

Evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno sulfonado con potenciales aplicaciones en recobro mejorado.

Elcy Mariana Pérez Rodríguez

Trabajo de grado como requisito para optar al título de ingeniera de petróleos

Director:

Enrique Mejía Ospino, PhD en Ciencias Químicas

Codirectores:

Nicolas Santos Santos, Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos

Brayan Alberto Arenas Blanco, Físico

Victor Alberto Porras Galvis, Ingeniero de Petróleos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-Químicas

Escuela de Ingeniería Petróleos

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A Dios, por ser mi guía.

A mis padres, por su amor, sacrificio, enseñanzas y valores.

A Victor Porras por siempre apoyarme con su intelecto, por ser mi compañero y motivación día a día y enfrentar conmigo buenas y malas.

A todas las personas que me han apoyado y me abrieron las puertas compartiendo sus conocimientos.

A todos aquellos que dejo por el camino y me brindaron su apoyo incondicional.

Elcy Mariana Pérez Rodríguez

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander , alma mater , a la Escuela de Ingeniería de Petróleos y todos sus docentes por darme una educación integra y orientarme durante toda mi carrera.

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, del Parque Tecnológico Guatiguara y a todos sus integrantes por abrirme las puertas al conocimiento y brindarme sus consejos.

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), del Parque Tecnológico Guatiguara, por el préstamo del tensiómetro Dataphysic OCA 15 EC para realizar las mediciones de la IFT.

Al Laboratorio Instrumental de Análisis Químico, de sede central UIS , por el préstamo del equipo NETZSCH STA 449F5 para realizar el análisis termogravimétrico de los materiales.

Al Laboratorio de Microscopía (LabMIC) del Parque Tecnológico Guatiguara, por el préstamo del equipo para realizar las mediciones de SEM.

Al laboratorio de Espectroscopia (LE), del Parque Tecnológico Guatiguara especialmente a su profesional Ximena Calderón por su colaboración en el préstamo de equipos para realizar las pruebas de DLS,IR y Raman.

A mi director Dr. Enrique Mejía por su tiempo y dedicación, sin su ayuda este trabajo no hubiese sido posible.

A mi codirector Brayan Arenas , por compartir conmigo su conocimiento y compañía durante cada paso de la realización de este proyecto.

A mis padres, Beatriz Rodríguez y Raúl Pérez por siempre creer en mí y llenarme de amor cada día, gracias por todos sus sacrificios , los amo.

A Victor Porras , mi apoyo incondicional, mi mentor, gracias por todas tus enseñanzas y correcciones; te admiro cada día más amor mío.

A mi hermano Raúl Pérez por darme siempre su buena energía, hacerme reír y apoyarme en todo, esto es por ti.

A la profe Luzmila Galvis y a don Alberto por darme siempre palabras de aliento y comprensión.

A Ixchel que a lo largo de mi carrera me acompañó cada noche y me ha enseñado el verdadero significado de lealtad y amor desinteresado.

A mis amigas de toda la vida Laura Bayona y Wendy Duarte por cada momento compartido y apoyo incondicional.

A mis amigas de carrera y aventuras Ivon y Dayana por trasnochar conmigo, aguantar mi genio y llenarme de palabras de apoyo cada momento.

A mis compañeros de Laboratorio, Rochi, Will, Yuly, Mauricio, Victor y Nelson por inculcarme ciencia y despejar mis dudas con su conocimiento.

A todas las personas que de una u otra forma aportaron un granito de arena para que esta investigación se llevara a cabo.

A mis abuelitas, en especial a mi nonita Beatriz que hoy es la estrella más bonita, sé que ella oraba por mi cada día y hoy desde el cielo está orgullosa por este logro.

Contenido

| | Pág. |
|---|------|
| Introducción..... | 11 |
| 1. Objetivos..... | 14 |
| 1.1 Objetivo general..... | 14 |
| 1.2 Objetivos específicos..... | 14 |
| 2. Marco teórico..... | 15 |
| 2.1 Nanotecnología. | 15 |
| 2.2 Óxido de grafeno..... | 16 |
| 2.2.1 Aplicaciones del óxido de grafeno. | 18 |
| 2.3 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno funcionalizado. | 19 |
| 2.3.1 Técnicas espectroscópicas | 19 |
| 2.3.2 Técnicas microscópicas | 21 |
| 2.3.3 Técnicas complementarias..... | 23 |
| 2.4 Recobro mejorado químico..... | 24 |
| 2.5 Surfactantes..... | 25 |
| 2.6 Tensión interfacial..... | 26 |
| 2.6.1 Medición de la tensión interfacial..... | 29 |
| 2.6.2 Diseño experimental..... | 30 |
| 2.7 Concentración micelar crítica. | 31 |
| 2.7.1 Determinación de la concentración micelar crítica..... | 33 |
| 2.8 Emulsiones..... | 33 |

| | |
|--|----|
| 2.8.1 Clasificación de las emulsiones | 35 |
| 2.8.2. Propiedades de la emulsión..... | 36 |
| 2.9 Antecedentes. | 37 |
| 2.10. Flujo de trabajo. | 40 |
| 3. Síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno sulfonado. | 40 |
| 3.1 Proceso de tamizaje. | 41 |
| 3.2 Oxidación de grafito..... | 41 |
| 3.3 Lavados de óxido de grafito..... | 43 |
| 3.4 Dispersión del óxido de grafito..... | 44 |
| 3.5 Medición de la concentración..... | 45 |
| 3.6 Funcionalización del óxido de grafeno..... | 46 |
| 4. Caracterización del óxido de grafeno sulfonado..... | 50 |
| 4.1 Espectroscopía infrarroja..... | 51 |
| 4.2 Espectroscopía raman..... | 52 |
| 4.3 Dispersión dinámica de luz..... | 53 |
| 4.4 Microscopía electrónica de barrido..... | 53 |
| 4.5 Análisis termogravimétrico..... | 55 |
| 5. Medición de tensión interfacial..... | 56 |
| 5.1 Preparación de las dispersiones..... | 56 |
| 5.2 Selección de la concentración de salmuera..... | 58 |
| 5.3 Selección del tipo de crudo..... | 59 |
| 5.4 Metodología experimental..... | 60 |
| 5.4.1 Equipo..... | 60 |

| | |
|---|----|
| 5.4.2 Diseño experimental..... | 61 |
| 6. Determinación de la concentración micelar crítica (cmc)..... | 63 |
| 7. Emulsiones..... | 64 |
| 8. Análisis de resultados..... | 64 |
| 8.1 Caracterización de óxido de grafeno y de óxido de grafeno sulfonado. | 64 |
| 8.1.1 Espectroscopía infrarroja..... | 64 |
| 8.1.2 Espectroscopía raman..... | 66 |
| 8.1.3 Dispersión dinámica de luz..... | 67 |
| 8.1.4 Microscopía electrónica de barrido. | 68 |
| 8.1.5 Análisis termogravimétrico..... | 70 |
| 8.2 Medición de la tensión interfacial (IFT)..... | 72 |
| 8.3 Concentración micelar crítica (CMC). | 76 |
| 8.4 Fabricación de emulsiones..... | 78 |
| 9. Conclusiones..... | 80 |
| 10. Recomendaciones..... | 82 |
| Referencias Bibliográficas..... | 83 |

Lista de Tablas

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1 Volumen de solución concentrada para cada dispersión de GOS..... | 57 |
| Tabla 2 Variables dependientes e independientes. | 61 |
| Tabla 3 Diseño CMC..... | 63 |
| Tabla 4 Grupos funcionales del GO..... | 65 |
| Tabla 5 Grupos funcionales del GOS..... | 66 |
| Tabla 6 Resultados IFT GOS - Crudo A-Agua desionizada. | 73 |
| Tabla 7 Resultados IFT GOS - Crudo A-Salmuera. | 73 |
| Tabla 8 Resultados IFT GOS - Crudo B-Agua desionizada..... | 74 |
| Tabla 9 Resultados IFT GOS - Crudo B- Salmuera..... | 74 |
| Tabla 10 Diferencia de IFT entre referencia y 50 ppm de GOS..... | 75 |

Lista de figuras

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Modelo estructural del óxido de grafeno..... | 17 |
| Figura 2. Estructura de <i>un</i> surfactante..... | 26 |
| Figura 3. Montaje para la medición de la tensión interfacial por el método de gota pedante. | 29 |
| Figura 4. Modelo General de un proceso | 31 |
| Figura 5. Representación esquemática de una solución micelar. | 32 |
| Figura 6. Determinación de la CMC..... | 33 |
| Figura 7. Formación de una emulsión..... | 34 |
| Figura 8. Tipos de emulsiones encontradas en la producción y transporte de petróleo y formación de películas rígidas en la interfaz aceite-agua.. | 35 |
| Figura 9. Flujo de trabajo. | 40 |
| Figura 10. Proceso general para obtención de GOS. | 41 |
| Figura 11. Proceso decantación del Óxido de grafito. | 43 |
| Figura 12. Modelo de funcionalización..... | 47 |
| Figura 13. Montaje para funcionalización..... | 49 |
| Figura 14. Muestras Liofilizadas. A la derecha GOS, a la izquierda GO. | 50 |
| Figura 15. Espectrofotómetro FT-IR..... | 51 |
| Figura 16. Preparación pastillas de KBr..... | 51 |
| Figura 17. Espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR. | 52 |
| Figura 18. Dynamic Light Scattering (DLS)..... | 53 |
| Figura 19. Microscopio electrónico de barrido FEI..... | 54 |
| Figura 20. Preparación muestras para SEM. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 21. NETZSCH STA 449F5. | 55 |
| Figura 22. Preparación de muestras para TGA..... | 56 |
| Figura 23. Envase y etiqueta de dispersiones. | 58 |
| Figura 24. Screening de aplicación de la técnica de inyección de surfactantes | 59 |
| Figura 25. Equipo Dataphysics OCA 15 EC. | 60 |
| Figura 26. Montaje cubeta y aguja..... | 61 |
| Figura 27. Diseño experimental medidas tensión interfacial. | 62 |
| Figura 28. Espectros FTIR de GO y GOS..... | 65 |
| Figura 29. Espectros Raman del GO y GOS. | 66 |
| Figura 30. Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de GO. | 67 |
| Figura 31. Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de GOS. | 68 |
| Figura 32. Micrografías de GO a la izquierda y GOS a la derecha. | 69 |
| Figura 33. Análisis de composición porcentual por EDS del GO | 69 |
| Figura 34. Análisis de composición porcentual por EDS del GOS | 70 |
| Figura 35. TGA GO | 71 |
| Figura 36. TGA GOS | 71 |
| Figura 37. CMC - crudo A | 76 |
| Figura 38.CMC - crudo B..... | 77 |
| Figura 39. Emulsiones creadas a la CMC. A la derecha Crudo A- Salmuera y a la izquierda Crudo A- Agua desionizada | 78 |
| Figura 40. Emulsiones pasadas 24 horas de su creación a la CMC. A la derecha Crudo A- Salmuera y a la izquierda Crudo A- Agua desionizada..... | 79 |

Resumen

Título: Evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno sulfonado con potenciales aplicaciones en recobro mejorado*

Autor: Elcy Mariana Pérez Rodríguez**

Palabras Claves: Nanofluido, óxido de grafeno, tensión interfacial.

Descripción:

El uso de sustancias químicas en los procesos de recobro mejorado terciario para la extracción de petróleo en campos maduros ha tomado auge en los últimos años, por esta razón día a día se estudian diferentes sustancias químicas entre estas los nanofluidos, que han demostrado ser agentes que alteran o modifican las propiedades interfaciales, favoreciendo el recobro mejorado en los yacimientos.

En esta investigación se realizó una síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado y una funcionalización con ácido sulfanílico. Luego de esto se caracterizó espectroscópicamente el óxido de grafeno y el óxido de grafeno sulfonado, mediante técnicas que brindaron información estructural, técnicas microscópicas que mostraron características específicas de la morfología de los materiales sintetizados. Por último, se realizó un análisis termogravimétrico que determinó la temperatura de degradación de los materiales obtenidos.

Con el fin de estudiar el efecto sobre las propiedades interfaciales, se realizaron mediciones de la tensión interfacial mediante un tensiómetro por el método de gota pendiente, hallando la concentración micelar crítica usando un crudo liviano y uno mediano, dispersos en salmuera y agua desionizada a diferentes concentraciones.

Finalmente se determinó que el nanofluido estudiado es eficiente para la reducción de la tensión interfacial, logrando una emulsión que mantuvo su estabilidad pasadas 24 horas, lo que demuestra que puede ser usado como agente emulsificante y ser un prospecto de mecanismo de recuperación química en la industria de hidrocarburos.

*Trabajo de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Enrique Mejía Ospino, Codirectores: MSc. Nicolas Santos Santos, Fis. Brayan Alberto Arenas Blanco, Ing. Victor Alberto Porras Galvis.

Abstract

Title: Evaluation of the interfacial properties of a sulfonated graphene oxide nanofluid with potential applications in improved recovery *

Author: Elcy Mariana Pérez Rodríguez**

Keywords: Nanofluid, graphene oxide, interfacial tension.

Description:

The use of chemical substances in the improved tertiary recovery for oil extraction in mature fields has boomed in recent years, for this reason, different chemical substances are studied day by day, among them nanofluids, which have been shown to reduce properties interfacial, favoring improved recovery in deposits.

In this investigation, a synthesis of graphene oxide was carried out by the modified Hummers method and a functionalization with sulphanic acid. After this, graphene oxide and sulfonated graphene oxide were characterized, using spectroscopic techniques that provided structural information, microscopic techniques that showed specific and morphological characteristics. Finally, a thermogravimetric analysis was carried out that determined the degradation temperature of the synthesized materials.

In order to study the effect on the interfacial properties, measurements of the interfacial tension were made using a tensiometer by the pendant drop method, finding the critical micellar concentration using a light and medium crude oil, dispersed in brine and deionized water at different concentrations.

Finally, it was determined that the studied nanofluid is efficient for the reduction of interfacial tension, achieving a stable emulsion over 24 hours, which shows that it can be used as an emulsifying agent and be a prospect of a chemical recovery mechanism in the hydrocarbons.

*Degree Work.

** Faculty of physical-chemical engineering. Petroleum Engineering School. Director: PhD. Enrique Mejía Ospino, Codirectores: MSc. Nicolas Santos Santos, Fis. Brayan Alberto Arenas Blanco, Ing. Victor Alberto Porras Galvis.

Introducción

En la actualidad los procesos de extracción de hidrocarburos se han convertido en una problemática de interés político, social y ambiental; la demanda de los recursos energéticos es cada vez mayor y es un reto para la industria Colombiana aumentar el factor de recobro que se mantiene en 19% (Ecopetrol S.A, 2019) y reabastecer las reservas 1.727 millones de barriles equivalentes (ANH, 2019) , por tal motivo es necesario buscar nuevas tecnologías que contribuyan a cubrir el balance energético mundial.

Día a día se realizan estudios para mejorar los procesos de recobro mejorado en campos ya explotados, uno de los métodos más utilizado en estos campos es el recobro terciario y entre estos los métodos de recuperación química, que son aplicados mediante el uso de sustancias como surfactantes, polímeros, químicos dilusores y nanofluidos; en este último se encuentra la obtención de derivados del óxido de grafeno, con gran potencial para emplearse como nanofluido puesto que disminuye la tensión interfacial y mejora la movilidad del crudo.

Por esta razón, en el desarrollo de este proyecto de investigación se estudiará el efecto de un nanofluido compuesto por óxido de grafeno sulfonado sobre las propiedades interfaciales para la formación de emulsiones crudo-agua, caracterizándolo por diversas técnicas para conocer sus propiedades y estructura, posteriormente evaluar el potencial de aplicación en recobro mejorado analizando los efectos en el incremento del número capilar, la reducción de la saturación residual de petróleo, la movilidad del crudo y la facilidad de crear emulsiones.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Evaluar las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno sulfonado con potenciales aplicaciones en recobro mejorado.

1.2 Objetivos específicos

I. Evaluar el efecto del óxido de grafeno sulfonado sobre las propiedades interfaciales para la formación de emulsiones crudo-agua.

II. Caracterizar por técnicas espectroscópicas, microscópicas y complementarias el óxido de grafeno sulfonado.

III. Encontrar la concentración micelar crítica (CMC) del compuesto evaluado en la formación de emulsiones de crudo y agua.

2. Marco teórico

2.1 Nanotecnología.

La nanotecnología, según la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés), se entiende como la aplicación de conocimiento científico para manipular y controlar materia a nanoescala para hacer uso de sus propiedades y de fenómenos dependientes del tamaño y la estructura. Además, ISO define el término nanomaterial como aquel que posee al menos una de sus dimensiones externas en escala nanométrica, o que contiene una estructura interna o superficial en dicha escala; entendiéndose por escala nanométrica un rango de 1 a 100 nm. Por lo anterior, los nanomateriales pueden tener diferentes formas, dentro de las cuales se encuentran las nanopartículas y las nanohojas. Las nanopartículas son aquellas cuyas 3 dimensiones externas se encuentran en escala nanométrica; por su parte las nanohojas tienen 1 de sus dimensiones en tal escala y 2 en mayor proporción. (Lövestam, et al., 2010).

En este sentido, los nanofluidos se definen como una suspensión líquida de nanomateriales dispersos en agua desionizada, salmuera o solución de surfactante. (Al-Anssari, Nwidee, Wang, Barifcani, Lebedev & Iglauer, 2017). Dentro del área de recobro mejorado del petróleo, los nanomateriales parecen ser muy prometedores, tal y como lo argumentan, Rodríguez Miranda, Stori de Lara, y Costa Tonetto ,2012:

“El uso de una suspensión de partículas en nanoescala ofrece algunas ventajas: primero, un incremento en la estabilidad de la dispersión debido a las fuerzas superficiales que contrarrestan la sedimentación debido a la fuerza de gravedad; segundo, las propiedades térmicas, de esfuerzo deformación y reológicas, entre otras, son bastante dependientes del tamaño y forma de las nanopartículas, y pueden ser modificadas durante su producción. Por estas razones, las propiedades

de suspensión de las nanopartículas son, generalmente, superiores a las de los fluidos convencionales.”

2.2 Óxido de grafeno.

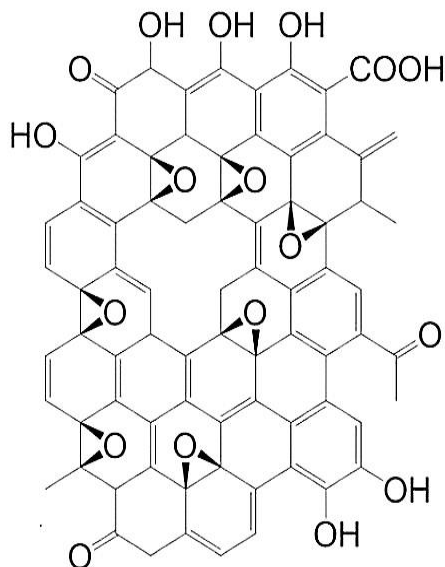
Los primeros métodos que se emplearon para la preparación del óxido de grafeno (GO) consumen una gran cantidad de tiempo e involucran procedimientos con riesgos potenciales. En la actualidad, el método de Hummers (desarrollado en 1958 por William Hummers y Richard Offeman) es el más empleado para la preparación de GO. (Marcano, Kosynkin, Berlin, Sinitskii & Slesarev, 2010).

El proceso es relativamente eficiente y se puede llevar a cabo de forma segura si se tiene un cuidado razonable para mantener los límites de temperatura. Con el método de Hummers, el GO se obtiene a partir de la oxidación de grafito en una mezcla anhidra de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de potasio. Hummers y Offeman indicaron que la eficiencia del proceso oxidativo podía ser evaluada determinando la relación C:O del producto. También señalaron que el GO presenta un color amarillo-naranja, mientras que el grafito con bajo nivel de oxidación tiene un color verde con matices negras. (Hummers & Offeman, 1958).

El GO se puede considerar como óxido de grafito con alto grado de exfoliación, al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en suspensión líquida. Estos dos materiales se denotan indistintamente en la literatura por sus siglas en inglés como GO (graphite oxide o graphene oxide). El óxido de grafito presenta una morfología laminar. Aunque conserva parte de la cristalinidad y la conjugación electrónica del grafito, estos dos materiales exhiben propiedades estructurales muy diferentes. (Hummers & Offeman, 1958).

Figura 1.

Modelo estructural del óxido de grafeno.



En la Figura 1 se puede observar un modelo estructural del GO puesto que su estructura exacta ha sido difícil de determinar y aún no se ha dilucidado por completo; sin embargo, está claro que durante la oxidación una fracción de los átomos de carbono en las capas de grafito establece nuevos enlaces con átomos de oxígeno. Esto da origen a los grupos funcionales característicos de este material: epóxido, hidroxilo, ceto y carboxilo. La presencia de estos grupos funcionales induce un incremento en la distancia que separa las capas, la cual es de 3.35 Å en el grafito y superior a 6.25 Å en el óxido de grafito. Adicionalmente, moléculas o iones pueden intercalarse entre las láminas de GO, contribuyendo de esta forma al incremento de la distancia interplanar. (Marcano, Kosynkin, Berlin, Sinitskii & Slesarev, 2010).

El óxido de grafeno es un material hidrofílico y forma dispersiones estables en solventes polares como agua, etanol, THF, DMF, etc. Basados en estudios de carga superficial, la estabilización de las dispersiones coloidales de GO también se atribuye a la repulsión electrostática entre sus láminas. (Geng, Wang & Kim, 2001).

Actualmente, el método de Hummers es el más empleado para la preparación de GO, ya que comparado con los métodos de Brodie- Staudenmaier, el método de Hummers requiere menos de dos horas para su culminación y temperaturas de menos de 45°C lo que permite desarrollarlo de manera segura. (Li, Zeng, Ren & Heide, 2014).

El proceso oxidativo permite que ciertos fragmentos de las capas de óxido de grafito se desprendan y quedan libres en la mezcla de la reacción. El uso del ultrasonido en dispersiones acuosas de este material promueve la separación de las láminas de manera eficiente permitiendo obtener dispersiones más estables de GO. (Gómez, 2013).

2.2.1 Aplicaciones del óxido de grafeno.

El óxido de grafeno se emplea como precursor para una variedad de transformaciones químicas (Wang, Yang, Park, Wang, Liu & Yao, 2008). Algunas de las aplicaciones del óxido de grafeno pueden ser:

- **Estabilización de sistemas de dos fases.** Se usa la exfoliación y esta permite aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas y poder separar las láminas y allí crear puentes de hidrogeno que permitan la creación de emulsiones, este campo ha venido siendo estudiado considerablemente en los últimos años. (García, M.V., (2014).
- **Nanohojas de óxido de grafeno.** El óxido de grafeno es producido mediante la oxidación de grafito para formar óxido de grafito; este proceso debilita los enlaces de Van Der Waals entre los planos apilados del carbono, y posteriormente se puede realizar una exfoliación para formar monocapas. Además, el GO tiene la propiedad de ser anfipático; es decir, tiene afinidad tanto a una fase acuosa como a una oleosa. (Castaldo, Cesare, Aprea, Gentile, Lavorgna, Ambrogi & Cerruti, 2018).

2.3 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno funcionalizado.

La caracterización del óxido de grafeno y sus derivados, es importante para describir de manera precisa y específica las diferentes propiedades, estructuras, identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos y partículas disueltas que este material posee para esto se utilizan diferentes técnicas. Entre ellas:

2.3.1 Técnicas espectroscópicas.

La espectroscopia comprende el estudio de la interacción de la radiación electromagnética (REM) con la materia. La química moderna experimental requiere el empleo de muchas técnicas espectroscópicas, las cuales desempeñan un papel fundamental en la investigación científica. La radiación utilizada en cada técnica se encuentra en una región específica del espectro electromagnético. (Gómez, 2013).

a) Espectroscopia de Infrarrojo. La espectroscopia IR es una técnica valiosa en el análisis estructural e identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, la radiación más empleada se encuentra en el rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (infrarrojo medio). (Skoog, Holler & Nieman, 2001).

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibracional o rotacional. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. (Skoog, Holler & Nieman, 2001).

Los enlaces químicos de una molécula absorben radiación IR a frecuencias e intensidades específicas. La espectroscopia IR incluye la recolección de la información y el análisis de la

absorción en la forma de un espectro. Las frecuencias en las que hay absorción de la radiación infrarroja ("bandas" o "señales") se pueden correlacionar directamente con los modos vibracionales de los enlaces del compuesto analizado, contribuyendo a su identificación. (FistMat, 2004).

b) Espectroscopia Raman. Se obtienen al irradiar una muestra con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja y la excitación se realiza con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de los picos de absorción del analito. (McGraw, 2001).

La intensidad de una banda Raman depende de la polarizabilidad de la muestra, de la concentración del grupo activo y de la intensidad de la fuente, entre otros factores. Las intensidades, generalmente, son directamente proporcionales a la concentración de la especie activa. La espectroscopia Raman se ha aplicado al análisis cuantitativo y cualitativo de sistemas orgánicos, inorgánicos y biológicos. (McGraw, 2001).

La teoría de dispersión Raman demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por ende, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada pertenece a las longitudes de onda de la región del IR medio. Para una muestra determinada, el espectro de absorción infrarrojo y el espectro de dispersión Raman, suelen parecerse, pero existen diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el IR y los que son en Raman, es por esto por lo que las técnicas de IR y Raman resultan complementarias entre sí. (McGraw, 2001).

c) Dispersión de luz dinámica (DLS). También llamada como dispersión de luz cuasi elástica (QELS), es una técnica no invasiva y bien establecida para medir el tamaño y distribución

de tamaño de moléculas y partículas típicamente en la región submicrométrica, y con la última tecnología, inferiores a 1 nm. (Cuadros, Casañas, Yañes, 2014).

Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein. (Cuadros, Casañas, Yañes, 2014).

Por otra parte, la electroforesis por efecto Doppler con láser es una técnica acoplada a DLS y se emplea para estimar la potencial zeta de dispersiones coloidales. Para su determinación, la muestra líquida debe inyectarse en una celda capilar que contiene dos electrodos, lo que permite la aplicación de una diferencia de potencial. Las partículas cargadas son atraídas al electrodo con carga opuesta. Un rayo láser incide sobre el capilar cuando la muestra se encuentra en proceso de electroforesis; esto genera un cambio de frecuencia en la luz dispersada por las partículas en movimiento. El cambio de frecuencia es directamente proporcional a la movilidad electroforética y, por lo tanto, al potencial zeta. Este parámetro proporciona información valiosa sobre la estabilidad de los sistemas coloidales. (Cuadros, Casañas, Yañes, 2014).

2.3.2 Técnicas microscópicas.

En muchos campos de la química, biología, geología y las ciencias de los materiales, es de gran importancia el conocimiento detallado de la naturaleza superficial de los sólidos. Actualmente se dispone de una extensa variedad de técnicas para la caracterización de superficies. La microscopía óptica convencional y las microscopías de alta resolución (SEM, TEM y SPM) son algunas de las

más empleadas para la obtención de imágenes de superficies que proporcionan valiosa información acerca de la naturaleza física del sólido observado. (Skoog, Holler & Nieman, 2001).

a) Microscopía electrónica de barrido (SEM). En esta microscopía, la superficie del sólido se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones de elevada energía focalizados por un sistema de lentes electromagnéticas. Como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas incluyen electrones retro dispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: (1) electrones retro dispersados y secundarios, en los que se fundamenta este tipo de microscopio y (2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones. (Skoog, Holler & Nieman, 2001).

Para las muestras no conductoras se ha desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes por SEM. Las más comunes implican el recubrimiento de la muestra con una película metálica que debe ser delgada y uniforme, para que no enmascare los detalles de la superficie. (Skoog, Holler & Nieman, 2001).

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie del espécimen, generando imágenes tridimensionales computarizadas. Áreas de 1 cm a 5 μm de ancho pueden ser analizadas en el modo de exploración utilizando técnicas convencionales de SEM, con aumentos que van desde 20x a 1.000.000x y con una resolución espacial de 3 a 100 nm. (Skoog, Holler & Nieman, 2001).

2.3.3 Técnicas complementarias.

a) Ultrasonido. La aplicación de ultrasonido de alta intensidad es una tecnología versátil empleada en procesos de homogeneización, emulsificación, dispersión, estabilización y reducción del tamaño de partículas sólidas que se encuentran suspendidas en un líquido. La sonoquímica también se fundamenta en la aplicación del ultrasonido para catalizar reacciones químicas. (Sonics & Materials, 2011).

La homogeneización ultrasónica se basa en el fenómeno de la cavitación. Cuando se aplica ultrasonido a un líquido, se producen ondas que se propagan a través de él en ciclos alternantes de altas y bajas presiones (aprox. 20 kHz). Durante el ciclo de baja presión (rarefacción), se originan pequeñas burbujas de vacío en el líquido y este alcanza la presión de vapor. Cuando las burbujas alcanzan cierto tamaño, colapsan violentamente durante el ciclo de alta presión (compresión). La implosión de las burbujas genera una presión elevada y chorros del líquido a nivel local que se mueven a gran velocidad (~1000 Km/h), (Sonics & Materials, 2011).

Los procesadores ultrasónicos son dispositivos que pueden emplearse como homogeneizadores, debido a que la cavitación generada por estos equipos produce la ruptura de aglomerados, transformándolos en partículas individuales dispersas, con una distribución más uniforme y estable. (Sonics & Materials, 2011).

b) Técnica de termogravimetría (TGA). Esta técnica está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa, lo que da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. En la caracterización de muestras carbonosas como el óxido de grafeno, los grupos oxigenados que

pueda contener se descomponen al calentar la muestra de carbono en atmósfera inerte, dejando básicamente el esqueleto de carbono y ofreciendo así una idea del grado de oxidación. El TGA se suele usar en unión con la espectrometría de masas para analizar la corriente de gas de salida, formada por H₂O, CO y CO₂ procedentes de la descomposición de los grupos superficiales de la muestra. Cada uno de estos gases de salida se descompone a una temperatura característica y son detectados por su masa molecular en el espectrómetro de masas acoplado. (Escamilla,2018).

Esta técnica da información tanto cualitativa como cuantitativa y todo el proceso se representa en un termograma, es decir, una gráfica de Peso vs Temperatura mide la pérdida de peso de un material cuando se le aplica temperatura, para así determinar la composición del material. En esta técnica se puede realizar tres modos de medición:

- Modo isotérmico (temperatura constante).
- Modo cuasi-isotérmico (cambio mínimo en la temperatura).
- Modo dinámico (cambio en la temperatura).

2.4 Recobro mejorado químico.

El recobro mejorado, debe ser entendido como los métodos o técnicas en donde se añaden energía y/o materiales externos al yacimiento, con el fin de controlar la mojabilidad, la tensión interfacial o las propiedades del fluido, o para establecer gradientes de presión necesarios para vencer las fuerzas que retienen el hidrocarburo y desplazar el crudo residual de manera controlada hacia un pozo productor. (Sandersen, Stenby, & Solms, 2012).

Dentro de las técnicas de recobro mejorado químico se encuentra la inyección de aditivos, como álcalis, surfactantes y polímeros o una combinación de los anteriores . Tales químicos cuentan con la capacidad de mejorar el desplazamiento del aceite, debido a sus propiedades de comportamiento

de fases en el yacimiento. Esto, generalmente, resulta en una disminución de la tensión interfacial entre el aceite y el líquido desplazante. (Martínez, Cifuentes, 2009).

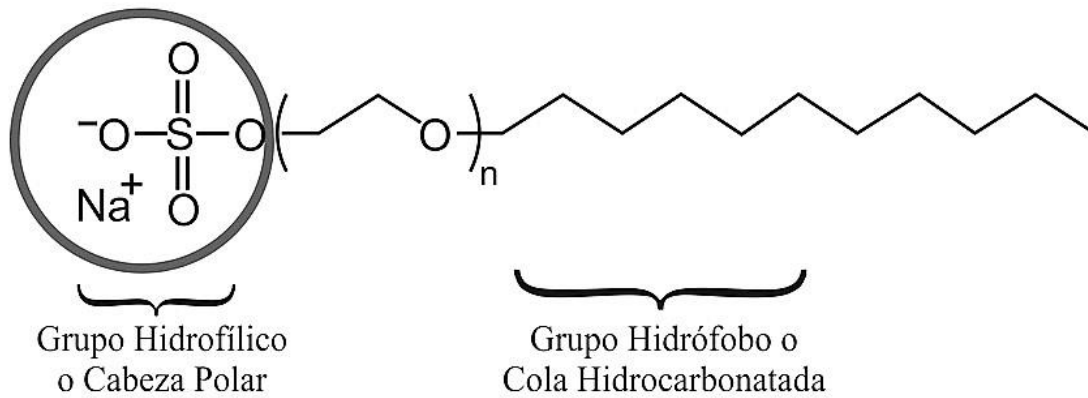
Cuando se emplea el método de recobro químico con surfactante, típicamente este se inyecta en concentraciones del 0.3 al 1.0%wt, lo que permite la reducción de la tensión interfacial crudo agua, mejorando la movilidad del aceite. A esta solución de surfactantes también se le puede agregar diferentes aditivos con diferentes propósitos, algunos reducen la adsorción del surfactante en la roca y permite la creación de surfactantes adicionales al reaccionar con los ácidos del crudo; además de esto, la solución de surfactante puede contener polímero en baja concentración para darle una mayor movilidad a través del yacimiento si se requiere. Asimismo, generalmente se inyecta un bache de polímero concentrado que actúa como un pistón y mejora la movilidad de la solución de surfactante previamente inyectada. (Shell ,2013).

2.5 Surfactantes.

Un surfactante es una sustancia parcialmente soluble en agua y aceite, compuesta por una cabeza polar soluble en agua (hidrofílica) y una cola apolar soluble en hidrocarburo (hidrofóbica) como se aprecia en la Figura 2. El surfactante, a bajas concentraciones, se ubica en la interfase (líquido-líquido) o en la superficie (aire-líquido) de un sistema, alterando la energía superficial o interfacial libre, la cual es el mínimo trabajo requerido para crear esta interfase; en un sistema sólido-líquido, el surfactante se adsorbe en la superficie sólida haciéndola más hidrofílica o hidrofóbica de acuerdo con la interacción del surfactante con la superficie sólida. (Rosen, 2004).

Figura 2.

Estructura de un surfactante. Adaptado de: Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). Enhanced Oil Recovery. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers.

**2.6 Tensión interfacial.**

La tensión interfacial es una propiedad de la interfase de dos fases no miscibles, que representa la energía de Gibbs por unidad de área de la interfase a una temperatura y presión dadas. (Myers, 2006).

Termodinámicamente, el exceso de energía libre en la interfase se produce por un desbalance de fuerzas actuando sobre las moléculas de cada fase, como consecuencia de su diferencia de densidades. En ingeniería de petróleos se busca reducir la tensión interfacial entre el crudo y la fase acuosa del yacimiento, ya que esto permite aumentar el número capilar. (Myers, 2006).

$$Nc = \frac{\mu * U}{\sigma}$$

Ecuación 1: Numero capilar.

La Ecuación 1 muestra que los mecanismos para aumentar el número capilar son, incrementar la velocidad de inyección (U), incrementar la viscosidad del fluido desplazante (μ) y reducir la tensión interfacial (σ). (Sheng, 2015).

Varios estudios han demostrado que, al incrementar el número capilar, se reduce la saturación residual de petróleo, lo que conlleva a un aumento en el factor de recobro; no obstante, incrementar las fuerzas viscosas (U y μ) tiene limitaciones prácticas, tales como el tamaño de las bombas y la necesidad de evitar las fracturas en el yacimiento. Por el contrario, si se emplea el surfactante adecuado, se podría aumentar el número capilar en 3 o 4 órdenes de magnitud, al disminuir la tensión interfacial, por ejemplo, de 20 o 30 mN/m a 10^{-3} o 10^{-4} mN/m. (Sharma & Shah, 1989).

La tensión interfacial entre los fluidos del yacimiento puede verse afectada por varios factores; entre ellos, la salinidad de la salmuera de yacimiento, el tipo de crudo y sus características, la temperatura del yacimiento y la concentración del surfactante a usar. A continuación, se describe el efecto que este factor pueda generar sobre la tensión interfacial. (Sharma & Shah, 1989).

✓ **Salinidad de la salmuera de yacimiento.** La salinidad del agua de yacimiento tiene un efecto importante sobre el desempeño del surfactante a emplear. De manera general, una alta salinidad tiene un impacto adverso sobre la eficiencia del surfactante, por lo cual para ambientes de alta salinidad se recomienda el uso de surfactantes específicamente diseñados para resistir esta condición. Lo anterior se da porque a altas concentraciones de sal, el surfactante tiende a disolverse mayormente en el petróleo; por el contrario, a bajas concentraciones de sal, el surfactante se disuelve preferiblemente en la fase acuosa (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017).

✓ **Tipo del crudo.** La naturaleza del aceite que se tiene en yacimiento es otro factor clave en la búsqueda de una tensión interfacial baja; las concentraciones de sal y surfactante a las cuales se produce la menor tensión interfacial varían significativamente con las propiedades y la longitud de la cadena del hidrocarburo. Se ha demostrado que, crudos con un alto contenido de hidrógenos aromáticos, generan una tensión interfacial más baja. Además, se ha estudiado que, para aceites parafínicos puros, se puede encontrar una longitud de cadena óptima, a la cual el valor de tensión interfacial será mínimo. (Sharma & Shah, 1989).

✓ **Temperatura del yacimiento.** La temperatura puede afectar la tensión interfacial y la concentración micelar crítica de un surfactante (CMC) y el efecto es mayor para los surfactantes aniónicos. Si el punto de nube (temperatura a la cual un componente de la mezcla comienza a solidificarse y deja de ser miscible) de una solución de surfactante es alto, esto puede llevar a que se disminuya la concentración de surfactante en la solución cuando este se inyecte al yacimiento, lo cual genera un pobre desempeño del surfactante, al no disminuir la tensión interfacial del modo deseado. El punto de nube, dependiendo de la estructura del surfactante, puede encontrarse entre 30 y 160°C. Además, se ha demostrado que, a altas temperaturas se genera degradación del surfactante. (Cheguenizadeh, Saeedi, & Quan, 2017).

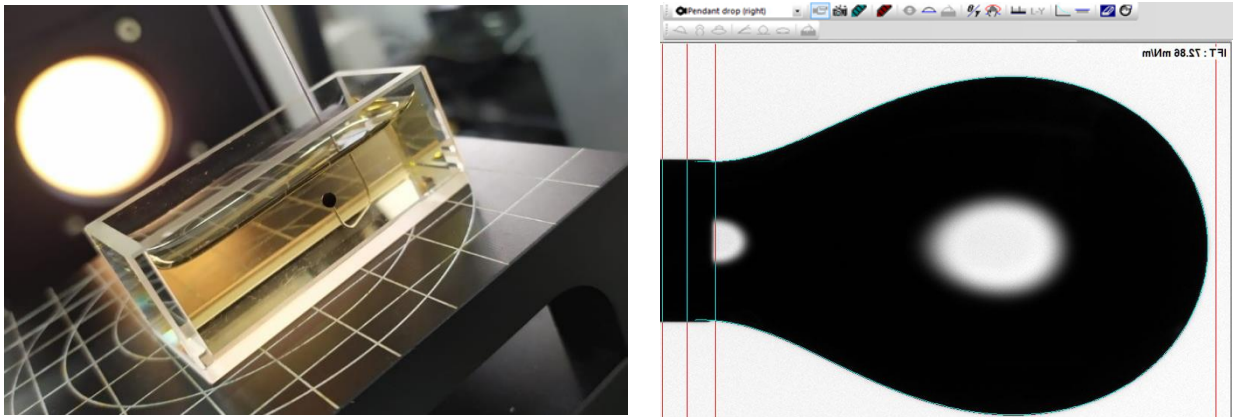
✓ **Concentración de surfactante.** Un aumento en la concentración de surfactante por encima de la CMC no afectará de manera significativa la tensión interfacial. Por otro lado, la tensión interfacial cambia considerablemente para concentraciones inferiores a la CMC. (Sharma & Shah, 1989).

2.6.1 Medición de la tensión interfacial.

Existen diferentes métodos para medir la tensión interfacial; dentro de estos se tiene el método de gota pendiente cuyo principio se basa en la formación de una gota de líquido en una aguja, donde el tamaño de la gota debe ser un poco menor al tamaño en el cual la gota se separa espontáneamente de la aguja. Para formar la gota, una jeringa hipodérmica es usada, como se observa en la figura 3. (American Petroleum Institute, 1977).

Figura 3.

Montaje para la medición de la tensión interfacial por el método de gota pedante.



Una vez formada la gota, esta es fotografiada y las dimensiones medidas, para calcular la tensión Interfacial utilizando la Ecuación 2, la cual se deriva de la ecuación de Young-Laplace; donde $(\Delta\rho)$ es la diferencia de densidades entre la gota y el medio en que está inmersa, (g) es la constante gravitacional, (d_e) es el máximo diámetro ecuatorial de la gota y (H) un factor de corrección de forma adimensional. (American Petroleum Institute, 1977).

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

Ecuación 2. Tensión Interfacial.

2.6.2 Diseño experimental.

Un diseño experimental se refiere a un estudio en el que se manipulan intencionalmente una o más variables independientes, para analizar las consecuencias que la manipulación tiene sobre una o más variables dependientes (supuestos efectos o consecuentes), dentro de una situación de control para el investigador (Montgomery, 2006).

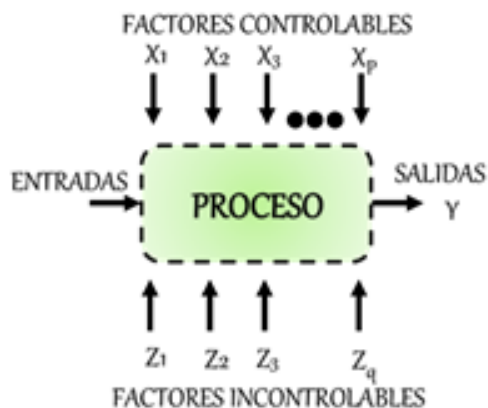
Así es que en los diseños experimentales se pretende establecer el posible efecto o influencia de una causa o hecho que se manipula. Es decir, los diseños experimentales se utilizan cuando el investigador puede manipular el posible efecto de una causa.

El primer requisito para un diseño experimental es poder realizar la manipulación intencional de una o más variables independientes. La variable independiente es la que se considera como supuesta causa en una relación entre variables, es la condición antecedente, y al efecto provocado por dicha causa se le denomina variable dependiente (consecuente). (Montgomery, 2006).

El segundo requisito consiste en medir el efecto que la variable independiente tiene en la variable dependiente. Como en la variable dependiente se observa el efecto, la medición debe ser válida y confiable. Si no se puede asegurar que se midió de manera adecuada, los resultados no servirán y el experimento es una pérdida de tiempo. En la planeación de un experimento se debe precisar cómo se van a manipular las variables independientes y cómo medir las dependientes. El tercer requisito que todo experimento debe cumplir es el control o la validez interna de la situación experimental. En términos más sencillos, tener control significa saber qué está ocurriendo realmente. Todo proceso o sistema productivo puede representarse mediante el modelo mostrado en la Figura 4. (Montgomery, 2006).

Figura 4.

Modelo General de un proceso Adaptado de Ferré y Rius (2002). Introducción al Diseño Estadístico de Experimentos. Universitat Rovira i Virgili: Departamento de Química Analítica y Química Orgánica.



Las variables se pueden clasificar en: Variable Independiente, es la que se considera puede afectar a otras, es la variable que los investigadores pueden manipular para observar su efecto sobre otras variables. Variable Dependiente, es aquella donde una variable independiente puede tener un efecto, es decir, el valor de la variable dependiente depende del nivel de la variable independiente. Variable fija, es una variable fija, el investigador ha elegido los niveles específicos para utilizar en el estudio. (Montgomery, 2006).

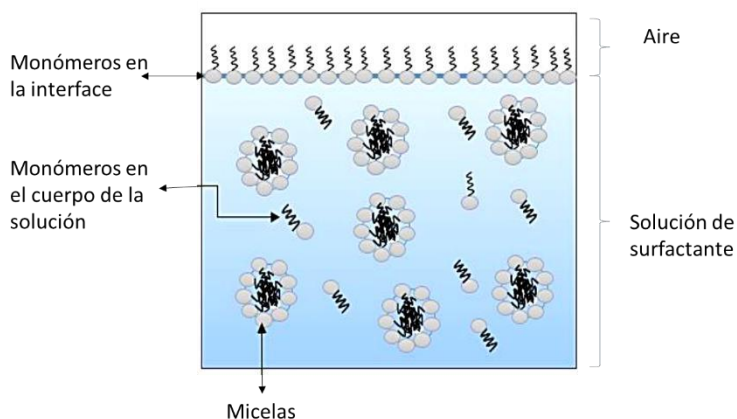
2.7 Concentración micelar crítica.

Debido a que los surfactantes presentan grupos hidrofílicos y lipofílicos en su estructura, exhiben un comportamiento interesante de solubilización dependiente de la concentración. A baja concentración, los monómeros de surfactante se ubican preferencialmente en la interfase (líquido-líquido o líquido-gas) y una pequeña parte en el cuerpo de la solución. Sin embargo, cuando la

interfase está completamente saturada de monómeros, al agregar más surfactante después de esta condición, se crea una nueva fase de estructuras auto agregadas llamadas micelas; esto sucede porque el coeficiente de distribución debe mantenerse constante y para que ello suceda se debe mantener la concentración de monómeros en el cuerpo de la solución constante, ya que la concentración de monómeros en la interfase no puede aumentar más, es decir los monómeros de surfactante que se agreguen, se aglomerarán en micelas como se observa en la Figura 5. (Chakraborty & Ghosh, 2011).

Figura 5.

Representación esquemática de una solución micelar. Adaptado de: Chakraborty, T., Chakraborty, I., & Ghosh, S. (2011).



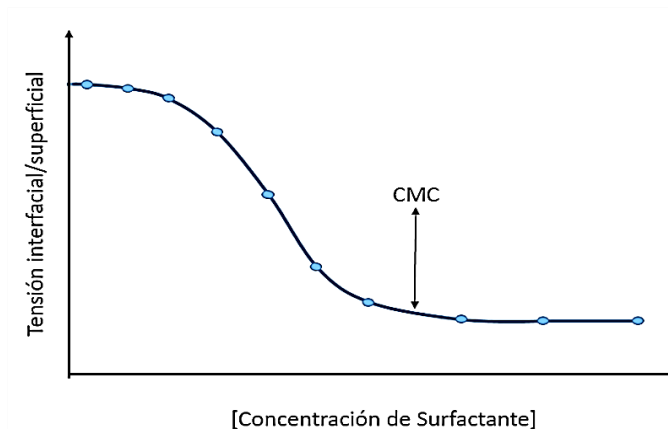
El umbral de concentración de surfactante donde se crean las estructuras auto agregadas se conoce como Concentración Micelar Crítica (CMC). Las micelas generalmente son estructuras esféricas, donde, si el solvente es agua, las colas hidrofóbicas de los monómeros se encuentran dentro de una celda formada por las cabezas hidrofílicas de los mismos. No obstante, dependiendo de la estructura, condiciones fisicoquímicas, temperatura o presencia de electrolitos, el valor de la CMC se puede ver alterado. (Chakraborty & Ghosh, 2011).

2.7.1 Determinación de la concentración micelar crítica.

Diferentes propiedades físicas de una solución de surfactante presentan una discontinuidad abrupta en la zona de la CMC. Ejemplo de ello son la conductancia eléctrica, el espectro de fluorescencia, la dispersión de la luz y la tensión interfacial o superficial; en el caso específico de la tensión (la cual se mide mediante un tensiómetro), a medida que aumenta la concentración de surfactante, esta propiedad tiende a disminuir, para luego estabilizarse en un valor promedio como se observa en la Figura 6. Esto sucede debido a que la tensión interfacial o superficial disminuye a medida que la interfase va siendo ocupada con monómeros de surfactante; cuando la interfase está completamente saturada, la tensión interfacial no disminuye significativamente. (Chakraborty & Ghosh, 2011).

Figura 6.

Determinación de la CMC. Adaptado de: Chakraborty, T., Chakraborty, I., & Ghosh, S. (2011).



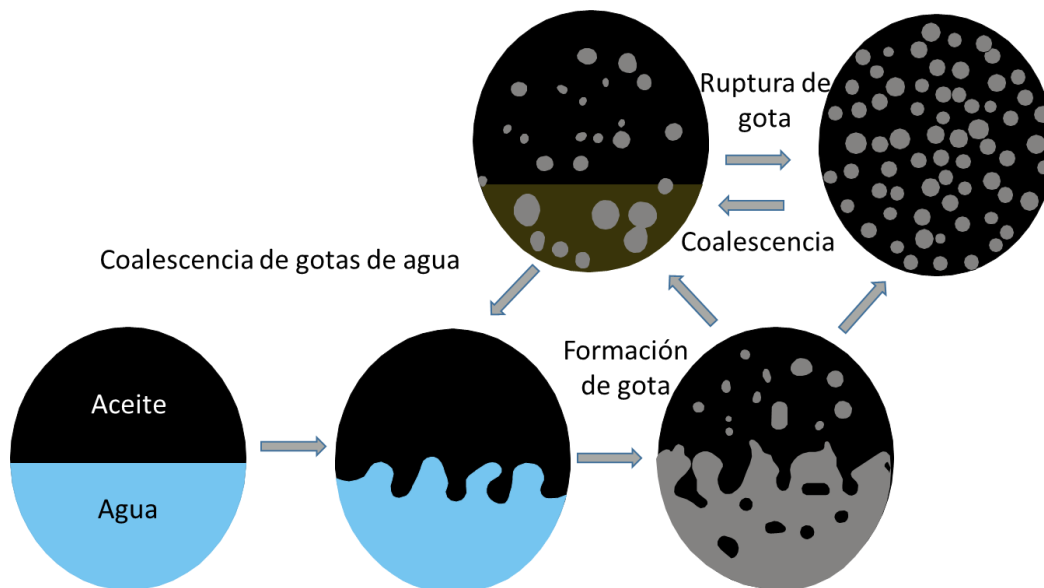
2.8 Emulsiones.

Las emulsiones son sistemas en los cuales las gotas de un líquido son distribuidas inmisciblemente en otra fase continua de otro líquido, ver Figura 7. Son termodinámicamente inestables, por ende, no se forman de forma espontánea. La energía necesaria para formar

emulsiones viene de agitaciones principalmente. Las emulsiones tienden a volverse inestables (desaparecer) en un periodo de tiempo, pero inyectando emulsificantes se consigue que ese tiempo que tarda en desestabilizarse sea mucho mayor o incluso no llegue. Dependiendo del tipo de emulsiones, macro/microemulsiones surgen diferentes formas y tamaños de las micelas. (González, 2017).

Figura 7.

Formación de una emulsión. Adaptado de: Abdel-Raouf, M. E. S. (2011). Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions.



Los jabones y detergentes son agentes emulsificantes eficaces, en especial para emulsiones de aceite en agua. Constan de moléculas de hidrocarburos de cadena larga que tienen en un extremo un grupo polar, como un ácido carboxílico o un ácido sulfónico. Estas moléculas se adsorben con facilidad en las interfaces del aceite y del agua; las cadenas de hidrocarburos se enlazan con el aceite y los grupos polares con el agua. que se estabilizan de este modo mediante agentes emulsificantes. (González, 2017).

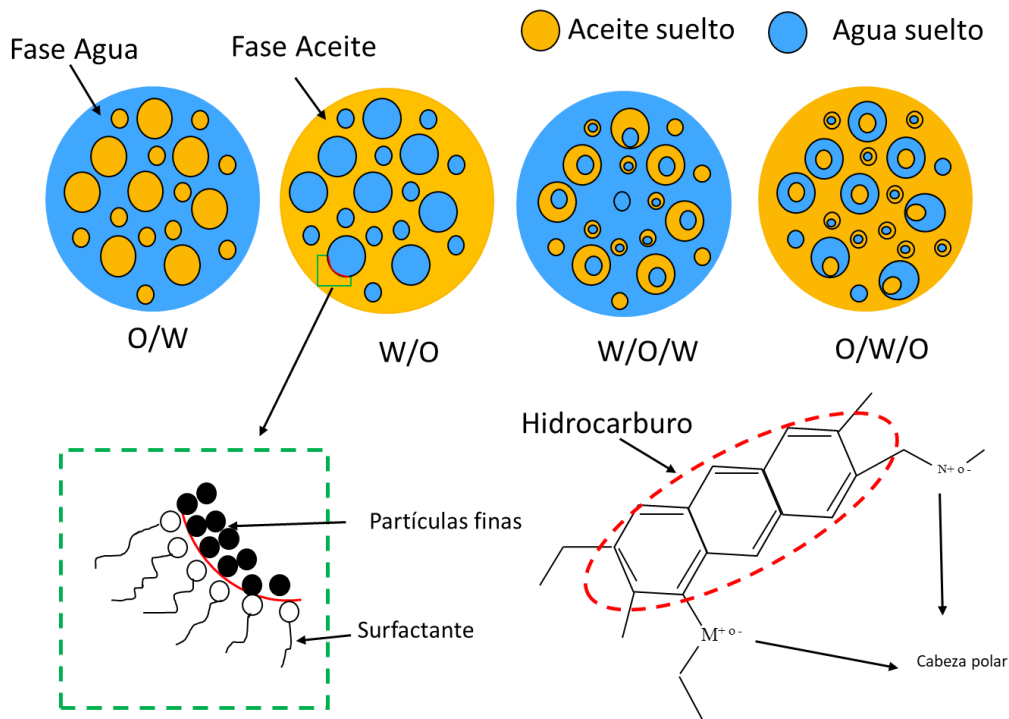
La adsorción de un agente emulsificante en la interfase reduce la tensión interfacial y, en consecuencia, disminuye la tendencia de la emulsión a coagular. (González, 2017).

2.8.1 Clasificación de las emulsiones.

La clasificación de las emulsiones está definida por la forma en que se encuentra la fase dispersa y continua en la emulsión, ver Figura 8.

Figura 8.

Tipos de emulsiones encontradas en la producción y transporte de petróleo y formación de películas rígidas en la interfaz aceite-agua. Adaptado de: Lin He, Feng Lin. Interfacial sciences in unconventional petroleum production.



A continuación, se definen los tipos de emulsiones, tener en cuenta que Agua (W) y aceite (O):

a) Según la fase de emulsión.

- **Emulsión directa (O/W):** Se presenta cuando la fase dispersa es el aceite y la fase continua es el agua. Este tipo de emulsión es la más común en los campos petroleros.

- **Emulsión inversa (W/O):** Se presenta cuando la fase dispersa es el agua y la fase continua el aceite. Este tipo de emulsiones se da generalmente en campos que tienen un alto corte de agua.

- **Emulsión múltiple:** Se presenta cuando el agua y el aceite se encuentran simultáneamente como fase dispersa y continua (W/O/W, O/W/W u otras). (Guzman Lopez D. J,2018)

b) Según el grado de estabilidad.

- **Emulsión estable:** Son emulsiones en las cuales los glóbulos que la conforman conservan sus características iniciales y permanecen distribuidas uniformemente durante toda la fase continua a lo largo del tiempo, a pesar de las diferentes perturbaciones que esta pueda presentar.

- **Emulsión inestable:** Son emulsiones en las cuales los glóbulos que la conforman no conservan sus características iniciales y no permanecen distribuidas uniformemente durante toda la fase continua a lo largo del tiempo, su inestabilidad puede determinarse a partir de diferentes factores como lo son: la floculación, inversión de fases y formación de nata. (Guzman Lopez D. J,2018).

2.8.2. Propiedades de la emulsión.

Las emulsiones son causadas por la turbulencia o agitación de una mezcla de unos fluidos inmiscibles agua-aceite por que las fuerzas se unen al líquido (fase dispersa) se rompen ocasionando que este se separe en una gran cantidad de gotas muy pequeñas, las cuales debido a la tensión interfacial tienden a colapsar entre sí. (Guzman Lopez D. J,2018)

Las emulsiones poseen algunas propiedades que las identifican, entre ellas se tiene:

- ✓ Las propiedades en la fase continúan.
 - ✓ La relación entre la fase interna y la externa.
 - ✓ El tamaño de las partículas de la emulsión.
 - ✓ La relación entre la fase continua y las partículas (incluso las cargas iónicas)
 - ✓ Las propiedades de la fase discontinua.
 - ✓ La diferencia de densidades de ambas fases.
 - ✓ La viscosidad de la fase continua y de la emulsión acabada.
 - ✓ Las circunstancias de almacenamiento, es decir, las temperaturas altas y bajas, la agitación, la vibración, la dilución.
- ✓ La incorporación de aire en una emulsión puede tener como consecuencia la reducción notable de la estabilidad. (Guzman Lopez D. J,2018)

2.9 Antecedentes.

Peng, G., Huaihe, S., and Xiaohong, C., (2010) **Hollow graphene oxide spheres self-assembled by W/O emulsion**. Fabricaron esferas huecas de óxido de grafeno (HGOS) a partir de nano-hojas de óxido de grafeno (GON) utilizando una técnica de emulsión de agua en aceite (W / O) sin surfactante, estudiaron los efectos del tratamiento de oxidación y la eliminación de agua sobre la formación y morfología de los HGO. En los resultados se encontró que, al aumentar el tiempo de oxidación, la morfología y la topografía de la superficie de las HGOS varían de irregular, áspera a uniforme y suave con diámetro decreciente. (Peng, Huaihe & Xiaohong,2010).

Iván Darío Gómez Robayo (2012). **Síntesis y caracterización de Grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido.**

Desarrolló una ruta de síntesis para la obtención de óxido de grafeno (GO) y grafeno químicamente reducido (CRG), a estos resultados se les aplicó análisis de caracterización a través de técnicas espectroscópicas y produjo nanoláminas de óxido de grafeno y grafeno químicamente reducido de óptima calidad estructural. Concluyó que contribuyen de manera significativa a la implementación de aplicaciones de interés tecnológico y científico. (Gomez,2006).

Shanmugaraj, J.H., Yoon, W.J., Yang, S.R., (2013). **Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths.** Analizaron la funcionalización de la superficie del óxido de grafeno (GO), mediante alquilaminas de longitudes de cadena variables, dando como resultado la formación de superficies superhidrófobas. Sus resultados proporcionarán una guía valiosa para el diseño y la fabricación de biomateriales a base de grafeno, instrumentos médicos, compuestos estructurales, electrónica y dispositivos de energía renovable. (Shanmugaraj, Yoon & Yang,2013).

Thomas, M.M., Matthew, J.P., and Rico, F.T., (2014). **Graphene Oxide-Stabilized Oil-in-Water Emulsions: pH-Controlled Dispersion and Flocculation.** Correlacionaron la efectividad de GO como estabilizador con su estado de agregación acuosa; exploraron los efectos de la carga de la superficie de GO para determinar las propiedades de la emulsión y demostraron que la base del comportamiento de floculación depende del pH. Mostraron que la carga interfacial de la interfaz GO y la interfaz aceite-agua es el impulso principal para la estabilidad excepcional de las emulsiones GO ácidas. (Thomas, Matthew & Rico, 2014).

Stuart, C.T., Per, B. Z (2014). **Graphene oxide (GO) nanosheets as oil-in-water emulsion stabilizers: Influence of oil phase polarity.** Demostraron que la energía de estabilización asociada con la adsorción del GO fue mayor para las fases de aceite no polar en comparación con los aceites más polares, y que este comportamiento es impulsado por la reducción significativa

en la tensión interfacial aceite-agua a medida que aumenta la polaridad del aceite, hasta el punto donde la adsorción GO ya no es termodinámicamente favorable. (Stuart & Per, 2014).

Jing, M., Jianqiang, L., Weihui, Z., and Wen, Qin (2017). **Solubility study on the surfactants functionalized reduced graphene oxide.** Prepararon RGO en presencia de agentes tensoactivos, sodio DBSS, BS14Y y CPG. Caracterizaron mediante técnicas de transformada de Fourier infrarroja, Raman, XRD y FESEM, exploraron la dispersión de GO de 24 horas con diferentes disolventes en DLS, concluyendo que la dispersión y solubilidad de RGO Y RGO funcionalizado es diferente a Óxido de grafeno reducido (Jing, Jianqiang, Weihui & Wen, 2017).

Nicolás Cárdenas Acevedo y Dayana Marcela Hernández Barajas. (2018). **Efecto de los Nanofluidos de Óxido de Grafeno y Óxido de Silicio Sobre la Acción de un Surfactante en la Mojabilidad y la Tensión Interfacial para Recobro Mejorado Químico.** Analizaron el efecto de adicionar nanomateriales de óxido de Grafeno y óxido de silicio a una solución de surfactante anionico dodecil sulfato sódico (DSS) midiendo el cambio en la tensión Interfacial y alteración en la mojabilidad en un aceite volátil. (Cárdenas & Hernández, 2018).

Hamideh, R., Alimorad, R., Ali Reza, S.N., Mohammad, M.E., and Milad, J (2018). **A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery.** Crearon una nanolamina de óxido de grafeno con grafeno poroso sintetizado por deposición de vapor químico y se sulfona con sal y ácido cloro sulfónico, realizaron FTIR, concluyeron que este tiende a migrar a las emulsiones y aumenta la recuperación del oil afectando la mojabilidad del núcleo. (Hamideh, Alimorad, Ali Reza, Mohammad & Milad, 2018).

Yalí, J., Yan, Z., Huimin, L., Arcadio, S., Congjie, G., and Jiangnan, S (2018). **A durable and antifouling monovalent selective anion exchange membrane Modified by polydopamine and sulfonated reduced graphene oxide.** Modificaron un anión comercial (membrana de

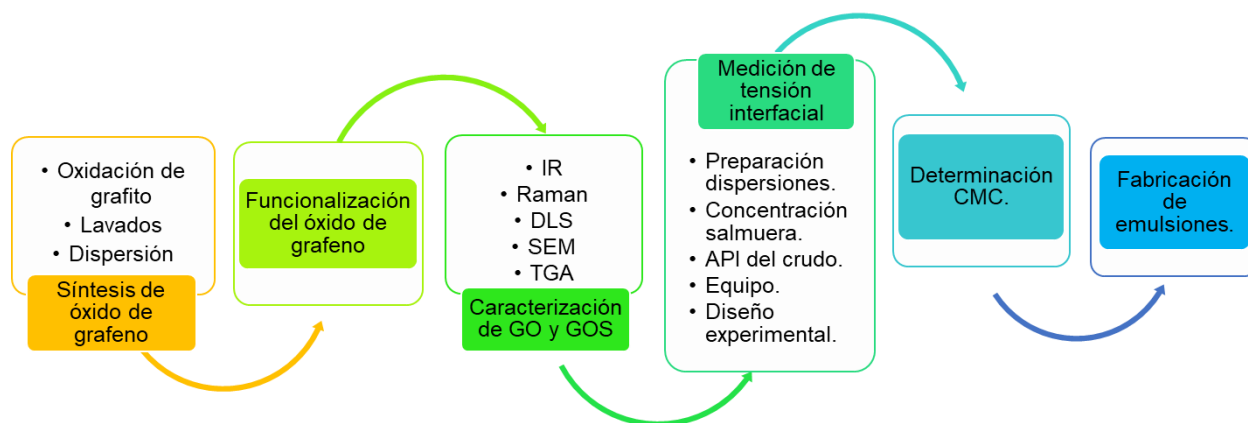
intercambio) por RGO Y PDA, usando para caracterizar, ED Y DBSS observaron que esta membrana era más estable y que no se afectó la permeabilidad. (Yali, Yan, Huimin, Arcadio, Congjie & Jiangnan, 2018).

2.10. Flujo de trabajo.

En la Figura 9 se puede observar el diagrama del flujo de trabajo que se empleó en el desarrollo de este proyecto.

Figura 9.

Flujo de trabajo.



3. Síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno sulfonado.

El proceso que se lleva a cabo para obtener el óxido de grafeno sulfonado (GOS) se realiza a partir de óxido de grafeno (GO) sintetizado por el método de Hummers modificado, este es el

método empleado en el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) , luego se funcionalizó con ácido sulfanílico, el procedimiento paso a paso se describe a continuación:

3.1 Proceso de tamizaje.

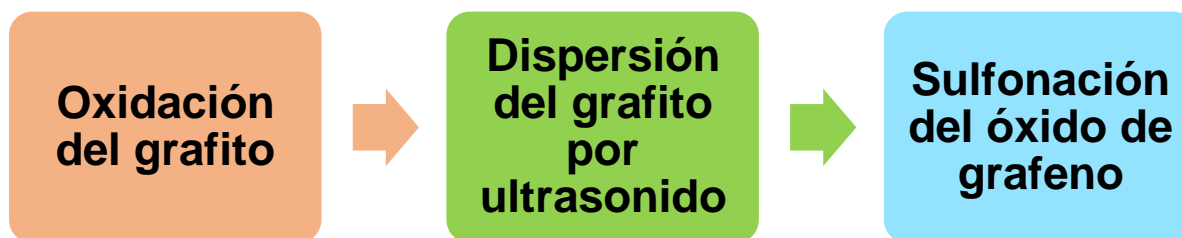
La selección y el tamizaje del grafito es importante puesto que el grafito debe contener un tamaño menor de $38\ \mu\text{m}$ para asegurar que el proceso de oxidación sea el mejor posible.

1. Se colocó en un tamiz una muestra de grafito de diferentes medidas (mayor de 2 g, ya que es el valor que se necesita obtener) en una malla mesh número 400. Se sobrepuso la malla en la base del tamiz y se colocó cinta alrededor de los bordes.
2. Se dispuso el tamiz previamente sellado en agitación mecánica en una plataforma agitadora durante 20 min.
3. Se pesaron los 2 g necesarios para la síntesis del GO.

En la Figura 10 se observa de manera general el proceso para la obtención de óxido de grafeno sulfonado.

Figura 10.

Proceso general para obtención de GOS.



3.2 Oxidación de grafito.

Para la obtención del GO, es de suma importancia que cada uno de los elementos sean debidamente pesados en la balanza.

1. Se colocó 150 ml de H_2SO_4 (Ácido sulfúrico) con los 2 g de partículas de grafito menores a $38 \mu m$ que se obtuvieron del proceso de tamizaje en un vaso precipitado.
2. Se introdujo un agitador magnético debidamente lavado en el vaso precipitado, se bajó la sonda sin que esta tocara la pared o el fondo del vaso precipitado.
3. Se encendió la plancha de calentamiento con el agitador magnético a $50^\circ C$ y 170 RPM respectivamente.
4. La mezcla se llevó a una temperatura de $50^\circ C$, asegurándose que estas condiciones se mantuvieran durante todo el proceso.
5. Se pesó en la balanza 9 g de $KMnO_4$ (Permanganato de potasio). Luego partiendo de estos, se pesaron 0.5 g de $KMnO_4$, y se adicionaron cada 5 min a la mezcla anterior.
6. Una vez se adicionaron los 9 g de $KMnO_4$ en la mezcla, se dejó sobre la plancha durante seis horas.

Mientras se adicionaron los 9 g de $KMnO_4$, la mezcla cambió su tonalidad de negro a verdoso, luego cuando comienza la oxidación, su tonalidad fue amarilla y derivados de este color.

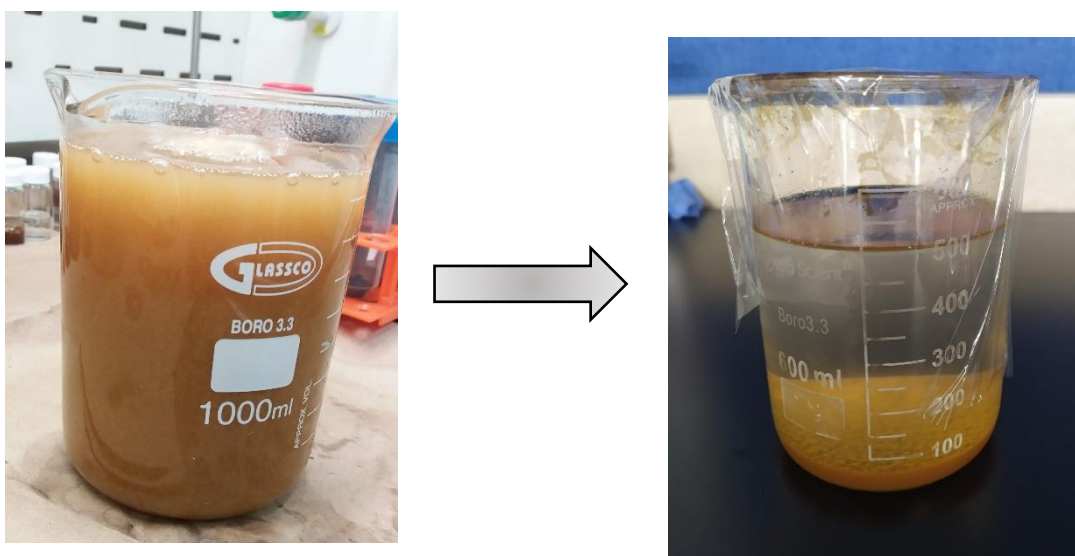
7. Con el fin de disminuir el agente oxidante residual, se realizó un cambio a un vaso precipitado de 1000 ml junto con el agitador magnético, se mantuvo la agitación en 160 RPM, cuando alcanzó la temperatura ambiente se le adicionó gota a gota H_2O_2 (Peróxido de Hidrógeno) debidamente refrigerado, hasta que dejó de hacer efervescencia al contacto con la mezcla.

En este proceso cambió de color café a amarillo y luego a un tono verdoso; La mezcla durante este proceso se calentó por la adición de peróxido, debido a la liberación de calor, por tanto, se dejó agitando hasta que volvió a la temperatura ambiente.

- Se tomó en un vaso precipitado agua desionizada, cuando la mezcla estuvo de nuevo a temperatura ambiente y sin apagar la agitación, se le adicionó el agua suavemente, hasta llegar a 1000 ml y se aumentó la agitación a 300 RPM por 5 min.
- Se apago todo el montaje, se retiró el agitador con ayuda de un imán y se tomó la mezcla para sellarla, etiquetarla y dejarla decantando durante 12 horas, ver Figura 11.

Figura 11.

Proceso decantación del Óxido de grafito.



3.3 Lavados de óxido de grafito.

El proceso de lavado se hizo para purificar el Óxido de grafito ,además eliminar las impurezas y trazos que tenga la mezcla de ácidos y KMnO_4 .

- Se tomó la mezcla y se depositó en un vaso precipitado el sobrenadante (residuos de peróxido, permanganato, ácidos y agua).
- Se le midió a ese sobrenadante el pH, con un papel titulador. En este caso el pH fue 1 puesto que la mezcla es acida.

3. Se desechó el sobrenadante y el restante se distribuyó en 6 tubos falcón (aproximadamente 32 ml en cada tubo falcón).

4. Se colocaron estos tubos falcón uno a uno sobre un vaso precipitado para pesarlos en la balanza. Se realizó la agitación de los tubos llevándolos a las plataformas agitadoras a 500 RPM, el tiempo necesario para asegurar que no quedara muestra pegada en el fondo o en las paredes de los tubos falcón.

5. Se revisó nuevamente el peso de los tubos falcón y que su mezcla fuera uniforme para introducirlos en la centrifuga.

6. Se llevaron por 20 min a 8500 RPM a la centrifuga controlando que los tubos falcón estuvieran bien cerrados.

7. Se recogieron las muestras de la centrifuga y se depositó el sobrenadante de los tubos falcón en un vaso precipitado y se desechó.

Este proceso se llevó a cabo hasta obtener un pH de 5 el cual indica la eliminación de impurezas en el material, repitiendo los pasos anteriores para asegurar que el proceso de lavado fuese efectivo y cada cuatro lavados se midió el pH al sobrenadante.

Para este proyecto se alcanzó un pH de 5 en el óxido de 6 horas a los 10 lavados. Iniciando con un volumen de 192 ml y terminando con un volumen de 230 ml de muestra.

3.4 Dispersión del óxido de grafito.

La dispersión se hace con el fin de convertir el óxido de grafito en óxido de grafeno (GO) , además de romper las hojuelas más grandes y reducir el tamaño de las partículas de GO, (Gómez, 2012).

1. Se llevaron todos los tubos falcón a un volumen de 35 ml con agua desionizada.

2. Se llevaron a las shakers hasta obtener una mezcla homogénea luego a un vaso precipitado.
3. Se encendió el ultrasonido y se aseguró que la sonda tuviese el tubo de potencia adecuado, teniendo presente las siguientes especificaciones:
 - a) Tiempo: 0 h-40 min-0 seg
 - b) Pulsación: 1seg on- 1seg off
 - c) Amplitud: 40%
 - d) Temperatura: - 4°C
4. Se lavó la sonda por 2 min en un vaso de agua destilada.
5. Se colocó la muestra en el ultrasonido, dentro de un recipiente con agua destilada $\frac{1}{4}$ de medida y se le adicionó una bolsa de gel refrigerante.
6. Se inició y se verificaron nuevamente las condiciones del equipo.

El ultrasonido es de suma importancia, ya que este aplica ondas sónicas para que se abran los enlaces del grafito y se pueda entrelazar todos los demás componentes adicionados.

En esta parte del proceso el volumen se mantiene en 220 ml de muestra y ya se encuentra en condiciones óptimas para la sulfonación.

3.5 Medición de la concentración.

1. Se tomaron 10 ml de óxido de grafeno líquido y se colocaron sobre un vidrio reloj, pesándolo y llevándolo al horno a una temperatura de 80°C durante 2 horas.
2. Se peso el GO completamente seco pasadas las 2 horas en el horno.
3. Se tomaron los siguientes pesos para determinar la concentración:
 - ✓ Peso antes de entrar al horno (estado líquido)

- ✓ Peso del vidrio reloj
 - ✓ Peso después de salir del horno (seco)
4. Se usó la Ecuación 3 para el respectivo calculo.

$$C = \frac{WGO \text{ Seco (despues del horno)mg}}{WGO \text{ liquido (antes del horno)ml}}$$

Ecuación 3. Concentración de GO.

Concentración para el óxido de grafeno de 6 horas:

- ✓ Peso antes de entrar al horno (estado líquido):63,452 g
- ✓ Peso del vidrio reloj: 53,491 g
- ✓ Peso después de salir del horno: 53,624 g

$$C = \frac{(53624 - 53491)mg}{(10)ml}$$

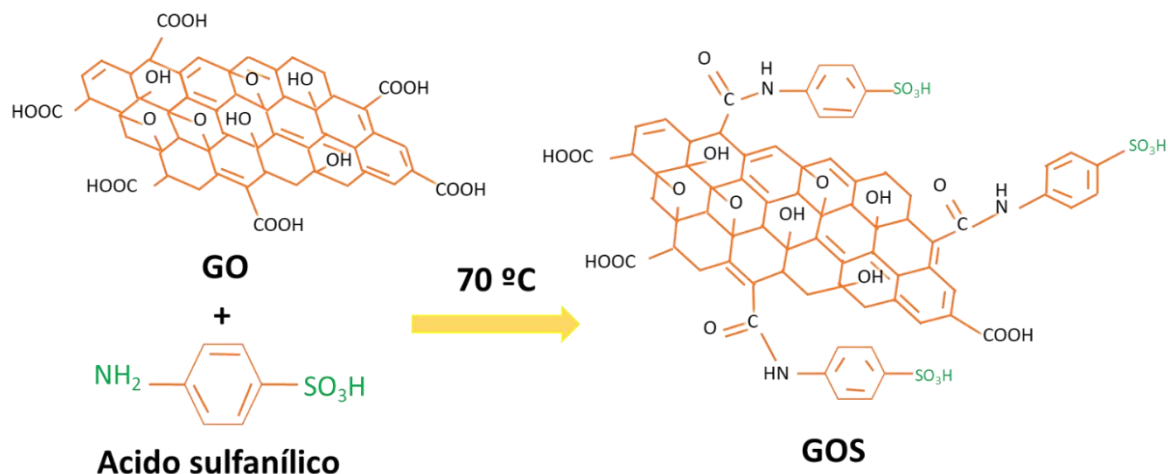
$$C = \frac{134 \text{ mg}}{10 \text{ ml}} \Rightarrow \boxed{C = 13,4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}}$$

3.6 Funcionalización del óxido de grafeno.

En esta parte del proceso se hará la funcionalización del GO con ácido sulfanílico, basados en el procedimiento descrito en : “A **durable and antifouling monovalent selective anion exchange membrane Modified by polydopamine and sulfonated reduced graphene oxide.**” (Yali, Yan, Huimin, Arcadio, Congjie & Jiangnan, 2018) .

Figura 12.

Modelo de funcionalización.



En la Figura 12 se puede observar el modelo de funcionalización a nivel estructural de la reacción para obtención del GOS a partir de GO y C₆H₇NO₃S (ácido sulfanílico). En esta, el nitrógeno del grupo amino primario (-NH₂) presente en la estructura del ácido sulfanílico, reacciona con el carbono de los ácidos carboxílicos (-COOH) del GO, formando un enlace amida entre estos dos grupos, como resultado una molécula de agua conformada por un OH del ácido carboxílico y un H de la amina primaria es eliminada.

Para este proceso es indispensable que el GO tenga una concentración de $5 \frac{mg}{ml}$; puesto que el GO no estaba a la concentración indicada, se procedió a hacer una dilución con agua desionizada hasta alcanzar la concentración de $5 \frac{mg}{ml}$, de la siguiente manera:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

Ecuación 4. Dilución de soluciones.

- ✓ V_1 : Volumen actual
- ✓ V_2 : Volumen para adicionar
- ✓ C_1 : Concentración actual
- ✓ C_2 : 5mg/ml estandarizado

Dilución para alcanzar una concentración de $5 \frac{mg}{ml}$ del GO de 6 horas:

- ✓ V_1 : 120 ml
- ✓ V_2 : Volumen para adicionar
- ✓ C_1 : 13,4 mg/ml
- ✓ C_2 : 5mg/ml estandarizado.

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$(120 \text{ ml}) \left(13,4 \frac{mg}{ml}\right) = V_2 \left(5 \frac{mg}{ml}\right)$$

$$\frac{(120ml) \left(13,4 \frac{mg}{ml}\right)}{\left(5 \frac{mg}{ml}\right)} = V_2$$

$$321,6 \text{ ml} = V_2$$

$$321,6 \text{ ml} - 120 \text{ ml} = \mathbf{201,6 \text{ ml}}$$

Por lo tanto, se adicionarán 202 ml de agua desionizada para completar la disolución y obtener

GO a $5 \frac{mg}{ml}$.

Siguiendo con el proceso a continuación se describen los pasos para la funcionalización:

1. Se midieron 50 ml de GO en una probeta y se dispusieron en un balón aforado de base plana ; se pesaron además 400 mg en un vidrio reloj de $C_6H_7NO_3S$ (ácido sulfanílico).
2. Se realizó el montaje ver en la Figura 13 que consta de plancha, bomba de reflujo, sonda de temperatura, base con aceite mineral y se encendió el calentamiento hasta que alcanzó una temperatura de $70^{\circ}C$.
3. Se colocó el balón aforado con GO sobre la base de la plancha a $70^{\circ}C$ y se adicionó el ácido sulfanílico lentamente, sin tocar las paredes, ni el fondo del balón aforado de base plana.
4. Se agregó un agitador magnético y se encendió la agitación a 380 RPM.

Se debe verificar que el balón aforado de base plana si quede sobre la superficie de la base y en posición vertical con el condensador.

La sulfonación solo empezara cuando la temperatura sea igual a $70^{\circ}C$.

5. La funcionalización se dejó encendida durante 15 horas.

Figura 13.

Montaje para funcionalización.



El material obtenido se congeló y se liofilizó para obtenerlo en estado sólido y así ser usado para caracterización y medición de los valores de la fuerza de tensión interfacial (IFT) mediante disoluciones, ver en la Figura 14.

Figura 14.

Muestras Liofilizadas. A la derecha GOS, a la izquierda GO.



4. Caracterización del óxido de grafeno sulfonado.

Para el análisis de caracterización, se emplearon diferentes técnicas : espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, dispersión dinámica de luz, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico esto, con el fin de determinar composición, tamaño de partículas y características generales y específicas del material.

4.1 Espectroscopía Infrarroja.

La caracterización IR se realizó con pastillas de KBr, haciendo un barrido desde 400 hasta 4000 cm^{-1} , usando un espectrofotómetro FT-IR (Bruker, Tensor 27), ver equipo en la Figura 15, con el fin de analizar y comparar las variaciones en las bandas de absorción de la radiación en el rango del infrarrojo del óxido del GO y el GOS.

Figura 15.

Espectrofotómetro FT-IR.



Preparación:

Se tomaron aproximadamente 5 mg de GO y GOS en estado sólido, con 100 mg de KBr cada uno. Se homogenizó en un mortero, luego se comprimió en una prensa manual hasta obtener una pastilla translúcida que se ubicó en el porta muestra del equipo.

Figura 16.

Preparación pastillas de KBr.



4.2 Espectroscopía Raman.

La caracterización Raman se realizó con un espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Raman Spectrometer, con distancia focal de 600 mm, ver equipo en la Figura 17. Se usó un filtro para eliminar la radiación Rayleigh a una resolución de 1 cm^{-1} , la longitud de excitación del láser fue de 532 nm; con el fin de analizar y comparar la variación entre las bandas D (a la cual se atribuyen movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos) y G (la cual está relacionada con el orden de los planos gráficos) (D. Wasan, A. Nikolov, & K.Kondiparty,) del GO y el GOS para realizar un análisis cualitativo de la composición de los materiales.

Figura 17.

Espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR.



Preparación:

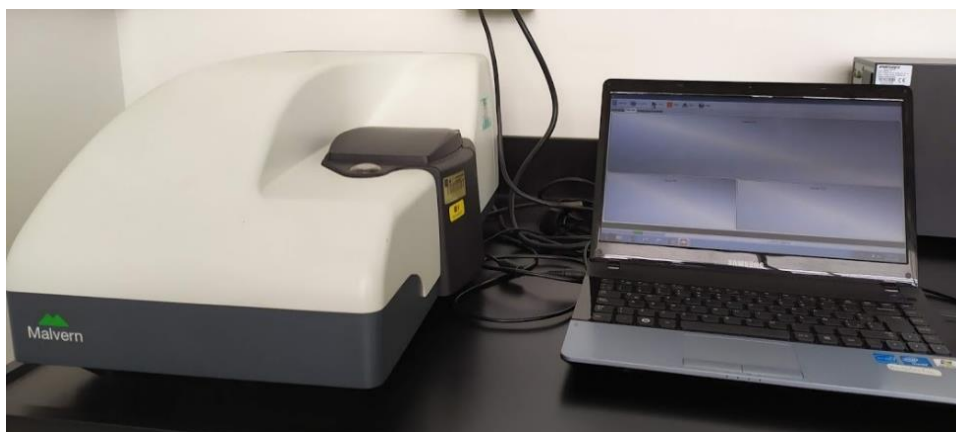
Se tomó aproximadamente 2 mg cada una de las muestras en estado sólido y se colocaron en un slide de vidrio, se homogeneizaron y luego se colocaron en el porta muestras del equipo a la salida del láser.

4.3 Dispersión Dinámica de Luz.

La caracterización DLS se realizó en el equipo Dynamic Light Scattering de referencia Xetasizer nano ZS90 de Malvern Durómetro ver equipo en la Figura 18, en una celda de polipropileno tipo cell zen 0118 con un delay de 15 a 30 seg, un índice de refracción de 1.33 y de absorción de 0,001 con el fin de analizar y comparar la distribución del tamaño de partículas del GO y del GOS.

Figura 18.

Dynamic Light Scattering (DLS).



Preparación:

Se prepararon diluciones acuosas de GO y GOS con una concentración de 0.5 mg/ml, luego se colocó cada una durante 2 min en ultrasonido para lograr una dispersión estable, por último, se introdujo en una celda de propileno y se llevó al equipo para la medida.

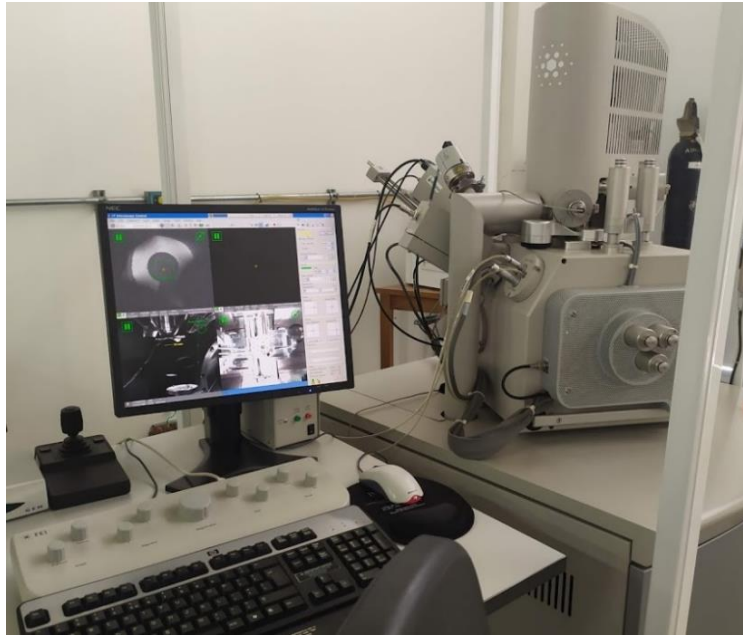
4.4 Microscopía Electrónica De Barrido.

La caracterización SEM se realizó en un Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM) ver equipo en la Figura 19, el cual es un equipo versátil que proporcionó imágenes de alta resolución a alto vacío, bajo vacío y vacío extendido (ambiental), con un voltaje de aceleración de 18 kV y una distancia de trabajo de 9.4 mm con un recubrimiento de oro a las

2 muestras con el fin de analizar y comparar información morfológica y topográfica sobre la superficie del GO y del GOS, tomando micrografías a diferentes valores de magnificación.

Figura 19.

Microscopio electrónico de barrido FEI.



Preparación:

Se tomó aproximadamente 1 mg cada una de las muestras en estado sólido y se depositaron sobre una cinta conductora, se recubrieron con oro. Luego la cinta se ubicó en la porta muestra del equipo y se esperó que llegara a un ambiente de vacío y se procedió a hacer la toma de las medidas.

Figura 20.

Preparación muestras para SEM.

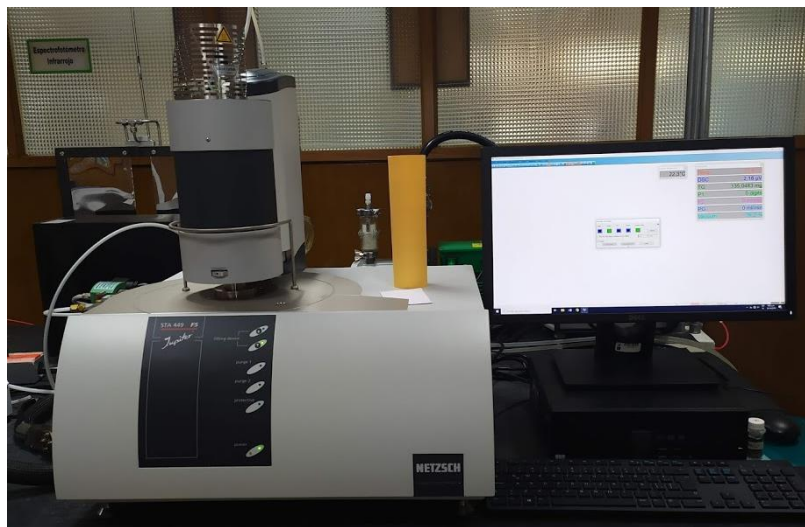


4.5 Análisis Termogravimétrico.

La caracterización por TGA se realizó en el equipo NETZSCH STA 449F5, ver equipo en la Figura 21 , con una razón de cambio de temperatura de $60^{\circ}\text{C}/10,0(\text{K}/\text{min})/1000^{\circ}\text{C}$, usando un crisol de alúmina en modo dinámico con el fin de analizar y comparar la variación de la masa del GO y del GOS cuando se someten a un programa de temperatura en una atmósfera controlada y así obtener información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes, y ofrecer una idea del grado de oxidación.

Figura 21.

NETZSCH STA 449F5.

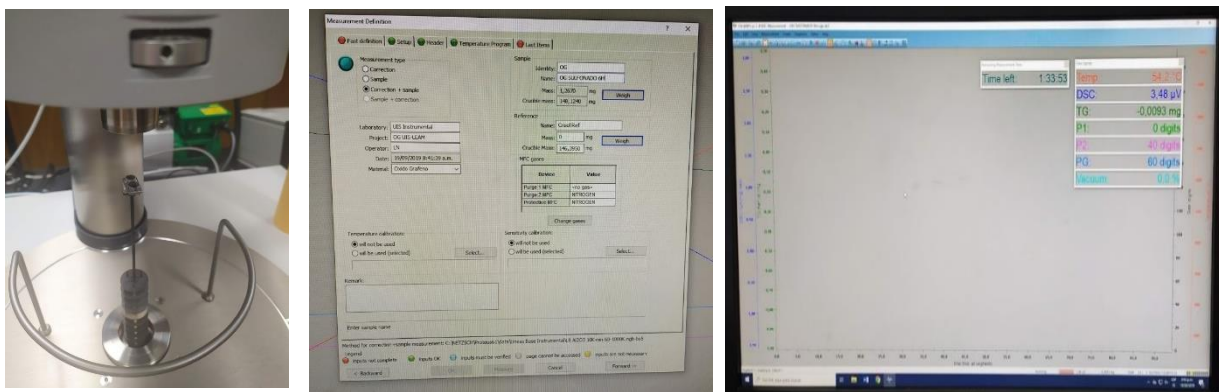


Preparación:

Se tomó aproximadamente 2 mg cada una de las muestras en estado sólido y se depositaron sobre un crisol de alúmina , luego se ubicó en la porta muestra del equipo y se pesó, por último, se procedió a hacer la toma de las medidas.

Figura 22.

Preparación de muestras para TGA.



5. Medición de tensión interfacial.

Este capítulo contiene las etapas de preparación de las dispersiones, la selección de la concentración de salmuera, selección del tipo de crudo y el diseño experimental.

5.1 Preparación de las dispersiones.

En esta etapa se fabricaron suspensiones homogéneas del GOS en medio acuoso y salmuera denominadas dispersiones para la medición de la tensión interfacial, estas dispersiones se realizaron de la siguiente manera:

1. Se pesó 1 gr de GOS para proceder a hacer una solución concentrada de 1,000 ppm colocando la mezcla en baño de ultrasonido por 5 min.
2. En un balón aforado de 25 ml, se tomó de la solución concentrada la cantidad necesaria para formar dispersiones a diferentes concentraciones.

La cantidad necesaria para cada dispersión se halló con la Ecuación 5 y se puede observar en la Tabla 1.

$$25 \text{ ml} * \frac{\text{concentracion punto (ppm)}}{1000 \text{ ppm}} = \text{Volumen solucion concentrada(ml)}$$

Ecuación 5. Cantidad en volumen para cada dispersión.

3. Se llenó hasta el aforo con agua desionizada para completar el volumen y se llevo a baño de ultrasonido por 2 min para lograr la homogenizacion de la dispersión.

Tabla 1.

Volumen de solución concentrada para cada dispersión de GOS.

| Concentración punto (ppm) | Volumen de la solución concentrada (ml) |
|----------------------------------|--|
| 50 | 1,25 |
| 100 | 2,5 |
| 200 | 5 |
| 300 | 7,5 |
| 400 | 10 |
| 500 | 12,5 |
| 600 | 15 |
| 750 | 18,75 |
| 850 | 21,25 |
| 900 | 22,5 |
| 1000 | 25 |

4. Se envasó y se etiquetó en recipientes, ver Figura 23.

Se usó el mismo balón aforado tanto de 1000 ml como de 25 ml para disminuir el sesgo de error por el material de vidrio.

Figura 23.

Envase y etiqueta de dispersiones.



De la misma manera se elaboraron 44 dispersiones de 25 ml cada uno, 22 completando el volumen con agua desionizada y 22 completando el volumen con salmuera ; utilizando el mismo balón aforado de 25 ml.

5.2 Selección de la concentración de salmuera.

Los iones cloruro (Cl^-) constituyen mayoritariamente la salmuera de yacimiento del campo UIS 1 y del campo UIS 2 . En un análisis físico químico realizado al agua de formación de estos campos, se encontró que los iones Cl^- están presentes en concentraciones de 9,000 a 26,000 ppm en campo UIS 1 (Simancas & Villabona, 2012). Y en 5500 ppm en el campo UIS 2 (Hernández , Santos , Herrera,2016) . Por otro lado, los iones calcio, tan solo se encuentran presentes en un rango de 240 ppm y 1630 ppm respectivamente. La mayor fuente del ion Cl^- es el cloruro de sodio (NaCl) (Staudenmaier, 1898).

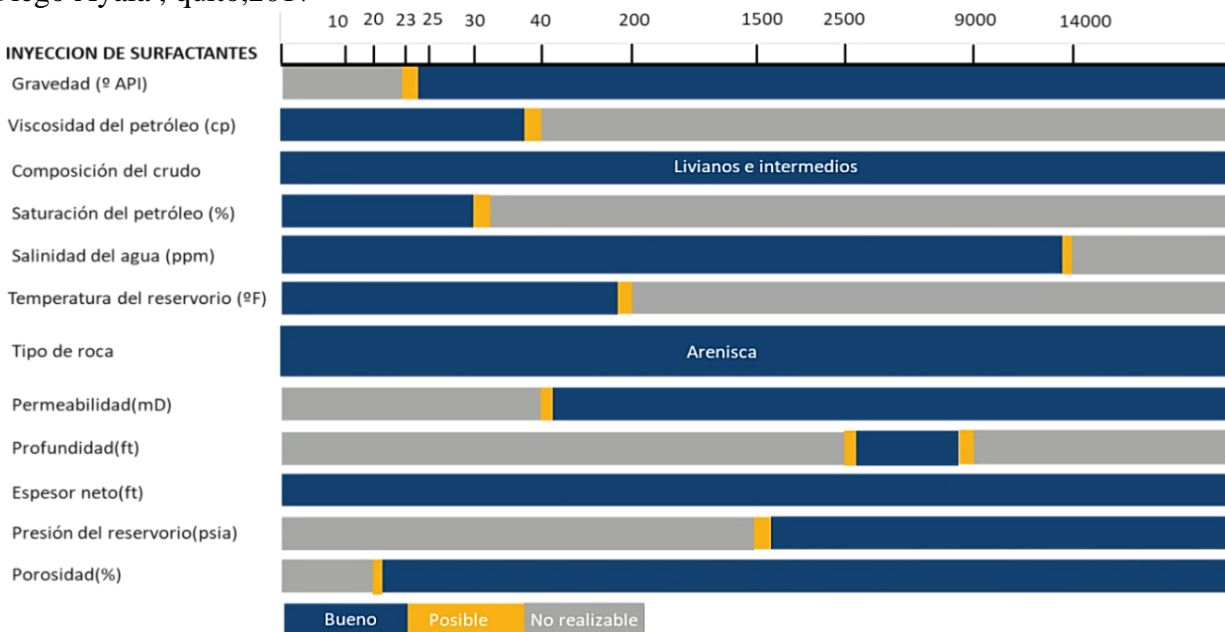
Basada en esta literatura se escogió la concentración de la salmuera en 2,000 ppm de NaCl elaborada con 2 gr de NaCl en 1000 ml de agua desionizada , la salmuera se elaboró en el laboratorio únicamente con esta sal para evitar más variables en la medición y por qué esta concentración óptima para la medida en el equipo de medición de IFT.

5.3 Selección del tipo de crudo.

Se seleccionaron dos tipos de crudo basados en el screening de aplicación de la técnica de inyección de surfactantes, ver Figura 24 .Un crudo A del campo UIS 1, que se produce de la arena B y C de la formación Mugrosa (Cadena Caicedo, 2014), este crudo posee con una gravedad de 38,2°API que lo clasifica como un crudo liviano y un crudo B del campo UIS 2 pozo que se produce de la formación Caballo Superior y se encuentra en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena (RENZONI L.G.,1994), este crudo cuenta con una gravedad de 24,1°API, que lo caracteriza como un crudo mediano.

Figura 24.

Screening de aplicación de la técnica de inyección de surfactantes Adaptado de: Mayra Andrade y Diego Ayala , quito,2017



5.4 Metodología experimental.

5.4.1 Equipo.

La medición del IFT se realizó en el Equipo Dataphysics OCA 15 EC el cual posee una cámara de 752x582 pixeles y el software SCA 20, ver Figura 25 Este equipo permite obtener el valor de tensión interfacial teniendo en cuenta el contorno de la gota pendiente utilizando un sistema petróleo – material en dispersión acuosa.

Figura 25.

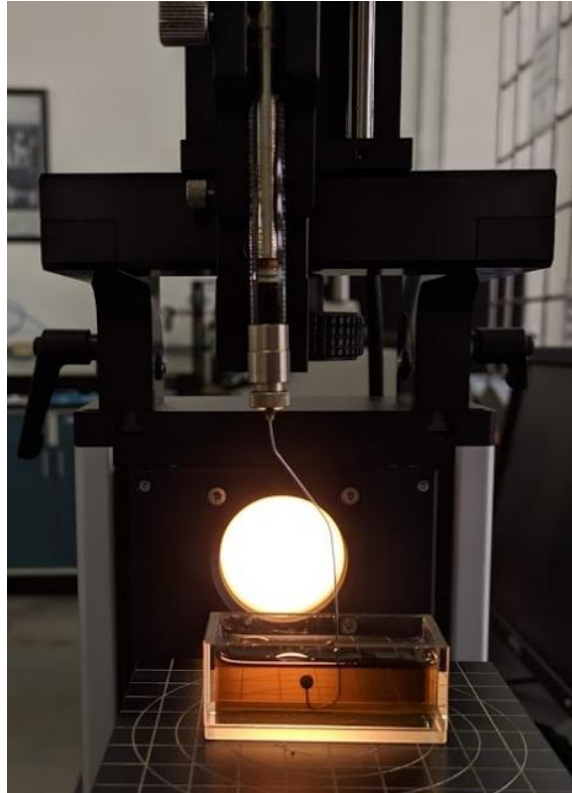
Equipo Dataphysics OCA 15 EC.



La medición de la IFT se llevó a cabo siguiendo el procedimiento de la gota pendiente descrito en la norma API RP 42 y el montaje utilizado se puede ver en la Figura 26.

Figura 26.

Montaje cubeta y aguja.



5.4.2 Diseño Experimental.

En la Tabla 2 se observan las variables que se utilizarán en esta investigación con su respectiva descripción.

Tabla 2.

Variables dependientes e independientes.

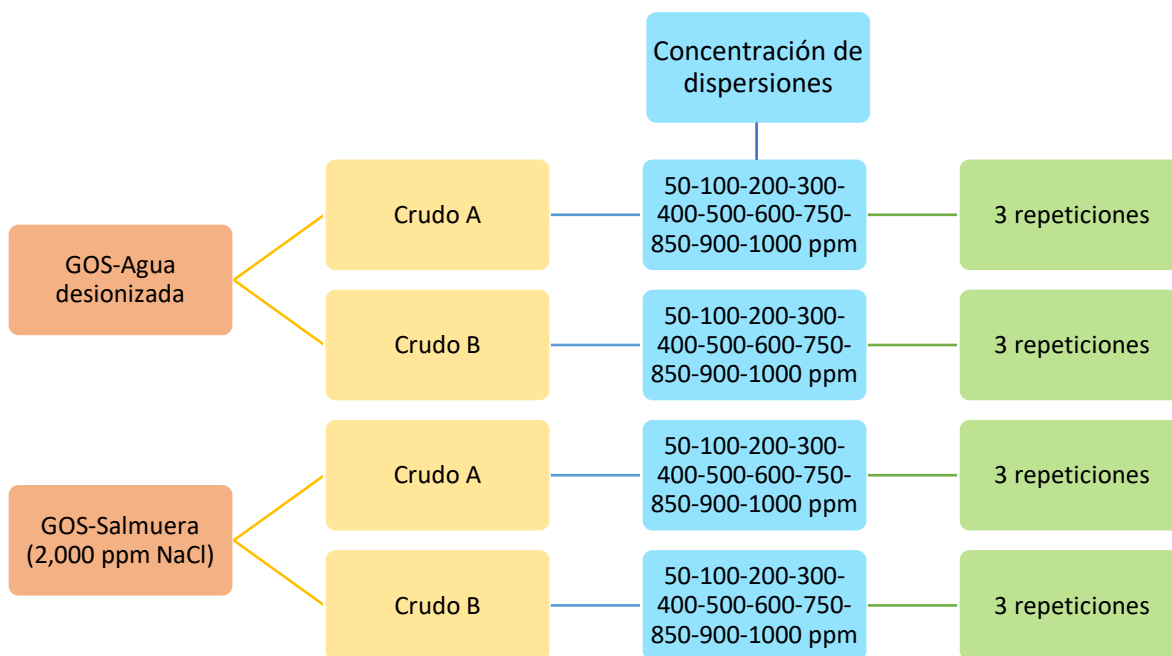
| Tipo de variables | Descripción |
|-------------------|------------------------------|
| Dependiente | IFT |
| Independiente | Densidad del crudo |
| Independiente | Concentración de dispersión |
| Fija | Concentración de la salmuera |

El diseño experimental se compone por un arreglo factorial 2 x 2, con 11 experimentos aleatorios. Se tomaron 11 diferentes concentraciones en un rango de 50 a 1000 ppm de 44 dispersiones como se describe en la Figura 27. Las mediciones de tensión interfacial se hicieron completamente aleatorizadas; las medidas fueron tomadas a 2 min de estabilización de la gota y cada medida se repitió 3 veces. Retirando la aguja del medio, limpiándola y volviéndola a sumergir, para así, dispensar nuevamente la gota de fase oleosa.

Además, en este diseño experimental, las dispersiones preparadas mantuvieron constante la concentración de sal (2,000 ppm de NaCl) de esta manera, se evaluó exclusivamente el efecto del GOS sobre la tensión interfacial.

Figura 27.

Diseño experimental medidas tensión interfacial.



6. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC).

Una vez medidos los valores de tensión interfacial se procedió a encontrar la CMC para cada montaje experimental para un total de 4 CMC, las cuales se hallaron de las gráficas de IFT Vs Concentración con el promedio aritmético de las 3 medidas logradas de cada montaje experimental, el punto que presenta un cambio de pendiente abrupto y posterior estabilización es considerado como CMC. En la Tabla 3 se enumeran los diferentes montajes experimentales con su medio de dispersión y su crudo respectivo.

Tabla 3.

Diseño CMC

| Fase oleosa | Medio | CMC |
|--------------------|------------------|------------|
| CRUDO A | AGUA DESIONIZADA | 1 |
| CRUDO A | SALMUERA | 2 |
| CRUDO B | AGUA DESIONIZADA | 3 |
| CRUDO B | SALMUERA | 4 |

7. Emulsiones.

Crudo A se mezcló con dispersión de GOS a la concentración micelar crítica hallada;

- ✓ CMC 1 : Compuesta entre el Crudo A y dispersión en agua desionizada (110 ppm)
- ✓ CMC 2 : Compuesta entre el Crudo A y dispersión en salmuera (240 ppm)

La mezcla se realizó a un volumen total de 20 ml en una proporción 90% dispersión – 10% crudo y se llevó a baño ultrasónico durante 2 min para obtener un aceite crudo emulsionado.

8. Análisis de resultados.

8.1 Caracterización de óxido de grafeno y de óxido de grafeno sulfonado.

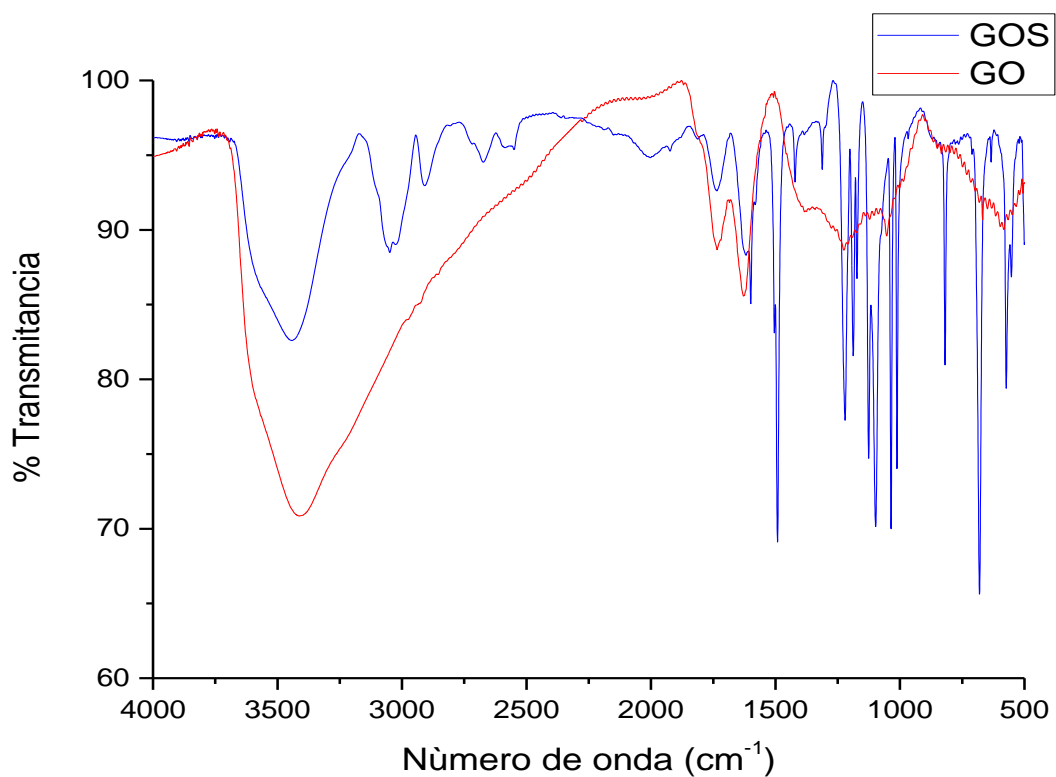
A continuación, se muestran los resultados y análisis obtenidos en las pruebas de caracterización a las que se sometieron los materiales GO y GOS.

8.1.1 *Espectroscopía infrarroja.*

La Figura 28 muestra los espectros FTIR de la muestra GO y GOS. Los picos característicos de GO se observan en el rango de 500-4000 cm^{-1} . Se identifican los siguientes grupos funcionales en la muestra de GO ver Tabla 4, además de unos picos característicos del GOS como se muestran en la Tabla 5, la presencia de estos grupos evidencia que la funcionalización se obtuvo con éxito.

Figura 28.

Espectros FTIR de GO y GOS.

**Tabla 4.***Grupos funcionales del GO.*

| Modo vibracional | Posición [cm-1] |
|---|------------------------|
| Tensión de enlaces O-H alcoholes | 3425 |
| Tensión de los enlaces O = C = O Dióxido de carbono | 2364 |
| Tensión de enlaces C = O ciclopentano | 1741 |
| Tensión en los enlaces C = C cetona α, β-insaturada | 1619 |
| Tensión en los enlaces C-OH vinil éter | 1218 |

Tabla 5.*Grupos funcionales del GOS.*

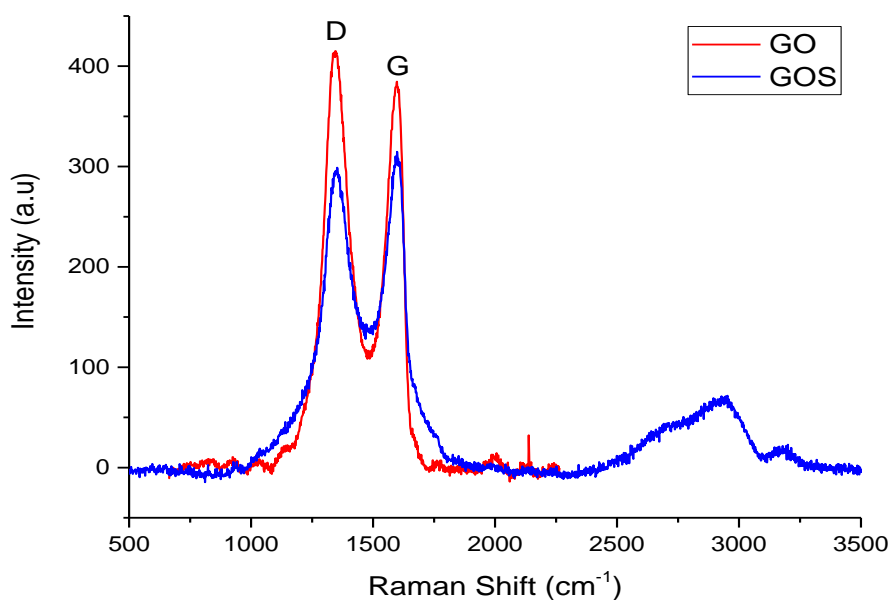
| Modo vibracional | Posición [cm-1] |
|---|------------------------|
| Tensión en los enlaces S=O ácido sulfanílico | 1350 |
| Tensión en los enlaces N-H sal de amida | 2897 |
| Tensión en los enlaces S-H tiol | 2657 |

8.1.2 Espectroscopía Raman.

La Figura 29 muestra los espectros Raman de GO y GOS, los espectros dibujan una relación D/G de GO de 1.23 y una relación D/G de GOS de 1.16. La disminución en la relación entre las bandas D y G para el GOS, puede deberse a una ligera reducción química durante la síntesis.

Figura 29.

Espectros Raman del GO y GOS.



8.1.3 *Dispersión dinámica de luz.*

En las Figura 30 y Figura 31 se muestran los análisis de DLS que indican el diámetro hidrodinámico promedio de nanopartículas en una suspensión líquida. (Gurunathan, Han, Park, & Kim, 2014), El óxido de grafeno es laminar, no esférico por tanto el resultado de distribución de tamaño de partícula es una estimación; en el análisis del GO mostrado en la Figura 30 se observa una distribución de tamaños en el intervalo de 100 - 1000 nm, el diámetro promedio de partícula es de 357,2 nm y el Índice de polidispersidad (PdI) es 0.262, lo que indica que se logró exfoliar de manera eficiente las partículas de GO en un periodo de 6 horas y en el análisis del GOS mostrado en la Figura 31 se observa una distribución de tamaños en el intervalo de 200 -1000 nm, el diámetro promedio de partícula es de 534,7 nm y el PdI es 0.535, esto indica que durante la funcionalización el diámetro promedio de partícula aumento, pero a su vez la banda se ve más delgada esto indica que la dispersión es estrecha.

Figura 30.

Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de GO.

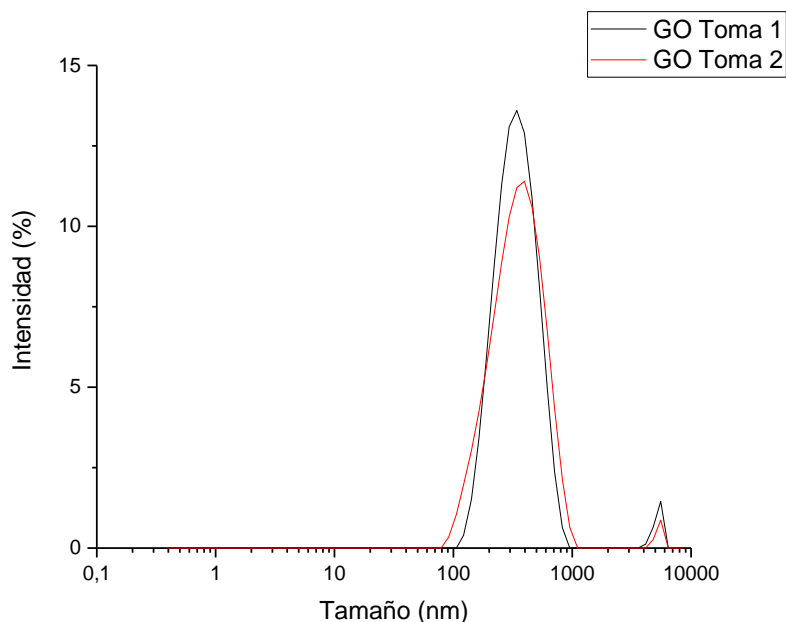
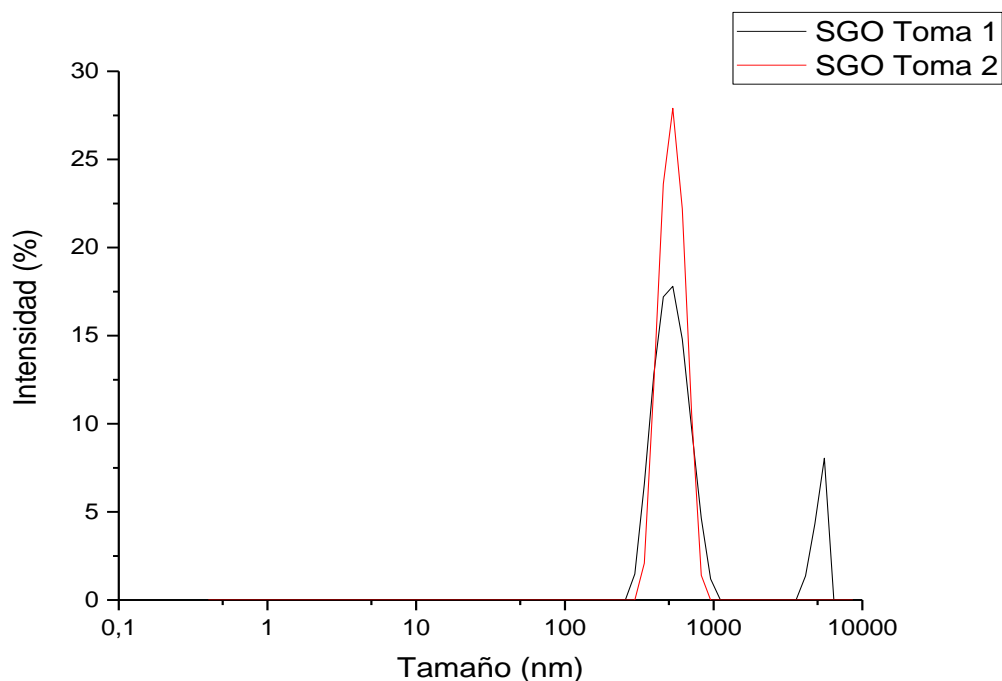


Figura 31.

Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de GOS.



8.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido.

En las micrografías de la Figura 32 se puede notar que se revela con mayor detalle la naturaleza intrínseca de las láminas de grafeno, las cuales tienden a adoptar una conformación semejante a un velo de seda arrugado, esta les proporciona una mayor estabilidad vibracional. Por el contrario, en la micrografía tomada de manera puntual sobre la lámina de GOS se puede evidenciar una estructura deformada de la lámina que muestra una superficie laminar plegada con bordes exfoliados con disposición desordenada, sin geometría definida.

Una vez más se puede apreciar, en este caso por medio de la morfología de los compuestos analizados por SEM que la síntesis de óxido de grafeno y la funcionalización con ácido sulfanílico se llevó a cabo exitosamente evidenciando en la Figura 33 una composición de carbono de 46,42 Wt% y con un mínimo contenido de azufre de 2,27 Wt% , y en la Figura 34 se

puede observar un contenido de azufre de 26.22 Wt% y un contenido de nitrógeno de 7.24 Wt% frente al contenido de carbono, eso se debe a la interacción molecular del ácido en la funcionalización.

Figura 32.

Micrografías de GO a la izquierda y GOS a la derecha.

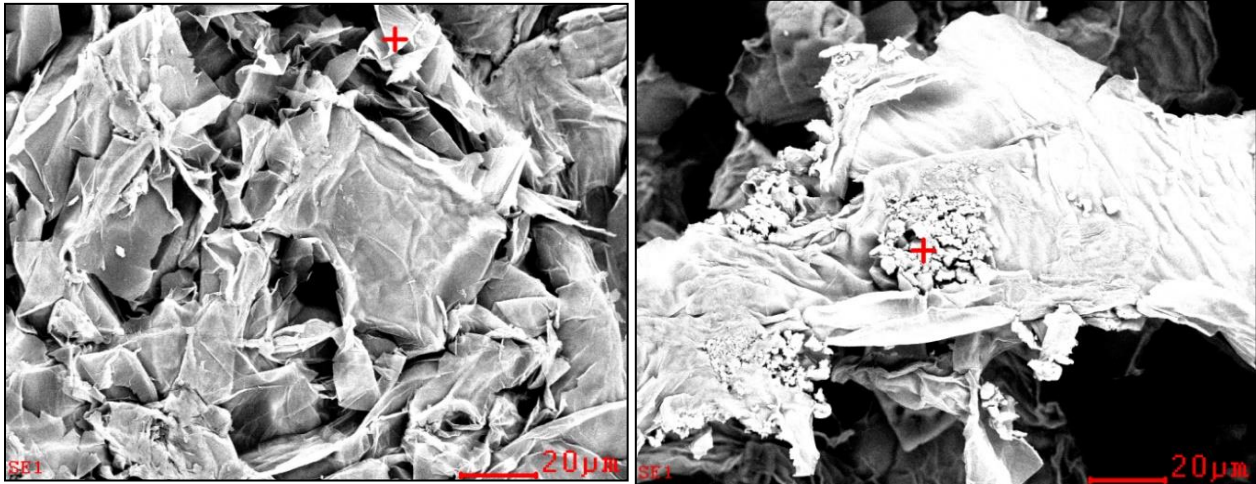


Figura 33.

Análisis de composición porcentual por EDS del GO.

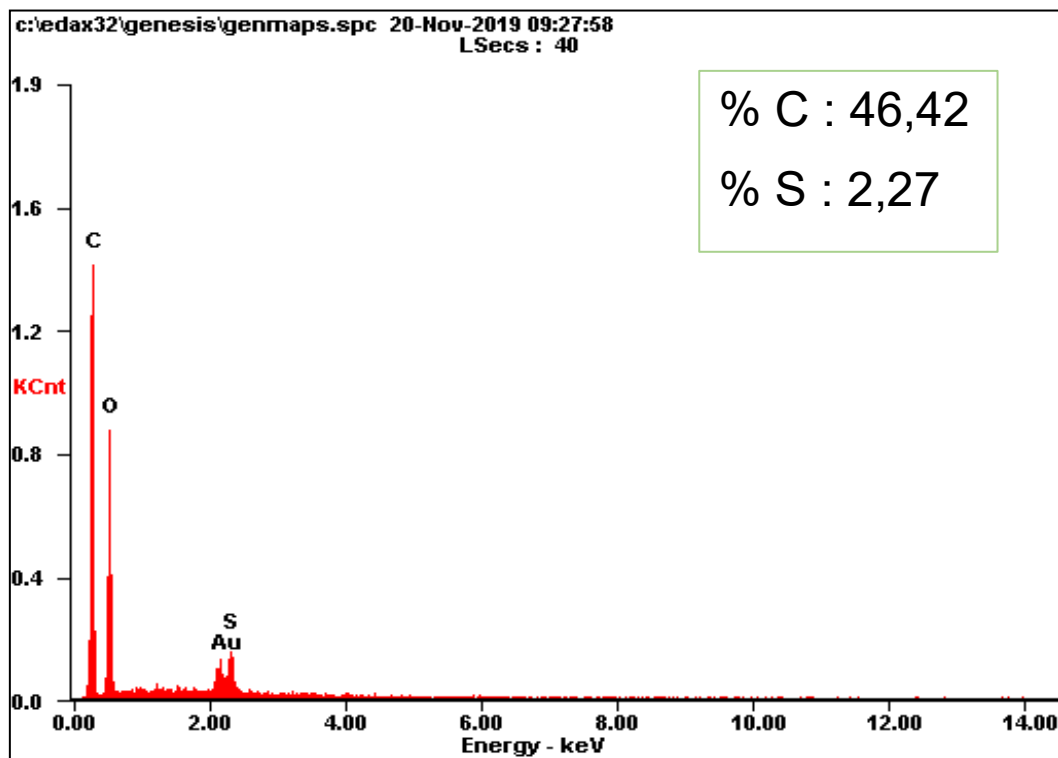
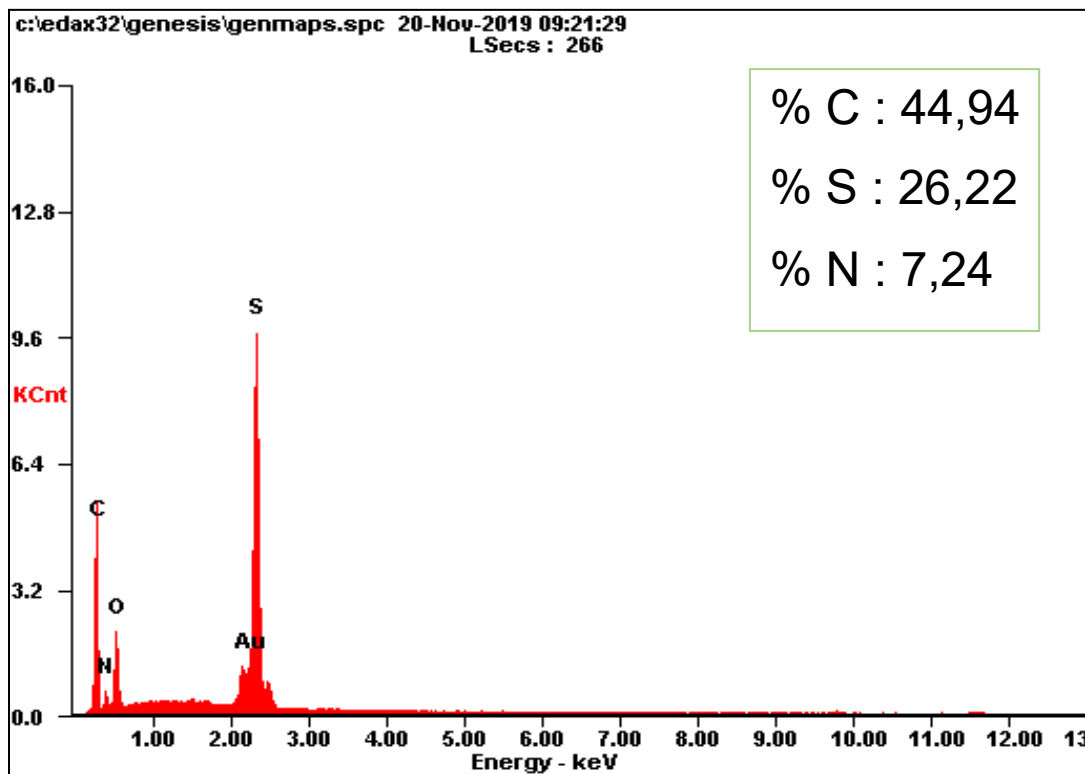


Figura 34.

Análisis de composición porcentual por EDS del GOS.



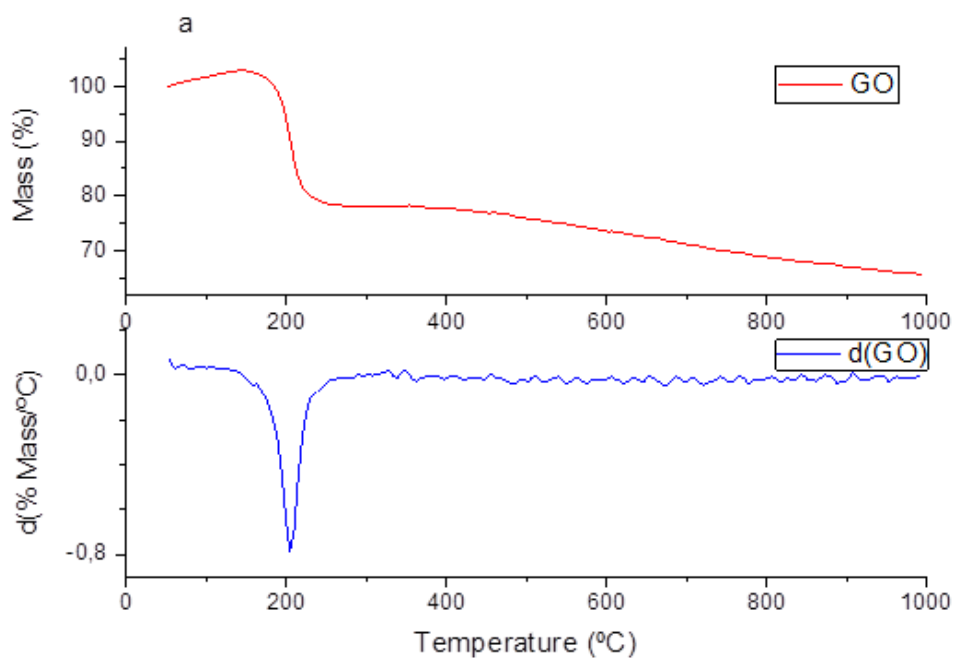
8.1.5 Análisis Termogravimétrico.

La descomposición térmica de GO fue estudiada intensamente por Boehm y Scholz, los resultados obtenidos se observan en la Figura 35 y en la Figura 36 de estos resultados se evidencia que el material funcionalizado GOS se empieza a degradar a una temperatura más elevada 356 °C, frente al GO que se empieza a degradar a 205°C.

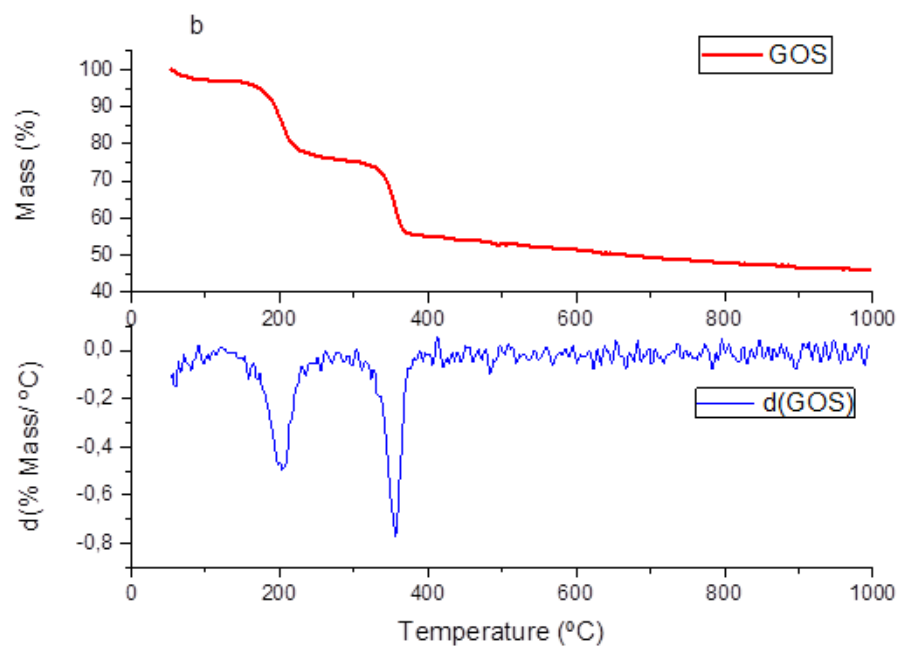
Se observa además en la Figura 36 dos picos intensos , el primero de ellos se encuentra a una temperatura de 205 °C siendo esta la temperatura de degradación del GO , con este resultado se puede evidenciar que a esta temperatura se degradó un 40% de la masa del material que estaba compuesta de GO y el 60% restante del material fue aquel que logró una funcionalización exitosa y adicionalmente logró aumentar la temperatura de degradación en 151°C.

Figura 35.

TGA GO.

**Figura 36.**

TGA GOS.



8.2 Medición de la tensión interfacial (IFT).

Con el fin de establecer valores de referencia para las medidas, se midió la tensión interfacial de los crudos A y B con agua desionizada y de los crudos A y B con salmuera, sin presencia de GOS, estos resultados muestran que la IFT entre el crudo A- Agua desionizada es 22.367 mN/m y el crudo A – Salmuera es 8.710 mN/m, por su parte los resultados para la medición de la IFT entre el crudo B- Agua desionizada es 23.59 mN/m y el crudo B – Salmuera es 23.28 mN/m, esto lo que indica es que la sola presencia de la salmuera afecto la IFT del montaje experimental, es decir la presencia de la salmuera ayudo como agente en la disminución de la IFT.

En un análisis al coeficiente de variación de las medidas se puede observar que la mayoría de los datos están por debajo de un 5% esto indica que las medidas son precisas y de buena calidad. Además, se muestran unos datos atípicos con coeficientes de variación mayores a un 20% esto se debe a errores humanos en el momento de la medición.

En la Tabla 6 y la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de las medidas de tensión interfacial bajo los diferentes montajes experimentales con crudo A y en la Tabla 8 y Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos de las medidas de tensión interfacial bajo los diferentes montajes experimentales con crudo B.

Tabla 6.*Resultados IFT GOS - Crudo A-Agua desionizada***TENSION INTERFACIAL DE GOS 6H - crudo A**

| | Tensión [mN/m] | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| | Concentración [ppm] | MEDIDA 1 | MEDIDA 2 | MEDIDA 3 | Desv Est | Coef Var | PROMEDIO [mN/m] |
| REFERENCIA | 0 | 22.31 | 22.41 | 22.38 | 0.0513 | 0.23% | 22.3667 |
| | 50 | 14.24 | 14.45 | 14.92 | 0.3482 | 2.40% | 14.5367 |
| | 100 | 2.82 | 3.02 | 2.99 | 0.1079 | 3.66% | 2.9433 |
| | 200 | 1.4 | 1.39 | 1.42 | 0.0153 | 1.09% | 1.4033 |
| | 300 | 1.59 | 1.09 | 1.17 | 0.2686 | 20.93% | 1.2833 |
| | 400 | 1.32 | 1.13 | 1.17 | 0.1002 | 8.30% | 1.2067 |
| CRUDO A- AGUA DESIONIZADA | 500 | 1.15 | 1.11 | 1.19 | 0.0400 | 3.48% | 1.1500 |
| | 600 | 1.18 | 1.1 | 1.13 | 0.0404 | 3.56% | 1.1367 |
| | 750 | 1.165 | 1.12 | 1.12 | 0.0260 | 2.29% | 1.1350 |
| | 850 | 1.08 | 1.09 | 1.19 | 0.0608 | 5.43% | 1.1200 |
| | 900 | 1.05 | 1.15 | 1.09 | 0.0503 | 4.59% | 1.0967 |
| | 1000 | 1.07 | 1.01 | 1.09 | 0.0416 | 3.94% | 1.0567 |

Tabla 7.*Resultados IFT GOS - Crudo A- Salmuera***TENSION INTERFACIAL DE GOS 6H - crudo A**

| | Tensión [mN/m] | | | | | | |
|----------------------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| | Concentración [ppm] | MEDIDA 1 | MEDIDA 2 | MEDIDA 3 | Desv Est | Coef Var | PROMEDIO [mN/m] |
| REFERENCIA | 0 | 8.7 | 8.71 | 8.72 | 0.010 | 0.11% | 8.710 |
| | 50 | 3.98 | 4.41 | 5.95 | 1.036 | 21.67% | 4.780 |
| | 100 | 3.63 | 3.35 | 3.43 | 0.144 | 4.16% | 3.470 |
| | 200 | 2.26 | 2.21 | 2.28 | 0.036 | 1.60% | 2.250 |
| | 300 | 1.47 | 1.44 | 1.57 | 0.068 | 4.56% | 1.493 |
| | 400 | 1.31 | 1.3 | 1.29 | 0.010 | 0.77% | 1.300 |
| CRUDO A- SALMUERA | 500 | 1.27 | 1.3 | 1.32 | 0.025 | 1.94% | 1.297 |
| | 600 | 1.24 | 1.27 | 1.24 | 0.017 | 1.39% | 1.250 |
| | 750 | 1.24 | 1.29 | 1.22 | 0.036 | 2.88% | 1.250 |
| | 850 | 1.12 | 1.11 | 1.15 | 0.021 | 1.85% | 1.127 |
| | 900 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.006 | 0.61% | 0.947 |
| | 1000 | 0.93 | 0.9 | 0.92 | 0.015 | 1.67% | 0.917 |

Tabla 8.*Resultados IFT GOS - Crudo B- Agua desionizada*

| TENSION INTERFACIAL DE GOS 6H - crudo B | | | | | | | |
|--|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| | Tensión [mN/m] | | | | | | |
| | Concentración [ppm] | MEDIDA 1 | MEDIDA 2 | MEDIDA 3 | Desv Est | Coef Var | PROMEDIO [mN/m] |
| REFERENCIA | 0 | 23.59 | 23.56 | 23.58 | 0.015 | 0.06% | 23.577 |
| | 50 | 22.20 | 22.26 | 22.31 | 0.055 | 0.25% | 22.257 |
| | 100 | 21.83 | 21.76 | 21.84 | 0.044 | 0.20% | 21.810 |
| | 200 | 21.65 | 21.77 | 21.5 | 0.135 | 0.63% | 21.640 |
| | 300 | 21.91 | 20.93 | 21.89 | 0.560 | 2.60% | 21.577 |
| | 400 | 21.49 | 21.60 | 21.41 | 0.095 | 0.44% | 21.500 |
| CRUDO B- AGUA DESIONIZADA | 500 | 21.54 | 21.18 | 21.25 | 0.191 | 0.90% | 21.323 |
| | 600 | 21.74 | 21.22 | 20.98 | 0.389 | 1.82% | 21.313 |
| | 750 | 21.47 | 21.22 | 21.04 | 0.216 | 1.02% | 21.243 |
| | 850 | 21.25 | 21.27 | 21.15 | 0.064 | 0.30% | 21.223 |
| | 900 | 21.20 | 21.22 | 21.10 | 0.064 | 0.30% | 21.173 |
| | 1000 | 21.15 | 21.17 | 21.05 | 0.064 | 0.30% | 21.123 |

Tabla 9.*Resultados IFT GOS - Crudo B- Salmuera*

| TENSION INTERFACIAL DE GOS 6H - crudo B | | | | | | | |
|--|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| | Tensión [mN/m] | | | | | | |
| | Concentración [ppm] | MEDIDA 1 | MEDIDA 2 | MEDIDA 3 | Desv Est | Coef Var | PROMEDIO [mN/m] |
| REFERENCIA | 0 | 23,21 | 23.26 | 23.29 | 0.021 | 0.09% | 23.275 |
| | 50 | 21.70 | 21.62 | 21.78 | 0.080 | 0.37% | 21.700 |
| | 100 | 21.51 | 21.48 | 21.51 | 0.017 | 0.08% | 21.500 |
| | 200 | 21.41 | 21.37 | 21.42 | 0.026 | 0.12% | 21.400 |
| | 300 | 21.31 | 21.31 | 21.33 | 0.012 | 0.05% | 21.317 |
| | 400 | 21.49 | 21.18 | 21.05 | 0.226 | 1.06% | 21.240 |
| CRUDO B- SALMUERA | 500 | 21.22 | 21.24 | 21.25 | 0.015 | 0.07% | 21.237 |
| | 600 | 21.25 | 21.21 | 21.21 | 0.023 | 0.11% | 21.223 |
| | 750 | 21.14 | 21.13 | 21.17 | 0.021 | 0.10% | 21.147 |
| | 850 | 20.15 | 20.31 | 20.91 | 0.401 | 1.96% | 20.457 |
| | 900 | 20.14 | 20.32 | 20.28 | 0.095 | 0.47% | 20.247 |
| | 1000 | 20.16 | 20.30 | 20.23 | 0.070 | 0.35% | 20.230 |

Tabla 10.*Diferencia de IFT entre referencia y 50 ppm de GOS*

| MONTAJE | MEDIDA | IFT [mN/m] | DIFERENCIA PORCENTUAL RESPECTO A MEDIDA ANTERIOR [%] |
|--------------------------------------|------------------|-----------------------|---|
| CRUDO A- AGUA DESIONIZADA | Referencia | 22.367 | |
| | 50 ppm de GOS | 14.537 | 35.007 |
| CRUDO A- SALMUERA | Referencia | 8.710 | |
| | 50 ppm de GOS | 4.780 | 45.121 |
| CRUDO B- AGUA DESIONIZADA | Referencia | 23.577 | |
| | 50 ppm de GOS | 22.257 | 5.651 |
| CRUDO B- SALMUERA | Referencia | 23.275 | |
| | 50 ppm de GOS | 21.700 | 6.767 |

Por otra parte si se observan los resultados de las mediciones de la IFT de cada montaje , para una dispersión con 50 ppm de concentración de GOS respecto al valor de referencia, ver Tabla 10 se deduce que para el crudo A- agua desionizada el valor de la IFT disminuye un 35,00% ,para el crudo A- salmuera disminuye un 45,12 % , Adicionalmente la IFT entre el crudo B- agua desionizada disminuye un 5,65 % y la IFT entre el crudo B y la salmuera disminuye un 6,76 %; estos resultados demuestran que la salinidad afecta la tensión interfacial entre los crudos y la fase acuosa, corroborando lo reportado en la literatura.

Se evidencia además que los resultados obtenidos con el crudo B no son satisfactorios puesto que el porcentaje de disminución de la IFT es bajo. Este comportamiento puede atribuirse a que los campos con crudos medianos o en este caso crudos que estén con densidad API en el límite de la técnica , no sean los más adecuados para la implementación de estos modelos de recobro mejorado . Por el contrario, crudos livianos que estén dentro del rango de aplicación del screening obtuvieron resultados satisfactorios aun en medios con salinidad.

8.3 Concentración micelar crítica (CMC).

A continuación, en la Figura 37 y Figura 38 se listan los resultados obtenidos para CMC de acuerdo con cada montaje experimental.

Figura 37.

CMC - crudo A.

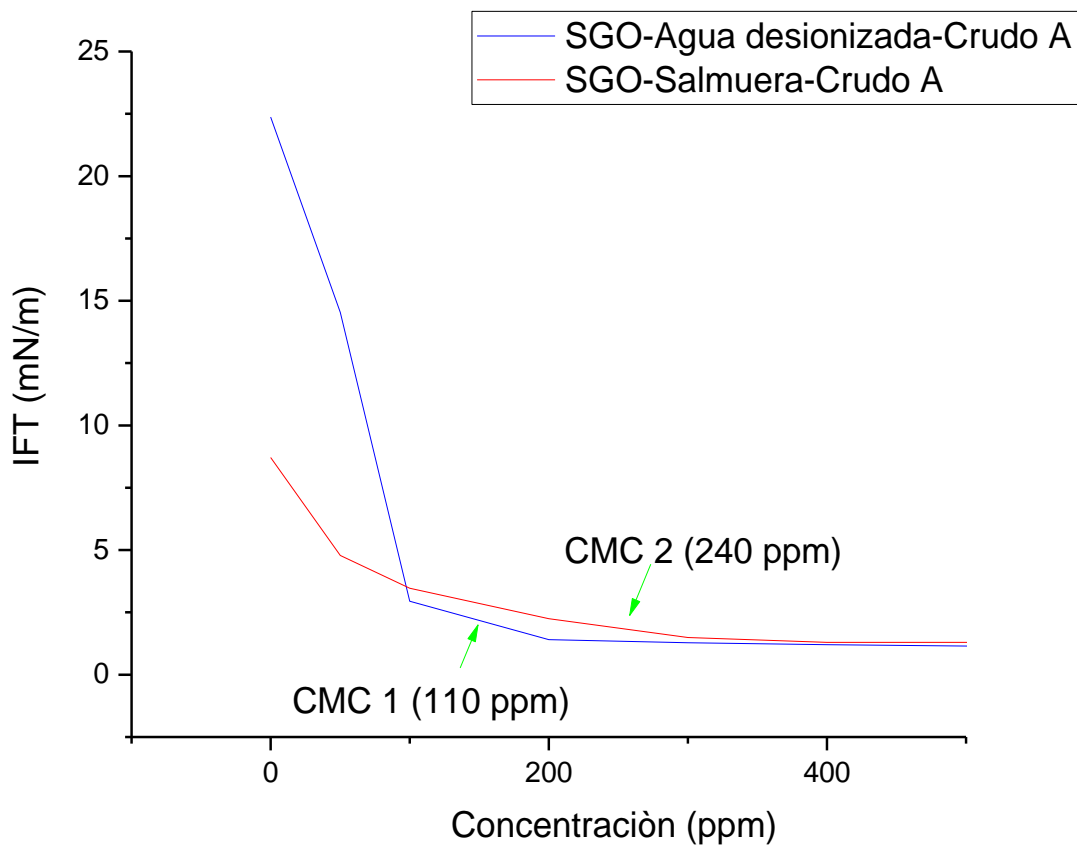
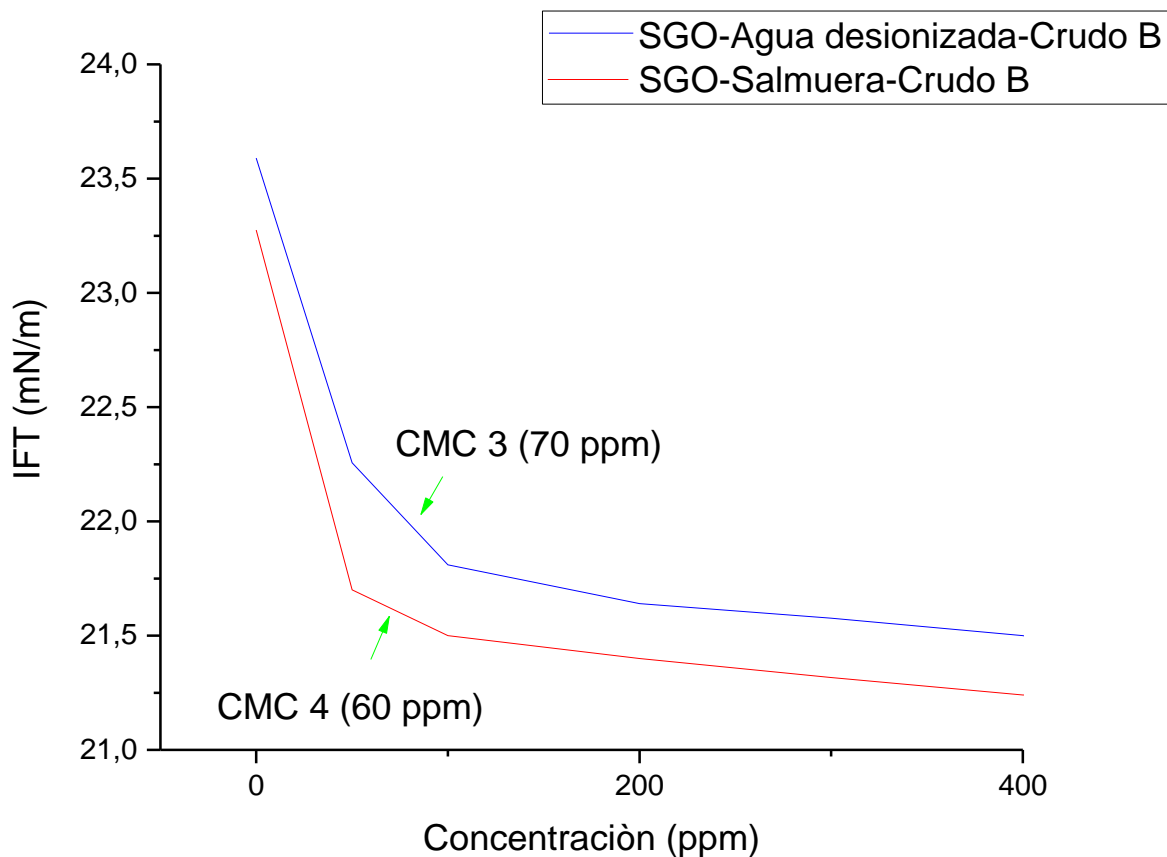


Figura 38.*CMC - crudo B.*

De estos resultados, ver Figura 37 y Figura 38 se aprecia que la CMC 1 compuesta entre el Crudo A y dispersiones a base de agua desionizada da como resultado 110 ppm, la CMC 2 compuesta entre el Crudo A y dispersiones a base de salmuera da como resultado 240 ppm, la CMC 3 compuesta entre el Crudo B y dispersiones a base de agua desionizada da como resultado 70 ppm y por último la CMC 4 compuesta entre el Crudo B y dispersiones a base de salmuera da como resultado 60 ppm.

8.4 Fabricación de emulsiones.

Luego de analizar los resultados obtenidos se decidió hacer una emulsión del crudo A con las CMC 1 (110 ppm) y CMC 2 (240 ppm) puesto que son aquellos que logran una mayor reducción de la tensión interfacial y cumplen con todos los requerimientos del screening de aplicación de la técnica. El crudo B se descarta para pasar a la fase de emulsión puesto que no hubo una reducción significativa de la IFT.

En la Figura 39 se muestran las emulsiones recién creadas y en la Figura 40 se muestran las emulsiones pasadas 24 horas de su creación, esto con el fin de hacer un análisis cualitativo de sus propiedades y estabilidad en el tiempo.

Figura 39.

Emulsiones creadas a la CMC. A la derecha Crudo A- Salmuera y a la izquierda Crudo A- Agua desionizada



Figura 40.

Emulsiones pasadas 24 horas de su creación a la CMC. A la derecha Crudo A- Salmuera y a la izquierda Crudo A- Agua desionizada.



En el desarrollo de la prueba de botella para las emulsiones de crudo A - dispersión a base agua desionizada y a base salmuera, se evidencia una estabilidad visual de las mismas con solo 2 min de agitación, lo que confirma la eficiencia del GO funcionalizado con ácido sulfanílico como agente emulsificante, además se observa en la Figura 40 a lado derecho la emulsión fabricada con compuesto de 240 ppm de GOS en base salmuera y a lado izquierdo la emulsión fabricada a 110 ppm de GOS con base agua desionizada, pasadas las 24 horas, se observa un cambio importante en la estabilización de las emulsiones, se puede ver un cambio en el color de la emulsión de base salmuera, lo que indica que el petróleo crudo y la fase acuosa están separados. Por otra parte, la emulsión con base agua desionizada tuvo un mínimo cambio de color; esto indica que cuando se preparó la emulsión, el compuesto base agua desionizada de GOS interactuó de la mejor manera con la fase oleosa, pero una vez pasado el tiempo algunas gotas de petróleo crudo se unieron espontáneamente y ascendieron por efecto de la densidad.

9. Conclusiones.

El método de Hummers modificado fue implementado de manera exitosa logrando la síntesis del óxido de grafeno , luego se funcionalizó con ácido sulfanílico y se formaron nanofluidos a diferentes concentraciones.

La exfoliación del óxido de grafito mediante la aplicación de ultrasonido fue un mecanismo rápido y eficiente para la obtención de GO en dispersión acuosa. Este tratamiento proporcionó gran estabilidad y homogenización del material exfoliado.

En la caracterización del GOS utilizando las técnicas de espectroscopia infrarrojo, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido se muestran las bandas características asociadas a grupos sulfato y presencia de nitrógeno , demostrando una correcta funcionalización.

La funcionalización del GO con ácido sulfanílico, incrementa la temperatura de degradación del GO en 151 °C, demostrando ser un prospecto ideal para utilizarlo como mecanismo de recobro mejorado químico.

El GOS es eficiente en la disminución de la IFT, siendo el montaje de crudo A-Agua desionizada el más eficiente logrando 99,98% de reducción de la tensión interfacial a una concentración de 100 ppm.

Para el crudo A en sus dos formas de dispersión (Agua desionizada y Salmuera) se evidenció que la CMC para el montaje experimental con Agua desionizada fue un 54,16% menor y se obtuvo un 23.55% de reducción adicional de la tensión interfacial.

Para el crudo B, en sus dos formas de dispersión (Agua desionizada y Salmuera) se evidencio que la CMC para el montaje experimental con salmuera fue un 14,28% menor y se obtuvo un 2,5% de reducción adicional de la tensión interfacial a 50 ppm.

Las emulsiones se lograron crear de forma exitosa, con un tiempo de estabilización para la emulsión formada de crudo A- Agua desionizada de más de 24 horas, por el contrario, la emulsión formada de crudo A- Salmuera no mantuvo una estabilización.

10. Recomendaciones

Se recomienda hacer diseños experimentales a diferentes tiempos de oxidación de GO para estudiar los efectos sobre la funcionalización de óxido de grafeno con ácido sulfanílico.

Realizar otras técnicas de caracterización para conocer más a fondo la estructura y comportamiento de los materiales sintetizados.

Realizar pruebas de compatibilidad con aguas de producción y pruebas de coreflooding para determinar la reducción de la saturación residual de petróleo, la movilidad del crudo y así determinar de manera real la eficiencia del nanofluido a gran escala.

Se recomienda realizar un análisis SARA a los crudos empleados para conocer más a fondo su composición fisicoquímica y ver la interacción de esta sobre la tensión interfacial.

Hacer un seguimiento exhaustivo al crudo después de la formación de la emulsión verificando su tiempo máximo de estabilización.

Referencias Bibliográficas.

- Al-Anssari, S., Nwideo, L., Wang, S., Barifcani, A., Lebedev, M., & Iglauer, S. (2017). *Wettability Alteration of Carbonate Rocks via Nanoparticle-Anionic Surfactant Flooding at Reservoirs Conditions*. Society of Petroleum Engineers.
- American Petroleum Institute. (1977). *API RP 42 Recommended Practices for Laboratory Testing of Surface-Active Agents for Well Stimulation* (second Ed.). Washington. Recuperado el 12 de junio de 2019.
- Anaya, R.L.F. (2014). *Caracterización eléctrica de grafeno químicamente reducido (GQR) y evaluación de su potencial aplicación en celdas solares* Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Trabajo de grado en la modalidad de investigación Presentado para obtener el título de Ingeniero Electricista.
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., et al, (2010). *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology.
- Cano; J. Charlier; H. (2010). *Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications*. Elsevier, Nano Today.
- Cárdenas, A.N., Hernández, B.D.M., (2018). *Efecto de los nanofluidos de Óxido de Grafeno y Óxido de Silicio Sobre la Acción de un Surfactante en la Mojabilidad y la Tensión Interfacial para Recobro Mejorado Químico*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Tesis de Grado: Optar al título de Ingeniero de Petróleos.
- Carey, (2006). *Química Orgánica*. 6 ed., Ed. Mc Graw Hill, México.
- Carmona Gonzales, J., Hernández, M. A. & Guinea, F, (2010). *El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas*

que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales. Investig. Cienc. 8.

Castaldo, R., Cesare Lama, G., Aprea, P., Gentile, G., Lavorgna, M., Ambrogi, V., & Cerruti, P, (2018). *Effect of the oxidation degree on self-assembly, adsorption and barrier properties of nano-graphene. Microporous and Mesoporous Materials, 260, 102-115.* Doi: 10.1016/j.micromeso.2017.10.026.

Chakraborty, T., Chakraborty, I., & Ghosh, S, (2011). *The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. Arabian Journal of Chemistry (4), 265-270.* Doi: 10.1016/j.arabjc.2010.06.045.

Choi; I. Lahiri; R. Seelaboyina; Y. Kang, (2010). *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.*

Cuadros, M.A., R. Casañas, P., E., Yañes, F.J., (2014). *Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas.*

D. Wasan, A. Nikolov, & K. Kondiparty, (2011). *The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. Current Opinion in Colloid & Interface Science.*

Dandekar, A, (2013). *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties (2nd ed.). CRC Press Taylor & Francis Group. Recuperado el 11 de junio de 2019. Doi:10.2118/157032-MS.*

Escamilla, E., (2018) *Aplicaciones De La Termogravimetría (TGA), Analiket.*

Facultad de ciencias E.P.N Ecuador. *Revista fistmat., (2004), Vol. XIII (1, 2), Chapter 3. (En línea).*

Friedheim, J. E., Young, S., De Stefano, G., Lee, J., & Guo, Q, (2012). *Nanotechnology for Oilfield Applications - Hype or Reality Society of Petroleum Engineers.*

- G. Wang; J. Yang; J. Park; X. Gou; B. Wang; H. Liu; J. Yao, (2008). *Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets*. J. Phys. Chem.
- García, M.V., (2014). *Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo*. Universidad de Oviedo. Tesis de grado: Optar el título de Máster.
- Geim, A and Novoselov, K, (2007). *The Rise of Graphene*. Nature Materials. Doi:10.1038/nmat1849.
- Geng; S. Wang; J. Kim. (2009). *Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets*. Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science.
- Geochemical Instrumentation and Analysis: *Scanning Electron Microscopy*. (En línea)
- Gómez, I. (2013). *Síntesis Y Caracterización De Grafeno Químicamente Reducido (Crg), Empleando Técnicas Espectroscópicas Y Microscopía Electrónica De Barrido*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Tesis de Grado: Optar al título de Químico.
- González, G.H., (2017). *Diseño teórico del sistema surfactante polímero para la mejora en la recuperación del petróleo grado en Ingeniería Química*. Escuela técnica superior de ingenieros industriales (UPM). Tesis de grado: optar el título de Ingeniería química.
- Green, D. W., & Willhite, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers.
- Guzmán, D. J. (2018) *Análisis del comportamiento de las emulsiones y su influencia en la cadena de producción de hidrocarburos*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Tesis de Grado: Optar al título de Ingeniero de Petróleos.
- Hamideh, R., Alimorad, R., Ali Reza, S.N., Mohammad, M.E., and Milad, J, (2018). *A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery*.

Hamilton; A. Barron. *GRAPHENE*. (En línea).

Hendraningrat, L., Li, S., & Torsater, O. (2013). *A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone*. Society of Petroleum Engineers. Doi:10.2118/164106-MS.

Hernández.F, Santos, N., Otero, E., (2016). *Efectos de productos dopantes en fluidos para pruebas de desplazamiento usando tomografía computarizada*. Revista Fuentes: El Reventón Energético.

Hielscher . *Ultrasound Technology*. (En línea)

Hummers; R. Offeman, (1958). *Preparation of Graphitic Oxide*. J. Am. Chem. Soc.

J. L. S. (2009). *Instrumentacion y métodos de análisis químico, espectroscopia infrarroja I Fundamentos. Espectroscopia infrarroja*.

Jing, M., Jianqiang, L., Weihui, Z., and Wen, Qin, (2017). *Solubility study on the surfactants functionalized reduced graphene oxide*.

Li, J., Zeng, X., Ren, T. & Heide, E. Van Der, (2014). *The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems*. 137–161 doi: 10.3390/lubricants2030137.

Luna, R, K.J., (2018). *Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Tesis de Grado: Optar al título de Químico.

Marcano; D. Kosynkin; J. Berlin; A. Sinitskii; Z. Sun; A. Slesarev; L. Alemany; W. Lu; J. Tour. (2010). *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. ACS Nano.

Martínez; M. Cifuentes; R. De Coss, (2009). *Grafeno: un paso hacia el futuro*. Mundo Nano.

- Megan, A., Creighton, Y.O., Jin, M., Arijit, B., and Robert, H.H, (2014). *Two-Dimensional Materials as Emulsion Stabilizers: Interfacial Thermodynamics and Molecular Barrier Properties*.
- Meiqin, L., Zhao, H., & Mingyuan, L, (2018). *Surface wettability control of reservoir rocks by brine. Petroleum Exploration and Development*. Doi: 10.1016/S1876-3804(18)30014-4
- Myers, D, (2006). *Surfactant Science and Technology* (Third Ed.). Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Novoselov; A. Geim; S. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. Dubonos; I. Grigorieva; A. Firsov., (2004). *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science.
- Paris de Ferrer, M, (2009). *Fundamentos de ingeniería de Yacimientos*. Maracaibo, Venezuela: Ediciones Astro Data S.A.
- Peng, G., Huaihe Song and Xiaohong Chen, (2010) *Hollow graphene oxide spheres selfassembled by W/O emulsion*.
- Pinto, M., (2013). *Wettability alteration in carbonates by surfactants: The effects of interfacial tension on this process and reflex in porus media behavior*. Offshore Technology Conference. Doi: 10.4043/24470-MS.
- Radnia, H., Nazar, A. R., & Rashidi, A., (2017). *Experimental assessment of graphene oxide adsorption onto sandstone reservoir rocks through response surface methodology*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Doi: 10.1016/j.jtice.2017.07.033.
- RENZONI, L.G, (1994) citado por Julivert, M. Colombia. *Léxico Estratigráfico Internacional*. Volumen V. Fascículo 4 a. 1968. P. 267

Rosen, M., (2004). *Surfactants and Interfacial phenomena* (Tercera ed.). Hoboken, Nueva Jersey, Estados Unidos de America: Jhon Wiley & Sons, Inc.

Sandersen, S. B., Stenby, E. H., & von Solms, N. (2012). *Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding*. Kongens Lyngby: Technical University of Denmark.

Scientific Background on the Nobel Prize in Physics, (2010): *GRAPHENE*, (En línea)

Shanmugaraj, J.H., Yoon, W.J., Yang, S.R., (2013) *Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths*.

Sharma, M., & Shah, D., (1989). *Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery* (Vol. 17). E. Donaldson, G. Chilingari.

Shell Chemicals, (2013). *ENORDET Surfactants: Shell Global*. Retrieved from Shell Global .Web

Sheng, J. J., (2015). *Status of Surfactant EOR Technology*. Petroleum doi: 10.1016/j.petlm.2015.07.003.

Si, Y. & Samulski, E. T., (2008). *Synthesis of Water Soluble Graphene*. Nano Lett.

Skoog; J. Holler; T. Nieman., (2001). *Principios de análisis instrumental*. 5 ed., Editorial Mc Graw Hill, España.

SONICS. *Sonics & Materials, Inc. Liquid processing: vibracel. High intensity liquid processors*. (En línea).

Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S., (2006). *Synthesis and exfoliation of line*.

Stuart, C.T., Per, B.Z. (2014). *Graphene oxide (GO) nanosheets as oil-in-water emulsion stabilizers: Influence of oil phase polarity*.

- Thomas, M.M., Matthew, J.P., and Rico, F.T., (2014) *Graphene Oxide-Stabilized Oil-in water Emulsions: ph-Controlled Dispersion and Flocculation*. UNAM.
- Very Luedtke, P. D., (2016). *Applications of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*. Aldrich Mater. Sci.
- Wasan, D., Nikolov, A., & Kondiparty, K, (2011). *The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure*. Current Opinion in Colloid & Interface Science.
- Wissler, (2006). *Graphite and carbon powders for electrochemical applications*. Elsevier, Journal of Power Sources.
- Yali, J., Yan, Z., Huimin, L., Arcadio, S., Congjie, G., and Jiangnan, S, (2018) *A durable and antifouling monovalent selective anion exchange membrane modified by polydopamine and sulfonated reduced graphene oxide*.