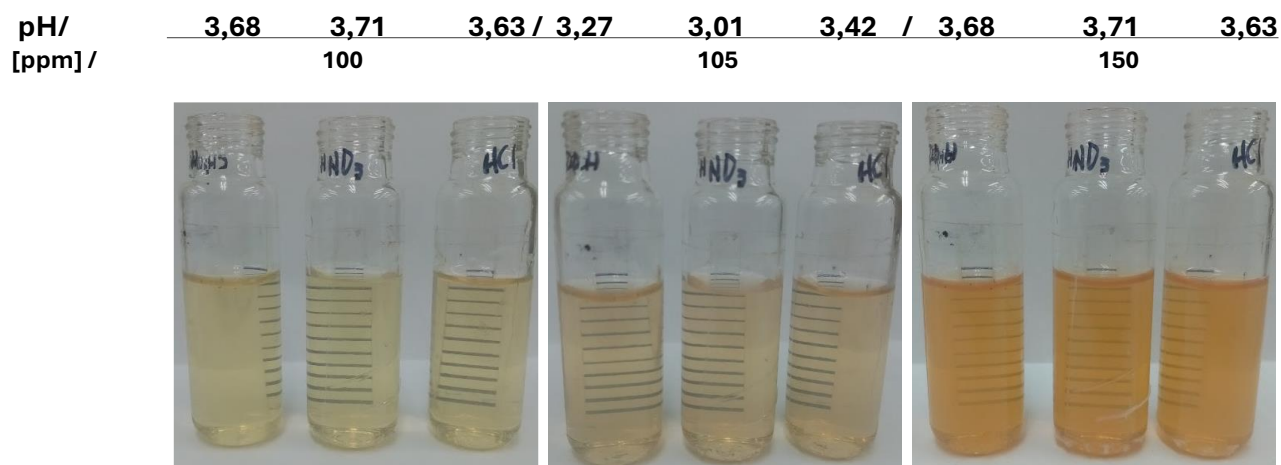
[Fe ₂ O ₃]	100 ppm	150 ppm	105 ppm
Ácido		HCl	
<i>pH ini</i>	3,63	3,63	3,42
<i>pH fin</i>	3,76	3,75	3,44
<i>Pz (mv)</i>	5,4 ± 2,1	21,3 ± 13,6	46,5 ± 0,5
Ácido		HNO ₃	
<i>pH ini</i>	3,71	3,71	3,01
<i>pH fin</i>	3,83	3,82	3,01
<i>Pz (mv)</i>	7,6 ± 3,7	52,7 ± 1,4	37,6 ± 0,7
Ácido		CH ₃ COOH	
<i>pH ini</i>	3,68	3,68	3,24
<i>pH fin</i>	3,72	3,7	3,27
<i>Pz (mv)</i>	7 ± 5,3	50,0 ± 1,3	40,6 ± 1,5

De la Tabla 17 encontramos que el aumento del potencial Z con la concentración a pH entre 3.7-3.75 sugiere que las interacciones entre partículas o con el medio cambian significativamente de 100 ppm a 150 ppm de dispersión, lo que podría indicar la formación de estructuras o agregados al aumentar la concentración independientemente de los iones Cl⁻¹, NO₃⁻¹ o CH₃COO⁻¹, que le confieren mayor carga positiva a las NPs, de esta manera a mayor concentración las estructuras son más estables por su alto valor de potencial Z. Adicionalmente, comparando 100 ppm con 105 ppm la variación de pH de 3.7 a 3.4 en HCl aumenta significativamente el potencial Z (5.4 ± 2.1 a 46.5 ± 0.5) con una baja variabilidad y un comportamiento igual para los demás ácidos, (HNO₃ pH 3.75 a 3.0, Pz 7.6 ± 3.7 a 37.6 ± 0.7; CH₃COOH pH 3.7 a 3.3 Pz 7 ± 5.3 a 40.6 ± 1.5). Esto sugiere que existe un umbral crítico de concentración donde el sistema cambia drásticamente por formación de estructuras entre las NPs. El pH con la baja variación estabiliza mucho mejor las NPs en este rango de concentración, indicando que la sensibilidad en el valor de pH puede mejorar significativamente la estabilidad de los nanofluidos y que entre la concentración y el pH se puede encontrar puntos de optimización de

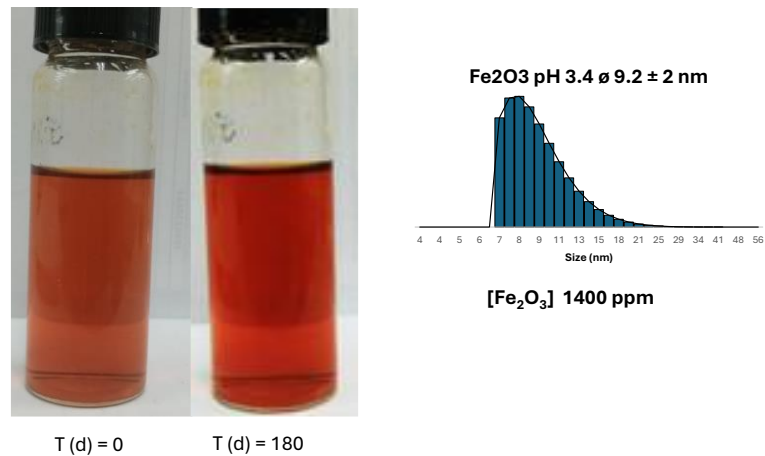
la estabilidad. Con respecto del tipo de ácido, el orden de efectividad para el mejoramiento del Potencial zeta positivo sugiere que cambia con la concentración de las partículas así a 150 ppm HNO₃ (52.7 mV) > CH₃COOH (50.0 mV) > HCl (21.3 mV), mientras que a 100 ppm el comportamiento cambia así HCl (46.5 mV) > CH₃COOH (40.6 mV) > HNO₃ (37.6 mV) indicando que efectos como el tamaño del anión y la naturaleza afectan la carga superficial por mecanismos de adsorción específica en la superficie de las NPs.

La Figura 60 muestra las tres dispersiones preparadas estabilizadas con tres ácidos HCl, HNO₃ y ácido acético de la Tabla 17.

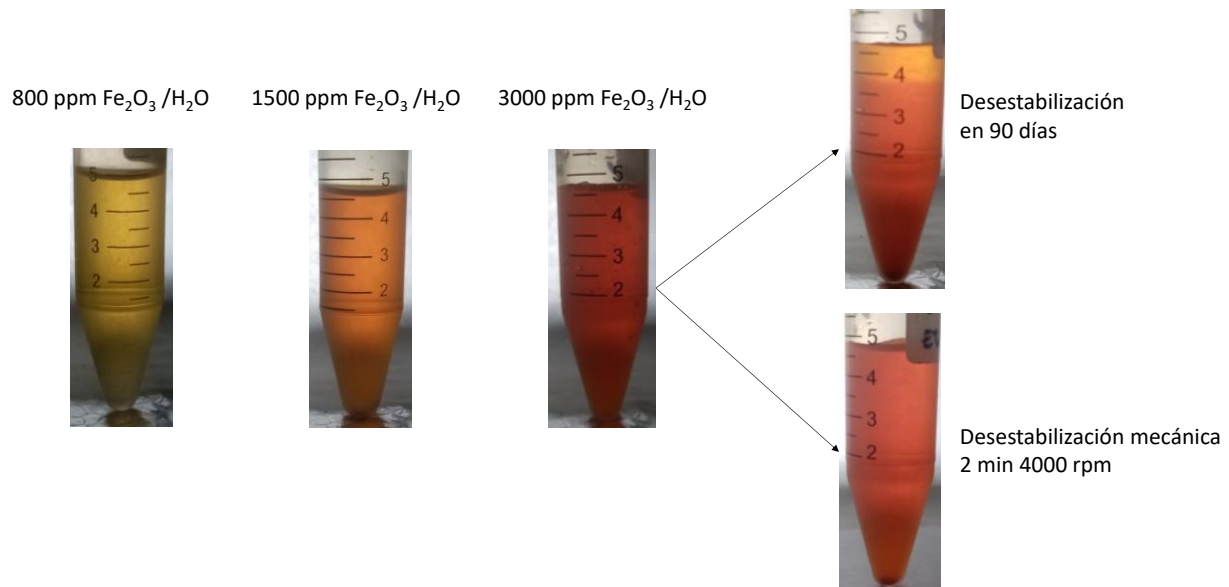
Figura 60. Dispersiones de NPs en agua estabilizadas por ácidos.



Se preparó una dispersión de NPs y se ajustó el pH a 3.4 con ácido acético y se midió su estabilidad en el tiempo. La Figura 61 presenta los resultados encontrados para este nanofluido hasta 180 días. En el pH de 3.4 se aprecia la dispersión homogénea de las NPs de Fe₂O₃ con alta estabilidad en el tiempo. El tamaño de partícula por DLS muestra que se mantienen dispersas las partículas de bajo tamaño, sin presencia de precipitados por un periodo de tiempo considerable, lo que muestra su alta estabilidad.

Figura 61. Estabilidad de NPs Fe_2O_3 dispersas en agua a pH 3.4 y distribución de tamaño DLS

En la Figura 62 se realizan mediciones de estabilidad en el tiempo para nanofluidos a diferentes concentraciones de partículas.

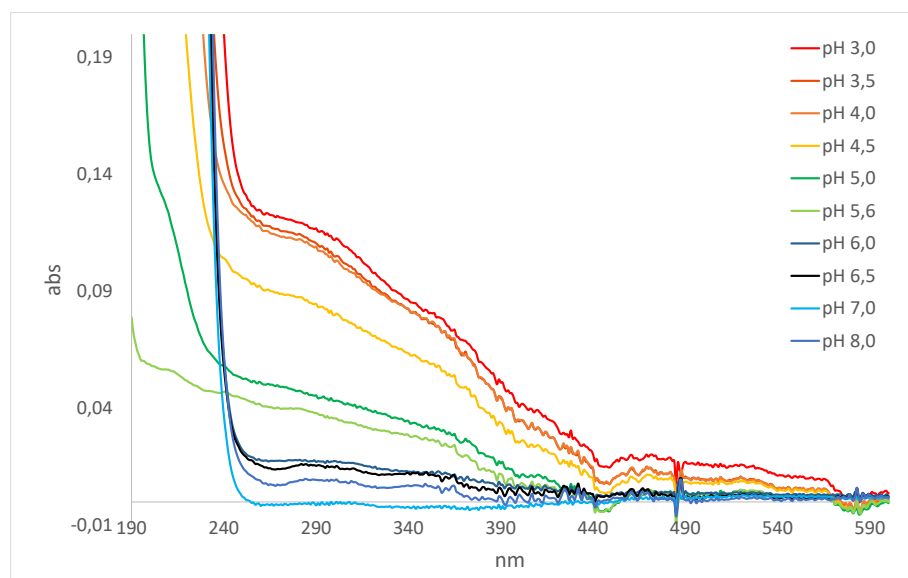
Figura 62. Estabilidad de nanofluidos a diferentes concentraciones de partículas

Para concentraciones mayores de 3000 ppm se aprecia la desestabilización, sin embargo, el tiempo en que ocurre la desestabilización es suficientemente alto para considerar a los nanofluidos estables. También se presenta una prueba de desestabilización mecánica por centrifugación a 4000 rpm por 2 min alcanzando una disminución de su estabilidad comparada

con la de 90 días. Los nanofluidos con concentraciones menores a 3000 ppm se mantuvieron estables durante los 90 días de estudio.

4.2.3.1 Efecto del pH en la dispersión de NPs. La Figura 63 muestra los espectros de absorción UV-VIS de NPs dispersas en agua en el rango de pH de 3 a pH 8. Se observa la disminución de la absorción de radiación en la región de 250 nm a 350 nm correspondiente al excitón de las NPs de Fe₂O₃, el cual varía respecto del tamaño de partícula o en este caso de la dispersión de las NPs en el agua por efectos de la variación del pH que modifica la carga superficial induciendo la agregación de las partículas y la disminución de la intensidad de absorción. Se observa que a pH 3.0 la intensidad de absorción es menor y se ve afectada por el aumento en el pH de la dispersión, o cual es congruente con las mediciones de potencial Z.

Figura 63. Espectros de absorción UV-VIS de NPs Fe₂O₃ dispersas a pH 3, pH 7 y pH 8

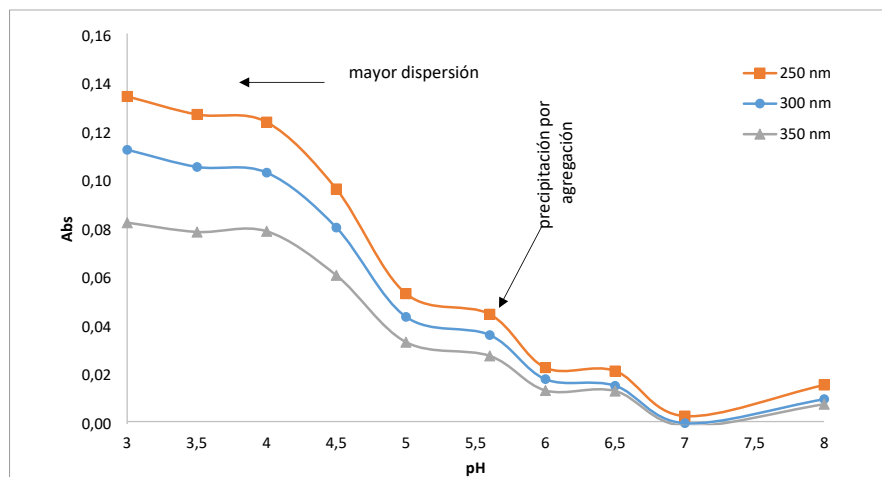


A pH 7 la agregación es alta por lo que la absorbancia disminuye considerablemente. A pH 8 se observa un ligero aumento en la absorción UV de las NPs de Fe₂O₃.

La Figura 64 muestra la variación en la medición de absorbancia a 250 nm, 300 nm y 350 nm variando el pH entre 3.0 y 8.0 en NPs dispersas de Fe₂O₃. La agregación de las NPs en agua

se presenta en dispersiones desde pH 5.6 en adelante con una reducción de la absorbancia en pH 7.0 mientras que la mayor dispersión de las partículas a partir de los valores de absorción de luz se encuentra en dispersiones a pH menores de 4.0. El espectro de absorción UV-VIS cambia a partir de pH 6.0 con ausencia del excitón de Fe₂O₃.

Figura 64. Estabilidad de NPs Fe₂O₃ dispersas a diferentes pH



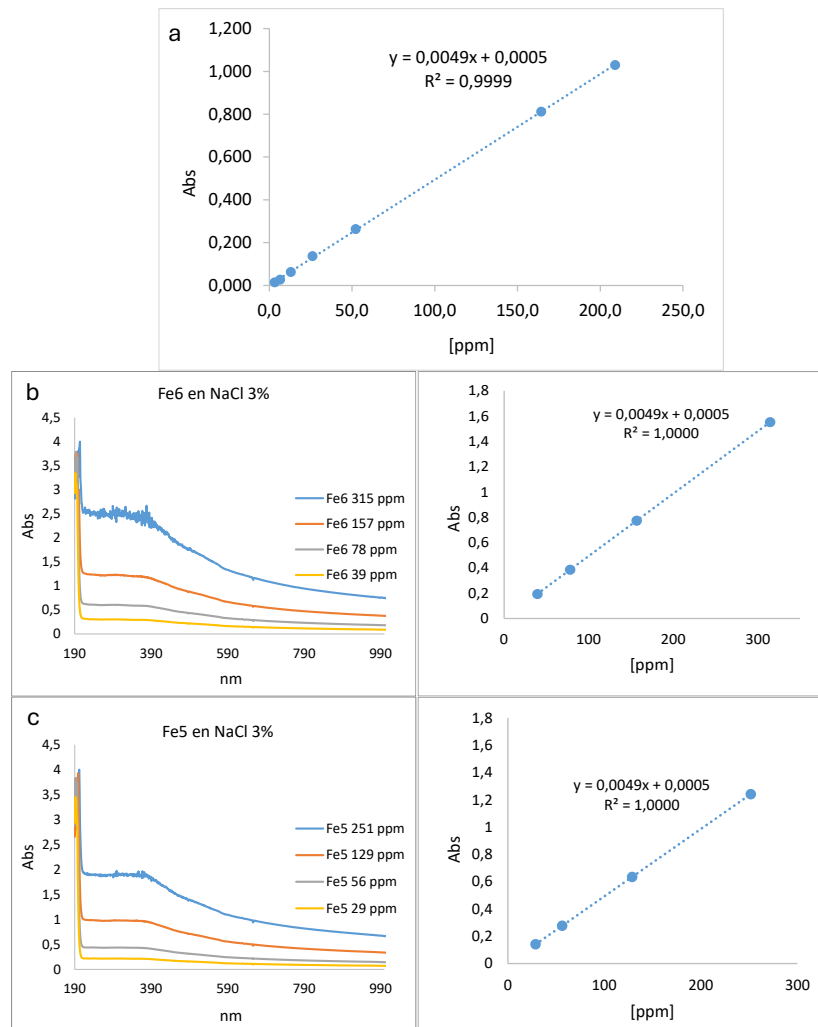
A un de pH 3 las dispersiones presentan la mayor estabilidad para la formación de nanofluidos con NPs Fe₂O₃.

4.2.3.2 Estabilidad en la dispersión de NPs Fe₂O₃ en ambientes salinos. Se construyó una curva de calibración de NPs de Fe₂O₃ dispersas en agua en concentraciones entre 3 y 210 ppm para determinar la proporción de las NPs en dispersión. Se dispersaron además NPs de Fe6 y Fe5 en los diferentes ambientes salinos para evaluar la variación de la concentración de acuerdo con la concentración de NaCl a pH 3.85. La Figura 65.a presenta la curva de calibración en agua y las dispersiones de Fe5 (Figura 65.b) y Fe6 (Figura 65.c) de 3% de NaCl.

La Figura 65.a muestra la curva de calibración en agua. Los parámetros de calibración son equivalentes para las dispersiones a cuatro concentraciones en una solución al 3% de NaCl. Se aprecia que la relación entre la dispersión de las NPs en los ambientes salinos no varía de la

dispersión en agua, sin embargo, el seguimiento a la estabilidad de las partículas en dispersión se realizó con curvas de calibración independientes para cada ambiente salino y tipo de nanopartícula.

Figura 65. Curva de calibración de NPs a partir del espectro UV-VIS. a. Curva Fe6 en agua; b. Fe6 en NaCl 3%; c. Fe5 en NaCl 3%

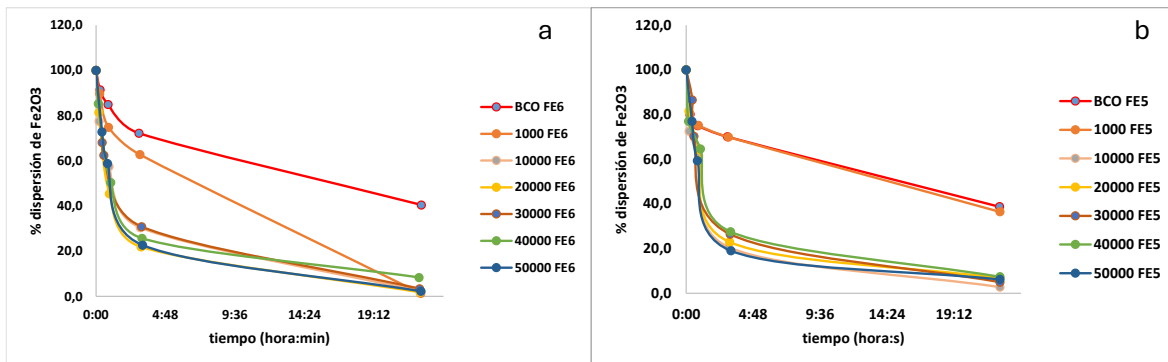


En el ANEXO VI se presentan los parámetros de las curvas de calibración para cada uno de los ambientes salinos, sus rangos de medición y el tipo de partícula disperso.

La estabilidad en el tiempo para cada solución se midió a partir de las curvas de calibración para cada solución salina.

La Figura 66 presenta la estabilidad de las dispersiones por tipo de partícula hidrofílica (a) e hidrofóbica (b) medida con las curvas de calibración. Se aprecia que el aumento en la salinidad disminuye la estabilidad de NPs de Fe₂O₃ tanto para hidrofílicas como hidrofóbicas, sin embargo, las NPs funcionalizadas Fe5 mejoran la estabilidad en ambientes salinos menores a 10000 ppm de NaCl. Aunque las aguas de producción de reservorios nacionales se encuentran en rangos de salinidad entre los 10000 ppm y los 50000 ppm ubicados en la región de los llanos orientales, dependen de la cuenca, edad del pozo y formación geológica encontrándose pozos con salinidades menores a los 10000 ppm. Aunque la estabilidad para los ambientes salinos mayores a 10000 ppm es relativamente baja del orden de 2 horas para reducir la concentración al 50% en estado estacionario, la agitación de la dispersión permite la recuperación de la estabilidad, de manera que los resultados indican que manteniéndose la agitación de las dispersiones es posible la inyección de estas en el sistema poroso del yacimiento.

Figura 66. Estabilidad de partículas de Fe₂O₃ dispersas en ambiente salino en ppm. a. Fe6 hidrofílicas, b. Fe5 hidrofóbicas

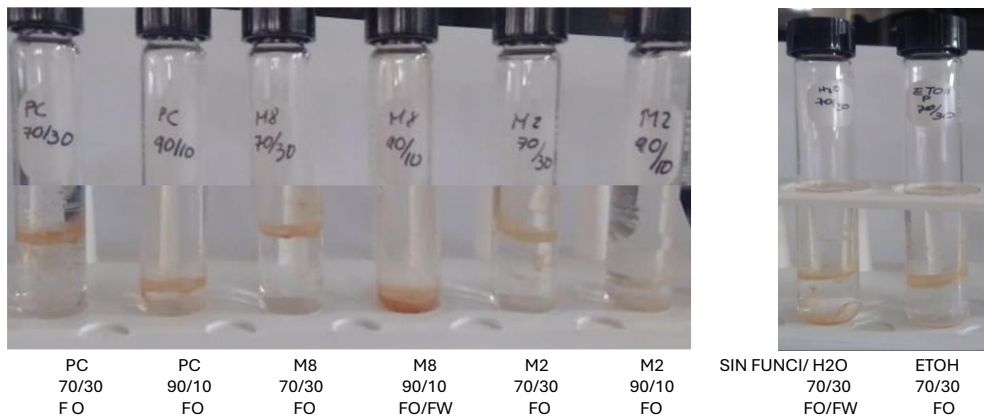


4.2.4 Distribución de NPs funcionalizadas en sistemas bifásicos

La Figura 67 muestra los resultados de distribución de NPs funcionalizadas del diseño experimental M8, PC y M2 de ángulos de contacto 19.9 ± 2.3 , 75.5 ± 0.1 y 123.95 ± 1.9 respectivamente dispersas en agua. Después del proceso de agitación se aprecia la

desestabilización por la distribución de partículas en la interfase para el caso de la muestra M8 y la muestra del punto central PC mientras que para la muestra M2, hidrofóbica, las partículas se distribuyen en las dos fases. Una prueba adicional se hizo a partir de partículas sin funcionalizar dispersas en agua y en etanol en una proporción hexano/agua a 70/30 en volumen. El resultado muestra también una distribución en las fases (M8 90/10), otra parte de las partículas en la interfase y precipitadas en el fondo del tubo de ensayo. En ningún caso se obtuvo la formación de emulsiones y en general las partículas, aunque están dispersas en fase polar, se mantienen en la fase oleica en la mayoría de las pruebas. Es de esperar que al no formarse la emulsión las partículas tiendan a distribuirse en una de las fases o en la interfase.

Figura 67. Distribución de partículas de Fe_2O_3 en la interfase Hexano/agua.

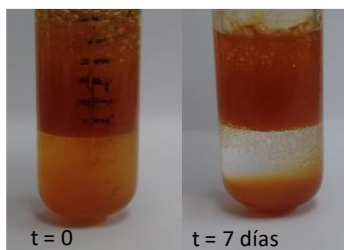


Este efecto se observó previamente en la Figura 30 donde las partículas dispersas inicialmente en la fase acuosa después del proceso de agitación y la ruptura de la emulsión se distribuyen en la fase oleosa. Sin embargo, para las NPs funcionalizadas estas se mantienen en la interfase después de la ruptura de la emulsión, siendo esto favorable para este estudio ya que el medio de transporte es la interfase.

La Figura 68 muestra una emulsión estabilizada por NPs de Fe_2O_3 no funcionalizadas. La imagen revela que la cantidad de partículas empleada es suficiente para mantener una interfase

estable, con un exceso de partículas en la fase acuosa. Otra característica notable es la capacidad del sistema para mantener la estabilidad de la emulsión con el cambio de la fase oleosa de naturaleza alifática por una aromática. La estabilidad de la emulsión se mantiene en el tiempo aún a 7 días de preparación, en el que se aprecia la sedimentación de las NPs en exceso en la fase acuosa.

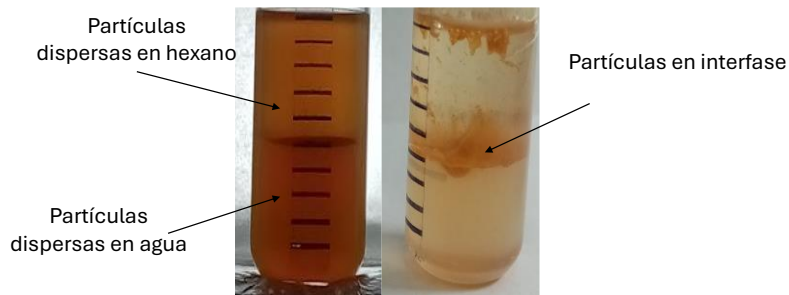
Figura 68. Estabilidad de emulsión tolueno /agua 50/50 con Fe_2O_3 .



Para la formación de emulsiones estabilizadas con NPs de Fe_2O_3 se encuentra que no se ven afectadas por la actividad superficial de las partículas significativamente en las proporciones de las fases estudiadas.

4.2.5 Formación y caracterización de emulsiones Pickering

4.2.5.1 Distribución en la interfase agua/aceite. NPs Fe_2O_3 funcionalizadas fueron dispersas en agua y en hexano y mezcladas manualmente con el fin de observar la distribución final de las partículas en las fases tras la ruptura de la emulsión por agitación mecánica a 20000 rpm con ultraturrax. La Figura 69 presenta la mezcla de las NPs funcionalizadas de Fe_2O_3 dispersas en las dos fases y la distribución final de las partículas después de la ruptura de la emulsión. Las partículas funcionalizadas se dispersan en la interfase al final de la ruptura de la emulsión que es lo que se busca con la funcionalización.

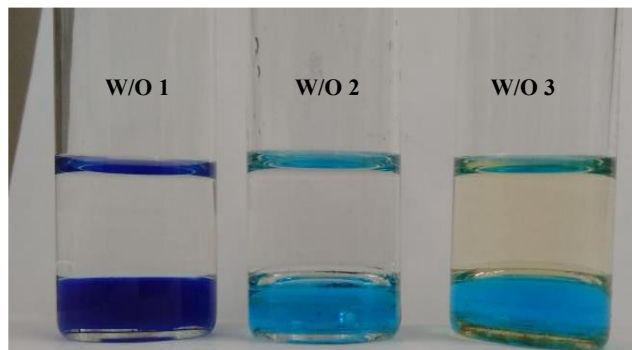
Figura 69. Distribución de NPs funcionalizadas en interfases agua y hexano

4.2.5.2 Influencia de la agitación y composición de la fase oleosa. Se realizaron pruebas de la composición de la fase oleosa. La Tabla 18 muestra las pruebas de emulsificación a una relación W:O 30:70 variando la composición de la fracción oleosa.

Tabla 18. Composición de fases en prueba de formación de emulsiones

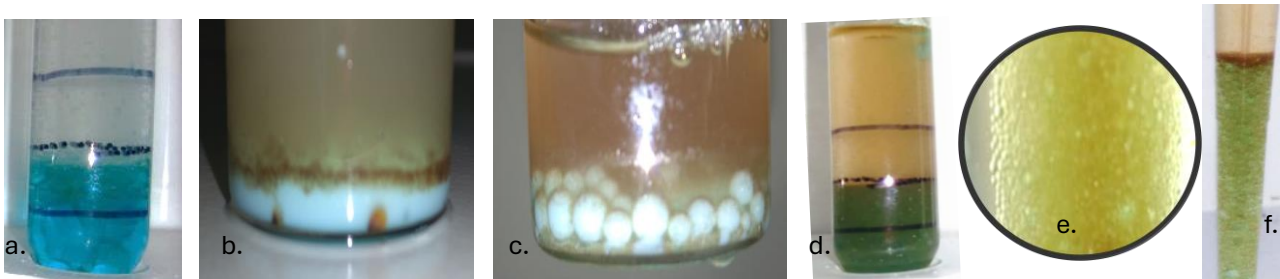
MUESTRA	H2O (ml)	HEXANO (ml)	TOLUENO (ml)
W/O 1	2.5	5.5	
W/O 2	2.5		5.5
W/O 3	2.5	1.7	3.8

La Figura 70 muestra las fases para la preparación de emulsiones de la Tabla 18.

Figura 70. Fases para emulsiones variando la composición de la fase oleosa

Se aprecia variaciones en el menisco debido a la tensión interfacial marcadas por la presencia de tolueno para las muestras W/O2 y W/O3.

Figura 71. Etapas de emulsificación relación W/O3 (W:O 30/70, O [70:30 Tol:nC₆], NPs AC 125°). a. fases sin mezclar; b. baño ultrasonido por dos minutos, c. agitación manual; d. ultraturrax por 2 min; e. emulsión W/O; f. estabilidad de emulsión.



De la Figura 71.a se aprecian las fases W y O en su composición Tol:nC₆ 70:30 y coloración azul de la fase acuosa; se aprecia la formación de una emulsión por la coloración turbia en la fase acuosa de la Figura 71.b con una capa de NPs en la interfase, este resultado indica la emulsión de las fases pero no la estabilidad por las NPs; con la agitación manual se aprecia la dispersión de la fase lechosa formando pequeñas gotas que rápidamente coalescen hasta el tamaño observado en la Figura 71c, esto se debe a que el ultrasonido forma gotas muy finas que buscan nuevamente estabilizarse con las NPs, pero no son lo suficientemente estables. Con la agitación fuerte del ultraturrax a 18000 rpm se aprecia la formación de una emulsión W/O que se aloja en la fase continental de la fracción oleosa observada en la Figura 71.d y el acercamiento de la fase emulsionada en la Figura 71.e que exhibe una distribución uniforme de las gotas con la pérdida de la microemulsión de aspecto turbio. La fase inferior es la fase acuosa en exceso que presenta coloración un contraste verde por el colorante y las NPs en exceso. Como prueba de estabilidad se toma una alícuota de la emulsión para verificar si presenta rompimiento o coalescencia, sin embargo, como muestra la Figura 71.f la emulsión permite el transporte a través de la punta de la pipeta que se mantiene sobre 1 hora sin presentar coalescencia.

Se realiza el mismo procedimiento con la muestra W/O 2 con NPs Fe₂O₃ F-75° correspondiente a la muestra del punto central del diseño experimental de funcionalización y se muestran los resultados en la Figura 72.

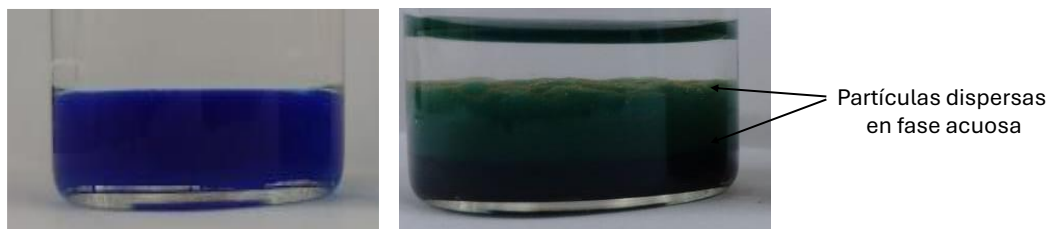
Figura 72. Etapas de emulsificación muestra W/O2 (W:O 30/70, O [Tol], NPs AC 75°). a. fases sin mezclar; b. formación emulsión con ultraturrax; c. acercamiento de la emulsión



En la Figura 72.a se aprecia la distribución de las dos fases; en la Figura 72.b después de agitación con ultraturrax se aprecia la formación de una emulsión O/W en la parte inferior y el exceso de fase orgánica en la fase superior, y en la Figura 72.c con el acercamiento de la emulsión se aprecian las gotas estables de la emulsión formada.

El resultado es una emulsión ligeramente estable, aunque se observan procesos de coalescencia.

Figura 73. Etapas de emulsificación muestra W/O1 (W:O 30/70, O [nC₆], NPs sin funcionalizar)

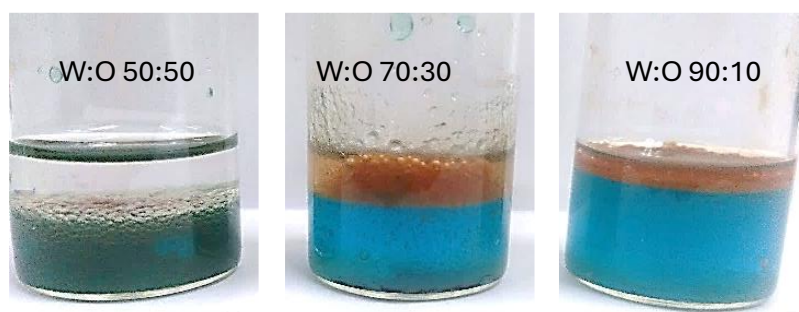


La muestra W/O 1 fue tratada igualmente con partículas de Fe₂O₃ sin funcionalizar, se observa la formación de una emulsión sin intervención de las partículas, producto de la agitación,

la cual coalesce en un corto tiempo, las NPs se dispersan en la fase acuosa después de agitación con ultraturrax.

4.2.5.3 Efecto de la relación de fases. Se prepararon tres mezclas W:O (50:50; 70:30 y 90:10) con una composición de la fase oleosa de 70:30 Tol:nC6 y se dispersaron NPs Fe₂O₃ hidrofóbicas (AC 125°) hasta una proporción de 1000 ppm en la mezcla. La agitación se reduce a manual por 1 minuto. La Figura 74 muestra los resultados de la formación de emulsiones para esta mezcla. Se forma la emulsión estable sólo a una relación 50/50 que se mantiene por más de una hora como lo registra la Figura 74.

Figura 74. Formación de emulsiones con NPs hidrofóbicas en tres relaciones W/O

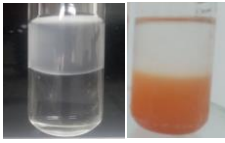
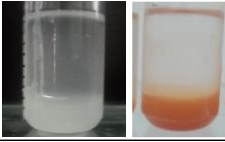
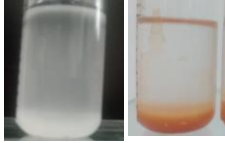


En la Tabla 19 se presentan los resultados de pruebas de formación de emulsiones con y sin partículas, variando la relación W/O y el método de agitación.

Se encuentra que en ausencia de partículas a una relación W/O de 50/50 se forma una emulsión con separación de fases lo que indica que una pequeña cantidad de agua se desplaza a la fase oleosa manteniéndose emulsionada por menos de 2 minutos. En contraste con la presencia de partículas, la emulsión se forma de manera muy estable. Por densidad las gotas de la fracción oleosa se ubican sobre la fase continental debido a su tamaño. Para las demás relaciones de W/O no se forman emulsiones estables con ninguno de los métodos de agitación.

Se observa la formación de una emulsión O/W para una relación de fases 50:50. Se aprecia una distribución relativa de la emulsión de 35:65 medida a partir de los volúmenes de las fases aparentes, sin embargo, corresponde a la distribución de la fase oleosa totalmente emulsionada dentro de la fase acuosa mostrada en la Tabla 19 y la distribución total de las NPs de la fase acuosa hacia la interfase de la emulsión vista por la pérdida de la coloración.

Tabla 19. Pruebas de emulsificación variando W:O y agitación

W/O	Observaciones	Imágenes sin partículas y con partículas de Fe ₂ O ₃	Agitación suave
50/50	Dispersión de gotas emulsionadas en las dos fases con separación de fases		Se forma emulsión Dispersión W/O 35:65
25/75	Aumento de la dispersión de la fase O en la fase W con separación de fases		No se forma emulsión
10/90	Mayor distribución de fase W en la fase O, con separación de fase		No se forma emulsión

La cantidad de partículas y la relación de fases W/O alrededor de 50/50 se evaluó para establecer los rangos de fases y la proporción de NPs para la emulsificación completa.

Tabla 20. Evaluación de relaciones W/O en formación de emulsiones Pickering

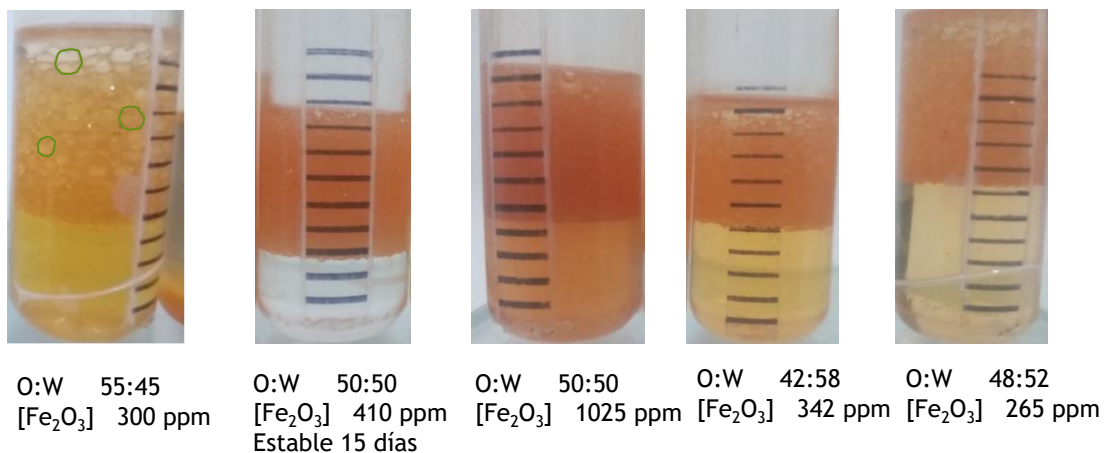
Formación de emulsión	Proporciones W/O	Observaciones
No emulsión	75/25	Separación de fases, partículas en fase acuosa
No emulsión	70/30	Separación de fases, partículas en fase acuosa
No emulsión	65/35	Separación de fases, partículas en fase acuosa
emulsión	60/40	12% v de interface con burbujas grandes
emulsión	55/45	37% v de interface con partículas dispersas en fase acuosa burbuja grande, alta coagulación
emulsión	53/47	39% v de interface con partículas dispersas en fase acuosa, burbuja menor tamaño, coagulación
emulsión	52/48	41% v de interface con pocas partículas dispersas en fase acuosa burbuja menor tamaño, coagulación menor
emulsión	50/50	Emulsión en fase oleosa sin partículas dispersas en fase acuosa
emulsión	48/52	Emulsión en fase oleosa con pocas partículas dispersas en fase acuosa

La Tabla 20 presenta los resultados de la evaluación de relaciones W/O en la formación de emulsiones Pickering. Se aprecia que hay un rango de relaciones de fases necesaria para la formación de emulsiones alrededor de la proporción 50/50 siendo esta la de mayor estabilidad y distribución de las partículas en la emulsión, así como por el tamaño de gota.

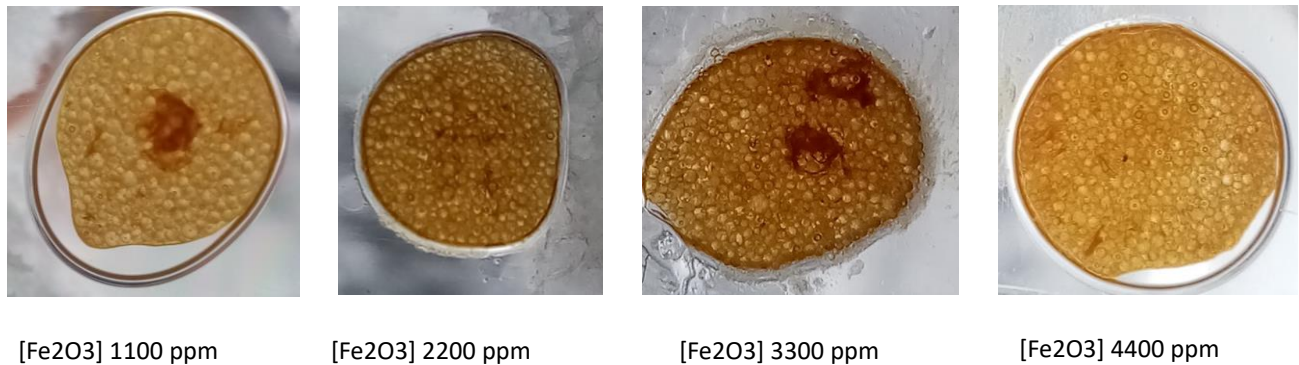
Con los resultados obtenidos se realizaron pruebas para la formación de las emulsiones teniendo en cuenta los ángulos de contacto y su preferencia por un tipo de emulsión y los demás parámetros de formulación.

En la Figura 75 se observan algunas emulsiones preparadas en las condiciones de la Tabla 20 donde se observan las variaciones en la formación de emulsiones y la estabilidad obtenida para la emulsión O/W 50:50 [Fe₂O₃ 410 ppm].

Figura 75. Variación de parámetros de formación de emulsiones







La estabilidad de emulsiones se evaluó a partir de la adición de NPs de Fe₂O₃ hasta la ruptura de emulsiones por coalescencia u otros factores de desestabilización. Se encuentra que el exceso de NPs también afecta la estabilidad de emulsiones por cambios en el ambiente de la fase continental.

Figura 76. Estabilidad de NPs de Fe₂O₃ lipofílicas a diferentes concentraciones

La Tabla 21 presenta los resultados y los rangos de las características de las emulsiones obtenidas para NPs funcionalizadas de Fe₂O₃ en la formación de emulsiones W/O y O/W. La ubicación de la interfase se relaciona con el tipo de emulsión. En la emulsión W/O el agua es emulsionada en gotas de gran tamaño estabilizadas por las NPs que, por densidad se ubican en la parte inferior sin presentar fase acuosa adicional. De igual manera, en la emulsión O/W la fase oleosa es emulsionada y estabilizada por las NPs formando gotas de gran tamaño que se ubican por densidad en la parte superior de la fase continental sin presencia de fase oleosa no emulsionada.

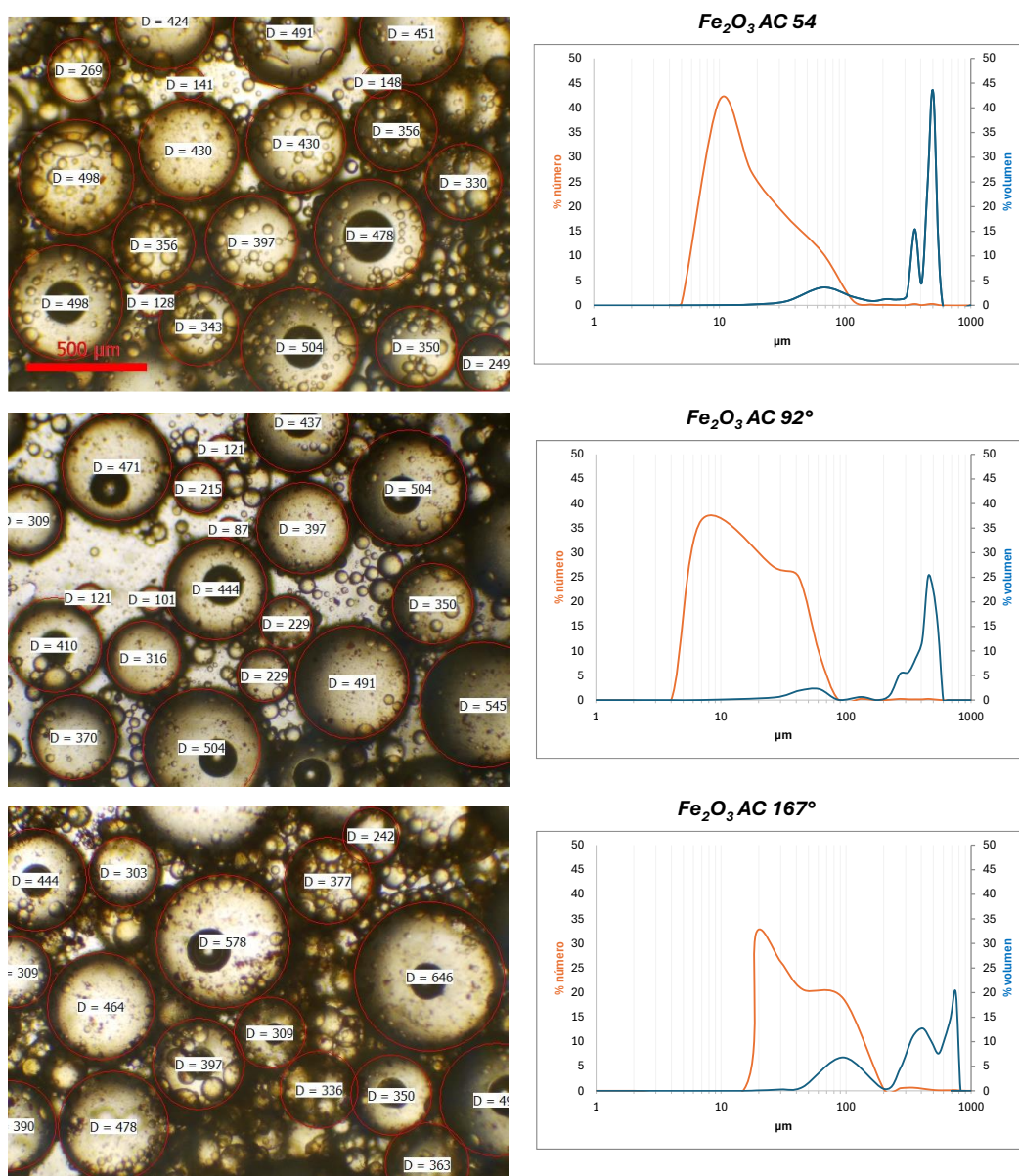
Tabla 21. Resultados de formulación de emulsiones Pickering

	TIPO DE EMULSIÓN	[Nps Fe ₂ O ₃] MAX (ppm)	AC (°)	CLASE	pH (> ESTABILIDAD)	W:O (MIN)	W:O (MAX)	
	W/O	2730	< 90°	HIDROFÍLICAS	3,4	20:80	60:40	
	O/W	4530	>90	LIPOFÍLICAS	3,8	50:50	40:60	

4.2.6 Análisis microscópico de emulsiones estabilizadas con NPs Fe_2O_3

Micrografías de emulsiones estabilizadas con NPs Fe_2O_3 fueron tomadas y analizada la distribución de tamaño de gota tanto en número como en volumen para establecer la influencia en la estabilización de acuerdo con la actividad superficial por acción del grado de funcionalización.

Figura 77. Micrografías de emulsiones estabilizadas con NPs Fe_2O_3 y distribución de tamaño de gota.

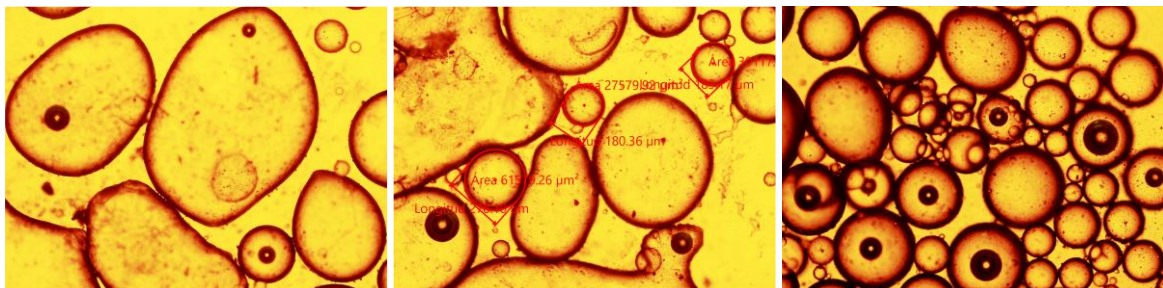


En la Figura 77 se observa una emulsión estabilizada por partículas funcionalizadas con ángulo de contacto de 54° con alta densidad de gotas de tamaño bajo y dos distribuciones en número mayoritarias <20 µm y entre 20 µm y 120 µm; tres distribuciones en volumen correspondientes a las gotas de mayor tamaño. La distribución de gotas para las NPs con AC de 92° presenta una distribución más amplia en número hacia el aumento en el diámetro de la gota. La distribución en volumen presenta una dispersión similar a la anterior con una reducción en el número de gotas de tamaño entre 300 µm y 400 µm. Para el caso de partículas con AC de 167° presenta un aumento en el tamaño de gotas de la distribución en número, mientras que en la distribución en volumen se observan tres distribuciones relacionadas con las gotas de menor tamaño. Se observan cúmulos de partículas dispersos en la emulsión que se presentan por agregación de las partículas y ruptura de las gotas.

En general, las NPs independientemente del ángulo de contacto estabilizan las fases W y O con una distribución de tamaños de gota amplia.

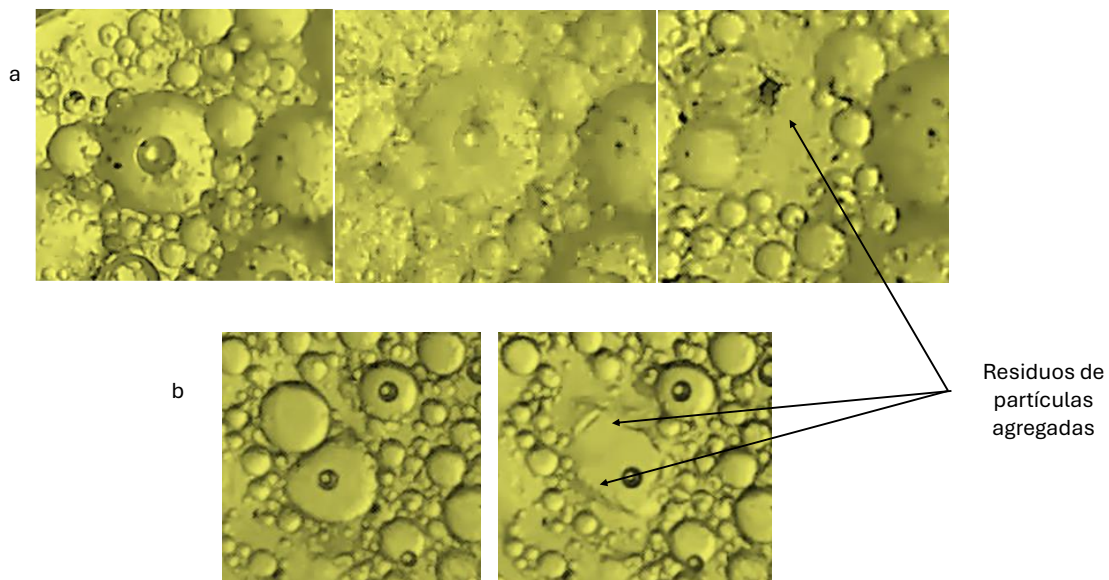
La variación en la forma de las gotas y estabilidad se verificó a partir de la adición de una gota de emulsión en un portamuestras y la puesta de cubreobjeto. Se observó ruptura de gotas por efectos del presionamiento del cubreobjetos, sin embargo, las gotas, aunque sus interfases se conectan, en general se mantienen estables aún presionando y deformando otras gotas como lo muestra la Figura 78.

Figura 78. Deformación mecánica y estabilidad de gotas en emulsión



A partir de la toma de videos se identificaron rupturas de las gotas en la que se observa la agregación de las partículas posterior a la ruptura. La Figura 79 muestra dos gotas que colapsan una por sí misma por agregación de las partículas en la superficie (Figura 79.a) y la otra por colisión con otra gota (Figura 79.b). En ambos casos los residuos permaneces agregados en la dispersión.

Figura 79. Secuencia de ruptura de una gota estabilizada por NPs



Se analizó la variación del tamaño de la interfase con respecto del tamaño de la gota a partir de las micrografías como se presenta en la Figura 80. La variación del tamaño de interfaz de gotas estabilizadas por partículas depende de muchos factores como la concentración de NPs, el pH, la relación W/O, las propiedades superficiales de las partículas, la energía de agitación, el tamaño de las partículas e incluso la maduración de Ostwald por aumento en el tamaño. En la Figura 81 y en las micrografías se observa que no hay una distribución normal para las NPs funcionalizadas con diferente ángulo de contacto, por lo tanto, se midieron las interfaces de diferentes diámetros de gota para la muestra con AC 167° como presenta la Figura 81, y se encontró que las interfaces se ajustan para mantener la estabilidad de las gotas. Este resultado muestra la capacidad de

estabilización de emulsiones por las NPs de Fe₂O₃ funcionalizadas con HDTMS, lo que resulta en una interfase muy estable que servirá para el proceso de transporte y reacción de los compuestos polares más cercanos a ella.

Figura 80. Variación del tamaño de la interfaz de gotas estabilizadas con partículas

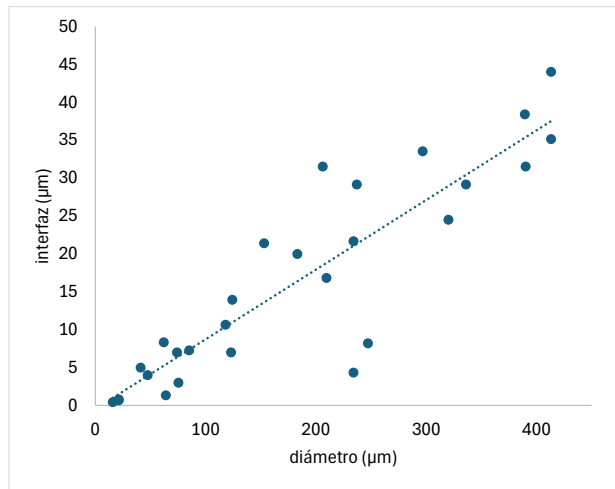
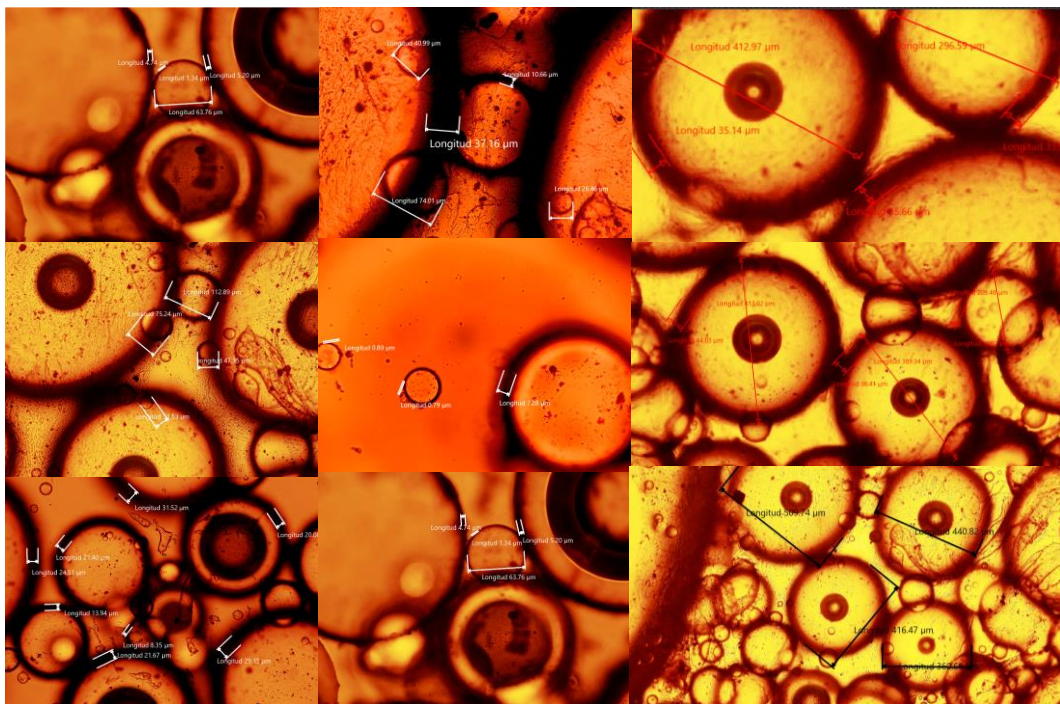
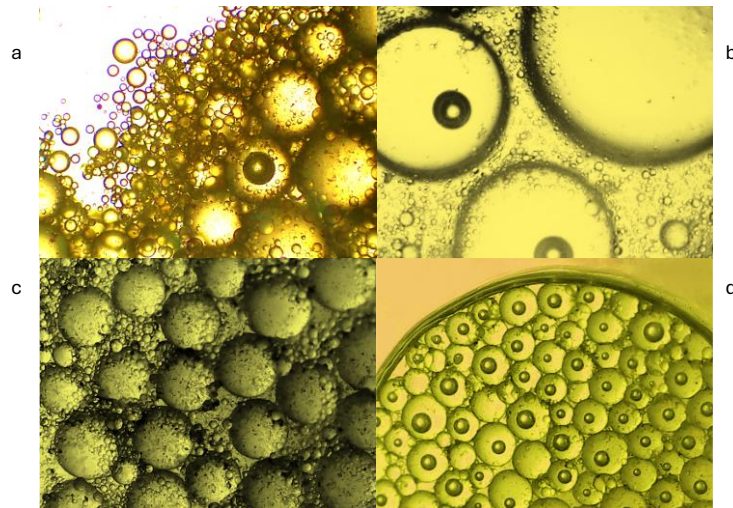


Figura 81. Mediciones de la interfase en estabilización de emulsiones



Algunas particularidades se observaron en el análisis microscópico que se presentan en la Figura 82. En la Figura 82.a se aprecia la variabilidad de tamaños de gota estables en la formación de emulsiones estabilizadas con NPs Fe_2O_3 incluso la diferencia en tamaños de gota como se observa en la Figura 82.b; en la Figura 82.c se aprecia la homogeneidad en las partículas de gran tamaño que contienen la mayor proporción de NPs por el tamaño de la interfaz en la Figura 82.d se aprecia la oportunidad de estabilizar gases dentro de las emulsiones manteniéndose muy estables en el tiempo lo que permitiría incluirlos para transporte en este tipo de sistemas.

Figura 82. Características presentes en emulsiones estabilizadas por NPs Fe_2O_3



4.3 Conclusiones

Se investigaron los factores que influyen en la estabilidad y formación de nanofluidos como el pH, salinidad, concentración de NPs, potencial z de partículas y composición del solvente. Del análisis por medio de mediciones del espectro UV-VIS se encontró que en el rango de pH entre 3.0 y 4.0 se presenta la mayor estabilidad de los nanofluidos. En este intervalo las NPs se dispersan mejor y son más estables en agua, aunque la actividad superficial de las NPs varíe.

Se evaluaron las variaciones en parámetros como el ángulo de contacto, el pH, la salinidad, el tipo de agitación, las proporciones W:O en la emulsión y la concentración de NPs encontrando las condiciones de estabilidad óptimas para la formulación de emulsiones estabilizadas con NPs de Fe₂O₃. Se encontró que NPs con actividad superficial de carácter hidrofílico tienden a estabilizar emulsiones de tipo agua en aceite (W/O) mientras que las de carácter hidrofóbico estabilizan favorablemente emulsiones aceite en agua (O/W).

El análisis de la distribución de tamaño de gota mostró que las superficies hidrofóbicas generan gotas de mayor tamaño en las emulsiones resultantes, bajo condiciones específicas de agitación, confiriéndoles mayor estabilidad en comparación con las emulsiones estabilizadas por partículas hidrofílicas. Este resultado se complementa con la distribución en número de partículas en la que aun siendo muy estables las gotas de mayor tamaño, la población que prevalece en la emulsión presenta gotas con diámetros alrededor de 10 μm .

Las emulsiones estabilizadas con NPs de Fe₂O₃ presentan buena resistencia a la deformación por efectos mecánicos entre gotas sin afectar significativamente su estabilidad, incluso con cambios en la forma esférica considerada la más estable.

El espesor de las interfaces tiene un efecto importante en la estabilización de emulsiones, permitiendo mantener una amplia distribución de tamaños de gota, independiente del carácter hidrofílico e hidrofóbico de la superficie de las NPs.

Las NPs Fe₂O₃ sintetizadas permiten estabilizar emulsiones tanto inversas como directas con una distribución de gotas principalmente de gran tamaño. Además, permiten la incorporación de gases en el interior de las gotas de manera estable, ampliando su campo en sistemas de transporte para aplicaciones adicionales.

5. Reactividad de nanocatalizadores dispersos en fase coloidal en la oxidación de compuestos orgánicos

Existen múltiples sistemas complejos generados por fases líquidas inmiscibles que son fundamentales en diversos procesos naturales y tecnológicos. En el contexto de la recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés), se presenta un sistema multifásico compuesto por la matriz rocosa porosa, agua connata y aceite, cuya interacción depende de múltiples variables críticas. Estas incluyen no solo las condiciones termodinámicas tradicionales como presión (10-70 MPa) y temperatura (40-180°C), sino también parámetros más refinados como la salinidad del agua de formación, la composición química del aceite, la mineralogía de la roca y las características nanométricas de las interfaces. (Sharma et al., 2015)(Wei et al., 2016)(Sun et al., 2017)

Las investigaciones recientes han destacado el papel crucial de las NPs y las interacciones interfaciales a escala nanométrica en la optimización de los procesos de recuperación. Estudios de última generación utilizando técnicas como microscopía de fuerza atómica y simulaciones computacionales avanzadas han demostrado que las interacciones roca-aceite y roca-agua pueden modificarse significativamente mediante el diseño de NPs con propiedades superficiales específicas, lo que puede incrementar potencialmente el factor de recobro hasta en un 15-20% en comparación con los métodos convencionales.(Zallaghi & Khaz'ali, 2021)

En la combustión in situ se busca alterar algunos parámetros como la temperatura y la presión a partir de la combustión de una parte del aceite, generando aumentos en la temperatura del reservorio debido a la entalpía de oxidación y aumento en la presión por formación de gases de combustión, lo cual ocasiona una disminución de la viscosidad del aceite, así como de la

interacción con la roca permitiendo su flujo a través del medio poroso. En el proceso se inyecta aire a presión desde la superficie hasta la cara del pozo que se difunde en el medio poroso y genera reacciones de oxidación a bajas temperaturas, las cuales son exotérmicas (LTO por sus siglas en inglés Low temperature Oxidation) y juegan un papel muy importante en la ignición del aceite. Posteriormente, reacciones de pirolisis endotérmicas generan la precipitación de coque permitiendo que la fracción más liviana fluya hacia el pozo productor ayudando al crudo no alterado.

Con el aumento de la inyección de aire y la temperatura alcanzada en los procesos LTO se inician los procesos de oxidación a alta temperatura (HTO por sus siglas en inglés High Temperature Oxidation) por reacción del coque, generando un frente de llama o de combustión que aumentan la temperatura del aceite en las cercanías de la reacción. La Figura 83 presenta el consumo de oxígeno y las temperaturas en las que se presentan las etapas del proceso de combustión *in situ* en una prueba conocida como Ramped temperature oxidation (RTO), la cual consiste en un reactor tubular tipo flujo pistón de lecho empacado, con entrada de aire continuo y salida de gases de combustión.

Este reactor sirve para determinar el comportamiento de la oxidación del aceite a partir de simulaciones físicas a altas presiones y en condiciones de temperatura de un yacimiento. Las propiedades de la mezcla reaccionante cambian con el tiempo, pero no con la longitud del reactor gracias a la baja relación de crudo/roca que evita las desviaciones térmicas por temperatura programada. (Camilo *et al.*, *n.d.*)

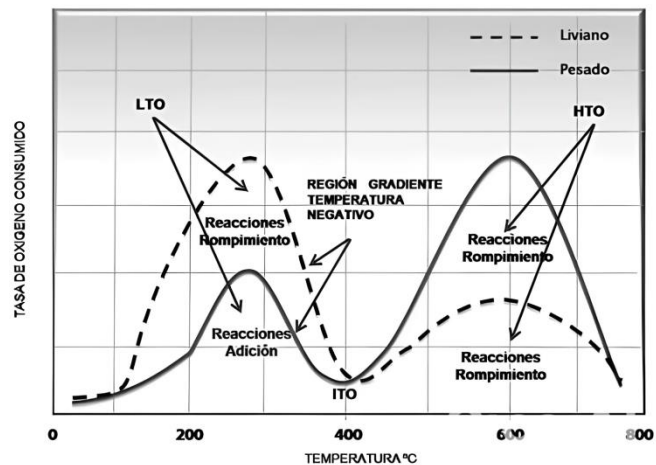
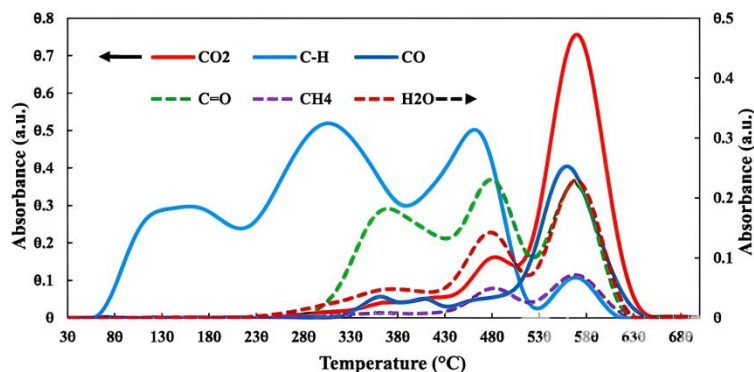


Figura 83. Efecto de la temperatura sobre el consumo de oxígeno y regiones de oxidación

Mihrab y colaboradores estudiaron los espectros de absorción infrarroja (IR) en el proceso de oxidación de crudos pesados por termogravimetría acoplada a FTIR. En la Figura 84 se describen las absorciones de radiación IR que se presentan en el proceso de combustión in situ. En la región LTO, menor a 420°C, ocurren tres procesos. En el primero se presenta la evaporación de hidrocarburos de baja temperatura de ebullición desde los 50°C y se observa durante todo el proceso. En el segundo observaron la formación de hidroperóxidos por reacciones de adición de oxígeno en el inicio de las reacciones de oxidación. En la tercera la descomposición de los hidroperóxidos formados a partir de 230°C con la liberación de CO, CO₂, H₂O y compuestos carboxílicos. (Mehrabi-Kalajahi et al., 2021)

Figura 84. Señales de absorción IR en el proceso de oxidación de hidrocarburos pesados



Es claro que la reacción de combustión ocurre a través de un mecanismo de radicales libres como lo describe Won y colaboradores y Bounacer. (Won et al., 2010)(Bounaceur et al., 2005)

La clave del proceso de combustión *in situ* es la formación de un frente de combustión que permita la propagación y el desplazamiento en el medio poroso de manera estable hacia el pozo de producción bajo el suficiente suministro de aire. (Yuan et al., 2020)

En esta investigación se propone la siguiente hipótesis: para mantener un frente más estable entre el pozo inyector y el pozo productor, el desplazamiento y distribución de las partículas catalíticas en el medio poroso puede mejorarse por medio de la funcionalización de las partículas, de manera que se desplacen por la interfaz agua/aceite y estén disponibles para los procesos de oxidación en una amplia zona del reservorio.

En este capítulo se presentan las reacciones de oxidación de alcohol bencílico y otros compuestos heteroatómicos disueltos en una emulsión hexano:tolueno (25/75) / agua en proporción 50/50 estabilizada por partículas con propiedades superficiales moduladas a partir de la funcionalización con HDTMS para alcanzar la hidrofobicidad de la partícula y la estabilización de las emulsiones manteniendo parte de la superficie activa. Las reacciones se realizan con H₂O₂ como agente de oxidación de los hidrocarburos de referencia por mecanismos de radicales libres, como se describió anteriormente, como un modelo del proceso de combustión *in situ*.

5.1 Metodología

5.1.1 Reactividad de NPs de Fe₂O₃ en procesos de oxidación

Se realizó una prueba de reactividad de NPs de Fe₂O₃ en la oxidación de crudo por medio de una prueba RTO. Una relación de 1g de crudo/100g de roca y 0.1 g de catalizador, con una rampa de temperatura de 3°C/min hasta 517°C y 450 psi de presión fue necesaria para obtener resultados de oxidación de un crudo en ausencia de catalizador y en presencia de catalizador. La dispersión de NPs de Fe₂O₃ se realizó por tratamiento de la arena y adición de la dispersión.

500 g de arena se dispersaron en una solución ácida al 20% para remover impurezas orgánicas y se calientan a 60°C por 2 horas. Se lavó la arena con agua destilada hasta remover el exceso de ácido. Se llevó la arena lavada a la estufa a 500°C. Se dispersaron las NPs en etanol y se adicionaron sobre la arena. Se llevó a estufa de calentamiento a 80°C para remover el etanol.

La Figura 85 muestra el procedimiento de impregnación de catalizador y crudo y remoción de crudo oxidado y recuperación de la arena.

Figura 85. impregnación de catalizador y crudo en arena



La apariencia de la arena secada a 300°C es más oscura que la inicial después del proceso de tratamiento ácido por presencia de residuos de carbono.

Los resultados obtenidos de la prueba corresponden al consumo de O₂ de los dos procesos con y sin catalizador y la medición de gases de combustión empleando CG-TCD.

5.1.2 Reactividad de NPs de Fe₂O₃ en la oxidación de alcohol bencílico en fase coloidal

Se realizó el estudio de reactividad de NPs de Fe₂O₃ en la oxidación de alcohol bencílico en presencia de H₂O₂ en fase coloidal.

5.1.3 Protocolo para determinación del coeficiente de distribución de alcohol bencílico entre sistemas bifásicos agua y hexano/tolueno

Se realizaron mediciones de la distribución del alcohol bencílico (AB) en las fases oleosa (FO) y acuosa (FW) después de alcanzar el equilibrio y la formación de emulsiones estabilizadas por NPs de Fe₂O₃. Los reactivos empleados para la formación de las emulsiones en las reacciones de oxidación fueron alcohol bencílico (C₇H₈O) con un 99% de pureza grado analítico de Merck, n-hexano y tolueno grado reactivo marca Merck.

La ley de distribución de Nernst o ley de reparto generaliza la distribución de un soluto en dos líquidos inmiscibles. Nernst afirmaba que cuando se reparte una cantidad determinada de soluto entre dos solventes inmiscibles, se alcanza un estado de equilibrio en el que tanto el potencial químico como la fugacidad del soluto es la misma en las dos fases.

Si se consideran dos solventes inmiscibles en contacto y un soluto que se disuelve en las dos fases formado disoluciones ideales en equilibrio, el cociente entre las fracciones molares del soluto en las dos fases se puede expresar a partir de la ecuación 18.

$$\frac{x_i^A}{x_i^B} = e^{\left(\frac{\mu_i^{oB} - \mu_i^{oA}}{RT}\right)} = N(T, P) \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde x es la fracción molar del soluto i en cada disolvente, μ es la fugacidad, R la constante de los gases ideales y N es el coeficiente de distribución que es dependiente de la temperatura y la presión.

De esta manera no debe haber diferencia en la reactividad del soluto distribuido en cada fase para la reacción de oxidación mientras que las partículas en la interfase logren la transferencia del agente de oxidación a la segunda fase, de manera que su actividad está mediada por la oxidación en la fase donde se encuentra el agente oxidante y la actividad de las partículas con actividad catalítica.

Las mediciones de concentración se realizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 con detector FID y una columna DB WAX de 30mx0.25mmx0.014 μm la cual permite la adición de muestras acuosas. En cada fase se realizaron mediciones de concentración de alcohol bencílico alcanzado el equilibrio de fases a diferentes temperaturas entre 25°C y 66°C teniendo en cuenta que el H₂O₂, que será usado como agente de oxidación, en presencia de un catalizador como Fe₂O₃ inicia su proceso de degradación térmica sin catalizador a los 63°C (Anothairungrat et al., 2019) y con catalizador desde los 20°C. Además, las reacciones se realizaron en el rango de temperaturas y la conversión del ácido depende de la distribución en cada fase.

Para cada temperatura una emulsión fue preparada a partir de 2 mL de agua desionizada y 2 mL de solución patrón de alcohol bencílico en heptano/tolueno 25/75, que se mantuvo por 2 h para alcanzar la difusión total y el equilibrio de fases sin adición de partículas de Fe₂O₃. Al final de las 2 horas se rompe la emulsión por centrifugación y cada fase es extraída y llevada al cromatógrafo para la determinación de su concentración.

5.1.4 Procedimiento para estudiar la capacidad de adsorción de alcohol bencílico (AB) en NPs de Fe₂O₃

Se realizaron pruebas de adsorción de AB en las NPs de Fe₂O₃ por adición de estas a una mezcla de fases y la formación de una emulsión, estabilización térmica y posterior medición de la proporción de AB adsorbido medido por cromatografía de gases.

Se preparó una solución de AB de 764.5 ppm en una mezcla de hexano/ tolueno y se realizaron pruebas por triplicado de distribución del AB en la fase oleosa, adsorción de AB en Fe₂O₃ y reacción por 15 min a 50°C en baño de agua sin agitación como referencia.

Para la distribución de AB en la fase oleosa se tomaron 2 mL de ésta y se adicionaron 2 mL de agua destilada. Se generó la emulsión y se mantuvo por 2 horas para alcanzar el equilibrio de fases. Posteriormente, se tomó muestra para la determinación del equilibrio en fase oleosa.

Para la adsorción de AB en las NPs se siguió el procedimiento anterior y se adicionaron 2.5 mg de NPs de Fe₂O₃ sin funcionalizar (F6), se generó la emulsión y se dejó por 2 horas para alcanzar el equilibrio de fases y la adsorción de AB en las NPs.

Para la reacción se preparó nuevamente la emulsión con NPs sin funcionalizar (Fe6), siguiendo el procedimiento anterior, y se llevó a baño de calentamiento a 25°C por 15 min con adición de 100 µL H₂O₂ al 30%. Se midió la concentración de AB en la fase oleosa.

5.1.5 Metodología para procesos catalíticos oxidativos en sistemas coloidales

El catalizador de Fe₂O₃ tiene la capacidad de participar en procesos redox mediante la reducción parcial de Fe⁺³ a Fe⁺², a partir de los oxígenos superficiales que actúan como reserva de oxígeno, activando la formación del radical hidroxilo (*OH) del peróxido de hidrógeno altamente reactivo. Estos radicales pueden formarse en la interfase agua/solvente orgánico

favoreciendo reacciones heterogéneas en presencia de sitios de actividad catalítica en la superficie del óxido de Fe.

A 1.65 mL de agua desionizada se adicionaron aproximadamente 4 mg de catalizador de Fe₂O₃ en un tubo de reacción de vidrio, las partículas fueron dispersadas y se adicionaron 2 mL de una solución que contenía 1008 ppm de alcohol bencílico en una mezcla de tolueno: hexano 75:25 en volumen. Se agitó la mezcla empujando un vortex hasta la formación de la emulsión y se adicionaron 350 µL de H₂O₂ al 30% para completar la relación de fases 50:50. Se llevó a un baño de calentamiento a la temperatura seleccionada hasta el tiempo de reacción. Se retiró el producto de la reacción y se llevó a centrifugación por 1 min a 4000 rpm para la separación de las fases. Se tomó aproximadamente 1 mL de la fase orgánica y se llevó al cromatógrafo de gases para la determinación de la concentración de alcohol bencílico remanente y se calculó la conversión como la diferencia en la concentración de alcohol bencílico presente en la fase oleosa. Las muestras en fase acuosa fueron filtradas a través de filtro de jeringa de PTFE de 0.2 µm y llevadas al CG para su análisis.

5.1.6 Evaluación de la estabilidad de las emulsiones en reacción.

Durante las reacciones de oxidación de alcohol bencílico se observó la baja estabilidad de las emulsiones en el tiempo. Esta estabilidad podría alterar la cinética de la reacción debido al cambio en el equilibrio de fases y el área interfacial generada por su disminución al romperse la emulsión. Se realizaron pruebas a partir de las tres partículas en estudio y su estabilidad a 15 minutos del inicio de la reacción de AB con H₂O₂ a 50°C, para determinar que parámetros influyen de manera positiva en la estabilidad.

5.1.7 Evaluación del efecto de la dispersión de NPs con la reactividad de AB en condiciones de reacción

Se realizaron reacciones adicionales variando la dispersión y agitación de las partículas en las fases para determinar si existía efectos relacionados con la estabilidad de las emulsiones, teniendo en cuenta que la conversión no se afecta por efectos del ángulo de contacto, y que la estabilidad propia no alcanza el final de la reacción permaneciendo solo hasta aproximadamente 60 min en el mejor de los casos.

Se prepararon tres emulsiones y posteriormente se realizaron las reacciones en tres condiciones: con agitación magnética, manteniendo la emulsión y sin formación de emulsión, a 50°C por 900 min empleando las NPs con AC de 167° que presentan la mayor estabilidad.

5.1.8 Diseño de reacciones de oxidación de alcohol bencílico y su comportamiento térmico en el tiempo.

Se realizaron reacciones a 50°C a diferentes tiempos para analizar la cinética de reacción.

Se analizó la cinética de reacción de alcohol bencílico con H₂O₂ en fase coloidal estabilizadas por partículas de Fe₂O₃ (Fe 5) moduladas con HDTMS con ángulo de contacto de 167°. Las reacciones se llevaron a cabo manteniendo las mismas condiciones de reacción con formación de emulsión a 50°C. Mediciones de la concentración de benzaldehído se realizaron simultáneamente como primer producto de la reacción de oxidación del alcohol bencílico.

5.1.8.1 Análisis de la fracción acuosa en la reacción de alcohol bencílico. Las fracciones acuosas de la reacción de oxidación de alcohol bencílico con peróxido de hidrógeno fueron analizadas a partir de la variación del pH, teniendo en cuenta que los ácidos carboxílicos no se aprecian en cromatografía de gases debido a su alta polaridad y temperaturas de ebullición lo cual

afecta la columna de separación cromatográfica. El H₂O₂ se encuentra en una concentración del 7 % en la fase acuosa de manera que su pH sería de aproximadamente 5.5 y las partículas de Fe₂O₃ en agua mantienen un pH de 5.6. de esta manera los efectos de pH sólo se atribuyen a la presencia de ácidos orgánicos producto de la oxidación de alcohol bencílico en los ácidos propuestos.

Se calculó el consumo de alcohol bencílico a partir de la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final en la fase acuosa para determinar el tipo de ácido presente que produce la variación del pH en la reacción. Se realizó la comparación con la concentración de otros ácidos posibles en el rango de pesos moleculares para establecer el ácido más probable dentro del mecanismo de descomposición por oxidación catalítica.

5.1.9 Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

Se realizaron reacciones de oxidación catalítica en fase coloidal a diferentes temperaturas para determinar el efecto de la temperatura en la conversión de alcohol bencílico. Las condiciones de reacción fueron 220 min, temperaturas de 33, 43, 50, 55 y 65°C en ambiente de emulsión. Se calcularon el TON *Turn Over Number* como las moles de alcohol bencílico convertidas por mol de catalizador que indican la eficiencia del catalizador a partir de la de la estimación de los ciclos catalíticos que puede completar un catalizador antes de perder su actividad y el *TOF Turn Over Frequency* medido como las moles de producto por mol de catalizador en el tiempo que describe la velocidad de los ciclos catalíticos.

5.1.9.1 Construcción de modelo cinético en la reacción de oxidación de alcohol bencílico. Se calcularon los parámetros cinéticos de la reacción a partir del análisis de la variación de la conversión con la temperatura, para la dependencia de la temperatura con la constante de velocidad a partir de la descripción matemática de Arrhenius.

La ecuación de Arrhenius representa una herramienta importante para estudiar la cinética de reacciones catalíticas de oxidación en diferentes entornos, permitiendo determinar parámetros cinéticos y comprender los mecanismos de reacción. En catálisis, el catalizador altera la energía de activación al proporcionar una ruta de reacción alternativa, lo que se refleja directamente en los parámetros de Arrhenius.

Las reacciones de oxidación catalítica en medio acuoso son fundamentales en procesos como tratamiento de aguas, química verde y síntesis farmacéutica. En estos sistemas el agua actúa como solvente y participa de manera activo hidratando alrededor de reactivos, catalizadores y estados de transición.

En un medio acuoso el factor pre exponencial se ve afectado por la estructura semiordenada de los fluidos.

Las oxidaciones catalíticas en medios no polares son cruciales en procesos industriales como oxidaciones de hidrocarburos y síntesis orgánica selectiva. La ausencia de solvatación fuerte permite interacciones más directas entre sustrato y catalizador, lo que puede resultar en energías de activación generalmente más altas.

Empleando la ecuación de Arrhenius se encontraron los parámetros cinéticos y se ajustaron por medio de los resultados obtenidos en las reacciones empleadas para la determinación de la cinética.

Con los resultados obtenidos se construyó un modelo cinético que describe el comportamiento de la reacción de oxidación catalítica en fase emulsión estabilizada por NPs de Fe₂O₃ y se analizaron los resultados a partir del análisis de residuales y la gráfica de predicción del modelo.

5.1.10 *Reacciones de oxidación empleando NPs de Fe₂O₃ de compuestos de S y N*

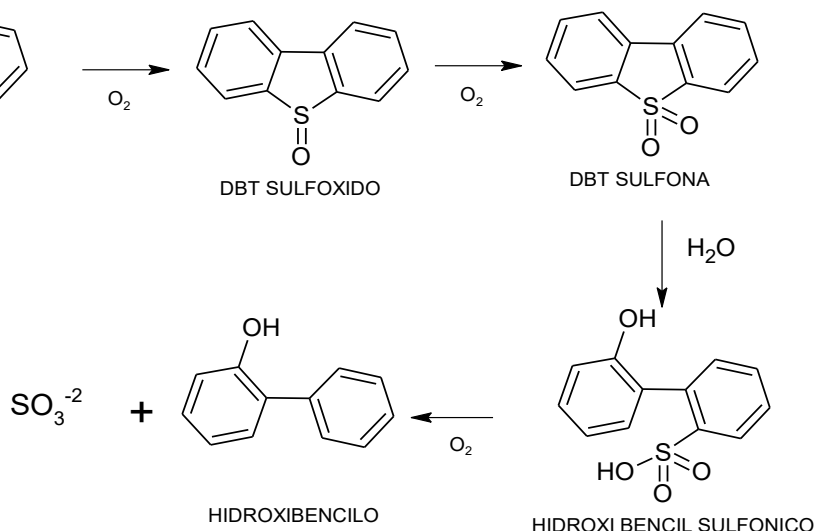
Los compuestos heteroatómicos, como la quinolina, el indol, el tiofeno y el dibenzotiofeno (DBT), son componentes importantes en la química del petróleo. Estos compuestos no solo influyen en las propiedades del petróleo crudo, sino que también afectan los procesos de refinación y la calidad de los productos derivados.

El dibenzotiofeno (DBT) es un compuesto heterocíclico que consiste en dos anillos de benceno fusionados con un anillo de tiofeno, con la fórmula C₁₂H₈S. Este compuesto es conocido por su resistencia a la biodegradación y su persistencia en el medio ambiente, lo que lo convierte en un contaminante relevante en sitios contaminados con alquitrán de hulla. (Blum et al., 2011)

Los derivados del DBT, como los dibenzotiofenos dióxidos, pueden participar en reacciones de sustitución aromática nucleofílica, lo que permite la síntesis de carbazoles y otros compuestos heterocíclicos. (Bhanuchandra et al., 2015)

Referencias muestran que el Fe₂O₃ se puede utilizar en combinación con otros catalizadores, como los óxidos de molibdeno, para mejorar la oxidación de compuestos organosulfurados como el dibenzotiofeno (DBT). Las condiciones óptimas para esta reacción incluyen una relación molar de H₂O₂ a azufre de 2:1, una concentración de catalizador de 0,5 % en peso, un tiempo de reacción de 60 minutos y una temperatura de 60 °C. (Gul et al., 2023)

Se realizaron oxidaciones sucesivas de DBT en fase homogénea para determinar la viabilidad de la oxidación con H₂O₂. La reacción se realizó en ácido acético como solvente para obtener 1 g de dibenzotiofen sulfóxido (DBTSO) y 1 g de dibenzotiofen sulfona (DBTSO₂) como muestra la secuencia de oxidación de la Figura 86.

Figura 86. Mecanismo de oxidación de DBT

Las condiciones de reacción fueron 0.0118 mol de DBT 0.0222 mol de H₂O₂ en ácido acético, temperatura 90°C, tiempo 2 horas y agitación magnética de 500 rpm. Como se resultado se obtuvo DBTSO con un rendimiento de 91%. Se tomaron 0.005 moles de DBTSO para la reacción de oxidación y en las mismas proporciones de H₂O₂, temperatura, tiempo y agitación se obtuvo DBTSO₂ con un rendimiento del 92.5%. Los productos se identificaron a partir de los espectros de absorción IR y cromatografía de gases GC-FID. Una muestra compuesta por 2 mL del patrón de 1000 ppm de DBT, 0.5 mL de solución de 500 ppm de DBTSO y 0.5 mL de solución de DBTSO₂ se mezclaron y se inyectaron al cromatógrafo para determinar los factores de respuesta.

Con los resultados obtenidos se establecieron las condiciones de reacción de oxidación de DBT en fase emulsión estabilizada con NPs de Fe₂O₃.

5.1.11 *Oxidación de una mezcla de tiofeno, quinolina, indol y DBT*

Estudios sobre oxidación de quinolina e indol con complejos de Fe en fase homogénea y heterogénea han sido realizadas y se ha verificado la reactividad de estos catalizadores por medio de mecanismos de radicales libres tipo Fenton.

La quinolina, también conocida como quinolina o benzopiridina, es un compuesto heterocíclico aromático con la fórmula química C₉H₇N. Este compuesto se caracteriza por tener un anillo de benceno fusionado con un anillo de piridina, compartiendo dos átomos de carbono. (Kaur & Dhawal Bhandari, 2023)(Owais et al., 2024)

El indol es otro compuesto heterocíclico aromático, compuesto por un anillo de benceno fusionado con un anillo de pirrol, lo que le confiere la fórmula C₈H₇N. Este compuesto es conocido por su versatilidad en la química orgánica y su presencia en numerosos productos naturales y fármacos. Los derivados del indol, como los C3-indoles, han mostrado actividades antimicrobianas significativas y se utilizan en la síntesis de compuestos con potencial farmacológico. La reactividad del indol se centra en su anillo de pirrol, permitiendo la funcionalización en diversas posiciones del anillo. (Khalaf et al., 2024)

El tiofeno es un compuesto heterocíclico que contiene un anillo de cinco miembros con un átomo de azufre. Su fórmula química es C₄H₄S. Este compuesto es conocido por su estabilidad y su capacidad para participar en reacciones de polimerización, lo que lo hace útil en la fabricación de materiales conductores y semiconductores. Los derivados del tiofeno, como el tertiofeno, muestran propiedades electroquímicas interesantes y se utilizan en la fabricación de dispositivos electrónicos. La presencia del átomo de azufre en el anillo confiere al tiofeno propiedades únicas en comparación con otros compuestos heterocíclicos. (Tao et al., 2013)

Los compuestos que contienen nitrógeno, como la quinolina y el indol, pueden influir en la formación de depósitos y la corrosión, mientras que los compuestos que contienen azufre, como el tiofeno y el DBT, son críticos para la calidad del combustible y el cumplimiento de las regulaciones ambientales. La eliminación de compuestos de azufre es esencial para mejorar la calidad del petróleo y reducir su impacto ambiental.

Una solución formada a partir de quinolina, indol, tiofeno y DBT marca Sigma Aldrich con un % de pureza de 99%, se preparó en una mezcla heptano/tolueno 25/75 y se hicieron reaccionar por 3 horas en fase coloidal con NPs de Fe₂O₃ con ángulo de contacto 167° en una emulsión W/O en proporción 50:50 en volumen estabilizada por las NPs, a 55°C de temperatura con adición de 350 µL de H₂O₂ al 30%. La mezcla de reacción fue analizada por CG-FID siguiendo el procedimiento de ruptura de la emulsión y extracción de la fase oleosa.

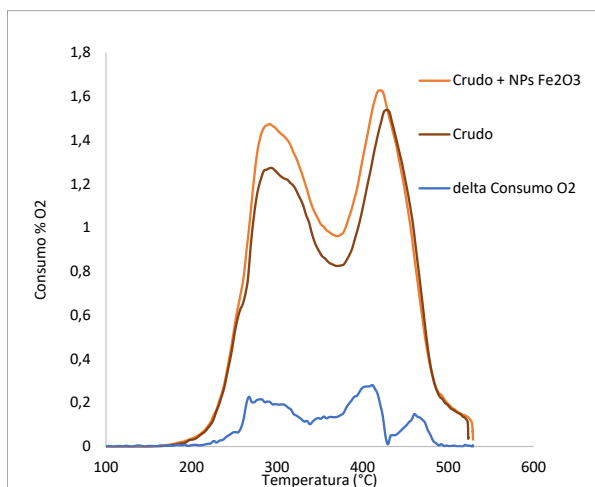
5.2 Resultados

5.2.1 Reactividad de NPs de Fe₂O₃ en procesos de oxidación con O₂

La Figura 87 muestra el consumo de O₂ en la oxidación de 15 g de crudo en presencia de NPs de Fe₂O₃ y en ausencia de las NPs, a una tasa de temperatura de 3°C/min y psi de presión del sistema, con flujo de aire de 12.8 L/h con un porcentaje de O₂ de 20.691%. Se aprecia en azul el exceso del consumo de O₂ con respecto de la temperatura de reacción por presencia del catalizador de Fe₂O₃. El consumo adicional inicia a los 173°C en la zona de LTO por reducción de la temperatura de activación de los hidrocarburos en la oxidación facilitando la formación de radicales libres que aceleran la reacción de combustión promoviendo la oxidación de los compuestos más refractarios. El porcentaje de crudo oxidado por efectos del consumo de O₂ en ausencia de catalizador fue del 4.88 %, mientras que en presencia del catalizador de Fe₂O₃ el porcentaje fue del 5.43%. Como resultado se encontró que el catalizador presenta una actividad

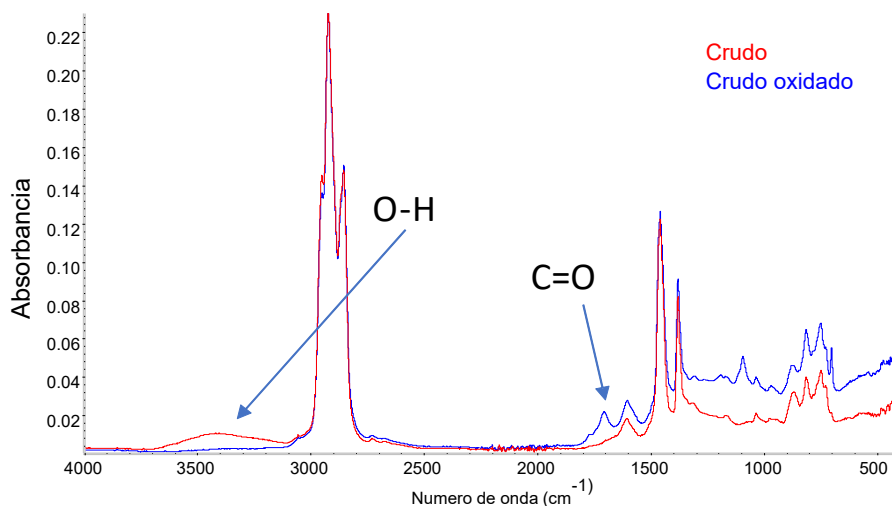
catalítica específica de 0.72 mol O₂ adicional/g Fe₂O₃, otro parámetro es la actividad molar de 115 mol de O₂ adicional/ mol de catalizador indicando que los sitios activos son muy eficientes.

Figura 87. Consumo de O₂ en prueba RTO



La Figura 88 muestra los espectros de absorción FTIR-ATR del crudo sin oxidar y el crudo oxidado extraído del sistema de reacción.

Figura 88. Espectros de absorción FTIR-ATR de Crudo y crudo oxidado



Del espectro se puede observar la presencia de bandas de absorción en la región de 3000-3500 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento del enlace -O-H, y la banda de absorción entre 1600 y 1750 cm⁻¹ del carbonilo C=O productos de la oxidación.

Una muestra de gases generados a 240°C de reacción se analizó empleando un cromatógrafo de gases acoplado a una serie de detectores TCD-metanizador-FID-TCD. Los resultados indican la presencia de CO, CO₂, H₂ y CH₄ como productos de la oxidación. La Tabla 22 muestra lo porcentajes molares de los gases obtenidos.

Tabla 22. Porcentaje molar de gases producidos en la reacción de combustión en presencia de Fe₂O₃

GAS	%MOLAR
CO	16,93
CO2	44,32
CH4	20,85
H2	17,91

Los resultados indican que hay una alta generación de gases que aumentarían la presión del reservorio permitiendo el desplazamiento del crudo, adicionalmente, se aprecia la activación de reacciones de craqueo catalítico a bajas temperaturas (240°C) con una relación baja de CO/CO₂ de 0.38 lo que indica una reacción de combustión incompleta a las condiciones de toma de la muestra de gases. De esta manera se identifica la capacidad catalítica de las NPs de Fe₂O₃ en la oxidación de crudos por acción de O₂ en la zona de reacción LTO.

5.2.2 Análisis de oxidación de alcohol bencílico y reactividad de NPs de Fe₂O₃ en fase coloidal

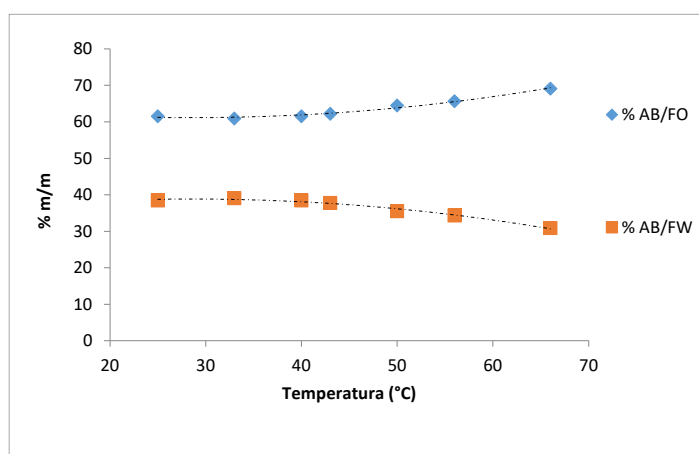
5.2.2.1 Medición del porcentaje de reparto de alcohol bencílico en agua y hexano/tolueno. La Tabla 23 muestra los resultados de la distribución de alcohol bencílico (AB) en las fases oleosa (FO) y acuosa (FW) y la variación del coeficiente de distribución (K) con respecto de la temperatura. Se observa en la Figura 89 el comportamiento de la distribución en las fases que se mantiene entre 60% y 70% en la fase oleosa en las temperaturas establecidas para la reacción en fase emulsión. El resultado indica que la temperatura favorece el transporte de alcohol

bencílico hacia la fase orgánica, lo que implica que el H₂O₂ deberá reaccionar en la interfaz y transferir los subproductos hacia la fase acuosa.

Tabla 23. Alcohol bencílico en fases acuosa y oleosa en función de la temperatura

Temperatura (°C)	% AB/FO	% AB/FW	$K = X_{AB/FO}/X_{AB/FW}$
25	61,54	38,46	1,60
33	60,93	39,07	1,56
40	61,54	38,46	1,60
43	62,19	37,81	1,64
50	64,46	35,54	1,81
56	65,67	34,33	1,91
66	69,09	30,91	2,24

Figura 89. Distribución de alcohol bencílico en las fases a diferentes temperaturas



En la Figura 89 se observa el comportamiento de la distribución del alcohol bencílico, como compuesto orgánico polar oxigenado, con respecto de la temperatura en las fracciones acuosa (FW) y oleosa (FO).

5.2.2.2 Adsorción de alcohol bencílico en NPs de Fe₂O₃. La Figura 90 muestra los resultados de concentración de alcohol bencílico para la distribución en la fase orgánica, la adsorción en las partículas de Fe₂O₃ y la reactividad empleando NPs de Fe₂O₃ sin funcionalizar (Fe6) a 25°C como referencia.

Las pruebas se realizaron por triplicado para verificar la repetibilidad de cada etapa. La Tabla 24 presenta los resultados para los tres procesos de adsorción, distribución de fases y reactividad en un tiempo de 15 min y temperatura de 25°C.

Figura 90. Concentración de alcohol bencílico en fase orgánica en etapas de distribución, adsorción y reacción

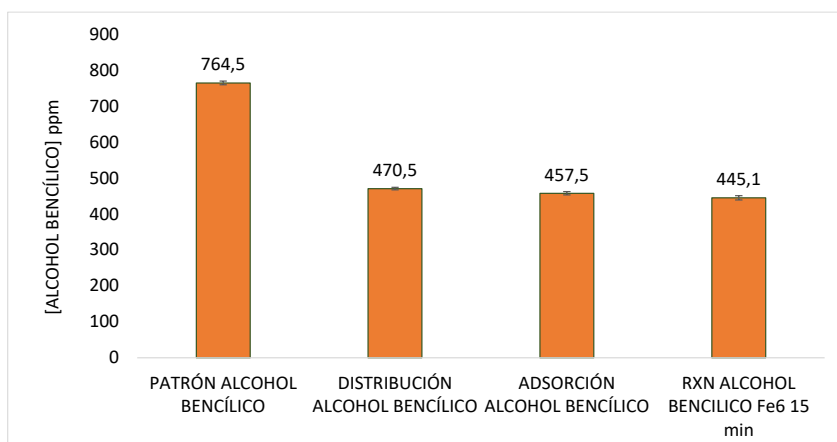


Tabla 24. Resultados de procesos de distribución en FO y FW, adsorción y reactividad de alcohol bencílico por triplicado.

TEMPERATURA 40°C	PATRÓN	DISTRIBUCIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO		ADSORCIÓN DE ALCOHOL	REACTIVIDAD
		fase orgánica	fase acuosa		/Fe 6 /T 25°C /t 15 min
ALCOHOL BENCÍLICO [ppm]	764,51	470,5 +/- 3,5	294,0 +/- 3,4	457,5 +/- 4,6	445,1 +/- 5,9
% Distribución		61,544	38,45		
Adsorción Mol AB/g Fe ₂ O ₃				4,80E-02	
% CONV/RXN Fe6/T 25°C/t 15 min					5,41

De la Figura 90 se aprecia que la variación en la repetibilidad permite determinar con precisión la absorción de AB en 0.048 mol/g de NPs de Fe₂O₃, así como la reactividad como una medida de la conversión de 5.41% a 25°C por 15 min.

5.2.3 Reacciones de oxidación en fase coloidal

La Tabla 25 presenta las condiciones de reacción de alcohol bencílico a diferentes temperaturas con H₂O₂ en fase emulsión estabilizada por NPs de Fe₂O₃, a 50°C variando el tiempo de reacción y el ángulo de contacto de las NPs funcionalizadas.

Tabla 25. Parámetros de reacción de alcohol bencílico en emulsión a 50°C

IDENTIFICACIÓN	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)	TIPO DE PARTÍCULA	ANGULO DE CONTACTO	% CONVERSIÓN	PROMEDIO	DS
BLANCO S/P	50	780	S/P	N/A	10,9		
BLANCO S/P REP	50	780	S/P	N/A	15,7	13,3	3,4
Fe 1	50	780	Fe 1	54	81,3		
Fe 1 REP	50	780	Fe 1	54	89,0	85,1	5,5
Fe 5	50	780	Fe 5	167	86,9		
Fe 5 REP	50	780	Fe 5	167	76,3	81,6	7,5
Fe 6	50	780	Fe 6	26	85,0		
Fe 6 REP	50	780	Fe 6	26	80,1	82,6	3,5
Fe 1 H2O	50	780	Fe 1	54	86,1	---	---
Fe 1	50	900	Fe 1	54	88,6	---	---
Fe 5	50	900	Fe 5	167	88,3	---	---
Fe 6	50	900	Fe 6	26	88,8	---	---
Fe 1 H2O	50	900	Fe 1	54	88,9	---	---
Fe 5 H2O	50	900	Fe 5	167	88,4	---	---
Fe 6 H2O	50	900	Fe 6	26	88,9	---	---
BCO H2O	50	900	S/P	N/A	15,9	---	---

En la Figura 91 se presentan los resultados de la reacción a 50°C de alcohol bencílico con H₂O₂ en comparación con tres partículas de Fe₂O₃ con ángulos de contacto modulado, Fe 6 sin modular AC 26°, Fe 1 funcionalizada AC 54° y Fe 5 funcionalizada AC 167°, una reacción blanco con H₂O₂ sin presencia de NPs, y una emulsión sin H₂O₂ ni NPs para determinar el coeficiente de distribución para el cálculo de la conversión. Estas reacciones se realizaron por duplicado. El resultado de conversión corresponde al porcentaje de variación de la concentración de AB en la fase oleosa después de la reacción. Se aprecia la actividad catalítica de las partículas presentes en la reacción para los tres ángulos de contacto alrededor de 83% de conversión sin efectos observados por la presencia del agente de funcionalización, lo que indica que el área superficial de las NPs se conserva con la modulación de la actividad superficial.

De esta manera las reacciones no varían por acción del ángulo de contacto. Para la reacción en ausencia de las partículas la conversión solo alcanza el 13.3% en promedio para 780 min de reacción.

Se analizó de igual manera la concentración de AB en la fracción acuosa por CG-FID después de la reacción en presencia de las NPs Fe 1 y se encontró que la conversión se mantiene

en el mismo orden que la de la fase oleosa debido al equilibrio termodinámico del sistema, el cual permite que la reacción, aunque ocurra en una dirección hacia la interfase, la movilidad debida al equilibrio mantiene al AB disponible para la reacción en la interfase como muestra la Figura 92.

Figura 91. Reacción de alcohol bencílico con NPs de Fe₂O₃ por 780 min

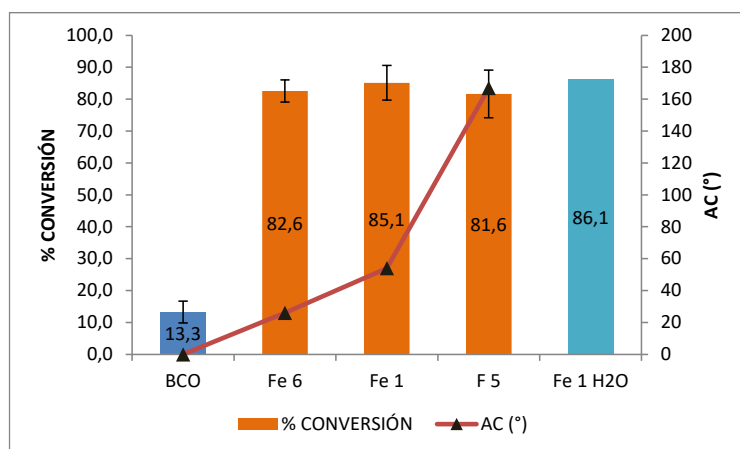
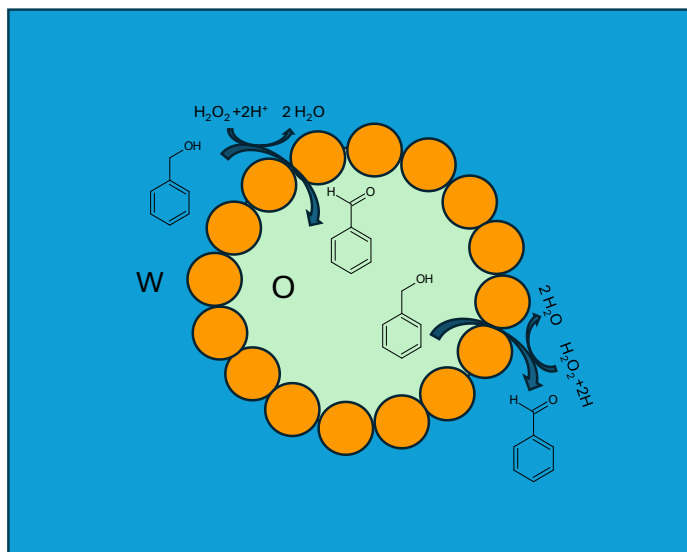
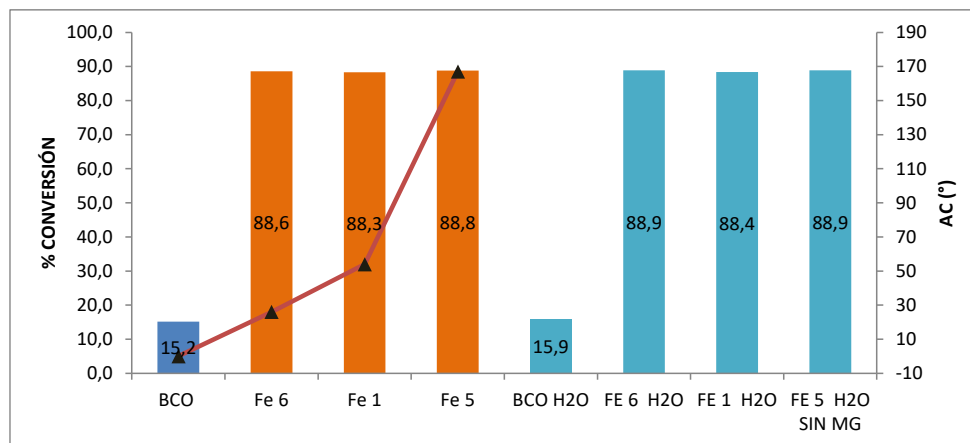


Figura 92. Descripción de transporte y reacción de AB en la interfase



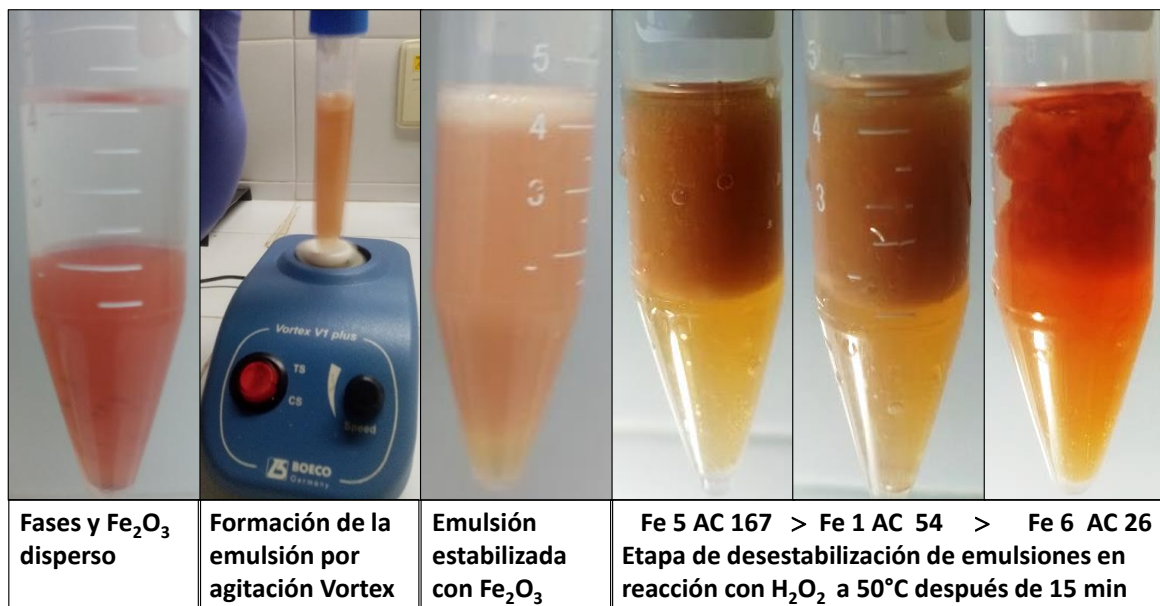
La Figura 93 muestra los resultados de la reactividad de AB en fase coloidal a 50°C en presencia de H₂O₂ durante 900 min variando el ángulo de contacto de las NP

Figura 93. Reacción de alcohol bencílico con NPs de Fe₂O₃ a 900 min en fase orgánica y acuosa.

La Figura 93 presenta dos conjuntos de datos el de la izquierda corresponde a la conversión obtenida en la fracción oleosa mientras que la de la izquierda en azul corresponde a la conversión obtenida en la fracción acuosa. El resultado indica que la conversión es la misma para las tres NPs para los tres ángulos de contacto. Esto se debe a que la superficie funcionalizada mantiene sus sitios activos sin efectos considerables por efectos de la funcionalización con HDTMS. Además, la conversión en las dos fases relaciona la reactividad que ocurre en la interfase de la emulsión y el equilibrio termodinámico. El análisis por cromatografía permite identificar la concentración final en las dos fracciones y mantener el equilibrio en la distribución del alcohol bencílico.

5.2.4 Estabilidad de emulsiones en reacción.

La Figura 94 muestra las etapas de formación de la emulsión y la inestabilidad de las emulsiones a 15 minutos de reacción a 50°C. Se encontró que las partículas con mayor hidrofobicidad permiten la estabilización de la emulsión más tiempo que para las partículas con menor funcionalización. A los 30 minutos se observa la ruptura de las emulsiones por coagulación de las burbujas producidas por la reacción del H₂O₂.

Figura 94. Fotografías de la estabilidad de emulsiones con el ángulo de contacto

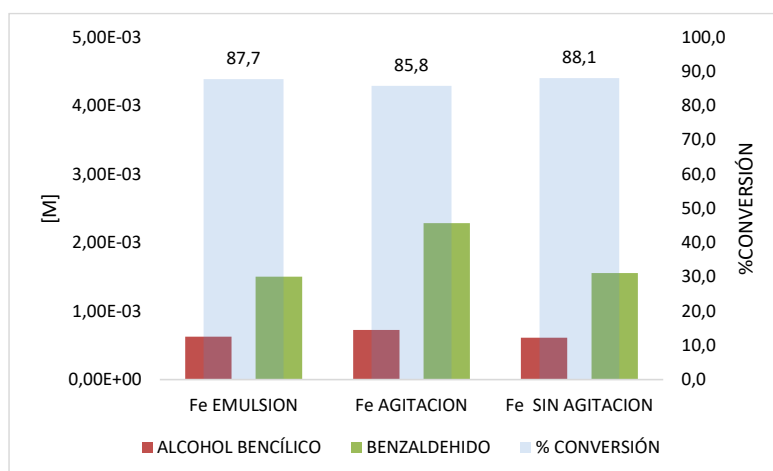
De las reacciones analizadas se concluye que las partículas con mayor grado de funcionalización alcanzan una mejor estabilidad de la emulsión en la reacción, sin verse afectada la reactividad de manera considerable en este corto tiempo. Sin embargo, debido a la falta de estabilidad para reacciones que involucran tiempos mayores a los 30 min, se realizaron pruebas de reactividad sin la formación de las emulsiones, teniendo en cuenta que, debido a la distribución del analito de estudio en las dos fases, la disponibilidad y la frecuencia de interacciones de los reactivos se mantiene gracias al estado de equilibrio.

5.2.4.1 Efecto de la dispersión de NPs con la reactividad de AB. En la Figura 95 se observa la composición de alcohol bencílico y benzaldehído en tres reacciones realizadas a 50°C en emulsión, con agitación magnética y sin emulsionar.

De la Figura 95 se puede establecer que la presencia de las partículas en la interfase permite la reacción de oxidación sin variación considerable en la conversión de alcohol bencílico en los tres ambientes de la reacción. De esta manera, la funcionalización permite que las partículas se

mantengan en la interfaz como una dispersión homogénea generando los radicales ·OH necesarios para la reacción de oxidación de alcohol bencílico, sin alteraciones debido a la reducción del tamaño de la interfase por ruptura de la emulsión, sino por efectos del equilibrio a través de ella. Por esto, la formación de la emulsión, la agitación magnética de las fases y la reacción estática de las fases con las partículas dispersas en la interfase presentan resultados similares para la conversión de alcohol bencílico.

Figura 95. Efectos de la dispersión de partículas de Fe₂O₃ en la conversión



La concentración de benzaldehído se midió por CG-FID y varía con el ambiente de la reacción. Para el proceso agitado la conversión de benzaldehído alcanza un 46.9% permaneciendo una concentración de 0.00228 M en la fase orgánica, mientras que, para las dos reacciones en estado estático, con emulsión y sin emulsión, se alcanza una conversión de benzaldehído del 66.0% para la emulsionada y 64.9% para la reacción sin emulsión ni agitación.

Del resultado anterior observamos que el proceso no es dependiente del tamaño de la interfase sino de la presencia de las partículas en la misma para que ocurra la reacción. La agitación afecta la conversión de benzaldehído retrasando el proceso de oxidación total. De esta manera, las condiciones de reacción permiten la ruptura de la emulsión sin afectar la reactividad.

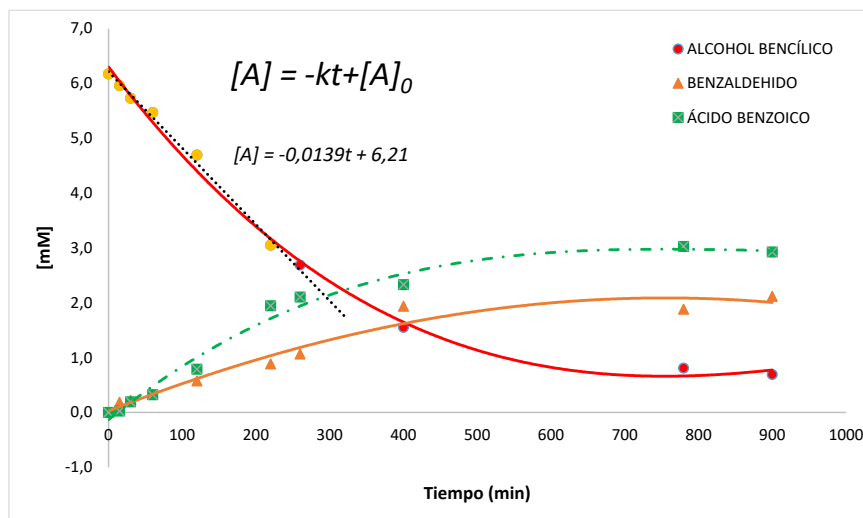
5.2.5 Cinética de reacción de alcohol bencílico

En la Tabla 26 se relacionan los resultados de la cinética de reacción de alcohol bencílico a 50°C con partículas de Fe₅ (AC 167°), la concentración molar en el tiempo de alcohol bencílico y la producción de benzaldehído en el tiempo.

Tabla 26. Cinética de reacción de alcohol bencílico con H₂O₂ a 50°C

IDENTIFICACIÓN	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)	TIPO DE PARTÍCULA	ANGULO DE CONTACTO	% CONVERSIÓN	Alcohol Bencílico [M]	Benzaldehído [M]
Fe 5/T 50°C/ t15 min	50	15	Fe 5	167	3,6	6,0E-03	1,8E-04
Fe 5/T 50°C/ t30 min	50	30	Fe 5	167	7,2	5,7E-03	2,2E-04
Fe 5/T 50°C/ t60 min	50	60	Fe 5	167	11,5	5,5E-03	3,3E-04
Fe 5/T 50°C/ t120 min	50	120	Fe 5	167	24,0	4,7E-03	5,7E-04
Fe 5/T 50°C/ t260 min	50	260	Fe 5	167	56,5	2,7E-03	1,1E-03
Fe 5/T 50°C/ t400 min	50	400	Fe 5	167	74,9	1,6E-03	1,9E-03
Fe 5/T 50°C/ t780 min	50	780	Fe 5	167	86,9	8,1E-04	1,9E-03
Fe 5/T 50°C/ t900 min	50	900	Fe 5	167	88,8	6,9E-04	2,1E-03

Figura 96. Cinética de reacción de alcohol bencílico y producción de benzaldehído y ácido benzoico.



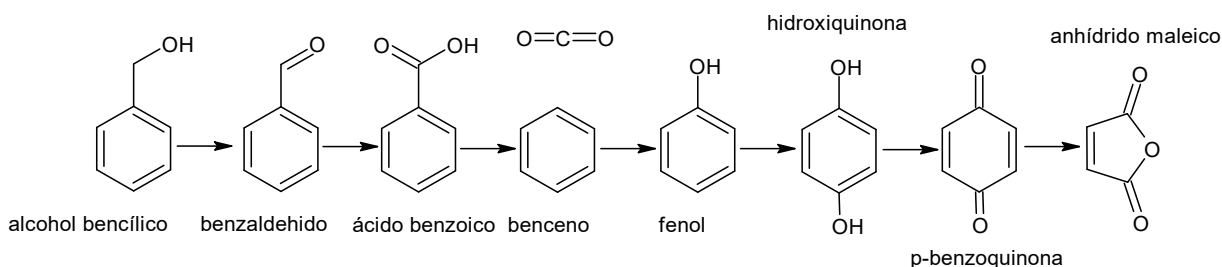
La Figura 96 muestra la cinética de reacción de alcohol bencílico y la concentración de benzaldehído en el tiempo y una curva que muestra la producción de ácido benzoico por oxidación de benzaldehído.

El comportamiento de la reacción de oxidación de alcohol bencílico a 50°C presenta inicialmente una disminución lineal de la concentración del reactivo, que es característica de reacciones de orden cero, donde la velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactivo (Jang et al., 2003). Este comportamiento se observa en la ecuación que describe los parámetros de la constante en la fase inicial de reacción. Sin embargo, sobre los 300 minutos de reacción se observa un cambio en la linealidad que indica un cambio en el orden de reacción posiblemente por la presencia de benzaldehído y reacciones de competencia al oxidarse a ácido benzoico, generando reacciones consecutivas como muestra la Figura 97.

La formación de benzaldehído sigue un incremento hasta alcanzar un estado de equilibrio en su formación y conversión a ácido benzoico. De igual manera, el ácido benzoico alcanza una concentración estabilizándose en 3 mM que disminuye al pH de la fracción acuosa como muestra la Tabla 27.

Brunet y colaboradores identificaron productos de la oxidación de tolueno con diferentes catalizadores por medio de espectrometría de masas en los que se describen, entre otros, los identificados por Lars y Anderson previamente en estudios de oxidación en fase vapor mostrados en la Figura 97. (Andersson, 1986; Brunet et al., 2015)

Figura 97. esquema de reacción de oxidación de alcohol bencílico

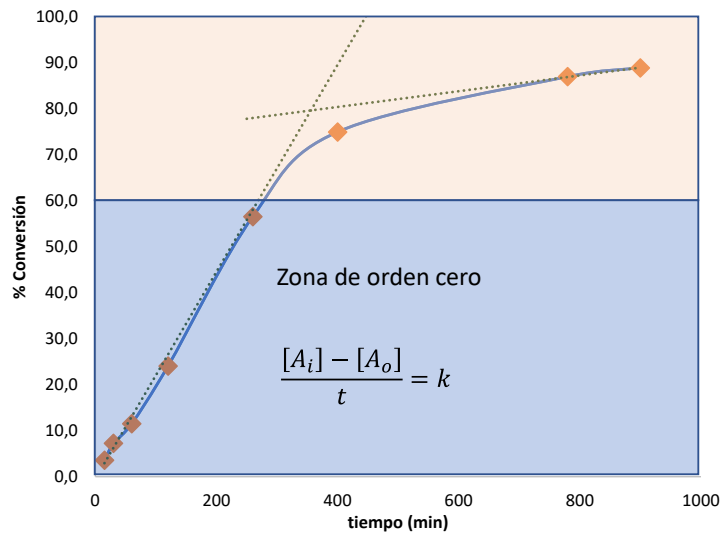


Modificado de *Identification of by-products issued from the catalytic oxidation of toluene by chemical and biological methods*

Zhou y colaboradores estudiaron la cinética de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno describiendo la reacción de orden cero y la presencia de productos ácidos como ácido fórmico y oxálico. (Zhou et al., 2011)

La Figura 98 muestra el comportamiento de la reacción de oxidación de alcohol bencílico en el tiempo con respecto de la conversión. La tendencia inicial hasta una conversión alrededor del 60% presenta un comportamiento lineal correspondiente a una cinética de orden cero, congruente con los diferentes estudios realizados a los procesos de oxidación de compuestos orgánicos, la variación en el comportamiento de la curva está dado por la reacción de los siguientes productos de la reacción, inicialmente benzaldehído.

Figura 98. Oxidación de alcohol bencílico en el tiempo y zona de orden de reacción cero



5.2.5.1 Determinación de productos de reacción de alcohol bencílico en la fase acuosa.

La Tabla 27 muestra los valores de pH para las fracciones acuosas obtenidas en las reacciones de la cinética a 50°C empleando las NPs de Fe₂O₃ con AC 167°.

Tabla 27. Medición de pH de la fase acuosa para muestras de cinética de reacción

IDENTIFICACIÓN	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)	TIPO DE PARTÍCULA	pH fracción acuosa	[ACFA]*≡[AH]	[H]	Ka	pKa
BLANCO S/P	50	900	N/A	3,3	5,55E-04	5,01E-04	4,52E-04	3,34
Fe 5/T 50°C/ t15 min	50	15	Fe 5	2,7	1,30E-04	2,00E-03	3,05E-02	1,52
Fe 5/T 50°C/ t30 min	50	30	Fe 5	2,47	2,65E-04	3,39E-03	4,33E-02	1,36
Fe 5/T 50°C/ t60 min	50	60	Fe 5	2,47	4,21E-04	3,39E-03	2,73E-02	1,56
Fe 5/T 50°C/ t120 min	50	120	Fe 5	2,42	8,80E-04	3,80E-03	1,64E-02	1,78
Fe 5/T 50°C/ t400 min	50	400	Fe 5	2,36	2,74E-03	4,37E-03	6,95E-03	2,16
Fe 5/T 50°C/ t900 min	50	900	Fe 5	2,23	3,25E-03	5,89E-03	1,07E-02	1,97

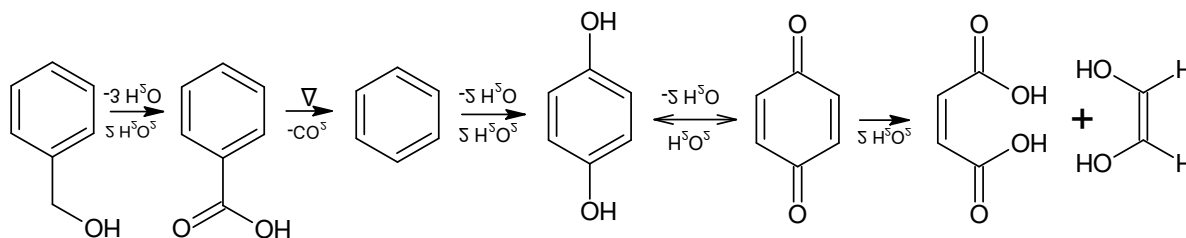
*[ACFA] es el alcohol bencílico consumido en la fase acuosa

Simulando los posibles ácidos formados en la oxidación de alcohol bencílico de manera que sean congruentes con la conversión de alcohol bencílico y el pH a 25°C, se puede hacer una proyección del ácido o los ácidos más probables presentes en la fracción acuosa como productos de la reacción.

A partir del pKa de los ácidos monopróticos benzoico y acético, y de la primera disociación de ácido maleico se puede aplicar la ecuación

$$[HA] = \frac{[H^+]^2}{K_a} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde $[HA]$ es la concentración de ácido en fase acuosa, $[H^+]$ es la concentración de hidrógeno por disociación y K_a la constante de acidez, y de la expresión que describe el proceso de oxidación del alcohol bencílico.

Figura 99. Esquema de reacción de oxidación de alcohol bencílico

De la Figura 99 se establece que por cada mol de alcohol bencílico se forma un mol de ácido benzoico y un mol de ácido maleico por ruptura del anillo aromático. Los productos de la

oxidación por la vía de formación de ácidos y posterior descarboxilación pueden darse a través de la formación de ácidos monopróticos y de ácidos dipróticos. En la Tabla 28 se presenta el cálculo del pH a partir de la concentración de iones H⁺ obtenidos de acuerdo con la conversión y la concentración molar de alcohol bencílico consumido en la reacción, siendo equivalente a la concentración molar de ácido formado por la relación estequiométrica y los valores de concentración equivalente para cada ácido. En el caso del ácido maleico por ser diprótico se incluyen las dos disociaciones tanto para el pKa 1 y pKa 2.

Tabla 28. Simulación del pH de la fase acuosa y resultados experimentales.

ALCOHOL BENCÍLICO [M] FASE ACUOSA	% CONVERSIÓN N	CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO FORMADO [AH]	A Benzoico pKa 4,2 [H+]	A Acético pKa 4,8 [H+]	A maléico pKa 1,91 [H+]	A maléico pKa 6,33 [H+]	A Benzoico pKa 4,2 pH	A Acético pKa 4,8 pH	A maléico pKa1 1,91 pH	A maléico pKa2 6,33 pH
3,66E-03	0%	1,00E-11	2,51E-08	1,26E-08	3,51E-07	2,16E-09	7,60	7,90	6,46	8,67
3,59E-03	2%	7,32E-05	6,80E-05	3,41E-05	9,49E-04	5,85E-06	4,17	4,47	3,02	5,23
3,30E-03	10%	3,66E-04	1,52E-04	7,62E-05	2,12E-03	1,31E-05	3,82	4,12	2,67	4,88
3,11E-03	15%	5,49E-04	1,86E-04	9,33E-05	2,60E-03	1,60E-05	3,73	4,03	2,59	4,80
2,93E-03	20%	7,32E-04	2,15E-04	1,08E-04	3,00E-03	1,85E-05	3,67	3,97	2,52	4,73
2,75E-03	25%	9,15E-04	2,40E-04	1,20E-04	3,36E-03	2,07E-05	3,62	3,92	2,47	4,68
2,56E-03	30%	1,10E-03	2,63E-04	1,32E-04	3,68E-03	2,27E-05	3,58	3,88	2,43	4,64
2,38E-03	35%	1,28E-03	2,84E-04	1,43E-04	3,97E-03	2,45E-05	3,55	3,85	2,40	4,61
2,20E-03	40%	1,46E-03	3,04E-04	1,52E-04	4,24E-03	2,62E-05	3,52	3,82	2,37	4,58
2,01E-03	45%	1,65E-03	3,22E-04	1,62E-04	4,50E-03	2,78E-05	3,49	3,79	2,35	4,56
1,83E-03	50%	1,83E-03	3,40E-04	1,70E-04	4,75E-03	2,93E-05	3,47	3,77	2,32	4,53
1,65E-03	55%	2,01E-03	3,56E-04	1,79E-04	4,98E-03	3,07E-05	3,45	3,75	2,30	4,51
1,46E-03	60%	2,20E-03	3,72E-04	1,87E-04	5,20E-03	3,21E-05	3,43	3,73	2,28	4,49
1,28E-03	65%	2,38E-03	3,88E-04	1,94E-04	5,41E-03	3,34E-05	3,41	3,71	2,27	4,48
1,10E-03	70%	2,56E-03	4,02E-04	2,02E-04	5,62E-03	3,46E-05	3,40	3,70	2,25	4,46
9,15E-04	75%	2,75E-03	4,16E-04	2,09E-04	5,81E-03	3,58E-05	3,38	3,68	2,24	4,45
7,32E-04	80%	2,93E-03	4,30E-04	2,15E-04	6,00E-03	3,70E-05	3,37	3,67	2,22	4,43
5,49E-04	85%	3,11E-03	4,43E-04	2,22E-04	6,19E-03	3,82E-05	3,35	3,65	2,21	4,42
3,66E-04	90%	3,30E-03	4,56E-04	2,29E-04	6,37E-03	3,93E-05	3,34	3,64	2,20	4,41
1,83E-04	95%	3,48E-03	4,68E-04	2,35E-04	6,54E-03	4,03E-05	3,33	3,63	2,18	4,39
0,00E+00	100%	3,66E-03	4,81E-04	2,41E-04	6,71E-03	4,14E-05	3,32	3,62	2,17	4,38

La Figura 100 muestra la simulación del pH contra la conversión de alcohol bencílico en los diferentes ácidos y los valores obtenidos a 25°C en las muestras de la Tabla 28. El resultado indica la presencia de un diácido, en este caso el ácido maleico como lo muestra el esquema de la Figura 100. El aumento en la acidez de la fase acuosa reduce los procesos de agregación de partículas de Fe₂O₃ lo que mejora la dispersión manteniendo un área de contacto mayor para el proceso de oxidación. Además, el peróxido de hidrógeno en medio ácido actúa como agente de

oxidación según la ecuación 20, mejorando el proceso de oxidación de compuestos orgánicos. Los resultados de la reacción, medidos a partir del pH de la fase acuosa, se ubican en el modelo para la primera disociación del ácido maleico

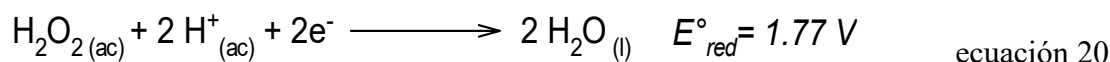
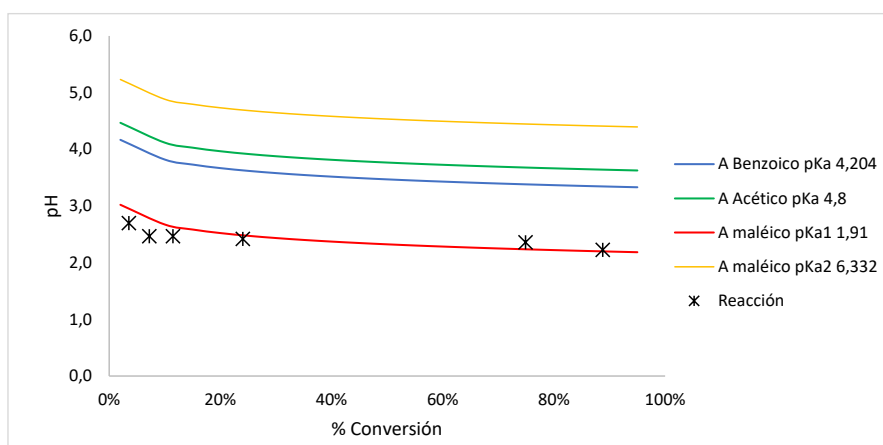


Figura 100. Simulación del pH de la fracción acuosa a partir de la conversión de alcohol bencílico en tres ácidos orgánicos.



5.2.6 Actividad catalítica de NPs de Fe₂O₃ en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

En la Tabla 29 se registran las condiciones de reacción y la conversión de alcohol bencílico, así como el cálculo de la constante de velocidad para la zona de orden cero, el *Turn Over Number* y el *Turn Over Frequency* en este caso en minutos.

Tabla 29. Condiciones de reacción de oxidación de alcohol bencílico y eficiencia del catalizador.

TIFICACIÓN	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (min)	ALCOHOL BENCÍLICO [mM]	% CONVERSION	k (mol/min)	TON	TOF
Fe 5/T 33°C	33	220	4,43	4,1	9,05E-07	13,2	0,06
Fe 5/T 43°C	43	220	3,67	22,2	4,75E-06	72,6	0,33
Fe 5/T 50°C	50	220	3,34	44,9	1,24E-05	189,2	0,86
Fe 5/T 55°C	55	220	1,80	63,9	1,51E-05	220,8	1,00
Fe 5/T 65°C	66	220	0,93	82,3	1,87E-05	299,5	1,36

Manteniendo el tiempo de reacción constante en el rango de orden cero de la reacción de oxidación de alcohol bencílico en emulsión por efecto de NPs de Fe₂O₃ con AC 167°, se identifica la dependencia de la temperatura, en el rango de estudio de 33°C a 66°C, en la actividad catalítica de las NPs. Los indicadores de rendimiento del catalizador, número de recambio (TON) y frecuencia de recambio (TOF), varía significativamente con el incremento de la temperatura. El TON que cuantifica el número de moléculas de sustrato convertidas por centro activo del catalizador, aumenta en aproximadamente 23 veces desde 13.2 a 33°C hasta 299.5 a 66°C, lo que se aprecia por el aumento de la conversión en el rango de temperaturas. La relación de variación del TON y la conversión es lineal, mostrando una buena estabilidad del catalizador en la interfase.

Para el parámetro del TOF, que mide la velocidad de ciclos catalíticos, se presenta un aumento de 0.06 a 1.36 min⁻¹ con el aumento de la temperatura, mostrando una aceleración considerable en la cinética de la reacción. Este resultado es consistente con el aumento exponencial de la constante de velocidad de orden cero calculadas empleando la ecuación de Arrhenius.

Normalizando los resultados a una conversión en 20%, el TON se mantiene constante alrededor de 86.3 moles de alcohol bencílico por mol de catalizador que indica una buena estabilidad y alta eficiencia catalítica.

Los resultados muestran la dependencia de la temperatura en la conversión de alcohol bencílico y el aumento de la actividad del catalizador por acción de la temperatura.

5.2.7 Parámetros experimentales y modelo cinético en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

Se modeló el comportamiento de la reacción para la zona de orden cero con el fin de encontrar la energía de activación y el factor de frecuencia propuestos por la ecuación de Arrhenius y, además, modelar el comportamiento de la reacción a las diferentes temperaturas. Es importante

tener en cuenta que la ecuación de Arrhenius para calcular la energía de activación en función de la constante de velocidad y la temperatura es aplicada para sistemas gaseosos, pero puede ser aplicado como un modelo en reacciones químicas en fase líquida. Para el caso, nuestro sistema de reacción consta de dos fases líquidas inmiscibles cada una con un componente de la reacción, la fase acuosa contiene el oxígeno disponible y la fase orgánica contiene el sustrato, en la interfase las partículas de catalizador en fase sólida juegan un papel importante en la reacción.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \text{ ley orden cero} \quad \text{Ecuación 21}$$

$$\frac{[A]_o - [A]_t}{t} = k \quad \text{Ecuación 22}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 23}$$

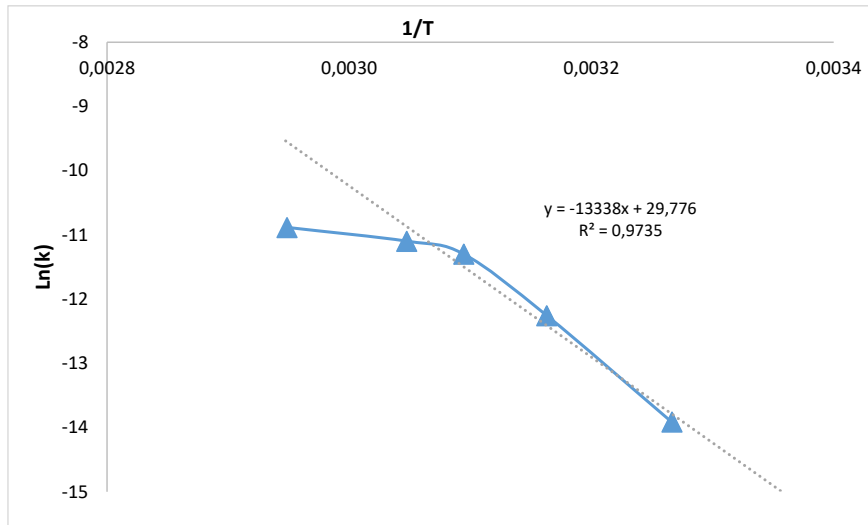
$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 24}$$

La Tabla 30 presenta los resultados de la determinación de la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia pre exponencial (A) a partir de las reacciones en el rango de conversión donde se mantiene la ley de velocidad de orden cero, alrededor del 60% de conversión.

Tabla 30. Parámetros cinéticos de la reacción

-E_a/R	Ln(A)	E_a (KJ/mol)	A (mol/min)
-13337,9	29,8	110,9	8,54E+12

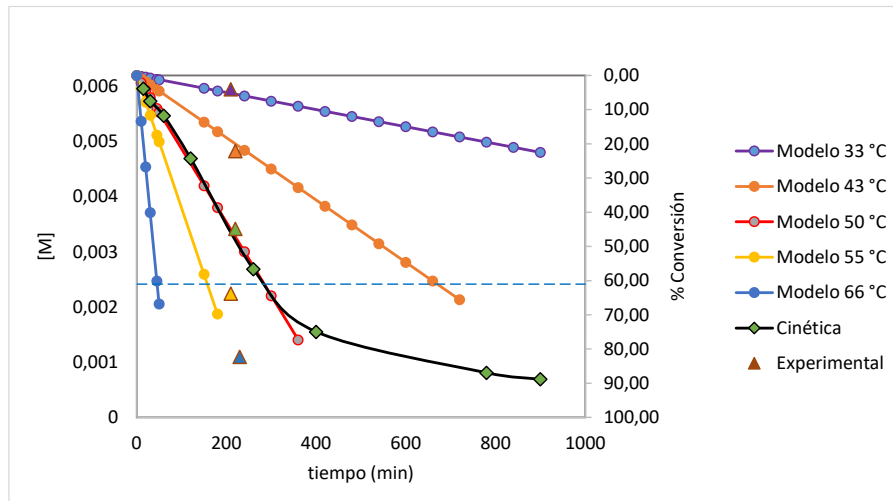
En la Figura 101 se pueden observar el comportamiento de los resultados de la regresión lineal entre el logaritmo neperiano de la constante de velocidad contra el inverso de la temperatura en Kelvin para los cuatro resultados de conversión en el rango de orden cero. Los resultados obtenidos fuera del régimen de orden cero se desvían de la linealidad.

Figura 101. Parámetros de regresiones lineales a tres grupos de temperatura de reacción

Se modeló la cinética de reacción a 50°C en el rango de orden cero para estimar los valores de la energía de activación (E_a), la constante de velocidad (k) y el factor pre exponencial (A), y se construyeron modelos a diferentes temperaturas.

Los valores de energía de activación E_a obtenido fue de 104.1 KJ/mol y el factor pre-exponencial o factor de frecuencia A obtenido de la simulación 8.95×10^{11} mol/min. Estos resultados son similares a los obtenidos en la Tabla 30. Los resultados experimentales para 55°C y 66°C sobre la línea azul segmentada corresponden a conversiones superiores al 60% en la que se supera la condición de orden de reacción. A partir de este valor las reacciones sucesivas principalmente sobre el benzaldehído llevan a reducir la velocidad de reacción del alcohol bencílico. De esta manera, los datos medidos después de la conversión superior al 60% no se ajustan sobre el modelo cinético para cada temperatura.

Figura 102. Modelado de la cinética de reacción a diferentes temperaturas y comparación con resultados experimentales.



La Tabla 31 muestra la concentración de alcohol bencílico y el porcentaje de conversión para los datos modelados con respecto de los experimentales. Se aprecia el ajuste del modelo a partir de la variación observada en el análisis de residuales y la gráfica de predicción en la Figura 102.

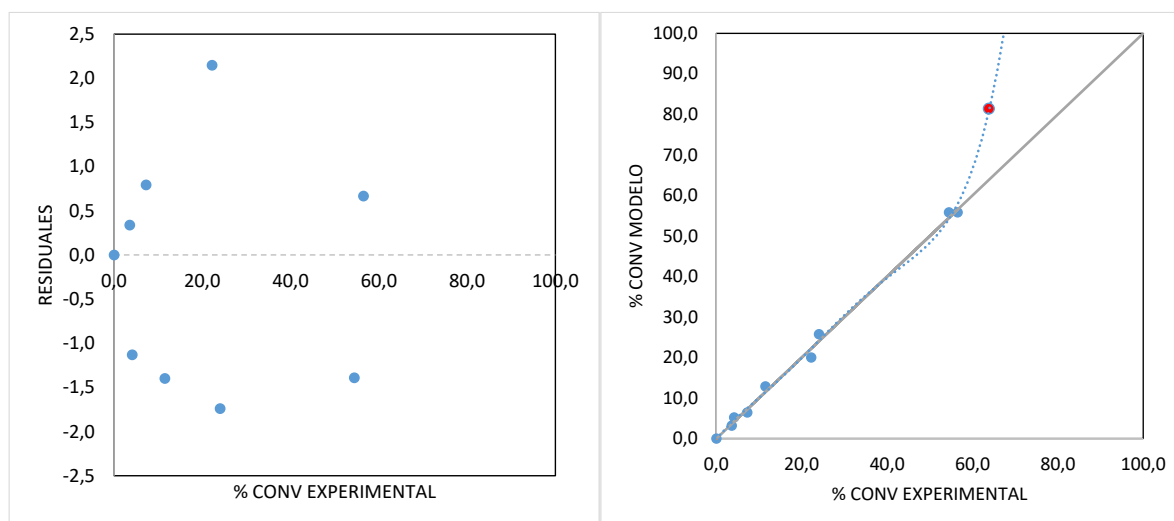
Tabla 31. Comparación de resultados experimentales contra modelados.

TEMPERATURA (°C)	Tiempo (min)	Alcohol Bencílico experimental [M]	Alcohol Bencílico calculado [M]	% CONV EXPERIMENTAL	% CONV MODELO
50	0	0,00620	0,00620	0,0	0,0
50	15	0,00596	0,00600	3,6	3,2
50	30	0,00573	0,00580	7,2	6,4
50	60	0,00547	0,00540	11,5	12,9
50	120	0,00470	0,00460	24,0	25,8
50	260	0,00269	0,00274	56,5	55,8
33	210	0,00443	0,00587	4,1	5,2
43	220	0,00367	0,00496	22,2	20,0
50	260	0,00269	0,00274	54,4	55,8
55	210	0,00180	0,00115	63,9	81,4
66	230	0,00093	-0,01285	82,3	307,3

Se calculó el RMSE (Root Mean Square Error- Error Cuadrático Medio) en 3.4% para los valores de conversión.

Se aprecia de la Figura 103 que los residuales presentan aleatoriedad alrededor del cero en el rango de medición del modelo. Se incluyó el cálculo para una conversión del 63.9% como el punto rojo de la Figura 103.b donde se aprecia la sobre estimación del modelo generando valores residuales elevados.

Figura 103. Estimación de ajuste del modelo cinético y análisis de residuales



Como resultado, el modelo cinético que describe la reacción de oxidación de alcohol bencílico con nanocatalizadores de Fe₂O₃ funcionalizados con AC 167° ubicados en la interfase donde estabilizan una emulsión Pickering agua/aceite se describe a partir de la ecuación 25

$$[AB]_t = [AB]_o - 8.95 \times 10^{11} e^{-\frac{12521}{T}} * t \quad \text{ecuación 25}$$

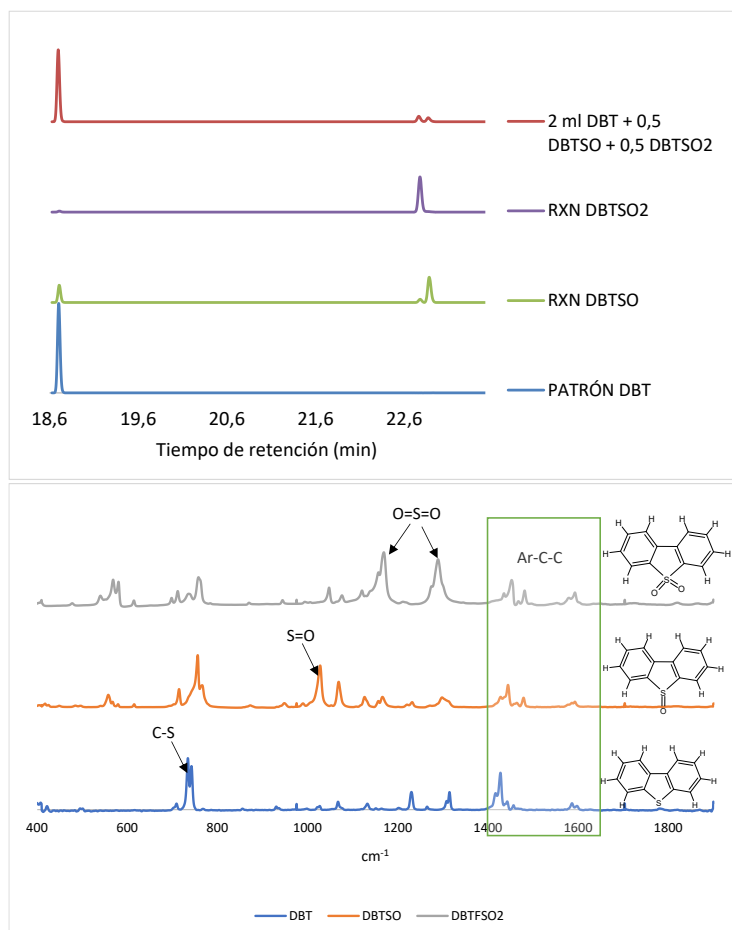
Donde $[AB]_t$ es la concentración de alcohol bencílico para un tiempo t , $[AB]_o$ la concentración de alcohol bencílico inicial, y T la temperatura de reacción.

5.2.8 Reacciones de oxidación de compuestos heteroatómicos de N y S

5.2.8.1 Reacción de oxidación de DBT. La reactividad del H₂O₂ para la oxidación de DBT en fase homogénea se aprecia en los cromatogramas y los espectros de absorción FTIR-ATR mostrados en la Figura 104. De los perfiles cromatográficos se observan los picos de DBT,

DBTSO, y DBTSO₂ en tiempos de retención adecuados para su identificación. Los porcentajes de conversión se calcularon a partir de los espectros de absorción FTIR.

Figura 104. Identificación de DBT, DBTSO, y DBTSO₂ por CG-FID y FTIR-ATR



Se aprecia DBT y DBTSO₂ presentes en el producto de la reacción para la obtención de DBTSO, siendo éste el producto mayoritario de la reacción. La mezcla de las tres soluciones muestra los picos correspondientes a los tres compuestos, sin embargo, los factores de respuesta presentan pérdidas de señal para DBTSO y DBTSO₂. Los resultados se presentan en la Tabla 32 donde se aprecia que la recuperación de los picos de DBTSO y DBTSO₂ presentan pérdidas en la por CG posiblemente por degradación de los compuestos es la cámara de gasificación y por condensación a través de la columna. De esta manera se estimó la integración del pico de DBT

para efectos de conversión en la fracción oleosa posterior a la reacción en presencia de NPS de Fe₂O₃.

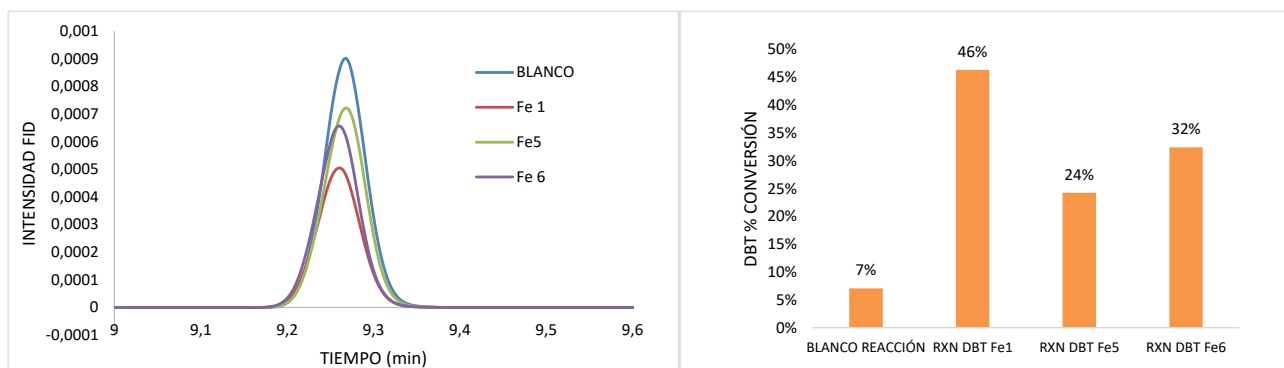
De los espectros de absorción FTIR-ATR se encuentran las diferencias características para estas tres muestras correspondientes a las vibraciones C-S de DBT en 742 cm⁻¹, la banda de estiramiento S=O para DBTSO en 1028 cm⁻¹ y las dos bandas de estiramiento asimétrico de O=S=O del DBTSO₂ en 1171 cm⁻¹ y 1291 cm⁻¹; la región de 1450-1600 cm⁻¹ corresponde a vibraciones del esqueleto aromático C=C.

Tabla 32. Integración y rendimiento de factores de respuesta para DBTSO y DBTSO₂

	2 ml DBT + 0,5 DBTSO + 0,5		
	PATRÓN DBT	DBTSO ₂	% REC
DBT	1000,2	861,3	96,1
DBTSO ₂	-0,7	84,0	77,6
DBTSO	0,3	64,0	85,8

5.2.8.2 Oxidación de DBT en fase coloidal con NPS de Fe₂O₃. Reacciones de oxidación de DBT en fase coloidal estabilizadas por NPS funcionalizadas con HDTMS se realizaron variando el ángulo de contacto de las NPs. Las condiciones de reacción se mantienen igual que con el alcohol bencílico para determinar la capacidad de conversión a las mismas condiciones de reacción.

Figura 105. Conversión de DBT con NPs de Fe₂O₃

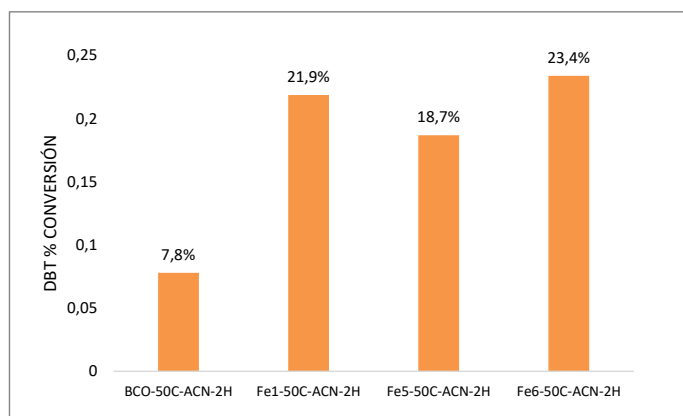


La Figura 105 muestra los picos de DBT presente en la fracción oleosa y la conversión de DBT en la oxidación en presencia de NPS de Fe₂O₃ sin funcionalizar (Fe 6) y con funcionalización Fe1 y Fe 5 con ángulo de contacto <90° y >90° respectivamente. Las condiciones de reacción fueron temperatura 50°C y tiempo 12 h. Se muestra una preferencia en la oxidación para las emulsiones estabilizadas con NPs con ángulo de <90° W/O, esto podría indicar que para moléculas de baja polaridad como DBT la fase continental permite la movilidad y transferencia de los productos de reacción mejor en emulsiones W/O.

Debido a que la conversión es baja en comparación con el alcohol bencílico se hicieron pruebas de incorporación de acetonitrilo que mejora la distribución de DBT en las fases y puede aumentar la conversión.(Silva et al., 2011)

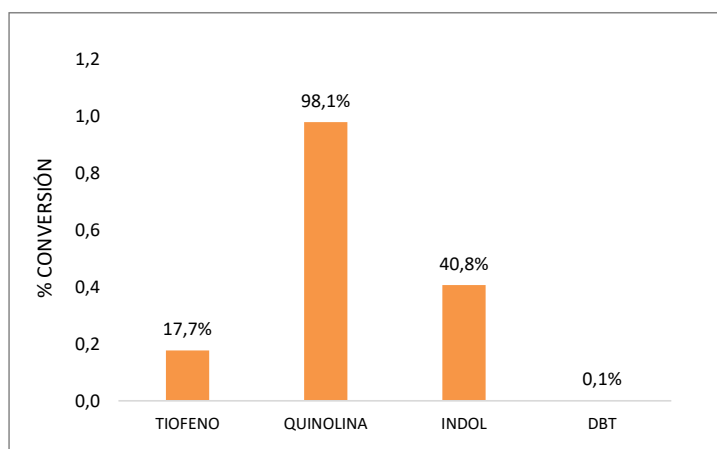
La Figura 106 presenta los resultados de conversión para 2 horas de reacción en presencia de 10% de acetonitrilo y la influencia del ángulo de contacto con la conversión. El comportamiento de las NPs con respecto del ángulo de contacto se mantiene constante, sin embargo, se mejora la conversión con solo 2 h de reacción. El efecto catalítico de las Nps de Fe₂O₃ se mantiene en la reacción de oxidación de DBT.

Figura 106. Mejoramiento de la conversión de DBT por adición de acetonitrilo



5.2.8.3 **Reacción de oxidación de tiofeno, quinolina e indol.** Los resultados de conversión se presentan en la Figura 107.

Figura 107. Resultados de reacción de tiofeno, quinolina, indol y DBT con NPs de Fe₂O₃ en fase coloidal



Se aprecia una alta selectividad por los compuestos nitrogenados especialmente la quinolina que es un compuesto pirimidínico básico y que tuvo un 98% de conversión lo que indica que los sitios más activos del catalizador son ácidos ya que activan la disociación del enlace C-N. El indol es menos básico que la quinolina, de manera que su interacción con los sitios activos ácidos es más débil, por lo que su conversión alcanza sólo el 40.8% en tres horas. Para el caso de los compuestos azufrados, el tiofeno presenta una conversión de 17.7% mientras que el DBT no alcanza a reaccionar posiblemente por competencia de los sitios activos en los que el DBT presenta impedimento estérico reduciendo su reactividad.

Con este resultado podemos concluir que las NPs de Fe₂O₃ sintetizadas por el método propuesto y funcionalizadas con HDTMS actúan como un catalizador ácido con alta selectividad a compuestos nitrogenados básicos probablemente por mecanismos de coordinación N→Fe⁺³ que activan al sustrato para la reacción de oxidación en fase coloidal.

5.3 Conclusiones

1. La propuesta de síntesis de Fe₂O₃ mediante el método de coprecipitación a baja temperatura demostró ser efectiva para obtener óxidos con alta área superficial y propiedades funcionales. Al modificar la ruta de reacción para precipitar directamente Fe₂O₃, se evitó la formación de Fe(OH)₃ y se redujo la etapa de calcinación, lo que permitió conservar grupos –OH en la superficie, esenciales para posteriores procesos de funcionalización. Este enfoque no solo optimizó el control del tamaño de partícula mediante ajustes en pH, concentración y temperatura, sino que también generó nanopartículas estables y altamente reactivas, con aplicaciones catalíticas relevantes en procesos como la oxidación de compuestos orgánicos y la estabilización de emulsiones. En conjunto, la metodología propuesta representa una alternativa eficiente y sostenible para la síntesis controlada de nanomateriales de Fe₂O₃ con características avanzadas para aplicaciones industriales y energéticas. La nueva síntesis de Fe₂O₃ propuesta permitió que las nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃) demostraron alta actividad en procesos de oxidación de compuestos heteroatómicos (N, S, O) presentes en crudos pesados, favoreciendo la conversión selectiva a bajas temperaturas, lo que las posiciona como catalizadores prometedores para procesos de recuperación mejorada de petróleo (EOR).
2. Se verificó la reactividad de las NPs de Fe₂O₃ en la oxidación de crudo a partir de una prueba RTO en la cual se determinó que el Fe₂O₃ presenta actividad catalítica medida a partir de las moles de O₂ adicionales promovidas en la reacción. Los espectros de absorción FTIR y los resultados del análisis cromatográfico de las fases indican que el catalizador permite el inicio

de reacciones en la zona LTO por combustión incompleta del crudo, lo cual beneficia el proceso de combustión *in situ*.

3. Se realizó el estudio de distribución de alcohol bencílico como estructura modelo de los compuestos oxigenados en las emulsiones Pickering estabilizadas por las NPs funcionalizadas, la absorción en la superficie de las NPs a diferentes temperaturas, el efecto del grado de funcionalización superficial de las NPs de Fe₂O₃, el efecto de la agitación y formación de emulsiones en la reactividad y se construyó un modelo cinético que describe la actividad catalítica a diferentes temperaturas con el que se determina la actividad catalítica de NPs de Fe₂O₃ en la oxidación de compuestos oxigenados.
4. Se realizó la oxidación de DBT para determinar la capacidad oxidativa del H₂O₂ en la formación de DBTSO y DBTSO₂. Los resultados indicaron que dependiendo de la polaridad del solvente la reacción homogénea permite la conversión en una sola fase. En emulsión las NPs hidrofóbicas que estabilizan emulsiones W/O permiten el transporte de DBT y los productos de la reacción presentándose conversión del 46% después de 12 horas de reacción a 50°C.
5. Con la adición de 10% de acetonitrilo a la emulsión el porcentaje la velocidad de reacción aumentó alcanzando conversiones de 22% en sólo 2 horas de reacción a 50°C.
6. Se evaluó las características del catalizador a partir de la oxidación de Quinolina, indol, tiofeno y DBT simultáneamente, encontrando que los sitios ácidos del catalizador son los más activos para la oxidación de los compuestos nitrogenados por conversión del 98% de la quinolina que es el compuesto más básico, seguido por el indol de basicidad menor y entre el tiofeno el DBT se encontró que el DBT presenta impedimentos estéricos en la competencia con el tiofeno por los sitios activos para el azufre.

7. El desarrollo de este trabajo permitió la implementación de metodologías de síntesis, funcionalización, evaluación de estabilidad de emulsiones Pickering y la reactividad de compuestos heteroatómicos de O, N y S presentes en los crudos de petróleo como un producto que puede evaluarse en procesos de combustión *in situ* de recuperación mejorada del petróleo.

Bibliografía

- Allwin Mages Raj, A. F. P., Bauman, M., Lakić, M., Dimitrušev, N., Lobnik, A., & Košak, A. (2022). Removal of Pb²⁺, Cr^{VI}, and Hg²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(24). <https://doi.org/10.3390/IJMS232416186>
- Andersson, S. L. T. (1986). Reaction networks in the catalytic vapor-phase oxidation of toluene and xylenes. *Journal of Catalysis*, 98(1), 138–149. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90304-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90304-0)
- Anothairungrat, S., Ouajai, S., & Piyamongkala, K. (2019). Screening Test of Evaluation Thermal Hazard for H₂O₂ by DSC. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 219(1), 012017. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/219/1/012017>
- Arbain, R., Othman, M., & Palaniandy, S. (2011). Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling. *Minerals Engineering*, 24(1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.025>
- Babadagli, T. (2005). *SPE 93884 Mature Field Development-A Review*.
- Bari, M. L., Sonawane, S., & Mishra, S. (2015). Formation of iron oxide nanoparticles in continuous flow microreactor system. In *Chemical and Bioprocess Engineering: Trends and Developments*. <https://doi.org/10.1201/b18402>
- Besenhard, M. O., LaGrow, A. P., Hodzic, A., Kriechbaum, M., Panariello, L., Bais, G., Loizou, K., Damilos, S., Margarida Cruz, M., Thanh, N. T. K., Thanh, N. T. K., & Gavriilidis, A. (2020). Co-precipitation synthesis of stable iron oxide nanoparticles with NaOH: New insights and continuous production via flow chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125740>

- Bhanuchandra, M., Murakami, K., Vasu, D., Yorimitsu, H., & Osuka, A. (2015). Transition-Metal-Free Synthesis of Carbazoles and Indoles by an S_NAr-Based “aromatic Metamorphosis” of Thiaarenes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(35), 10234–10238. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201503671>;WGROU:STRING:PUBLICATION
- Binks, B. P. (2002). Particles as surfactants—similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(1–2), 21–41. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0)
- Blum, P., Sagner, A., Tiehm, A., Martus, P., Wendel, T., & Grathwohl, P. (2011). Importance of heterocyclic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 126(3–4), 181–194. <https://doi.org/10.1016/J.JCONHYD.2011.08.004>,
- Boily, J. F. (2012). Water structure and hydrogen bonding at goethite/water interfaces: Implications for proton affinities. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(7), 4714–4724. https://doi.org/10.1021/JP2110456/SUPPL_FILE/JP2110456_SI_001.PDF
- Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121–135. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.04.054>
- Bouaceur, R., Da Costa, I., Fournet, R., Billaud, F., & Battin-Leclerc, F. (2005). Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 37(1), 25–49. <https://doi.org/10.1002/KIN.20047>
- Branoiu, G., & Cristescu, T. (2017). On Some Chemico-Mineralogical Transformations in a Petroleum Reservoir Exploited by In-situ Combustion. *Revista de Chimie*, 68(2), 311–316. <https://doi.org/10.37358/rc.17.2.5443>

- Brooks, B. R., Bruccoleri, R. E., Olafson, B. D., States, D. J., Swaminathan, S., & Karplus, M. (1983). CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 4(2), 187–217. <https://doi.org/10.1002/JCC.540040211>
- Brunet, J., Genty, E., Landkocz, Y., Zallouha, M. Al, Billet, S., Courcot, D., Siffert, S., Thomas, D., De Weireld, G., & Cousin, R. (2015). Identification of by-products issued from the catalytic oxidation of toluene by chemical and biological methods. *Comptes Rendus Chimie*, 18(10), 1084–1093. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2015.09.001/>
- Camilo, F., Garzon, Y., Fernando, S., & Navarro, M. (n.d.). UNA NUEVA MIRADA A LA COMBUSTIÓN IN-SITU: TRATANDO DE ROMPER UN VIEJO PARADIGMA. In *Revista Fuentes: El Reventón Energético* (Vol. 9).
- Cheraghian, G., & Luky Hendraningrat, •. (2016). A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part A: effects of nanoparticles on interfacial tension. *International Nano Letters 2016 6:2*, 6(2), 129–138. <https://doi.org/10.1007/S40089-015-0173-4>
- Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265–268. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ1980.03615995004400020013X>
- Colombo, C., Barrón, V., & Torrent, J. (1994). Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(4), 1261–1269. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90380-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90380-8)
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides. *The Iron Oxides*. <https://doi.org/10.1002/3527602097>

- Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., & Thommes, M. (2017). Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 389–414. <https://doi.org/10.1039/C6CS00391E>
- Fakoya, M. F., & Shah, S. N. (2017). Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles. *Petroleum*, 3(4), 391–405. <https://doi.org/10.1016/J.PETLM.2017.03.001>
- Franco, C. A., Galeano-Caro, D., Giraldo, L. J., Moncayo-Riascos, A., Moncayo-Riascos, I., Archila, Jesus. A., Villamil, F., Molano, M., Salazar, S., Amado, F. J., Pérez, L., Solarte, H. L., Rojas, D. M., Lopera, S. H., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2024). Expansion of Nanotechnology-Based Chemically Enhanced Oil Recovery Field Applications in Colombia: An Approach from Laboratory Experiments, Effluent Follow-Up, and Machine Learning. *Energy & Fuels*, 38(13), 11590–11606. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00626>
- Gelest, & Inc. (2014). *Silane Coupling Agents Connecting Across Boundaries Metal Primers Bind Biomaterials Provide Crosslinking Immobilize Catalysts Improve Polymer and Particle Dispersion Enhance Adhesive Bonding Increase Electrical Properties Maximize Composite Strength Increase Mechanical Properties Version3 .0: Water-borne Silanes New Coupling Agents: Cyclic Aza-Silanes, Azido-Silanes, Dipodal Silanes Oligomeric Hydrolysates*. <http://www.kellychemical.com>
- Gerasimova, N. N., Kovalenko, E. Yu., Sergun, V. P., Sagachenko, T. A., & Min, R. S. (2005). Distribution and composition of heteroorganic compounds in oils from upper jurassic deposits of Western Siberia. *Petroleum Chemistry*, 45(4), 219–227.
- Gul, O. O., Polikarpova, P. D., Akopyan, A. V., & Anisimov, A. V. (2023). Bimetallic Heterogeneous Catalysts for the Oxidation of Sulfur-Containing Compounds with Hydrogen

Peroxide. *Kinetics and Catalysis*, 64(5), 627–634.

<https://doi.org/10.1134/S0023158423050038>

Hjiri, M., Algessair, S., Dhahri, R., Mirzaei, A., & Neri, G. (2024). Gas sensing properties of hematite nanoparticles synthesized via different techniques. *RSC Advances*, 14(25), 17526–17534. <https://doi.org/10.1039/d4ra02338b>

Hou, B., Zhang, H., Li, H., & Zhu, Q. (2012). Study on Kinetics of Iron Oxide Reduction by Hydrogen. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(1), 10–17. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(12\)60357-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(12)60357-7)

Jang, L. K., York, R. L., & Hile, L. R. (2003). A note on zero-order reactions in porous catalysts. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 34(3), 319–325.

Ju, B., Fan, T., & Ma, M. (2006). Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles. *China Particuol.*, 4(1), 41–46. [https://doi.org/10.1016/s1672-2515\(07\)60232-2](https://doi.org/10.1016/s1672-2515(07)60232-2)

Kaur, T., & Dhawal Bhandari, D. (2023). Annotated Review on Various Biological Activities of Quinoline Molecule. 13(4), 355. <https://doi.org/10.33263/BRIAC134.355>

Khalaf, H. S., Abdel-Aziz, M. S., Radwan, M. A. A., & Sediek, A. A. (2024). Synthesis, Biological Evaluation, and Molecular Docking Studies of Indole-Based Heterocyclic Scaffolds as Potential Antibacterial Agents. *Chemistry and Biodiversity*, 22(3). <https://doi.org/10.1002/CBDV.202402325>,

Khansari, Z., Kapadia, P., Mahinpey, N., & Gates, I. D. (2013). Kinetic models for low temperature oxidation subranges based on reaction products. *Society of Petroleum Engineers - SPE Heavy Oil Conference Canada 2013*, 3, 1822–1835.

- Khoramian, R., Issakhov, M., Pourafshary, P., Gabdullin, M., & Sharipova, A. (2024). Surface modification of nanoparticles for enhanced applicability of nanofluids in harsh reservoir conditions: A comprehensive review for improved oil recovery. *Advances in Colloid and Interface Science*, 333, 103296. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2024.103296>
- Kułynycz, V. (2017). The possibility of using the enhanced oil recovery method on the selected oil reservoir. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 17(15), 545–552. <https://doi.org/10.5593/sgem2017H/15/S06.069>
- La Recuperación Mejorada de Petróleo, Presente y Futuro. +Videos.* (n.d.). Retrieved April 12, 2023, from <https://www.aceinternacional.com.co/post/la-recuperacion-mejorada-de-petroleo>
- Lagrow, A. P., Besenhard, M. O., Hodzic, A., Sergides, A., Bogart, L. K., Gavriilidis, A., & Thanh, N. T. K. (2019). Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution. *Nanoscale*, 11(14), 6620–6628. <https://doi.org/10.1039/c9nr00531e>
- Li, S., Hendraningrat, L., & Torsaeter, O. (2013). *Improved Oil Recovery by Hydrophilic Silica Nanoparticles Suspension: 2-Phase Flow Experimental Studies.* <https://doi.org/10.2523/IPTC-16707-MS>
- Li, Y., Li, H., & Cao, R. (2009). Facile fabrication of pure α -Fe₂O₃ nanoparticles via forced hydrolysis using microwave-assisted esterification and their sensing property. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(10), 2188–2191. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03193.x>
- Lin, H. Y., Chen, Y. W., & Li, C. (2003). The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. *Thermochimica Acta*, 400(1–2), 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00478-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00478-1)

- Liu, J., Zhang, Z., Li, X., Zong, M., Wang, Y., Wang, S., Chen, P., Wan, Z., Liu, L., Liang, Y., Rosso, K. M., & Zhang, X. (2023). Machine learning assisted phase and size-controlled synthesis of iron oxide particles. *Chemical Engineering Journal*, 473. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145216>
- Liu, X., Liu, J., Chang, Z., Sun, X., & Li, Y. (2011). Crystal plane effect of Fe₂O₃ with various morphologies on CO catalytic oxidation. *Catalysis Communications*, 12(6), 530–534. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2010.11.016>
- Mehrabi-Kalajahi, S., Varfolomeev, M. A., Yuan, C., Zinnatullin, A. L., Rodionov, N. O., Vagizov, F. G., Osin, Y. N., & Yakimova, L. S. (2021). Improving heavy oil oxidation performance by oil-dispersed CoFe₂O₄ nanoparticles in In-situ combustion process for enhanced oil recovery. *Fuel*, 285, 119216. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119216>
- Mehrabi-Kalajahi, S., Varfolomeev, M., Yuan, C., Pu, W., Rodionov, A., Orlinskii, S., Wang, R., & Gafurov, M. (2018). Using EPR technique for monitoring of ISC processes and reservoirs temperature in enhanced oil recovery. *Society of Petroleum Engineers - SPE Russian Petroleum Technology Conference 2018, RPTC 2018*. <https://doi.org/10.2118/191548-18RPTC-MS>
- Mei, C. S., Sufian, S., & Razak, J. A. (2014). Synthesis and characterization of hematite nanoparticles as active photocatalyst for water splitting application. In *Key Engineering Materials* (Vols. 594–595). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.594-595.73>
- Morelos-Santos, O., Reyes de la Torre, A. I., Melo-Banda, J. A., Schacht-Hernández, P., Portales-Martínez, B., Soto-Escalante, I., & José-Yacamán, M. (2022). A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles. *Catalysis Today*, 392–393, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.024>

- Moustafa, N. E., & Mahmoud, K. E.-K. F. (2018). Novel capped Pd nanoparticles-liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the identification of oxygenates in Saudi Arabian crude oil. *Chinese Journal of Chromatography (Se Pu)*, 36(4), 362–369. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1123.2017.07017>
- Nidheesh, P. V. (2015). *Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review*. <https://doi.org/10.1039/c5ra02023a>
- Nojiri, H., & Omori, T. (2007). Carbazole Metabolism by Pseudomonads. *Pseudomonas*, 5, 107–145. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6097-7_5
- Owais, M., Kumar, A., Hasan, S. M., Singh, K., Azad, I., Hussain, A., Suvaiv, & Akil, M. (2024). Quinoline Derivatives as Promising Scaffolds for Antitubercular Activity: A Comprehensive Review. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 24(13), 1238–1251. <https://doi.org/10.2174/0113895575281039231218112953>,
(PDF) *Renewable energy sources from the perspective of blockchain integration: From theory to application*. (n.d.). Retrieved April 12, 2023, from https://www.researchgate.net/publication/358885913_Renewable_energy_sources_from_the_perspective_of_blockchain_integration_From_theory_to_application
- Qiao, K., Tian, W., Bai, J., Wang, L., Zhao, J., Du, Z., & Gong, X. (2019). Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.029>
- Robson, W. J., Sutton, P. A., McCormack, P., Chilcott, N. P., & Rowland, S. J. (2017). Class Type Separation of the Polar and Apolar Components of Petroleum. *Analytical Chemistry*, 89(5), 2919–2927. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04202>

- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Assessment of Surface Area. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 165–189. <https://doi.org/10.1016/B978-012598920-6/50007-5>
- Roustaei, A., & Bagherzadeh, H. (2015). Experimental investigation of SiO₂ nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5(1), 27–33. <https://doi.org/10.1007/S13202-014-0120-3/FIGURES/7>
- Sagachenko, T. A., Gerasimova, N. N., Kovalenko, E. Y., Sergun, V. P., & Min, R. S. (2014). Regularities of distribution and composition of heteroatomic components in Paleozoic and Jurassic oils of southeastern West Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, 55(5–6), 745–754. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.05.017>
- Schlumberger. (2016). *The Defining Series: Wettability*. www.slb.com/defining
- Shariatzadeh, S. M. R., Salimi, M., Fathinejad, H., & Joshaghani, A. H. (2022). Nanostructured α-Fe₂O₃: Solvothermal Synthesis, Characterization, and Effect of Synthesis Parameters on Structural Properties. *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, 35(6), 1186–1192. <https://doi.org/10.5829/ije.2022.35.06c.10>
- Sharma, T., Kumar, G. S., & Sangwai, J. S. (2015). Comparative effectiveness of production performance of Pickering emulsion stabilized by nanoparticle–surfactant–polymer over surfactant–polymer (SP) flooding for enhanced oil recovery for Brownfield reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 129, 221–232. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2015.03.015>
- Sheng, J. J. (2010). Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and practice. In *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20241-8>

- Shi, Q., Hou, D., Chung, K. H., Xu, C., Zhao, S., & Zhang, Y. (2010). Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, *24*(4), 2545–2553. <https://doi.org/10.1021/ef901564e>
- Shi, X., Li, X., Liu, G., Du, M., Zhang, J., Liu, G., & Lu, Q. (n.d.). NaCl-assisted synthesis of Fe²⁺ self-doped Fe₂O₃/C₃N₄ nanosheets as efficient Fenton catalyst. *Journal of Materials Science*, *55*. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04775-4>
- Shokrlu, Y. H., & Babadagli, T. (2014). Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro- and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *119*, 210–220. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2014.05.012>
- Silva, G., Voth, S., Szymanski, P., & Prokopchuk, E. M. (2011). Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide in the presence of bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV). *Fuel Processing Technology*, *92*(8), 1656–1661. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2011.04.014>
- Statistical Review of World Energy. (2025). *Statistical Review of World Energy 2025 | 74 th edition*. www.energyinst.org/statistical-review
- Sugimoto, T., Muramatsu, A., Sakata, K., & Shindo, D. (1993). Characterization of Hematite Particles of Different Shapes. *Journal of Colloid and Interface Science*, *158*(2), 420–428. <https://doi.org/10.1006/JCIS.1993.1274>
- Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., Gai, Z., & Wang, M. (2017). *Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress*. <https://doi.org/10.3390/en10030345>

- Sydney Casey. (2024). *What's That: Petrochemicals - Mansfield Energy*.
<https://mansfield.energy/2024/05/01/whats-that-petrochemicals/>
- Tadic, M., Trpkov, D., Kopanja, L., Vojnovic, S., & Panjan, M. (2019). Hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 599–609. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.03.414>
- Tao, T., Peng, Y. X., Huang, W., & You, X. Z. (2013). Coplanar bithiazole-centered heterocyclic aromatic fluorescent compounds having different donor/acceptor terminal groups. *Journal of Organic Chemistry*, 78(6), 2472–2481.
https://doi.org/10.1021/JO302706T/SUPPL_FILE/JO302706T_SI_003.CIF
- Thomas, N., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2021). Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124082.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124082>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Torres-Nieto, J., & García, J. J. (2007). Desulfurization catalyzed by nickel PCP-pincer compounds. In *The Chemistry of Pincer Compounds*. <https://doi.org/10.1016/B978-044453138-4/50005-2>

- Wang, T., Wang, J., Meng, X., Chu, G., & Liu, C. (2018). The low temperature oxidation characteristics of SARA fractions in air flooding process. *Petroleum Science and Technology*, 36(15), 1125–1130. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1463255>
- Wei, B., Li, Q., Jin, F., Li, H., & Wang, C. (2016). The Potential of a Novel Nanofluid in Enhancing Oil Recovery. *Energy and Fuels*, 30(4), 2882–2891. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.6B00244>
- Won, S. H., Sun, W., & Ju, Y. (2010). Kinetic effects of toluene blending on the extinction limit of n-decane diffusion flames. *Combustion and Flame*, 157(3), 411–420. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2009.11.016>
- Wu, C., Yin, P., Zhu, X., OuYang, C., & Xie, Y. (2006). Synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanorods: Diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(36), 17806–17812. <https://doi.org/10.1021/jp0633906>
- Wu, J., Ma, C., Zhang, W., Chang, W., Zhang, Y., & Shi, Q. (2023). Molecular characterization of non-polar sulfur compounds in the full boiling range crude oil fractions. *Fuel*, 338. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127323>
- Yakasai, F., Jaafar, M. Z., Bandyopadhyay, S., Agi, A., & Sidek, M. A. (2022). Application of iron oxide nanoparticles in oil recovery – A critical review of the properties, formulation, recent advances and prospects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109438. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2021.109438>
- Yakasai, F., Jaafar, M. Z., Sidek, M. A., Nwaichi, P. I., Ridzuan, N., Mahat, S. Q. A., Abbas, A. H., Ngouangna, E., Gbadamosi, A., Oseh, J. O., Gbonhinbor, J., & Agi, A. (2024). Influence of Surface Modification on the Oil Recovery of Iron Oxide Nanoparticles Under Reservoir

- Conditions. *Society of Petroleum Engineers - SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, NAIC 2024*. <https://doi.org/10.2118/221591-MS>
- Yakassai, F., Jaafar, M. Z., Sidek, M. A., Agi, A., Gbonhinbor, J., Ridzuan, N., Mahat, S. Q. A., Ngouangna, E., Oseh, J., & Al-Ani, M. (2023). Influence of Surface Modification on the Interfacial Tension Reduction and Wettability Alteration of Iron Oxide Nanoparticles Under Reservoir Conditions. *Society of Petroleum Engineers - SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, NAIC 2023*. <https://doi.org/10.2118/217121-MS>
- Yuan, C., Varfolomeev, M. A., Emelianov, D. A., Eskin, A. A., Nagrimanov, R. N., Kok, M. V., Afanasiev, I. S., Fedorchenko, G. D., & Kopylova, E. V. (2018). Oxidation Behavior of Light Crude Oil and Its SARA Fractions Characterized by TG and DSC Techniques: Differences and Connections. *Energy and Fuels*, 32(1), 801–808. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02377>
- Yuan, C., Varfolomeev, M. A., & Khachatryan, A. A. (2020). Interaction between aromatics and n-alkane for in-situ combustion process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 187, 106770. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2019.106770>
- Yuan, C., Varfolomeev, M. A., Kok, M. V., Nurgaliev, D. K., & Gabbasov, A. H. (2023). Applications of enhanced oil recovery techniques of heavy crudes. In *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. <https://doi.org/10.1002/9781119871507.ch3>
- Zallaghi, M., & Khaz'ali, A. R. (2021). Experimental and modeling study of enhanced oil recovery from carbonate reservoirs with smart water and surfactant injection. *Fuel*, 304, 121516. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121516>

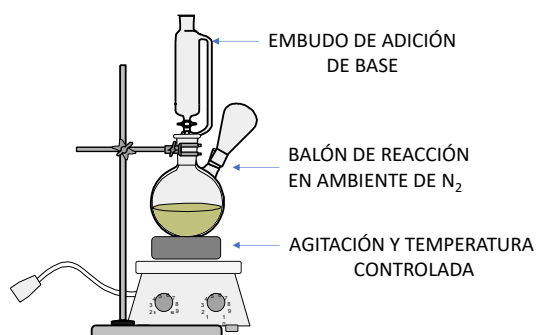
- Zhang, G., Yang, C., Serhan, M., Koivu, G., Yang, Z., Hollebone, B., Lambert, P., & Brown, C. E. (2018). Characterization of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Heterocycles in Crude Oils and Refined Petroleum Products. *Advances in Marine Biology*, *81*, 59–96. <https://doi.org/10.1016/BS.AMB.2018.09.006>
- Zhang, M. hui, Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of The Total Environment*, *670*, 110–121. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.03.180>
- Zhang, Y. J., Fan, Y., Tsai, H. T., & Wei, Y. M. (2008). Spillover effect of US dollar exchange rate on oil prices. *Journal of Policy Modeling*, *30*(6), 973–991. <https://doi.org/10.1016/J.JPOLMOD.2008.02.002>
- Zhao, Q.-H., Wu, J.-X., Zhou, T.-H., Zhao, S.-Q., & Shi, Q. (2024). Impact of molecular composition on viscosity of heavy oil: Machine learning based on semi-quantitative analysis results from high-resolution mass spectrometry. *Petroleum Science*, *21*(6), 4446–4453. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2024.03.026>
- Zhao, S., Pu, W., Varfolomeev, M. A., Yuan, C., & Rodionov, A. A. (2019). Integrative Investigation of Low-Temperature Oxidation Characteristics and Mechanisms of Heavy Crude Oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *58*(31), 14595–14602. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03346>
- Zhou, S., Qian, Z., Sun, T., Xu, J., & Xia, C. (2011). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu–Ni–Al hydrotalcite. *Applied Clay Science*, *53*(4), 627–633. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2011.05.013>

APENDICES

Anexo I. Síntesis preliminar de Nps de Fe

La Figura 108 muestra el montaje de reacción para la obtención de los óxidos de Fe. La adición de la base se realizó gota a gota con agitación magnética manteniendo la temperatura de reacción con un embudo de adición. Un proceso de lavado se propuso para reducir la formación de enlaces fuertes debido a los grupos OH superficiales y evitar un proceso de molienda antes y después de calcinación por efectos de aglomeración.

Figura 108. Montaje para síntesis de óxidos de hierro.



El dispositivo consiste en un sistema de agitación y calentamiento controlado de la solución que contiene el metal de interés y la adición controlada de la base en un ambiente no oxidante. Se probaron tres procedimientos de síntesis y dos precursores de Fe para establecer el mejor procedimiento basado en los productos finales.

Figura 109. Proceso de lavado de NPs óxidos de Fe, en síntesis



Anexo II. Extracción de asfaltenos

La Figura 110 muestra el montaje de extracción de asfaltenos en un equipo soxhlet.

Figura 110. Montaje para la extracción de asfaltenos de crudo Rubiales



Para el procedimiento de extracción de asfaltenos se pesaron 9.0 g de crudo pesado y se adicionaron 50 mL de hexano marca Merck, se agitó la mezcla y se filtró a través de papel de filtro Millipore No. 42 de 2 μm . El precipitado se instaló en un equipo Soxhlet de 50 mL y se cargó el balón con hexano para el lavado de los asfaltenos hasta que el hexano no presenta color. Al terminar la extracción se secó el residuo en el papel de filtro a 105° C y se pesó nuevamente para determinar la fracción de asfaltenos extraída.

Anexo III. Método de análisis por CG-FID

Un método para el análisis de los productos de reacción de oxidación de alcohol bencílico por cromatografía de gases acoplado a un detector de ionización en llama (CG-FID) fue desarrollado empleando una columna DB WAX de 30mx0.25mmx0.014 μ m la cual permite la adición de muestras acuosas. La Figura 3 muestra la curva de calibración de alcohol bencílico a diferentes temperaturas.

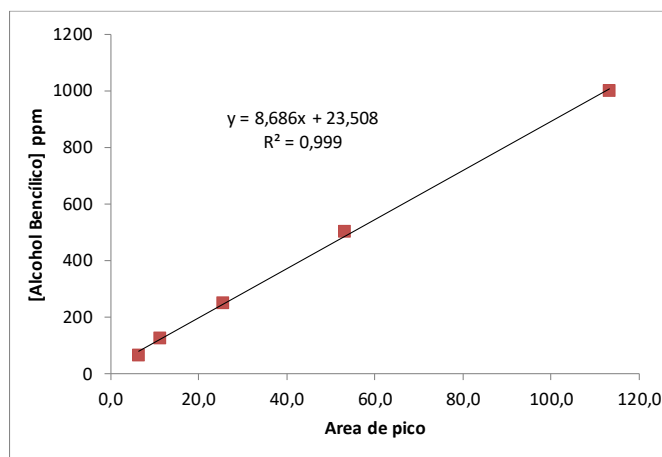


Figura 111. Curva de calibración de alcohol bencílico por área de pico de CG-FID

El método se construyó en un equipo cromatógrafo de gases marca Agilent 0526 con las siguientes condiciones mostradas en la Tabla 1.(S. Zhao et al., 2019)

Tabla 33. Condiciones de análisis en CG-FID para análisis de productos de reacción de alcohol bencílico

COLUMNA CAPILAR	DB-WAX P/N 122-7032UI
TEMPERATURA INYECTOR	200°C
VOLUMEN DE INYECCIÓN	0,5 μ L
MODO SPLIT	100:1
HORNO	To=100/HOLD 5 min/ RATE 20°C/min - 200°C/ HOLD 5 min
FLIJO N2	35 ml/min

Anexo IV. Curvas de calibración UV-VIS de concentración de partículas

Se construyeron curvas de calibración empleando los espectros de absorción ultravioleta visible para determinar la concentración de NPs dispersas durante la estabilidad de las partículas en ambientes salinos y con cambios en el pH. Las siguientes Tablas presentan los valores de pendiente y punto de corte para las diferentes NPs dispersas en agua.

Se prepararon dispersiones a diferentes concentraciones salinas relacionadas con las aguas de formación presentes en los reservorios colombianos y se construyeron curvas de calibración.

Tabla 34. Parámetros de las curvas de calibración de Fe6 y Fe5 y su concentración de NaCl

Muestra	[NaCl] ppm	[Fe ₂ O ₃] ppm
BCO FE6	0	216,7
10000 FE6	10000	252,2
20000 FE6	20000	312,2
30000 FE6	30000	314,6
40000 FE6	40000	239,8
50000 FE6	50000	245,4
BCO FE5	0	280,3
1000 FE5	1000	229,5
10000 FE5	10000	266,2
20000 FE5	20000	257,6
30000 FE5	30000	251,6
40000 FE5	40000	233,0
50000 FE5	50000	291,3

Espectros de absorción UV-VIS se tomaron a las dispersiones para construir curvas de calibración para determinar la influencia de la concentración salina en la dispersión de partículas de Fe₂O₃.

La Tabla 35 muestra los parámetros de las curvas de calibración *a* pendiente de la curva, *b* punto de corte con el eje y, y *R*² coeficiente de correlación de la línea, empleando espectroscopía de absorción UV-VIS de dispersiones de partículas de Fe 6 y Fe 5, hidrofílicas e hidrofóbicas, para las diferentes soluciones salinas.

Tabla 35. Parámetros de curvas de calibración UV-VIS

	Abs = a[Fe2O3]+b		
Muestra	a	b	R2
BCO FE6	0,00491	0,00672	0,9999
10000 FE6	0,00491	0,00626	1,0000
20000 FE6	0,00491	0,00993	1,0000
30000 FE6	0,00494	-0,00108	1,0000
40000 FE6	0,00494	-0,00233	0,9999
50000 FE6	0,00496	-0,00549	1,0000
BCO FE5	0,00495	-0,00723	0,9998
1000 FE5	0,00495	-0,00214	1,0000
10000 FE5	0,00498	-0,01141	1,0000
20000 FE5	0,00494	0,00226	0,9999
30000 FE5	0,00504	-0,02046	0,9988
40000 FE5	0,00504	-0,01443	0,9982
50000 FE5	0,00493	0,00045	1,0000

Los coeficientes de correlación indican una buena calibración para cada curva.