

Efecto del Óxido de Grafeno Magnético Sobre la Viscosidad y la Composición del Crudo
Pesado al Ser Sometido a Calentamiento Inducido por Microondas.

Camilo Andrés Cáceres Ramírez

Trabajo de grado como requisito para aspirar al título de Químico

Director

Enrique Mejía Ospino, PhD en Ciencias Químicas

Codirector

Nelson Gutiérrez Niño, Químico y Magister en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2024

Tabla de contenido

Introducción	11
1. Objetivos.	13
1.1 Objetivo General:	13
1.2 Objetivos Específicos:	13
2. Marco Teórico.	14
2.1 Producción de crudo.	14
2.1.1 Recobro terciario o mejorado (EOR).	14
2.1.1.1 Métodos químicos.	14
2.1.1.2 Métodos térmicos.	15
2.1.2 Papel de la nanotecnología en el recobro mejorado del petróleo.	16
2.1.2.1 Factores que afectan la recuperación terciaria al momento de inyectar nano fluidos.	17
2.2 Nanopartículas de magnetita Fe₃O₄.	17
2.2.1 Estructura y propiedades de la magnetita.	18
2.2.2 Síntesis de la magnetita.	20
2.2.3 Aplicación de las nanopartículas de magnetita en el calentamiento electromagnético del crudo pesado.	21
2.3 Óxido de grafeno.	22
2.3.1 Síntesis del óxido de grafeno.	23
2.3.2 Funcionalización del óxido de grafeno magnético.	24
2.3.3 Aplicación del óxido de grafeno magnético en el calentamiento de crudo pesado por microondas.	25
2.4 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno magnético.	26
2.4.1 Espectroscopía ultravioleta visible	26
2.4.2 Espectroscopía infrarroja	28
2.4.2.1 Espectrometría de reflectancia total atenuada (ATR)	30
2.4.3 Espectroscopía de absorción atómica	31
2.5 Técnicas complementarias	33
2.5.1 Ultrasonido	33
2.5.2 Liofilización	34

2.6 Monoestearato de glicerol	34
2.7 Polietileno de alta densidad	35
2.8 Microondas.	36
2.8.1 Magnetrón.	36
2.9 El petróleo y su clasificación.	37
2.10 Viscosidad	40
2.10.1 Viscosidad dinámica y cinemática	41
2.10.2 Ley de Stokes	41
3 Metodología.	44
3.1 Síntesis del óxido de grafeno.	44
3.1.1 Determinación de la concentración del óxido de grafeno.	44
3.1.2 Síntesis del óxido de grafeno funcionalizado con magnetita.	45
3.1.3 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno magnético.	46
3.2 Calentamiento inducido por microondas del crudo pesado combinado con óxido de grafeno magnético.	49
3.3. Separación de la fracción de insolubles en n-heptano.	50
3.4 Análisis de la viscosidad del crudo pesado 11.2°API mezclado con OGM al ser sometido a un calentamiento inducido por microondas.	51
4 Resultados y discusión.	56
4.1 Síntesis del óxido de grafeno magnético.	56
4.2 Concentración del óxido de grafeno.	56
4.3 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno magnético.	58
4.3.1 Espectroscopía ultravioleta-visible.	58
4.3.2 Espectroscopía infrarroja.	59
4.3.3 Absorción atómica.	60
4.4 Calentamiento inducido por microondas del crudo pesado combinado con óxido de grafeno magnético.	65
4.5 Espectros infrarrojos de los crudos modificados con Diesel-Óxido de grafeno magnético inducidos a calentamiento por microondas.	68
4.6 Fracción de insolubles en n-heptano.	73
4.7 Determinación de la viscosidad del crudo pesado 11.2°API modificado con Diesel-Óxido de grafeno magnético por la metodología de la esfera descendente.	75
5 Conclusiones.	81
Recomendaciones.	82

EFECTO DEL OGM EN VISCOSIDAD Y COMPOSICIÓN DEL CRUDO 4

Referencias. 83

Anexos. 86

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación del crudo pesado según su °API	39
Tabla 2. Especificaciones para la síntesis de GOM.....	46
Tabla 3. Muestras preparadas para evaluación de calentamiento inducido por microondas	49
Tabla 4. Especificaciones de los crudos modificados con óxido de grafeno magnético	55
Tabla 5. Valores utilizados para determinar la concentración del óxido de grafeno sintetizado. 57	
Tabla 6. Datos utilizados para la construcción de la curva de calibración	61
Tabla 7. Resultados obtenidos de la determinación de hierro para la síntesis de GOM relaciones 1:2 y 1:3	65
Tabla 8. Grupos funcionales característicos asociados a la banda del espectro infrarrojo	70
Tabla 9. Resultados obtenidos para el fraccionamiento de insolubles en n-heptano.....	75
Tabla 10. Datos de la esfera.....	75
Tabla 11. Resultados tiempos de caída y viscosidad para cuatro crudos diferentes	76
Tabla 12. Resultados tiempos de caída y viscosidad para los crudos modificados con GOM e irradiados con microondas	78

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura de Lewis para la magnetita	18
Figura 2. Modelo de la estructura cristalina de espinela inversa de magnetita	18
Figura 3. Tamaño de partícula y como este afecta los comportamientos magnéticos.....	20
Figura 4. Estructura del óxido de grafeno.....	23
Figura 5. Esquema para la fabricación del óxido de grafeno magnético (GOM).....	25
Figura 6. Tipos de transiciones electrónicas.....	28
Figura 7. Tipos de vibraciones moleculares	30
Figura 8. Esquema de la reflectancia total atenuada (ATR).....	31
Figura 9. Proceso de atomización.....	32
Figura 10. Diagrama de una lámpara de cátodo hueco.....	33
Figura 11. Fórmula estructural del monoestearato de glicerol	35
Figura 12. Monómero de polietileno	35
Figura 13. Esquema de un magnetrón	37
Figura 14. Diagrama de cuerpo libre para la ley de Stokes	42
Figura 15. Pastilla de KBr obtenida para el espectro infrarrojo de óxido de grafeno	47
Figura 16. Preparación de la muestra para absorción atómica y equipo de AA	48
Figura 17. <i>Muestras de GOM relaciones 1:2, 1:3, patrones de hierro y diluyente para absorción atómica</i>	48
Figura 18. Viscosidad para el crudo teca 11.2°API medida en el viscosímetro de torque	53
Figura 19. Tubo de gravedad dispuesto dentro del horno microondas	54
Figura 20. Preparación de los crudos modificados 1 y 2.....	55
Figura 21. Producto obtenido óxido de grafeno magnético 1:3.....	56
Figura 22. <i>Determinación de la concentración del óxido de grafeno</i>	57
Figura 23. Espectro UV-VIS del óxido de grafeno	58
Figura 24. Espectro infrarrojo para el óxido de grafeno y el óxido de grafeno funcionalizado con magnetita.....	60
Figura 25. Curva de calibración para la detección cuantitativa de hierro en las muestras de GOM relaciones 1:2 y 1:3	61
Figura 26. Dilución hecha de las muestras GOM 1:2 y 1:3 para la medida en el equipo de AA .	63
Figura 27. Dispersiones de GOM relación 1:2 a tres concentraciones en Diesel.....	66
Figura 28. Resultados calentamientos blanco crudo-Diesel y dispersiones crudo-Diesel-GOM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de irradiación 1 minuto.....	67
Figura 29. Resultados calentamientos blanco crudo-Diesel y dispersiones crudo-Diesel-GOM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de irradiación 3 minutos	68
Figura 30. Espectros infrarrojos Crudo Teca 11.2°API y mezcla Crudo 11.2°API-Diesel.....	70
Figura 31. Espectros infrarrojos dispersión Crudo-Diesel-GOM relación 1:2 luego de 1 y 3 minutos de radiación microonda.....	71

Figura 32. Espectros infrarrojos dispersión Crudo-Diesel-GOM relación 1:3 luego de 1 y 3 minutos de radiación microonda.....	72
Figura 33. Fracciones obtenidas de la separación de los insolubles en n-heptano del crudo a) insolubles en n-heptano b) Maltenos	73
Figura 34. Relación entre el tiempo de caída y la viscosidad de los crudos 16.4, 18.1, 21.3 y 24.7 °API	77
Figura 35. Gráfico tiempos de caída y viscosidad para los crudos modificados con GOM e irradiados con microondas.	79

Listado de Anexos

Anexo A. Resultados de los calentamientos de las dispersiones crudo-Diesel-GOM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de radiación 1 minuto	86
Anexo B. Desviación estándar, Varianza y Coeficiente de variación para los datos de calentamientos de los crudos modificados irradiados durante 1 minuto.	87
Anexo C. Resultados de los calentamientos de las dispersiones crudo-Diesel-GOM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de radiación 3 minutos.....	87
Anexo D. Desviación estándar, Varianza y Coeficiente de variación para los datos de calentamientos de los crudos modificados irradiados durante 3 minutos.....	88
Anexo E. Medidas de dispersión en la determinación de la viscosidad de los cuatro crudos.....	88
Anexo F. Medidas de dispersión en la determinación de la viscosidad de los crudos modificados con GOM e irradiados con microondas	89

Resumen

Título: Efecto del óxido de grafeno magnético sobre la viscosidad y la composición del crudo pesado cuando este es sometido a un calentamiento inducido por microondas.

Autor: Camilo Andrés Cáceres Ramírez Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: PhD. Enrique Mejía Ospino, Codirector: Msc. Nelson Gutiérrez Niño.

Palabras Claves: Óxido de grafeno magnético, insolubles en n-heptano, viscosidad.

Descripción: El calentamiento del petróleo mediante microondas en combinación con nanopartículas susceptibles a dicha radiación ha sido propuesto como una metodología para aumentar el factor de recobro. Autores, como Al-Farsi et al (2016), han investigado la reducción de la viscosidad del petróleo mediante la incorporación de nanopartículas de óxido de aluminio y titanio.

En el transcurso de esta investigación, se sintetizó óxido de grafeno y se funcionalizó posteriormente con nanopartículas de magnetita. El material fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas como UV-VIS, IR y AA. Se logró una dispersión estable del material utilizando Diesel, que fue mezclada posteriormente con un crudo de 11.2°API. El estudio examinó la variación de la temperatura en un crudo sin modificar y en varios crudos modificados, revelando que el crudo modificado mostró una mayor susceptibilidad a la radiación de microondas. Además, se observó una disminución en el porcentaje de insolubles en n-heptano en estos crudos modificados debido al calentamiento estimulado por microondas.

Finalmente, se determinó la viscosidad para un crudo no modificado como para uno modificado mientras estaba siendo irradiado con microondas usando la metodología de la esfera descendente. Los resultados demostraron una notable disminución de la viscosidad, pasando de 878 cP a 509 cP tanto para el crudo sin modificar como para el crudo modificado, respectivamente.

Abstract

Title: Effect of magnetic graphene oxide on the viscosity and composition of heavy crude oil when it is subjected to microwave-induced heating.

Author: Camilo Andrés Cáceres Ramírez Faculty of Sciences. Chemistry School. Director: Ph.D. Enrique Mejía Ospino, Co-director: Msc. Nelson Gutierrez Niño.

Keywords: Magnetic graphene oxide, insoluble in n-heptane, viscosity.

Description: The heating of oil through microwaves in combination with nanoparticles susceptible to such radiation has been proposed as a methodology to increase the recovery factor. Authors, such as Al-Farsi et al (2016), have investigated the reduction of oil viscosity by incorporating aluminum oxide and titanium nanoparticles.

During this research, graphene oxide was synthesized and subsequently functionalized with magnetite nanoparticles. The material was characterized using spectroscopic techniques such as UV-VIS, IR, and AA. Stable dispersion of the material was achieved using Diesel, which was then mixed with a crude of 11.2°API. The study examined the temperature variation in unmodified crude and several modified crudes, revealing that the modified crude showed greater susceptibility to microwave radiation. Additionally, a decrease in the percentage of insolubles in n-heptane was observed in these modified crudes due to microwave-induced heating.

Finally, viscosity was determined for both unmodified and modified crude while being irradiated with microwaves using the falling sphere methodology. The results demonstrated a notable decrease in viscosity, dropping from 878 cP to 509 cP for both the unmodified and modified crude, respectively.

Introducción

Según el informe de la Agencia Nacional de Hidrocarburos sobre reservas y recursos contingentes hasta el 31 de diciembre de 2022, el factor de recobro en Colombia alcanzó el 23% (Agencia Nacional de Hidrocarburos, 2022). Se conoce que en el país las reservas de petróleo existentes son en su mayoría del tipo pesado, lo cual incentiva la búsqueda de nuevas metodologías que permitan alterar las propiedades de dicho petróleo para que sea más sencillo de extraer y mejorar el factor de recobro, siendo una de ellas el calentamiento del petróleo mediante microondas combinado con materiales sensibles a estas ondas, denominados susceptores, seleccionados por su capacidad para absorber la energía de microondas y convertirla en calor.

Trabajos pioneros de autores como Al-Farsi et al (2016) han explorado el uso de susceptores, específicamente nanopartículas de óxido de aluminio y óxido de titanio. Sus hallazgos indican una notable reducción en la viscosidad del petróleo, pasando de 260 cP a 240 cP, acompañada por un aumento del 40% en el porcentaje de recobro. Otro material destacado en este contexto es la magnetita, según estudios de Roa Ardila et al (2020) la magnetita presenta una alta susceptibilidad a campos electromagnéticos de alta frecuencia, lo que resulta en un aumento de la temperatura en la mezcla de crudo y nanomaterial. Sin embargo, es crucial anclar este óxido de hierro al óxido de grafeno para evitar la agregación, en un estudio realizado por Xu et al (2019) anclaron nanopartículas de magnetita en óxido de grafeno, el cual se lograba dispersar bien en agua bajo radiación microonda, en este artículo se muestra que bajo esta radiación el óxido de grafeno magnético se puede combinar a un crudo pesado.

Teniendo en cuenta lo anterior se plantean diversas preguntas como la posibilidad de generar una compatibilidad entre el crudo y el nanomaterial a través de un medio oleoso como un

combustible del tipo Diesel, además, plantear que sucede con la viscosidad y los componentes de este crudo cuando se genera esta mezcla y se calienta por medio de la irradiación por microondas. La investigación aborda propiedades como la viscosidad y posibles alteraciones composicionales en el aceite, analizadas a través de un viscosímetro de esfera descendente, diversas espectroscopías y estudios de precipitación de insolubles en n-heptano.

1. Objetivos.

1.1 Objetivo General:

Evaluar el efecto del óxido de grafeno magnético sobre la viscosidad y la composición en el crudo pesado mediante la irradiación con microondas.

1.2 Objetivos Específicos:

1. Sintetizar el óxido de grafeno magnético y caracterizarlo por técnicas espectroscópicas como ultravioleta visible, infrarrojo y absorción atómica.
2. Determinar si existe un cambio composicional del crudo generado por el óxido de grafeno magnético y el calentamiento por microondas mediante separación de insolubles en n-heptano, maltenos y espectroscopía infrarroja.
3. Medir la viscosidad de un crudo pesado modificado con óxido de grafeno magnético durante el calentamiento inducido por microondas utilizando la metodología de la esfera descendente.

2. Marco Teórico.

2.1 Producción de crudo.

La producción de crudo implica tres etapas. La primaria se refiere a la recuperación natural generada por la energía inicial de la cual dispone la reserva, dicha energía puede provenir de la expansión de la roca y el fluido, gases en solución, drenaje gravitacional entre otras. La recuperación secundaria se da cuando se inyectan fluidos externos, como agua o gases, se realiza con el fin de mantener la presión y la eficiencia del barrido volumétrico (Sheng, 2011).

2.1.1 Recobro terciario o mejorado (EOR).

La alta demanda de energía global requiere que la industria encuentre nuevos pozos de producción de crudo para satisfacer esta necesidad, sin embargo, existen problemas al momento de encontrar nuevos yacimientos, mencionando algunos, no es posible garantizar nuevos descubrimientos, los nuevos hallazgos pueden existir en zonas de difícil trabajo, la producción de nuevos campos y su perforación sería más costosa que generar nuevos métodos para mejorar la recuperación del petróleo (Sheng, 2011).

Por tales razones, el recobro terciario o mejorado del petróleo se introduce como una solución para aumentar la recuperación de crudo en campos ya existentes, este tipo de recuperación se puede clasificar en métodos térmicos y métodos químicos.

2.1.1.1 Métodos químicos.

Estos métodos consisten en la inyección de productos químicos como polímeros, los cuales aumentan la eficiencia de la inyección de agua; detergentes, usados como surfactantes para reducir la tensión superficial o las fuerzas capilares que impiden que las gotas de aceite se muevan a través del yacimiento. Son algunos de los ejemplos de métodos químicos utilizados para la recuperación terciaria del petróleo (Caballero, Gonzáles, 2018).

2.1.1.2 Métodos térmicos.

La característica de estos métodos es la inyección de calor con el fin de disminuir la viscosidad del crudo pesado, lo cual genera una mejora en el flujo a través del yacimiento. Esta introducción de calor se divide en dos categorías: los métodos convencionales y los no convencionales.

En los métodos convencionales se encuentra la inyección de vapor, el drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD), y la combustión in-situ, sin embargo, dichos procedimientos presentan retos como las altas pérdidas de calor, baja eficiencia en reservorios estrechos y problemas ambientales. (Al-Farsi et al., 2016).

Como posible solución a los inconvenientes presentados anteriormente se generaron metodologías no convencionales, las cuales calientan los fluidos en la formación por ondas electromagnéticas o electricidad, por tal razón, el medio se calienta de manera uniforme, además, el calor generado se da desde adentro, lo cual conlleva a menos pérdidas de calor. Los enfoques no convencionales son: el calentamiento inducido electromagnético, calentamiento eléctrico por resistencias y calentamiento por microondas.

El drenaje gravitacional asistido por microondas (MWAGD) consiste en el calentamiento del yacimiento por varias antenas de microondas instaladas a lo largo de la longitud de una fuente de microondas. El pozo de fuente de microondas está situado por encima de un pozo productor. Cuando las antenas de microondas comienzan a funcionar, el calentamiento dieléctrico origina una rápida transferencia del calor, como resultado del calentamiento la viscosidad disminuye, lo cual mejora el movimiento del fluido a través del yacimiento (Caballero, Gonzáles, 2018).

2.1.2 Papel de la nanotecnología en el recobro mejorado del petróleo.

Aumentar la recuperación de campos ya existentes es una labor importante a nivel global, debido a la creciente demanda de los combustibles fósiles y la disminución de las reservas de petróleo. Las nanopartículas son llamativas en el recobro terciario debido a dos cualidades: su tamaño y la capacidad de manipular su comportamiento.

En los procesos de recobro mejorado lo más importante es que los poros de la roca no se tapen con los fluidos inyectados, lo cual ocasiona problemas como la reducción en la permeabilidad. Por tanto, el uso de nanopartículas cuya escala ronda 100-500 nm permitiría el fácil flujo a través de los poros de la roca, cuyo tamaño usualmente es de 10 micras.

Una propiedad interesante de las nanopartículas es que se distribuyen de mejor manera a través del medio poroso, lo cual ocasiona que exista mayor interacción entre la partícula y el crudo, mejorando propiedades como la conductividad térmica de los fluidos en la roca (Caballero, Gonzáles, 2018).

2.1.2.1 Factores que afectan la recuperación terciaria al momento de inyectar nano fluidos.

En los resultados mostrados en el artículo presentado por Al-Farsi et al (2016) se evidencia que la concentración de las nanopartículas (NPs) es un factor relevante al momento de estudiar el porcentaje de crudo recuperado por la técnica MWAGD, en las figuras 13 y 14 de dicha publicación se evidencia que existen concentraciones óptimas con las que se logra disminuir en mayor grado la viscosidad de la emulsión, sin embargo, a valores superiores de dicha concentración se observa una reducción en el porcentaje de recuperación, debido a factores como la aglomeración de nanopartículas y el taponamiento de los poros y a valores inferiores de concentración no se logra disminuir significativamente la viscosidad de la emulsión.

Otra cualidad relevante de las nanopartículas al momento de la recuperación terciaria es su tamaño, porque si estas son grandes quedarían atrapadas en el poro, y si son pequeñas, aumentaría la densidad de carga y por tanto su repulsión se elevaría generando un atasco (Hendraningrat et al., 2013).

Según la tesis presentada por Caballero Abril (2018) se evidencia que los coloides de nanopartículas se vuelven menos estables con el aumento de la salinidad, debido a la aglomeración de dichas partículas, el aumento de los cationes sodio y calcio aumentan notablemente la retención de NPs en la roca. Por tanto, la salinidad es un factor para tener en cuenta al momento de la inyección de nanofluidos.

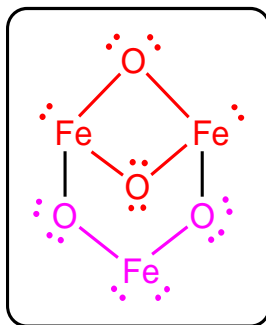
2.2 Nanopartículas de magnetita Fe₃O₄.

2.2.1 Estructura y propiedades de la magnetita.

La magnetita es un óxido de hierro mixto el cual contiene los dos iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en una relación estequiométrica 2:1. A continuación en la Figura 1 se muestra su estructura de Lewis.

Figura 1.

Estructura de Lewis para la magnetita

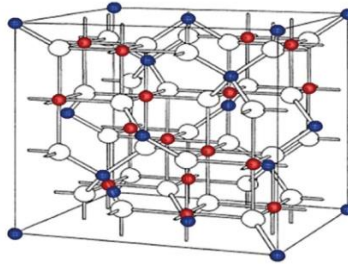


La magnetita tiene una estructura cristalina de espinela inversa, la cual se empaqueta en un sistema cúbico centrado en la cara (FCC) de iones O^{2-} . Posee 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos ocupados por iones de hierro. Los iones Fe^{2+} ocupan los sitios octaédricos, y los iones Fe^{3+} ocupan sitios octaédricos y tetraédricos.

En la Figura 2 se puede observar un modelo de la estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4) mostrando el empaquetamiento FCC de los iones O^{2-} en color blanco, los sitios tetraédricos ocupados por los iones Fe^{3+} en azul, y en rojo los sitios octaédricos ocupados por los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} (Mirabello et al., 2016).

Figura 2.

Modelo de la estructura cristalina de espinela inversa de magnetita



Nota. Adaptado de “Bioinspired synthesis of magnetite nanoparticles” (p.5087), por Mirabelo, 2016, The Royal Society of Chemistry.

El origen de las propiedades magnéticas de la magnetita radica en los electrones de los iones de hierro. El Fe^{3+} en su estado basal posee cinco electrones desapareados en su orbital 3d, mientras que, el ion Fe^{2+} tiene cuatro electrones desapareados y un par apareado en el respectivo orbital. Debido a que los iones en las posiciones octaédricas interactúan a través de los oxígenos con los iones en posiciones tetraédricas se genera una alineación de sus momentos magnéticos de forma antiparalela lo cual genera un comportamiento ferri-magnético.

El comportamiento magnético de la magnetita depende del tamaño de la partícula, si el tamaño es inferior de 20 nm a temperatura ambiente se genera un estado superparamagnético, en este estado los espines se orientan con facilidad en presencia de un campo magnético, sin embargo, pierde inmediatamente su orientación cuando se elimina el campo (Castro et al., 2016).

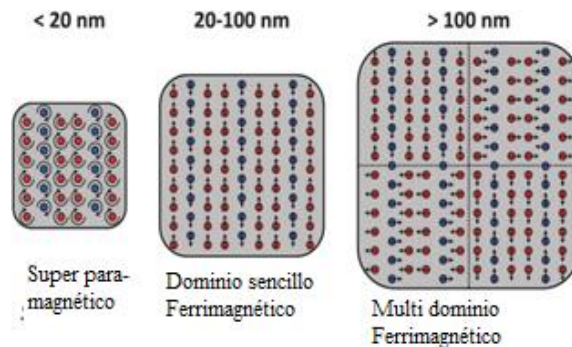
Cuando el tamaño de la nanopartícula se encuentra en un rango de 20 a 100 nm se genera un estado de mono dominio, el cual se puede describir como una alineación de todos los momentos magnéticos como un espín único.

Por último, para tamaños superiores a 100 nm se generan multidominios, los cuales tienen polaridades opuestas dentro del cristal, lo cual ocasiona una disminución en la magnetización debido a la posible cancelación de los momentos magnéticos (Mirabello et al., 2016).

En la siguiente Figura se resumen los diferentes comportamientos magnéticos dependiendo del tamaño de la partícula.

Figura 3.

Tamaño de partícula y como este afecta los comportamientos magnéticos



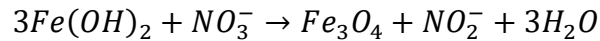
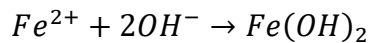
Nota. Adaptado de “Bioinspired synthesis of magnetite nanoparticles” (p.5087), por Mirabelo, 2016, The Royal Society of Chemistry.

2.2.2 Síntesis de la magnetita.

Existen varias rutas para la síntesis de la magnetita algunas de estas son por precipitación, coprecipitación acuosa y la metodología por oxidaciones parciales, esta última, se basa en la oxidación parcial del ion Fe^{2+} la cual ocurre a una temperatura cercana a los $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, la síntesis se divide en dos pasos:

Primero se da la reacción del catión Fe^{2+} con el hidróxido generando $\text{Fe}(\text{OH})_2$, posteriormente una parte del hierro es oxidado a Fe^{3+} por la oxidación parcial, utilizando un agente oxidante suave como el NO_3^- , luego es recristalizado con el remanente de Fe^{2+} para formar la magnetita (Mirabello et al., 2016).

Las ecuaciones químicas que resumen esta síntesis son las siguientes:



La formación de la magnetita por el método de oxidaciones parciales depende de cuanto Fe^{2+} se oxide, el cual logra aumentar su tasa de oxidación cuando se incrementa el pH. Según Sugimoto y Matijevic precursores de la metodología de oxidaciones parciales, el tamaño y la forma de las partículas de magnetita sintetizadas dependen de dos factores.

El primero es un exceso de Fe^{2+} , si este es el caso, el pH del sistema se mantiene cercano al punto isoeléctrico de la magnetita (5.6 - 6.1 a 90 °C) generando que las partículas crezcan por la agregación y recristalización de las partículas pequeñas primarias, generando tamaños de partículas de 400 a 1100 nm.

El segundo factor es un exceso de OH^{-} , lo cual genera que el pH esté muy por encima del punto isoeléctrico de la magnetita, esto carga las partículas que están creciendo, evitando su agregación. En este caso, las partículas crecen por la adición de las especies en solución, generando magnetita de tamaños de 30 a 100 nm (Mirabello et al., 2016).

2.2.3 Aplicación de las nanopartículas de magnetita en el calentamiento electromagnético del crudo pesado.

Los movimientos moleculares son causados por las microondas, dicha propiedad es la responsable de que un fluido sea calentado de manera directa, dando como resultado un calentamiento rápido y localizado.

Los crudos poseen una baja polaridad debido a su estructura hidrocarbonada, lo cual es un problema cuando estos se quieren calentar con microondas, debido a que estos solo afectan a moléculas con altos momentos dipolares, por tanto, las nanopartículas de magnetita son comúnmente utilizadas como susceptores estos son materiales que absorben fuertemente la radiación de las microondas y la convierten en calor.

En el artículo presentado por Roa Ardila et al (2020) se muestra el efecto del calentamiento del crudo por microondas al ser mezclado con magnetita en este artículo se mezcló crudo con diferentes concentraciones de magnetita desde 0 hasta 10 %wt.

Manteniendo un tiempo de 60 s de irradiación se obtienen resultados de temperatura de 36.4, 58.2, 58.2, 60.2, y 69.0 °C para las concentraciones 0, 0.5, 1, 5, 10 %wt respectivamente. Mostrando la efectividad de la magnetita para el calentamiento del crudo.

Sin embargo, las nanopartículas de magnetita tienden a formar agregados, debido a su fuerte anisotropía por la interacción dipolo, lo cual genera que se pierda la dispersabilidad, causando complicaciones en las aplicaciones (Roa Ardila et al., 2020).

Por tanto, el óxido de grafeno es utilizado como solución para evitar que las nanopartículas de magnetita se agreguen, debido a que este funciona como un tipo de soporte que inmoviliza a las nanopartículas.

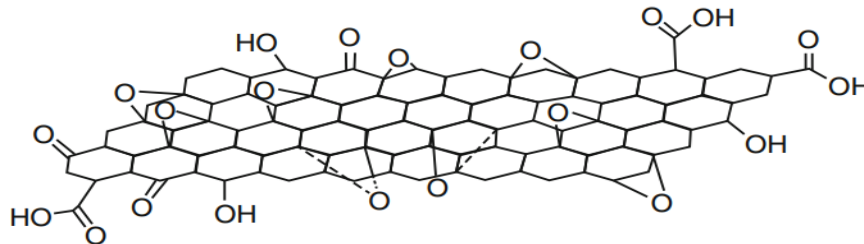
2.3 Óxido de grafeno.

El óxido de grafeno (GO) es una macromolécula orgánica generada de la oxidación química del grafito, y la subsecuente exfoliación en agua, lo cual resulta en hojas de carbono en dos dimensiones, con varios grupos oxigenados en sus planos y periferias. Los grupos funcionales

oxigenados presentes en el óxido de grafeno son: los hidroxilo (OH), epóxido (C-O-C), carbonilo (C=O), y carboxilo (COOH), siendo los dos primeros los grupos dominantes en una capa de GO (Wei Gao, 2015). En la Figura 4 se muestra una posible estructura para el óxido de grafeno.

Figura 4.

Estructura del óxido de grafeno



Nota. Adaptado de Graphene oxide reduction recipes, spectroscopy and applications, por Wei Gao, 2015, Springer.

2.3.1 Síntesis del óxido de grafeno.

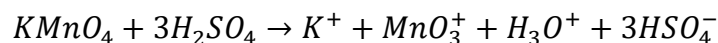
Su primera preparación fue realizada por el químico británico B.C Brodic en el año 1859 cuando este adicionó clorato de potasio (KClO₃) en un líquido de grafito en polvo con ácido nítrico (HNO₃), obteniendo un nuevo compuesto que contenía carbono, hidrógeno y oxígeno.

En el transcurso de los años se han propuesto diferentes metodologías para sintetizar el óxido de grafeno, cada una de ellas mejorando algún aspecto del proceso, como Staudenmaier quien adicionó H₂SO₄ con el fin de aumentar la acidez de la mezcla, además de añadir múltiples alícuotas de solución de KClO₃, sin embargo, esto generaba un riesgo de explosión por el ClO₂ producido.

Posterior a Staudenmaier se propuso el método de Hummers que consistió en oxidar el grafito por una mezcla libre de agua, que contenía H_2SO_4 , $NaNO_3$ y $KMnO_4$ a una temperatura de $45^\circ C$ durante dos horas, este proceso generó un producto con mayor grado de oxidación.

Sin embargo, hoy en día el método más común para la preparación de óxido de grafeno es el método de Tour propuesto en el año 2010 el cual oxida al grafito con 6 equivalentes de $KMnO_4$ en una mezcla 9:1 de H_2SO_4/H_3PO_4 (Wei Gao, 2015).

El heptaóxido de diamagnesio es quien facilita la oxidación del grafito, este óxido proviene del $KMnO_4$ en presencia de un ácido fuerte como es el caso del H_2SO_4 . Las reacciones que genera el Mn_2O_7 son las siguientes (Higginbotham et al., 2010). Hay que tener cuidado debido a que es posible que el Mn_2O_7 explote a temperaturas superiores a $55^\circ C$ o reaccione con la parte orgánica presente en el sistema.



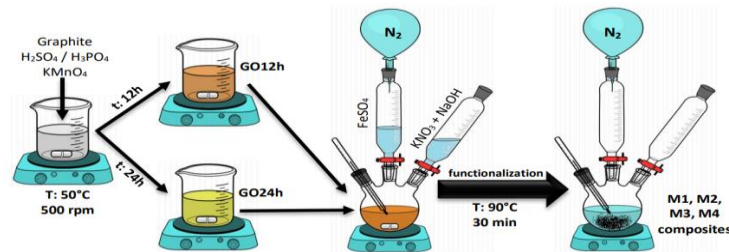
Según Higginbotham et al (2010) el ácido fosfórico provee la ventaja de evitar la oxidación excesiva en las hojas de carbono, debido a que este genera un intermediario cíclico el cual protege los dioles vecinales formados, el mecanismo de cómo H_3PO_4 evita la sobre oxidación se ve en el esquema 2 de dicho artículo.

2.3.2 Funcionalización del óxido de grafeno magnético.

La funcionalización del óxido de grafeno con magnetita se basa en el procedimiento descrito por Gómez et al (2019).

Figura 5.

Esquema para la fabricación del óxido de grafeno magnético (OGM)



Nota. Adaptado de “Facile method to functionalize graphene oxide with variable load of magnetite nanoparticles”, por Gómez, Cabanzo, & Mejía-Ospino, 2019, Journal of Physics: Conference Series.

Como se puede observar en la Figura 5 el material magnético de óxido de grafeno se prepara a través de la oxidación parcial del Fe^{2+} con KNO_3 en condiciones alcalinas y bajo una atmósfera de N_2 .

La mezcla se deja calentar a $90^\circ C$ con agitación constante, posteriormente se añaden 7.2 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.582 g de KNO_3 y 2.88 g de $NaOH$. Se deja la reacción una hora y al terminar este tiempo se genera una dispersión negra, la cual es centrifugada hasta pH 7 y purificada por liofilización.

2.3.3 Aplicación del óxido de grafeno magnético en el calentamiento de crudo pesado por microondas.

El calentamiento del crudo pesado por microondas con el óxido de grafeno magnético se estudia en el artículo realizado por (Roa Ardila et al., 2020). Los resultados presentados por esta investigación muestran que para las concentraciones (0.5, 1, 5 y 10 % wt) de crudo con $GO@Fe_3O_4$

durante un tiempo de irradiación de 60 s se generan temperaturas de 81.9 °C, 88.5 °C, 96.5 °C, 137.7 °C. Lo cual muestra que el calentamiento es más rápido al anclar la magnetita en el óxido de grafeno, debido a que la temperatura se homogeniza más rápido con el GO gracias a la alta conductividad térmica del grafeno (Roa Ardila et al., 2020).

2.4 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno magnético.

La importancia de la caracterización al momento de realizar una síntesis radica en conocer si se logró llegar al producto deseado, utilizando técnicas espectroscópicas se pueden identificar los grupos orgánicos e inorgánicos característicos del óxido de grafeno y el óxido de grafeno funcionalizado con magnetita, las técnicas son las siguientes:

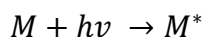
2.4.1 Espectroscopía ultravioleta visible

La espectroscopía ultravioleta visible se basa en la medida de la absorbancia (A) o transmitancia (T) de algún analito de concentración c , disuelto en una solución contenida en una cubeta transparente con un camino óptico b . Una de sus aplicaciones es la identificación de especies orgánicas e inorgánicas.

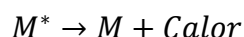
Cuando un haz de luz incide sobre la cubeta este sufre pérdidas por reflexión causadas por dispersiones de la disolución, interacción con las interfases aire/pared, pared/disolución (Skoog, 2001). Para equilibrar estas pérdidas el haz emergente del analito se compara con el haz transmitido de un blanco, el cual solo contiene solvente en la cubeta. De lo anterior, la absorbancia se relaciona con la potencia del haz del blanco y la disolución de la siguiente manera.

$$A = \log \frac{P_{ste}}{P_{disoln}} \quad (1)$$

La absorción de la radiación UV-VIS se puede resumir en dos etapas, la primera consiste en una excitación electrónica de una especie M y un fotón $h\nu$, lo cual genera una especie excitada M^* como se muestra en la ecuación.



La segunda etapa consiste en la relajación de la especie excitada, generalmente esto ocurre por la liberación de calor, sin embargo, se puede dar la descomposición de M^* generando una nueva especie (reacción fotoquímica) o la reemisión de fluorescencia y fosforescencia (Skoog, 2001).



Según la teoría del orbital molecular cuando se combinan dos orbitales atómicos se genera un orbital molecular enlazante de baja energía y un orbital molecular antienlazante de alta energía, donde los electrones de la molécula en estado basal se encuentran en el orbital enlazante.

Los tipos de electrones absorbentes de radiación UV-VIS son los que forman parte de un enlace, los orbitales moleculares que corresponden a enlaces sencillos se llaman sigma σ y los asociados a enlaces dobles son σ y π , además, existen electrones no enlazantes los cuales no participan en ningún enlace y son denominados n.

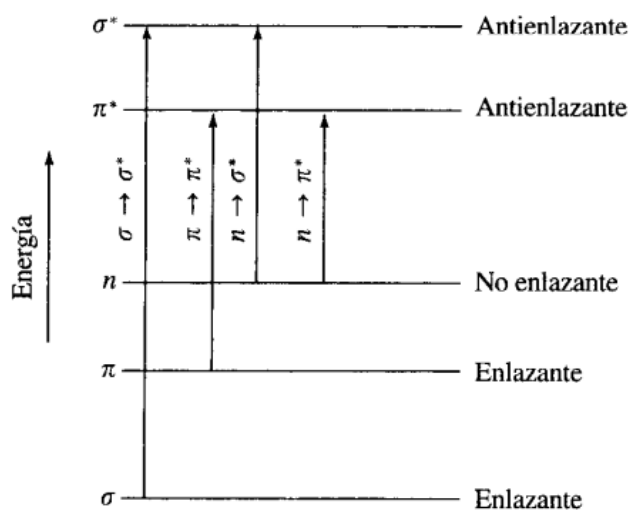
Teniendo en cuenta lo anterior existen cuatro tipos de transiciones electrónicas por absorción de radiación UV-VIS, las cuales se resumen en la Figura 6.

La transición $\sigma - \sigma^*$ común de los enlaces sencillos es difícil de detectar debido al alto costo energético que requiere, necesitando longitudes de onda cercanas a 185 nm, algo similar ocurre con la transición $n - \sigma^*$.

Las transiciones $\pi - \pi^*$ y $n - \pi^*$ son las más comunes en la espectroscopia UV-VIS debido a que sus máximos de absorción se encuentran en la región de 200 a 700 nm. La primera teniendo un coeficiente de absorptividad molar alto ($1000-10000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) debido a que los orbitales π están en el mismo plano, lo cual genera una alta probabilidad de transición, para la segunda, el coeficiente de absorptividad molar es bajo ($10-100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) debido a que se rompe la simetría lo cual genera una transición poco probable.

Figura 6.

Tipos de transiciones electrónicas



Nota. Adaptado de "Principios de análisis instrumental" por Skoog, Holler y Nieman, 2001.

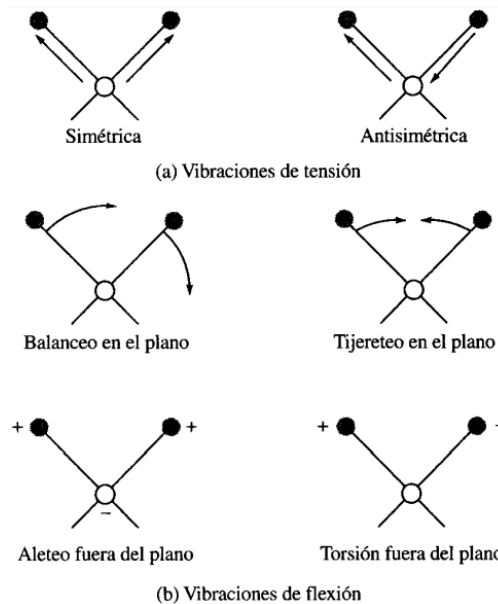
2.4.2 Espectroscopía infrarroja

El espectro electromagnético contiene la región infrarroja a números de onda desde 12800 a 10 cm^{-1} , debido su extensión, esta se divide en tres, el infrarrojo cercano, mediano y lejano, siendo el segundo el más utilizado cuyo intervalo de número de onda abarca los 4000 a 200 cm^{-1} .

A diferencia de la radiación ultravioleta visible o los rayos X, la radiación infrarroja no logra generar transiciones electrónicas, la variación de energía se da en las transiciones de las moléculas de estados de energía vibracional y rotacional a otros, la luz que se absorbe coincide con la frecuencia de la vibración molecular.

En gases las transiciones rotacionales son vistas por líneas bien definidas, sin embargo, los sólidos y líquidos presentan ensanchamiento en su espectro debido a choques e interacciones intramoleculares (Skoog, 2001). La transición vibracional en gases muestra una serie de líneas debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales por cada estado vibracional, por el contrario, para sólidos y líquidos se muestran picos vibracionales ensanchados.

Hay dos tipos de vibraciones moleculares, la tensión y la flexión, siendo la primera de dos tipos simétrica y antisimétrica, causada por un cambio continuo en la distancia a lo largo del enlace, la segunda cambia el ángulo entre dos enlaces y puede ser de cuatro tipos, tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. En la Figura 7 se muestran ejemplos de los tipos de vibraciones moleculares.

Figura 7.*Tipos de vibraciones moleculares*

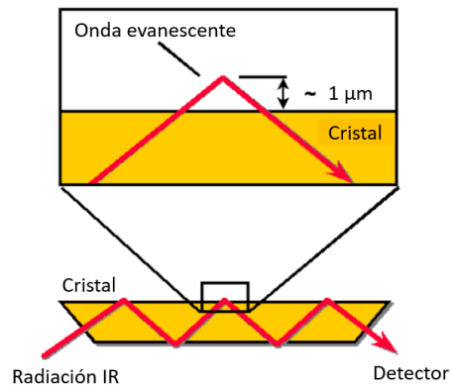
Nota. Adaptado de “Principios de análisis instrumental” por Skoog, Holler y Nieman, 2001.

2.4.2.1 Espectrometría de reflectancia total atenuada (ATR)

La reflectancia total atenuada se basa en el principio de reflexión de la luz, esta se da cuando un haz viaja de un medio denso a uno menos denso, el ángulo con el que ingrese el haz depende en cuanto este se refleje, cuando se alcanza cierto ángulo crítico la reflexión es completa. Cuando el haz se refleja una parte de este penetra una distancia en el material menos denso antes de reflejarse, la radiación que penetra se denomina onda evanescente a longitudes de onda en las que el medio menos denso absorbe la radiación evanescente ocurre atenuación del haz. La información de la muestra se logra con la onda evanescente y la interacción de este con la muestra (Skoog, 2001).

Figura 8.

Esquema de la reflectancia total atenuada (ATR)



Nota. Adaptado de “Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja en el análisis de alimentos” por Mesa, 2019.

2.4.3 Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica ampliamente utilizada para la detección cuantitativa de elementos metálicos, esta se basa en la transición que sufre un átomo de su estado fundamental E_0 a su primer estado excitado E_1 , como la describe la siguiente ecuación.

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

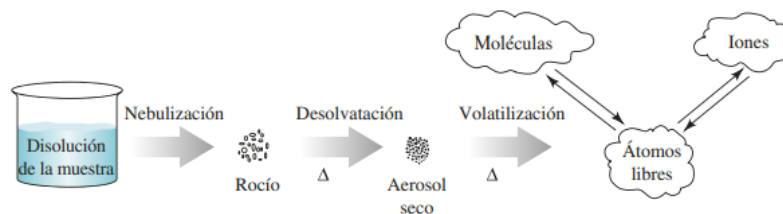
Según la ecuación (2) un átomo puede absorber radiación a una longitud de onda específica, por lo tanto, el interés es medir la radiación absorbida a dicha longitud de onda, ya que según la ley de Lambert-Beer la absorción es proporcional a la concentración (Skoog, 2001).

Los elementos presentes en la muestra se convierten en átomos gaseosos por un proceso llamado atomización de llama. Primero la muestra se introduce para ser llevada al atomizador, esto

se logra a través de un nebulizador el cual introduce de forma constante muestras en forma de una fina dispersión de pequeñas gotas o aerosol, una vez introducida la muestra esta se desolvata por acción de la llama, posteriormente se da la volatilización donde se producen iones, átomos y moléculas las cuales se encuentran en equilibrio (Skoog, 2001). El proceso se resume en la Figura 9.

Figura 9.

Proceso de atomización

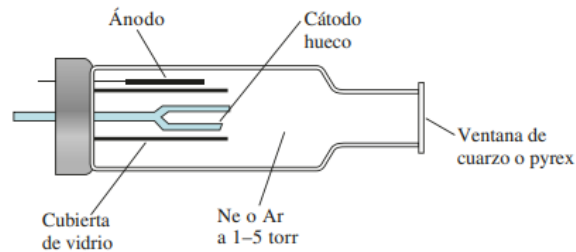


Nota. Adaptado de "Principios de análisis instrumental" por Skoog, Holler y Nieman, 2001.

La fuente de radiación más utilizada en la espectroscopía de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco (Figura 10). Esta se compone de un cátodo metálico del analito que se desea conocer y un ánodo de tungsteno, además, está sellada en un tubo de vidrio con un gas noble. El proceso de expulsión de los átomos del cátodo comienza aplicando una diferencia de potencial de 300 V por los electrodos, lo cual ioniza al gas, generando que sus iones y electrones migren a los electrodos, si el potencial es suficiente se dará la expulsión de los átomos del metal causado por el choque de los cationes con el cátodo. Finalmente, algunos de los átomos emergentes se encuentran en su estado excitado emitiendo a su longitud de onda característica y regresando a su estado basal, para posteriormente ser depositados en el cátodo o las paredes de la lámpara (Skoog, 2001).

Figura 10.

Diagrama de una lámpara de cátodo hueco



Nota. Adaptado de “Principios de análisis instrumental” por Skoog, Holler y Nieman, 2001.

2.5 Técnicas complementarias**2.5.1 Ultrasonido**

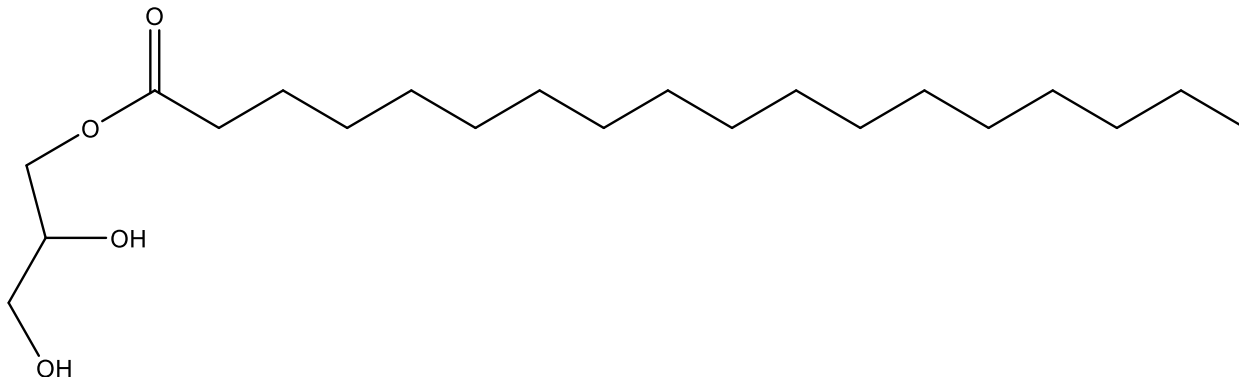
Los ultrasonidos se definen como sonidos fuera del rango que el oído humano puede percibir (20 KHz - 100 MHz). Para la aplicación a procesos químicos se usan frecuencias de 20 a 40 KHz, este campo se denomina sonoquímica el cual se basa en el principio de cavitación acústica, este surge cuando se aplica un pulso en un medio líquido, durante el pulso se dan dos procesos la expansión y compresión, el primero puede generar suficiente presión la cual logra romper las fuerzas de cohesión de las moléculas del líquido, separándolas localmente y creando en ese lugar una burbuja, estas crecen por la adición de gases del medio hasta que alcanzan un valor crítico en el cual la burbuja no logra absorber más energía ultrasónica y finalmente implosiona. Este colapso da como resultado un contacto más fácil entre reactivos inmiscibles o poco solubles generando aplicaciones en procesos de homogenización, dispersión, emulsificación y estabilización (Universidad de Barcelona, 2014).

2.5.2 Liofilización

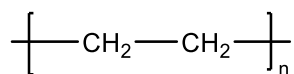
La sublimación es el fenómeno físico en el cual se basa la liofilización, en este proceso se congela la muestra con nitrógeno líquido (-196 °C) o con un ultracongelador y se sublima su solvente a una presión reducida. Los liofilizadores constan principalmente de tres componentes, el primero es la cámara de liofilización, en este lugar se coloca la sustancia a liofilizar, se cierra herméticamente y se trabaja al vacío, el segundo es un condensador con refrigeración, este se comunica con la cámara de liofilización y es donde se condensa el vapor que produce la sublimación, por último, el sistema de vacío elimina el aire de la cámara de liofilización y ayuda en el proceso de sublimación (Universidad de Barcelona, 2014)

2.6 Monoestearato de glicerol

Los monoglicéridos son moléculas orgánicas compuestas por la unión de un glicerol con un ácido graso por un enlace tipo éster. El monoestearato de glicerol pertenece a esta familia de moléculas, compuesto por el éster del ácido esteárico con glicerol, con nombre IUPAC 2,3-dihidroxipropilo de octadecanoato con fórmula molecular $C_{21}H_{42}O_4$, masa molar 358.563 g/mol y apariencia de polvo blanco, además, parcialmente soluble en aceite (Roth GmbH, 2018). Este es usado principalmente como un agente emulsificante no iónico en emulsiones de agua en aceite, con $HLB = 3.8$.

Figura 11.*Fórmula estructural del monoestearato de glicerol***2.7 Polietileno de alta densidad**

El polietileno de alta densidad o HDPE por sus siglas en inglés es un polímero termoplástico con monómero de etileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), se denomina de alta densidad cuando se encuentra en el rango de 940 a 970 Kg/m^3 (Dobbin, 2018). En 1898 se realizó la primera síntesis de polietileno a nivel de laboratorio, llevada a cabo por el químico alemán Hans Von Pechmann quien descubrió un producto de descomposición blanco y ceroso, resultado del calentamiento de diazometano, tras enviar el producto a sus colegas Eugene Bamberger y Friedrich Tschierner los cuales indicaron que la composición era carbono e hidrogeno el cual se repetía en unidades de $-\text{CH}_2-$ (Dobbin, 2018).

Figura 12.*Monómero de polietileno*

Como se puede observar en la Figura 12, el polietileno es un polímero no polar, por lo cual este es casi transparente a la radiación del tipo microondas (Benítez et al., 2007), en estudios realizados por Benítez et al (2007) y Galindo Galiana et al (2016) destacan la baja efectividad del polietileno como susceptible de microondas.

2.8 Microondas.

Las microondas son ondas electromagnéticas las cuales se ubican en el espectro en las regiones de 1 mm a 1 m de longitud de onda. Estas son usadas en telecomunicaciones, aplicaciones médicas y en el calentamiento de materiales (Benítez et al., 2007).

Un microondas convencional consta de dos componentes principales, el primero es el magnetrón, el cual se encarga de generar la radiación y la cavidad resonante cuya función es crear una onda estacionaria.

2.8.1 Magnetrón.

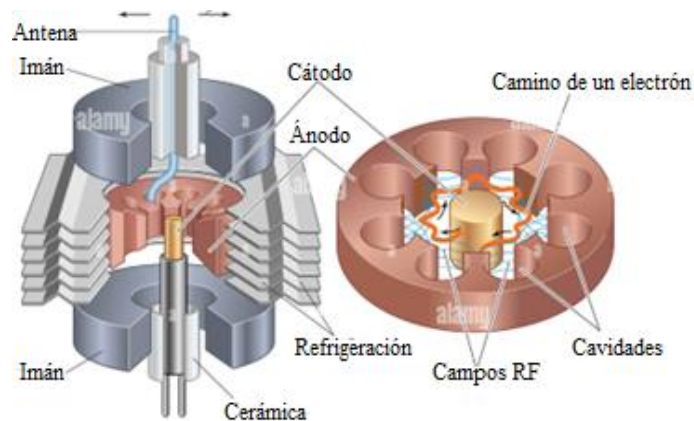
El magnetrón es una cubierta metálica la cual genera la onda electromagnética transformando la energía eléctrica en radiación en el rango de las microondas. Como se puede observar en la Figura 13, este se compone principalmente por su antena, un radiador encargado de disipar el calor y la placa de montaje ubicada entre dos imanes permanentes.

La placa de montaje consta de un cátodo hecho de un filamento de tungsteno y un ánodo de cobre, sobre estos se aplica un voltaje, el cual calienta el filamento causando la emisión de electrones en un proceso conocido como emisión termoiónica. La función del ánodo de cobre es que los electrones producidos se aceleren hasta el, al ser cargas aceleradas estas producen radiación electromagnética. Sin embargo, para aumentar la eficiencia se añaden los imanes permanentes los

cuales se encargan de crear un campo magnético el cual ocasiona el giro de los electrones aumentando el tiempo en el que los electrones viajan por el ánodo. Otro aspecto importante son las cavidades del ánodo, ilustradas en la Figura 13, estas logran generar un oscilador LC. Cuando el electrón producido por el filamento gira alrededor de las cavidades estas crean capacitores con cargas positivas y negativas en sus extremos, las cuales conectadas entre sí por la pared del ánodo interactúan con la parte curva que funciona como la bobina, lo cual genera que las cargas oscilen al mismo tiempo y esta oscilación es la causante de una radiación más eficiente (Jurado & Ortiz, 2013).

Figura 13.

Esquema de un magnetrón



Nota. Adaptado de Elementos de un magnetrón, utilizado para generar energía para los sistemas de radar, hornos de microondas, pantallas de plasma, y los aceleradores lineales Fotografía de stock – por Encyclopedia Britannica Alamy, n.d.

2.9 El petróleo y su clasificación.

El petróleo se define como una mezcla compleja de hidrocarburos, la cual puede contener oxígeno, azufre en forma de: tiofeno, mercaptanos y sulfuros, compuesto nitrogenados como: pirroles, indoles, carbazol, quinolinas, aminas aromáticas y metales como: níquel, vanadio, hierro, sodio, calcio y magnesio (Speight, 2006). Existen tres familias principales de hidrocarburos que componen al crudo las cuales son:

Parafinas: constan de hidrocarburos saturados de cadenas lineales o ramificadas sin estructuras de anillo.

Ciclo parafinas (naftenicos): son hidrocarburos insaturados los cuales contienen uno o más anillos los cuales pueden o no contener cadenas laterales.

Aromáticos: se caracterizan por tener uno o más anillos aromáticos de tipo benceno, naftaleno y fenantreno, estos pueden presentar sustituciones de parafinas o ciclo parafinas.

Al ser el petróleo una mezcla compleja se han propuesto distintas formas de clasificarlo, algunas de estas son, según su composición química, índice de correlación, viscosidad, la distribución de carbono, método de recuperación, punto de fluidez, densidad, grados API y porcentaje de insolubles en n-heptano.

La densidad ha sido una de las propiedades más utilizadas para clasificar el crudo a nivel industrial debido a la posible relación con la cantidad de gasolina y keroseno presente en el petróleo (Speight, 2006). La unidad utilizada con el petróleo son los grados API, los cuales se determinan con la siguiente ecuación.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{GE(15^{\circ}C)} - 131.5 \quad (3)$$

Donde GE es la gravedad especifica la cual es una relación entre la densidad de una sustancia respecto a la densidad del agua.

$$GE = \frac{\rho_{Sustancia}}{\rho_{agua}} \quad (4)$$

Los grados API son útiles debido a que estos clasifican los crudos extrapesados, pesados, medianos y livianos según su rango de °API.

Tabla 1.

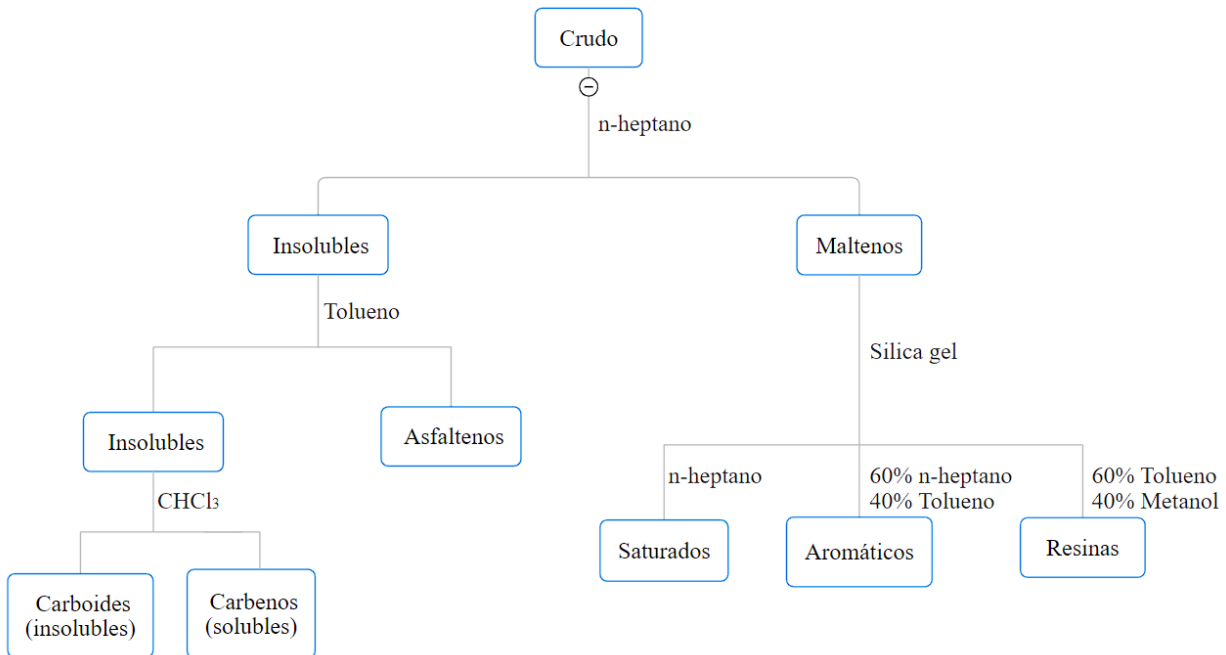
Clasificación del crudo pesado según su °API

Tipo de crudo	°API
Liviano	>30
Mediano	20-30
Pesado	10-20
Extrapesado	<10

Otra forma de clasificar los crudos es con las fracciones generadas por tratamientos con solventes, en general el petróleo se mezcla con un solvente apolar como el n-heptano, se calienta, posteriormente se genera un precipitado el cual se filtra y se cuantifica, las dos fracciones generadas son los insolubles en n-heptano un sólido negro y los maltenos, la fracción que es soluble en el solvente. A continuación, se muestra un diagrama simplificado de este tipo de fraccionamiento.

Diagrama 1.

Clasificación del crudo según su solubilidad en n-heptano.



Como se puede observar en el diagrama 1 los insolubles en n-heptano se dividen en tres familias los cuales son los asfaltenos la parte insoluble en n-heptano, pero soluble en tolueno, los insolubles en tolueno son los carboides y carbenos, para separarlos el ultimo se solubiliza en cloroformo mientras que el primero no. Según Speight (2006) este tipo de compuestos no se encuentran en forma normal en el crudo, son productos de procesos térmicos.

Por último, la fracción de maltenos se divide en tres grupos de compuestos los cuales son saturados, aromáticos y resinas. Estos son productos de elución a través de una columna cromatográfica rellena de silica gel con diferentes mezclas de solventes.

2.10 Viscosidad

La viscosidad de un fluido es una medida de su resistencia a la deformación cortante o angular, esta propiedad se genera por las fuerzas intermoleculares que presente el fluido, la unidad

que representa a este fenómeno en el sistema internacional es el poise (p) los cuales equivalen a $0.10 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ o los centipoise (cp) 0.01 p o $1 \text{ mN} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ (Osorio & Vitelio Caudex, 2018).

2.10.1 Viscosidad dinámica y cinemática

Un esquema clásico que explica la viscosidad dinámica o absoluta son dos placas paralelas de área A , separadas a una distancia dx , las cuales contienen un fluido en su interior. Si la placa inferior permanece inmóvil, y la superior se le aplica una fuerza F que le permita moverse a una velocidad dw , por efecto de las fuerzas de adhesión líquido placa cada capa de líquido comienza a moverse a una velocidad que va desde 0 hasta dw (Osorio & Vitelio Caudex, 2018). Se puede encontrar la relación entre la fuerza (F), el área (A), la viscosidad (η), la velocidad (dw) y la separación de las placas (dx) la cual es:

$$F = \eta A \frac{dw}{dx} \quad (5)$$

Si la viscosidad (η) se relaciona con la densidad (ρ) de un fluido se obtiene la viscosidad cinemática (ν) cuyas unidades en el SI son m^2/s .

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

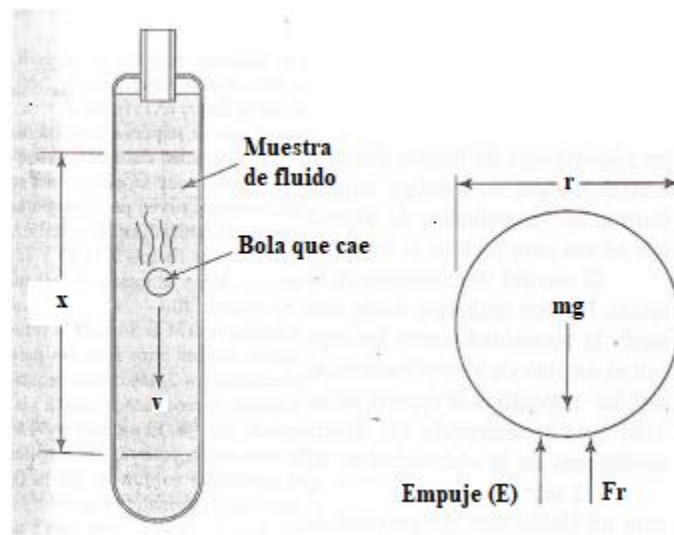
2.10.2 Ley de Stokes

Una manera de estudiar la viscosidad es mediante un viscosímetro de esfera descendente en este una esfera de radio r cae por acción de la gravedad g en un fluido de viscosidad η , a una distancia fija de medición x , este fenómeno se explica a partir de la ley de Stokes.

En la Figura 14 se presenta el diagrama de cuerpo libre de la esfera en la cual actúan tres fuerzas las cuales son el peso (mg), el empuje (E), y una fuerza de rozamiento de la bola con el fluido (Fr).

Figura 14.

Diagrama de cuerpo libre para la ley de Stokes



Nota. Adaptado de MECANICA DE LOS FLUIDOS TEMA 1, n.d.

El peso se define como el producto de la masa por la aceleración de la gravedad, además, la masa de la esfera es igual a el producto de su densidad por el volumen.

$$F = mg \text{ donde } m = \rho_e v \quad (7)$$

Como la bola que cae es de geometría esférica entonces su volumen es igual a:

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ por tanto el peso es } F = \frac{4}{3}\rho_e g \pi r^3 \quad (8)$$

Según el principio de Arquímedes, el empuje se define como el producto de la densidad del fluido ρ_f , el volumen del objeto en el líquido y la aceleración de la gravedad.

$$E = \rho_f \frac{4}{3} \pi r^3 g \quad (9)$$

Según Garcia (2010) la fuerza de rozamiento de la esfera con el fluido se define como:

$$F_r = 6\pi r \eta v \quad (10)$$

De acuerdo con la segunda ley de Newton la sumatoria de fuerzas es igual a la masa por la aceleración, teniendo en cuenta las fuerzas participantes se obtiene la siguiente ecuación de movimiento:

$$ma = mg - E - F_r \quad (11)$$

Cuando la esfera está en contacto con el fluido un tiempo determinado esta alcanza una velocidad constante w , dicha velocidad se logra cuando la aceleración en el sistema es cero, por tanto.

$$F_r = mg - E \quad (12)$$

Al sustituir los términos de las fuerzas de empuje, peso y rozamiento se obtiene:

$$6\pi r \eta v = \frac{4}{3} \rho_e g \pi r^3 - \rho_f \frac{4}{3} \pi r^3 g \quad (13)$$

Cancelando términos semejantes y reordenando la ecuación se obtiene la ley de Stokes:

$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_e - \rho_f)}{9w} \quad (14)$$

El rango de validez de la fórmula de Stokes se determina calculando el número de Reynolds, si este es menor a 1 la fórmula es válida (Garcia, 2010). Dicho número se obtiene de la siguiente manera:

$$\frac{2r\rho_f v}{\eta} < 1 \quad (15)$$

3 Metodología.

3.1 Síntesis del óxido de grafeno.

La síntesis del óxido de grafeno se basa en el método de Tour modificado. Primero, se adicionaron 2 g de grafito de tamaño 20 μm en un vaso de precipitado, luego se añadió una mezcla ácida en proporción 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (65 mL:7 mL). La mezcla se calentó a 50 °C y se homogenizó durante 20 minutos, posteriormente se añadieron 12 g de KMnO_4 , los cuales se añadieron de 0.1g/min, la reacción se llevó a cabo durante 48h. Una vez finalizado el tiempo, la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadió lentamente 10 mL de H_2O_2 al 30% con el fin de detener la oxidación. Posteriormente, la dispersión se diluyó en 500 mL de agua destilada fría (5 °C). Después de esto, el producto se decantó durante 24 horas, su sobrenadante se descartó y el sólido restante se purificó por centrifugación con el fin de eliminar especies contaminantes hasta lograr un pH de 6. Una vez finalizados los lavados el producto se diluyó en 950 mL de agua destilada, para luego aplicar 2 horas de pulsos ultrasónicos a una amplitud del 40 % divididos en 6 ciclos con cada ciclo realizado a 20 minutos para dispersar el óxido de grafito y producir el óxido de grafeno.

3.1.1 Determinación de la concentración del óxido de grafeno.

Para determinar la concentración del óxido de grafeno se tomó una alícuota de 10 mL de la muestra sintetizada en el paso anterior, esta se dispuso en una caja de Petri previamente pesada y se colocó en el horno a una temperatura de 60 °C durante 19 horas para secar el producto. Una

vez seco y por diferencia de pesos se determinó la concentración en la alícuota y se determinaron los gramos de óxido de grafeno en la dispersión.

3.1.2 Síntesis del óxido de grafeno funcionalizado con magnetita.

Para la preparación del óxido de grafeno magnético se sigue la ruta propuesta por Gómez et al (2019) la magnetita se prepara por la oxidación parcial del Fe^{2+} la cual se lleva a cabo por el agente oxidante NO_3^- en condiciones alcalinas. Para la relación 1:2 de GO respecto a Fe_3O_4 se siguió el siguiente procedimiento. Se midieron 31.564 mL de GO (3960ppm) y se adicionaron a un balón de fondo redondo, este se burbujeo con nitrógeno durante 5 minutos, posteriormente se pesó 1.4071 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ el cual se disolvió en 20 mL de agua destilada, luego se midieron 1.4552 g de KNO_3 y 2.2323 g de NaOH , los cuales se disolvieron en 20 mL de agua destilada, finalmente, las soluciones preparadas anteriormente se añadieron al medio de reacción junto con 30 mL más de agua destilada, permitiendo un tiempo de reacción de una hora a 90 °C.

Una vez finalizada la reacción la muestra se purificó por centrifugación, se realizaron seis lavados a 8000 rpm durante 20 minutos cada uno, hasta obtener un pH de 6 en el sobrenadante, Finalmente la muestra se deshidrató mediante liofilización esta se congeló a -30 °C y se trató durante 3 días. Los parámetros usados en la preparación de las diferentes relaciones de magnetita y óxido de grafeno se resumen en la Tabla 2, cabe resaltar que el proceso se repitió para obtener una muestra con una relación de magnetita mayor siguiendo los parámetros de la Tabla 2.

Tabla 2.*Especificaciones para la síntesis de OGM*

GO: Fe ₃ O ₄	GO (g)	FeSO ₄ ·7H ₂ O (g)	KNO ₃ (g)	NaOH (g)
1:2	0.125	0.9306	1.0489	1.5325
1:3		1.4071	1.4552	2.2324

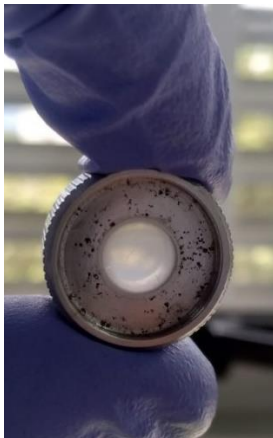
3.1.3 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno magnético.

Para medir el espectro de absorción UV-VIS del óxido de grafeno se siguió el procedimiento propuesto por Luo et al (2009), el cual consiste en preparar una solución acuosa del material a una concentración 30 ppm, dicha solución se llevó a él espectrofotómetro SHIMADZU 2401 PC el cual operó en el rango de 200 a 900 nm.

La caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno magnético por espectroscopía infrarroja se realiza en un equipo FT-IR (Bruker, Tensor 27) equipado con reflectancia total atenuada (ATR) en los rangos de número de onda 4000-500 cm⁻¹. Para establecer la composición se prepararon pastillas con KBr, el procedimiento que se siguió fue el siguiente: primero se pesaron 3 mg del material seco y 35 mg de bromuro de potasio, los cuales se añadieron a un mortero de ágata en el cual el material y la sal se pulverizaron y homogenizaron, posteriormente la mezcla se llevó a un pastillero en el cual se le aplicó suficiente presión hasta lograr la consistencia de una pastilla transparente (Figura 15).

Figura 15.

Pastilla de KBr obtenida para el espectro infrarrojo de óxido de grafeno



La cuantificación de hierro en el óxido de grafeno magnético se realiza por absorción atómica en el equipo Thermo Electron S4, para su determinación primero se realizó la digestión ácida del material, para lograrlo se pesaron 20 mg de OGM en un vidrio reloj, luego, se preparó una solución ácida al 4% v/v de HCl al 37% y HNO₃ al 65%, se midieron 27.03 mL del primer ácido y 15.38 mL del segundo, estos se llevaron a un balón aforado de 250 mL y se ajustó hasta el volumen deseado con agua destilada, una vez preparado el ácido se añadieron 10 mL del diluyente y 5 gotas de peróxido de hidrogeno, a la muestra, esta se calentó a una temperatura de 80 °C durante 1 hora hasta ver una disolución de color amarillo la cual se llevó a casi sequedad, la materia orgánica restante se filtró por gravedad y posteriormente la solución es llevada cuantitativamente a un balón aforado de 25 mL. En la Figura 17 se muestra el proceso de digestión, filtrado de la materia orgánica y el equipo de absorción atómica.

Figura 16.

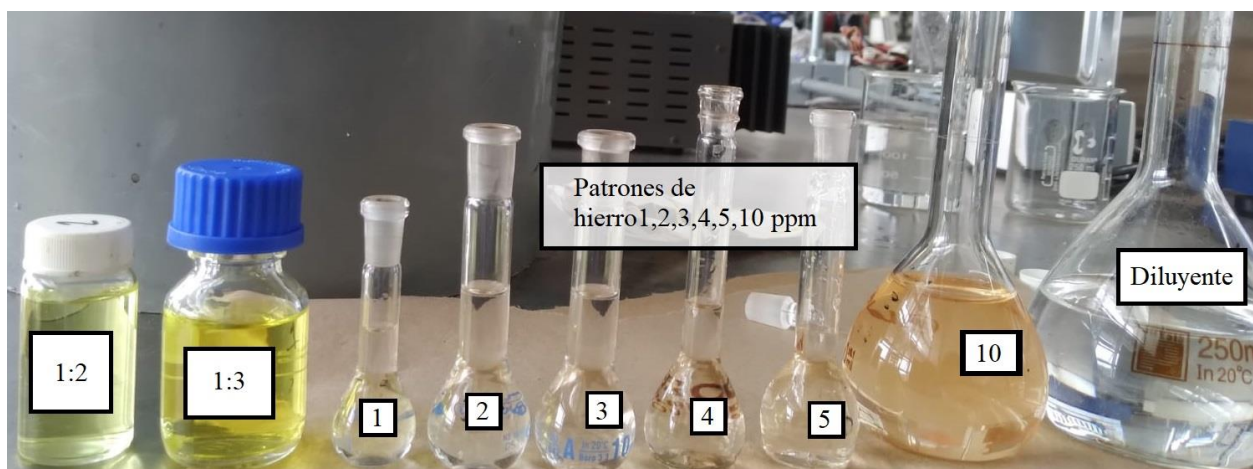
Preparación de la muestra para absorción atómica y equipo de AA



Seguido se prepararon las soluciones patrón de hierro de concentración conocida para llevar a cabo una curva de calibración las concentraciones usadas son de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 ppm. En la Figura 18 se muestran los patrones preparados.

Figura 17.

Muestras de OGM relaciones 1:2, 1:3, patrones de hierro y diluyente para absorción atómica



3.2 Calentamiento inducido por microondas del crudo pesado combinado con óxido de grafeno magnético.

Primero se prepararon los blancos de crudo, crudo-Diesel y luego las dispersiones Diesel-OGM. La dispersión Diesel-OGM relación 1:2 de concentración 200 ppm se preparó de la siguiente manera: se pesaron 2.3 mg de OGM relación 1:2 los cuales se mezclaron con 9 mL de Diesel, luego, se añadieron 90 mg de monoestearato de glicerol, esta mezcla se llevó a ultrasonido donde se aplicaron pulsos 1:1 de amplitud al 30% durante 5 minutos hasta que se observó una dispersión estable, una vez lograda, esta se mezcló en un baño ultrasónico durante 3 horas con 1 g de crudo teca 11.2°API. En la tabla 3 se resumen los parámetros de las muestras preparadas, para las muestras de OGM relación 1:3 se tomaron parámetros similares de esta tabla.

Tabla 3.

Muestras preparadas para evaluación de calentamiento inducido por microondas

Muestra	Peso Crudo (g)	Peso OGM (mg)	Peso Magnetita (mg)	Volumen de Diesel (mL)	Peso mono estearato de glicerol (g)
Blanco crudo	1	-	-	-	-
Blanco Diesel-Crudo	1	-	-	1	-
M1 ^a	1	2.3	1.8		
M2 ^b	1	15.5	9.0	9	90
M3 ^c	1	22.9	17.9		

Nota: ^a Dispersión Crudo-Diesel-OGM 200 ppm ^b Dispersión Crudo-Diesel-OGM 1000 ppm ^c Dispersión Crudo-Diesel-OGM 2000 ppm

Para estudiar los efectos del calentamiento de las microondas sobre el crudo se analizó la variación de temperatura que se generó cuando este es expuesto a irradiación durante tiempos de 1 y 3 minutos. El procedimiento que se realizó fue el siguiente: se dispuso 1 g de crudo teca 11.2°API en un recipiente de PEAD se registró su temperatura, posteriormente, se introdujo en un horno microondas, finalizado el tiempo de irradiación se registró inmediatamente la temperatura de la muestra reportándose la diferencia entre la temperatura inicial y la final. El mismo procedimiento se realizó para el blanco Diesel, crudo-Diesel, realizando triplicado de cada uno.

El procedimiento anterior se repite para las muestras de crudo modificadas con óxido de grafeno magnético relación 1:2 de concentraciones 200, 1000, 2000 ppm y para el crudo modificado con el óxido de grafeno magnético relación 1:3 de concentraciones 200, 1000 y 2000 ppm. Los datos de las preparaciones de estas dispersiones se resumen en la Tabla 3.

Una vez tratadas las muestras de crudo modificadas por el calentamiento inducido por microondas se tomó el espectro infrarrojo de cada una de ellas, esto se hizo operando el equipo en el modo de reflectancia total atenuada (ATR).

3.3. Separación de la fracción de insolubles en n-heptano.

Para separar la fracción de insolubles en n-heptano del crudo se realizó el siguiente procedimiento siguiendo la norma ASTM D-3279: en un balón de fondo redondo (250 mL) previamente pesado se midió 1 g de crudo, posteriormente se adicionó 100 mL de n-heptano por cada g de muestra añadida, luego, la muestra se agitó y se permitió un calentamiento a reflujo durante 30 minutos, una vez finalizado el tiempo se dejó enfriar durante 1 hora a temperatura ambiente para permitir la precipitación de los insolubles en n-heptano.

Con el fin de separar los máltenos de los insolubles en n-heptano se filtró por gravedad la muestra tratada anteriormente con un papel filtro seco, luego, se realizaron 3 lavados con 10 mL de n-heptano, finalmente el papel filtro se secó en el horno a 107 °C durante 20 minutos, y se pesó a temperatura ambiente. Se determinó el porcentaje en masa de los insolubles en n-heptano (%n-C₇) de la siguiente manera

$$\%n - C_7 = \left(\frac{\text{masa total insolubles}}{\text{masa total muestra}} \right) * 100 \quad (16)$$

El solvente presente en la fracción de maltenos se separó utilizando un roto evaporador operando a una temperatura de 55 °C y presión de 60 mmHg. Finalmente, el balón de los maltenos obtenidos se pesó para determinar el porcentaje en masa de esta fracción.

Se realizó el mismo procedimiento para el blanco de crudo-Diesel y las muestras de crudo modificadas expuestas a 3 minutos de radiación de concentración 2000 ppm de OGM relaciones 1:2 y 1:3, estos dos últimos experimentos se realizaron dejando enfriar la muestra a temperatura ambiente durante 12 horas y posteriormente se siguió el procedimiento descrito anteriormente.

3.4 Análisis de la viscosidad del crudo pesado 11.2°API mezclado con OGM al ser sometido a un calentamiento inducido por microondas.

Para estudiar la viscosidad del crudo combinado con el material magnético y el calentamiento inducido por microondas se sigue el procedimiento propuesto en el manual de prácticas del laboratorio de fisicoquímica (Laboratorio de fisicoquímica, n.d.), en la práctica de medidas de viscosidad con el viscosímetro de esfera descendente.

Primero se midió el radio de la esfera usada, se mantuvo una distancia fija de 10 cm a la cual se mueve la esfera, se calculó la densidad de la esfera, para ello esta se pesó y se determinó su volumen por su fórmula:

$$v = \frac{4}{3}\pi * r^3 \quad (17)$$

En el caso de viscosímetros con esferas descendentes se puede simplificar el cálculo de la viscosidad añadiendo una constante esférica K la cual es el resultado de la combinación de las cantidades constantes de la ecuación 14, por tanto, la nueva ecuación tiene la siguiente forma:

$$\eta = Kt(\rho_e - \rho_f) \quad (18)$$

Donde η es la viscosidad del fluido en cP, K es una constante de la esfera en $\text{mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$ t es el tiempo de caída de la esfera en la distancia fija de 10 cm en segundos, ρ_e y ρ_f son la densidad de la esfera y la densidad del fluido respectivamente en unidades de g/cm^3 .

La constante K se determinó tomando como referencia la viscosidad medida de un crudo 11.2 °API, dicha propiedad se midió en un viscosímetro de torque Brookfield DV2T Figura 22.

Figura 18.

Viscosidad para el crudo teca 11.2°API medida en el viscosímetro de torque



Conocida la viscosidad del crudo 11.2 °API se midieron los tiempos de caída de la esfera en este fluido, este proceso se realizó por triplicado. Con los datos de viscosidad, tiempos de caída, densidad de la esfera y del fluido se determinó la constante K reemplazando los términos en la siguiente ecuación

$$\frac{\eta}{t(\rho_e - \rho_f)} = K \quad (19)$$

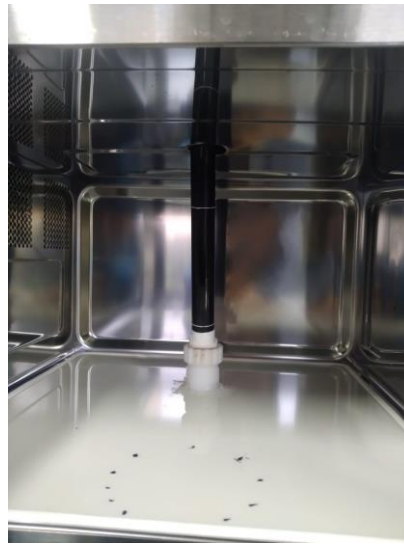
Determinados los datos de la esfera y la constante K, se realizó una curva en la cual se relaciona la viscosidad determinada con la ecuación 18 con los tiempos de caída de cuatro crudos °API 16.4, 18.1, 21.3 y 24.7.

El procedimiento que se siguió para determinar los tiempos de caída fue el siguiente, se pesó el tubo vacío, posteriormente se llenó y pesó con cada uno de los crudos mencionados anteriormente, se mantuvo una masa similar para todos los casos, el tubo se dispuso sobre una

superficie dentro del horno microondas (Figura 19) donde se mantuvo un ángulo fijo de 10° , establecido el montaje se dejó caer la esfera desde la misma altura, finalmente se cronometró el tiempo de caída por triplicado para cada crudo.

Figura 19.

Tubo de gravedad dispuesto dentro del horno microondas



Finalizada la curva se prepararon cuatro crudos modificados con el óxido de grafeno magnético a partir del crudo 11.2°API , las especificaciones de las preparaciones se resumen en la Tabla 4. El procedimiento que se realizó fue el siguiente, se pesaron las masas de la Tabla 4, una vez pesadas se llevaron a un baño ultrasónico (Figura 20) durante cinco horas a 30°C .

Tabla 4.*Especificaciones de los crudos modificados con óxido de grafeno magnético*

Crudo N°	Masa OGM 1:2 (mg)	Masa OGM 1:3 (mg)	Masa Crudo (g)	Masa de Diesel (g)	Concentración (ppm)
1	26.95	0	51.39	2.52	500
2	53.91	0	51.39	2.52	1000
3	0	29.485	56.46	2.51	500
4	0	58.96	56.46	2.51	1000

Figura 20. *Preparación de los crudos modificados 1 y 2.*

Una vez preparados los crudos modificados, se determinó el tiempo de caída de la esfera en presencia de irradiación de microondas, para esto se dispuso el tubo dentro del horno microondas como en la Figura 19, una vez dentro se puso un tiempo de radiación de 8 minutos, al segundo minuto de radiación se dejó caer la esfera desde la misma altura y se registraron los

tiempos de caída. Este procedimiento se siguió para los cuatro crudos modificados y un blanco de crudo sin óxido de grafeno magnético, todos los experimentos se realizaron por triplicado.

4 Resultados y discusión.

4.1 Síntesis del óxido de grafeno magnético.

En la figura 21 se puede observar el óxido de grafeno magnético relación 1:3 del cual se obtuvieron 0.4471 g, del óxido de grafeno magnético relación 1:2 se obtuvieron 0.3272 g, además, en esta misma imagen se muestra el carácter magnético del material sintetizado.

Figura 21.

Producto obtenido óxido de grafeno magnético 1:3



4.2 Concentración del óxido de grafeno.

Los datos necesarios para determinar la concentración del óxido de grafeno de tiempo de oxidación 48 horas se resumen en la Tabla 5, además, en la Figura 22 se muestra el producto utilizado en la determinación de la concentración del óxido de grafeno .

Figura 22.

Determinación de la concentración del óxido de grafeno

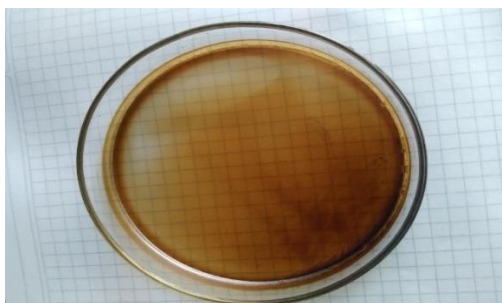


Tabla 5.

Valores utilizados para determinar la concentración del óxido de grafeno sintetizado

Caja Petri (g)	Caja Petri + GO seco (g)	GO seco (g)	Alícuota tomada (mL)	Volumen total del GO (mL)
45.2828	45.3224	0.0396	10	950

La concentración se determinó de la siguiente manera:

$$[GO] = \frac{\text{gramos de GO seco}}{\text{mL de Alícuota}}$$

Al reemplazar los términos y convertirlos a unidades de partes por millón se obtiene que la concentración es 3960 ppm.

$$[GO] = \frac{0.0396 \text{ g}}{10 \text{ mL}} * \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} * \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 3960 \text{ ppm}$$

Con este dato se calculan los gramos de óxido de grafeno presentes en la dispersión.

$$0.95 \text{ L} * \frac{3960 \text{ mg}}{1 \text{ L}} * \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} = 3.762 \text{ g}$$

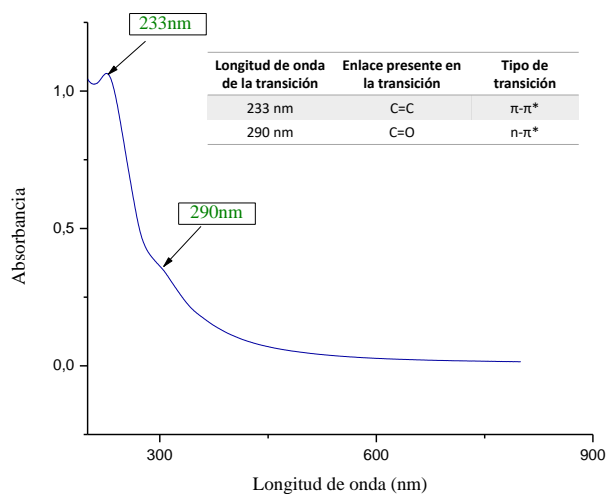
4.3 Caracterización del óxido de grafeno y el óxido de grafeno magnético.

4.3.1 Espectroscopía ultravioleta-visible.

En la Figura 23 se muestra el espectro UV-VIS del óxido de grafeno, en este se observa un máximo de absorción en 233 nm que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ del enlace C=C, en 290 nm se observa un hombro correspondiente a la transición $n-\pi^*$ del enlace C=O presente en el material, estos resultados coinciden con la literatura presentada por Luo et al (2009) y Paredes et (2008).

Figura 23.

Espectro UV-VIS del óxido de grafeno

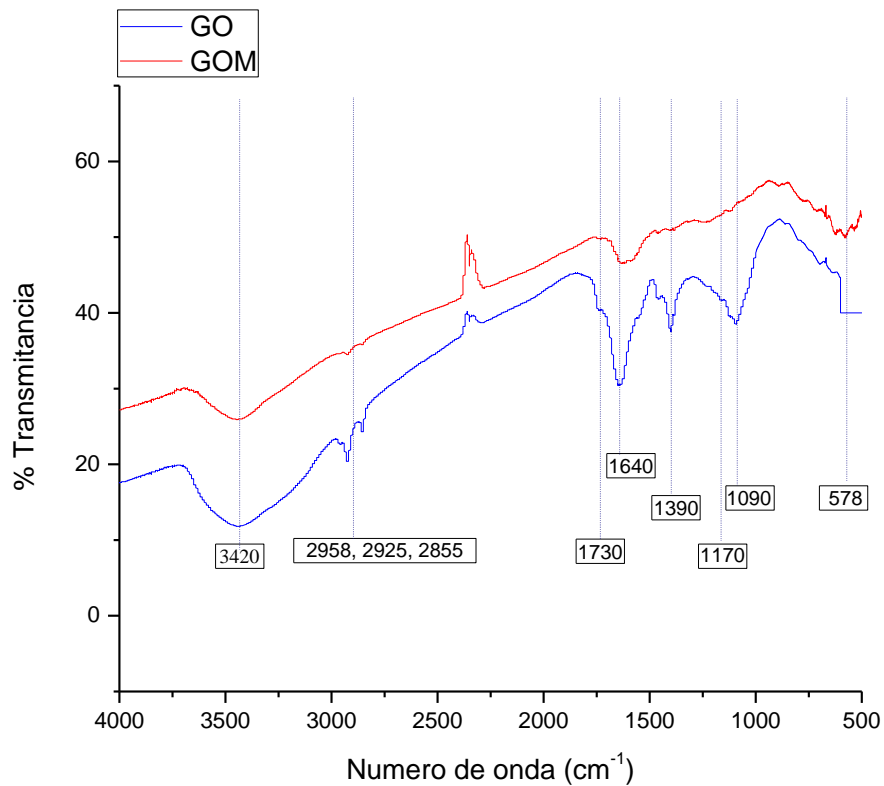


4.3.2 Espectroscopía infrarroja.

En la Figura 24 se presenta el espectro infrarrojo obtenido para el óxido de grafeno (curva azul) y el óxido de grafeno funcionalizado con magnetita (curva roja), en este se presentan los grupos funcionales característicos del material, donde se observan las bandas correspondientes a la vibración de la tensión O-H en 3420 cm^{-1} , y la vibración de torsión O-H en 1390 cm^{-1} , se observan las bandas de la tensión C-H de los carbonos sp^2 y sp^3 presentes en el nanomaterial en los números de onda $2958, 2925, 2855\text{ cm}^{-1}$, se observa la vibración de tensión característica de los grupos carbonilo C=O en 1730 cm^{-1} , en 1640 cm^{-1} se muestran los estiramientos del grupo C=C correspondientes a regiones que no se lograron oxidar, en la región de 1170 a 1090 cm^{-1} se muestran las bandas correspondientes a los enlaces C-O-C de los grupos epóxido y C-O del grupo alcóxido respectivamente. Finalmente, en 578 cm^{-1} se muestra la banda característica para la vibración de tensión del enlace Fe-O.

Figura 24.

Espectro infrarrojo para el óxido de grafeno y el óxido de grafeno funcionalizado con magnetita



4.3.3 Absorción atómica.

En la Tabla 6 se presenta la concentración de los patrones de hierro usados para preparar la curva de calibración con su respectiva respuesta del equipo. Con los datos de los patrones se construye la curva de calibración Figura 25.

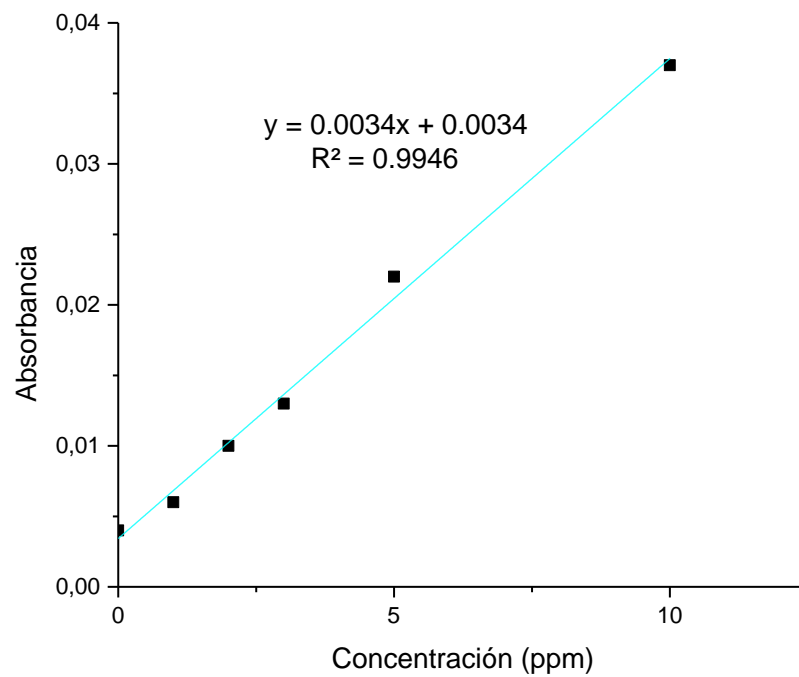
Tabla 6.

Datos utilizados para la construcción de la curva de calibración

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0.004
1	0.006
2	0.010
3	0.013
5	0.022
10	0.037

Figura 25.

Curva de calibración para la detección cuantitativa de hierro en las muestras de OGM relaciones 1:2 y 1:3



Con la ecuación dada por la curva de calibración y los valores de absorbancia 0.017 y 0.025 obtenidos por las muestras de OGM relaciones 1:2 y 1:3 respectivamente, se determina la concentración de cada uno de ellos de la siguiente manera:

$$y = 0.0034x + 0.0034$$

Al despejar la variable x correspondiente a la concentración se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{y - 0.0034}{0.0034} = x$$

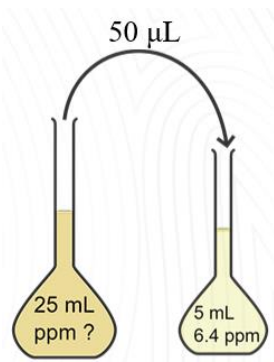
Reemplazando el valor de absorbancia 0.025 obtenido para la muestra de OGM 1:3 se obtiene que la concentración es 6.35 ppm.

$$\frac{0.025 - 0.0034}{0.0034} = x = 6.35 \text{ ppm}$$

Esta concentración corresponde a la dilución realizada al momento de la medida la cual se aforó a 5 mL a partir de una alícuota de 50 μ L proveniente de la solución original de la cual se hizo la digestión y se aforó a 25 mL.

Figura 26.

Dilución hecha de las muestras OGM 1:2 y 1:3 para la medida en el equipo de AA



Conociendo la alícuota tomada de la solución original, el volumen final al cual se aforó y la concentración de la dilución se calcula la concentración de la solución original de la siguiente manera:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

Al reemplazar en la ecuación de diluciones se obtiene que la concentración para la solución original de la muestra OGM 1:3 es la siguiente:

$$C_i = \frac{6.4 \text{ ppm} * 5 \text{ mL}}{0.05 \text{ mL}} = 640 \text{ ppm}$$

Con el dato de la concentración y el volumen al cual se aforaron las soluciones originales (25 mL) se determinaron los miligramos de hierro presentes en la masa de muestra que se tomó al momento de realizar la digestión 20.5 mg para el OGM 1:3.

$$640 \text{ ppm} * 0.025 \text{ L} = 15.95 \text{ mg}$$

Con este valor, el peso usado en la digestión y el peso total de la muestra sintetizada 327.2 mg y 447.1 mg para el OGM 1:2 y 1:3 respectivamente se obtiene la cantidad de hierro obtenida en la síntesis de la siguiente manera.

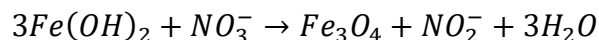
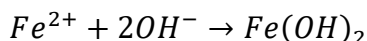
Para el OGM relación 1:2 se obtuvieron 161.34 mg de hierro sintetizados.

$$327.2 \text{ mg de muestra} * \frac{10.01 \text{ mg de Fe}}{20.3 \text{ mg de muestra}} = 161.34 \text{ mg de hierro}$$

Para el OGM relación 1:3 se obtuvieron 347.86 mg de hierro sintetizados.

$$447.1 \text{ mg de muestra} * \frac{15.95 \text{ mg de Fe}}{20.5 \text{ mg de muestra}} = 347.86 \text{ mg de hierro sintetizados}$$

El rendimiento de la reacción se determinó utilizando las reacciones que describen la síntesis.



Para el óxido de grafeno magnético relación 1:3 se partió de 1.4071 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, utilizando las relaciones estequiométricas proporcionadas por las reacciones se puede calcular la cantidad de hierro teórica de la siguiente manera:

$$1.4071 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O * \frac{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{278.02 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O} * \frac{1 \text{ mol } Fe^{+2}}{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O} * \frac{1 \text{ mol } Fe(OH)_2}{1 \text{ mol } Fe^{+2}}$$

$$= 0.005061 \text{ mol } Fe(OH)_2$$

Utilizando la relación estequiométrica y la masa molar de la magnetita se obtiene:

$$0.005061 \text{ mol } Fe(OH)_2 * \frac{1 \text{ mol } Fe_3O_4}{3 \text{ mol } Fe(OH)_2} * \frac{231.553 \text{ g } Fe_3O_4}{1 \text{ mol } Fe_3O_4} = 0.39064 \text{ g de } Fe_3O_4$$

Es decir, teóricamente se deben obtener 390.64 mg de Fe_3O_4 y experimentalmente se obtuvieron 347.86 mg por tanto el rendimiento de la reacción fue de 89.04%.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{347.86 \text{ mg } Fe_3O_4}{390.64 \text{ mg } Fe_3O_4} * 100 = 89.04\%$$

Este mismo cálculo se realizó para el óxido de grafeno magnético relación 1:2, los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7.

Resultados obtenidos de la determinación de hierro para la síntesis de OGM relaciones 1:2 y 1:3

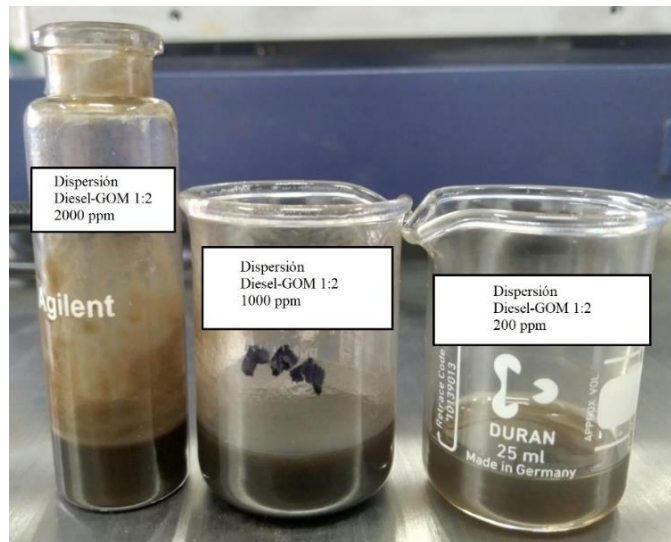
Muestra	Peso Digestión (mg)	Fe en Digestión (mg)	Muestra total (mg)	Fe experimental (mg)	Fe teórico (mg)	% Rendimiento	Relación OG:Magnetita experimental
OGM 1:2	20.3	10.01	327.2	161.34	258.33	62.40	1:1.29
OGM 1:3	20.5	15.94	447.1	347.86	390.64	89.04	1:2.78

4.4 Calentamiento inducido por microondas del crudo pesado combinado con óxido de grafeno magnético.

En la figura 27 se muestran las dispersiones del óxido de grafeno magnético relación 1:2 en Diesel a tres diferentes concentraciones del material.

Figura 27.

Dispersiones de OGM relación 1:2 a tres concentraciones en Diesel



En las Figuras 28 y 29 se resumen los resultados obtenidos para los calentamientos del blanco Crudo-Diesel y las distintas dispersiones de crudo-Diesel-OGM a distintas concentraciones de este último (200, 1000 y 2000 ppm) a dos tiempos de radiación distintos, 1 minuto y 3 minutos. Los datos se reportan como un delta de temperatura entre la temperatura inicial antes de la radiación y la temperatura al finalizar el experimento.

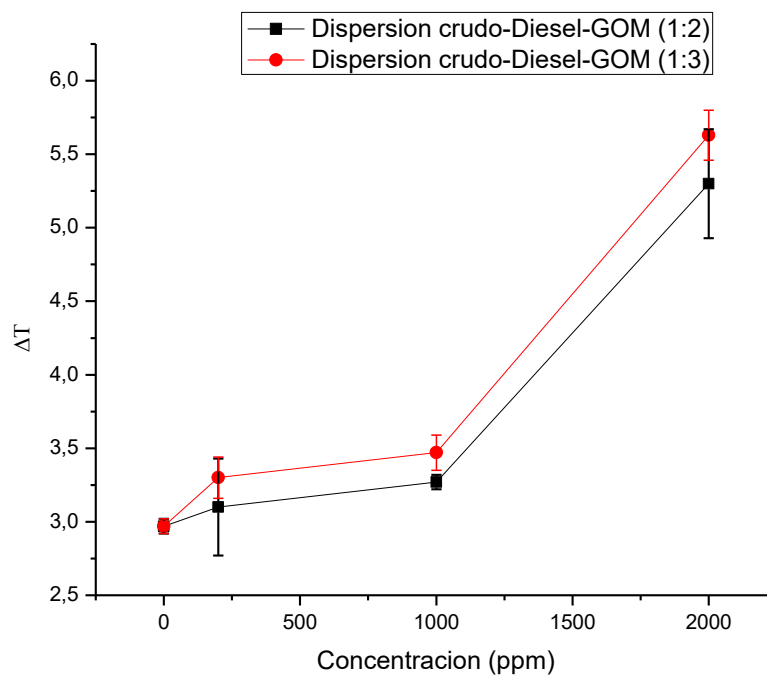
Se puede observar en los resultados obtenidos (Figuras 28 y 29) que la presencia del nanomaterial en relaciones 1:2 o 1:3 a concentraciones de 200 hasta 2000 ppm eleva la variación de la temperatura respecto al blanco Crudo-Diesel donde este reporta un $\Delta T = 2.97\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $7.30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 1 minuto y 3 minutos de radiación respectivamente. Se puede ver que el material logra comportarse como un suceptor de las microondas consiguiendo elevar la temperatura de los líquidos poco a poco a fines a esta radiación.

Analizando un segundo caso en el cual varía el tiempo de radiación y se mantienen constantes la concentración y las relaciones óxido de grafeno: Magnetita. Se observa que el tiempo

dado de radiación afecta el incremento de la temperatura, como ejemplo, la relación 1:3 a 2000 ppm pasa de $\Delta T = 5.63$ a 14.33 °C (Figuras 28 y 29) para 1 minuto de radiación y 3 minutos de radiación respectivamente.

Figura 28.

Resultados calentamientos blanco crudo-Diesel y dispersiones crudo-Diesel-OGM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de irradiación 1 minuto

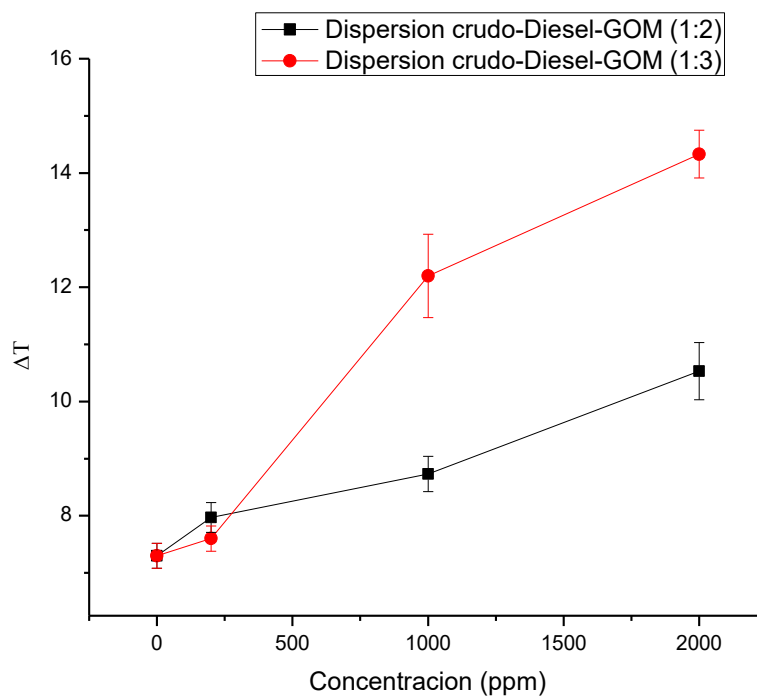


Otro caso que se puede analizar, es a un tiempo de radiación constante 1 o 3 minutos y relación de magnetita respecto a óxido de grafeno constante, la variación de la temperatura se ve afectada por la concentración del OGM, por ejemplo, para 3 minutos de radiación (Figura 29) y relación 1:2 el ΔT va desde 7.97 , 8.73 y 10.53 °C para las concentraciones 200, 1000 y 2000 ppm respectivamente, lo cual muestra que el incremento de la temperatura depende de la concentración a la cual se encuentre el nanomaterial.

En un último caso en el cual se varía la relación óxido de grafeno: Magnetita y se mantienen constantes los tiempos de radiación y la concentración a la cual se encuentra el nanomaterial se observa que para las relaciones 1:2 y 1:3 a concentración 2000 ppm y radiación 3 minutos su ΔT varía desde 10.53 °C hasta 14.33 °C (Figura 29) lo cual muestra que el segundo caso genera una elevación de la temperatura mayor que el primero. Finalmente, en los Anexos B y D se presentan la desviación estándar, la varianza y el coeficiente de variación de los datos.

Figura 29.

Resultados calentamientos blanco crudo-Diesel y dispersiones crudo-Diesel-OGM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de irradiación 3 minutos



4.5 Espectros infrarrojos de los crudos modificados con Diesel-Óxido de grafeno magnético inducidos a calentamiento por microondas.

En las Figuras 30, 31 y 32 se muestran los espectros infrarrojos para el crudo Teca 11.2°API, la mezcla 50% p/p Diesel-Crudo, y las dispersiones Crudo-Diesel-Óxido de grafeno magnético relaciones 1:2 y 1:3 tratadas con el calentamiento por microondas a 1 minuto y 3 minutos de radiación.

En el espectro infrarrojo para el crudo Teca 11.2°API (Figura 30) se observan las vibraciones características de tensión C-H para los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂-) en la región de 2951 a 2853 cm⁻¹ respectivamente. Complementando lo anterior, en la región de 1454 a 1375 cm⁻¹ se observa la vibración del enlace C-H de los grupos metileno (-CH₂-) y metilo (-CH₃) respectivamente, la alta absorbancia de estas bandas en los espectros de crudo puede atribuirse a una alta fracción de saturados presentes en el aceite (Kumar et al., 2021). A continuación, se observan dos picos de absorción en 1705 y 1601 cm⁻¹ los cuales corresponden a las vibraciones de tensión para los grupos funcionales carbonilo (C=O) y aromáticos (C=C) respectivamente. Seguido, se observa una banda débil en 1031 cm⁻¹ asociada a los enlaces tipo éster presentes en las moléculas de asfaltenos (Kumar et al., 2021a)(Wilt et al., 1998) (Gudala et al., 2021) (Kumar et al., 2021b). Por último, se observan dos regiones desde 867 hasta 745 cm⁻¹ y de 725 a 700 cm⁻¹, donde, la primera se asocia a las vibraciones C-H de los grupos aromáticos (Wilt et al., 1998) y la segunda corresponde a la vibración de grupos metileno (-CH₂-) para cadenas lineales de más de 6 átomos de carbono (Quiroga et al., 2012). Ahora bien, en esta misma Figura 28 se muestra el espectro infrarrojo para la mezcla Crudo-Diesel, en este observan las mismas bandas de absorción analizadas anteriormente, con la diferencia de que se muestra una banda débil en 1744 cm⁻¹ asociada a la vibración de tensión del grupo cetona.

Tabla 8.

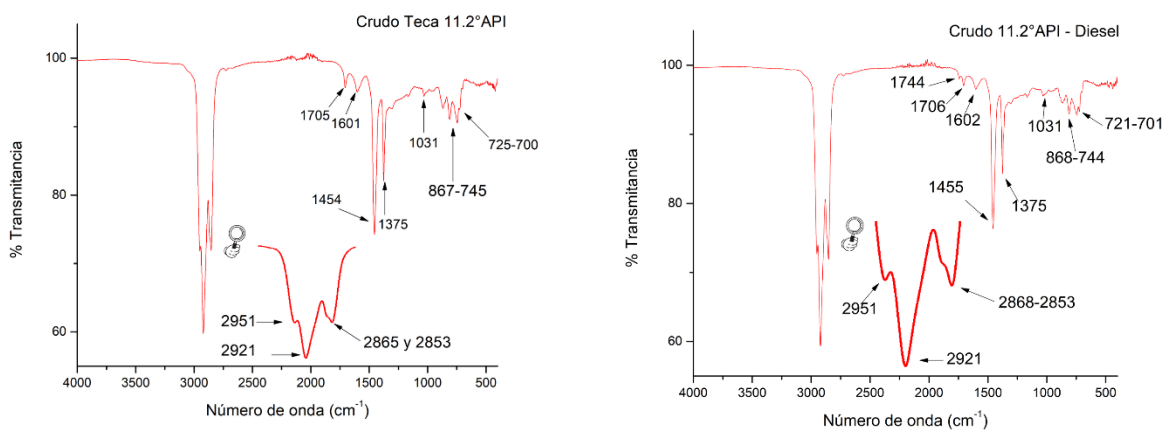
Grupos funcionales característicos asociados a la banda del espectro infrarrojo

Banda asociada (cm^{-1})	Tipo de vibración y grupo característico
2951 y 2865	Tensión C-H, grupos CH_3
2921 y 2853	Tensión C-H, grupos CH_2
1705	Tensión grupos carbonilo C=O
1601	Tensión grupos aromático C=C
1454	Enlace C-H, grupos ($-\text{CH}_2-$)
1375	Enlace C-H, grupos ($-\text{CH}_3-$)
1031	Enlaces tipo éster presentes en las moléculas de asfalteno *
867-745	Vibraciones C-H grupos aromáticos *
725-700	Vibración grupo $-\text{CH}_2-$ cadenas lineales de más de 6 átomos de carbono.

Nota: tomado de “Experimental studies on demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions by chemicals, heating, and centrifuging. *SPE Production and Operations*”

Figura 30.

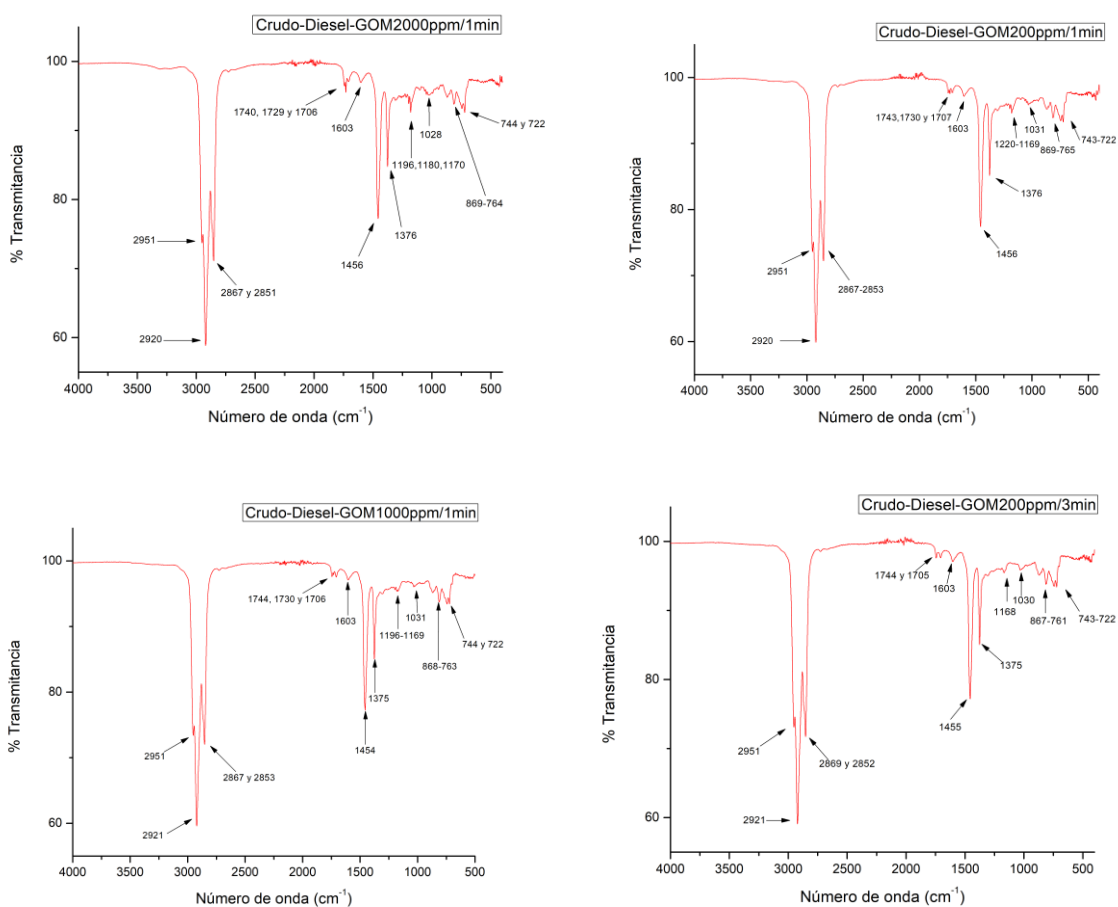
Espectros infrarrojos Crudo Teca 11.2°API y mezcla Crudo 11.2°API-Diesel



Finalmente, en las Figuras 31 y 32 correspondientes a los espectros infrarrojos para las dispersiones de Crudo-Diesel-OGM relaciones 1:2 y 1:3 expuestas a 1 y 3 minutos de radiación microonda se pueden observar las bandas previamente analizadas, con la diferencia de que se resuelve una región desde 1220 hasta 1167 cm^{-1} la cual se asocia a los grupos funcionales de tipo diaril éter

Figura 31.

Espectros infrarrojos dispersión Crudo-Diesel-OGM relación 1:2 luego de 1 y 3 minutos de radiación microonda



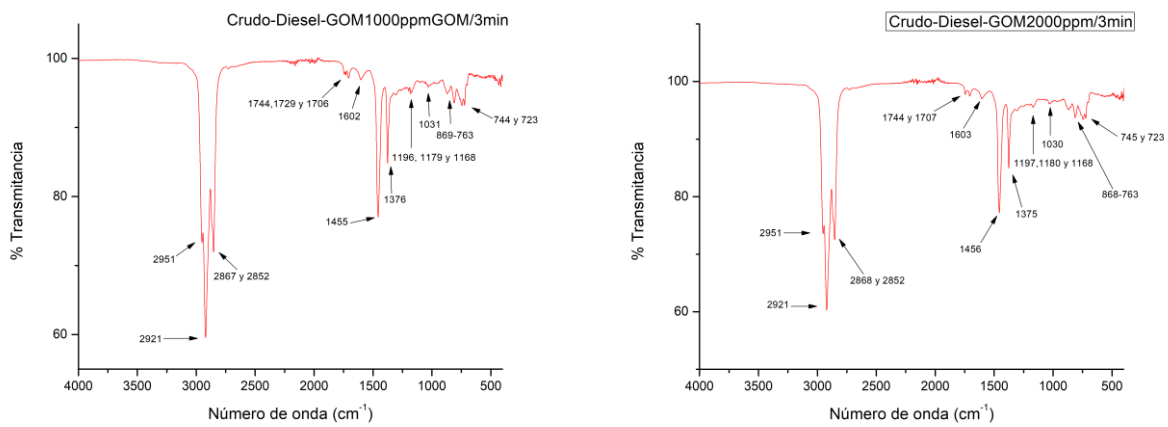
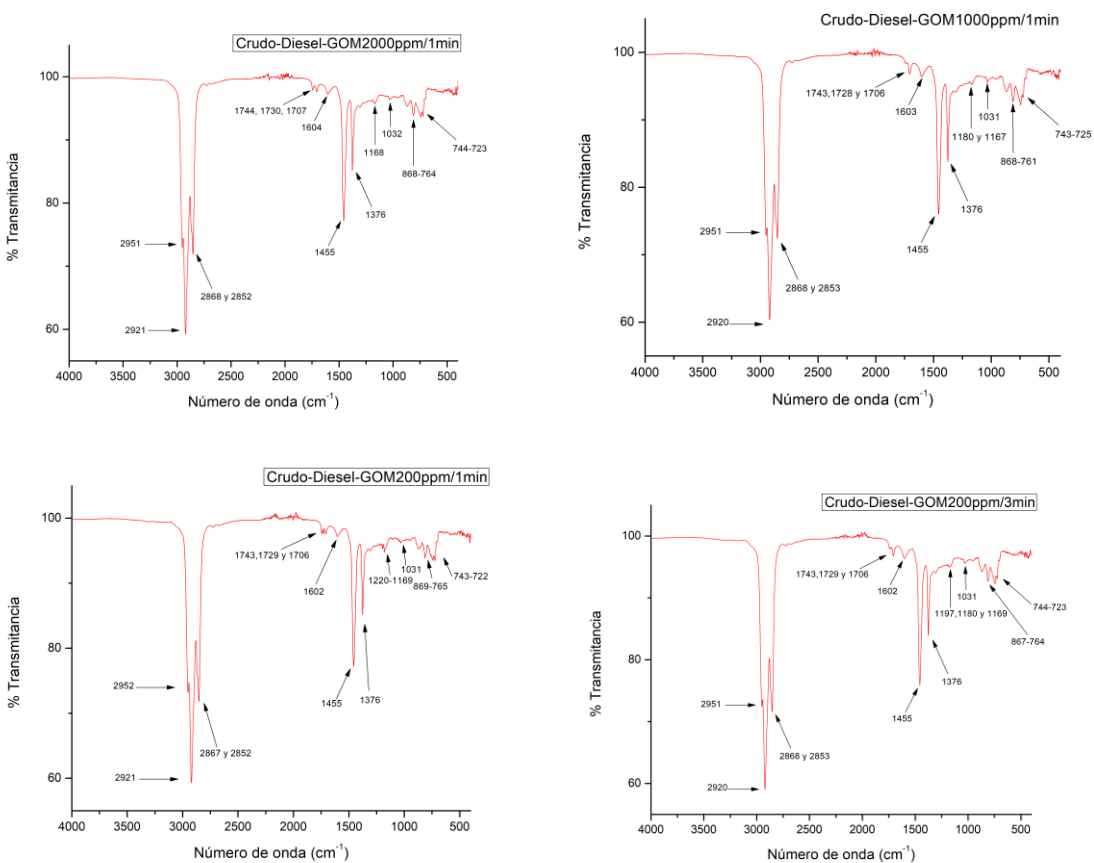
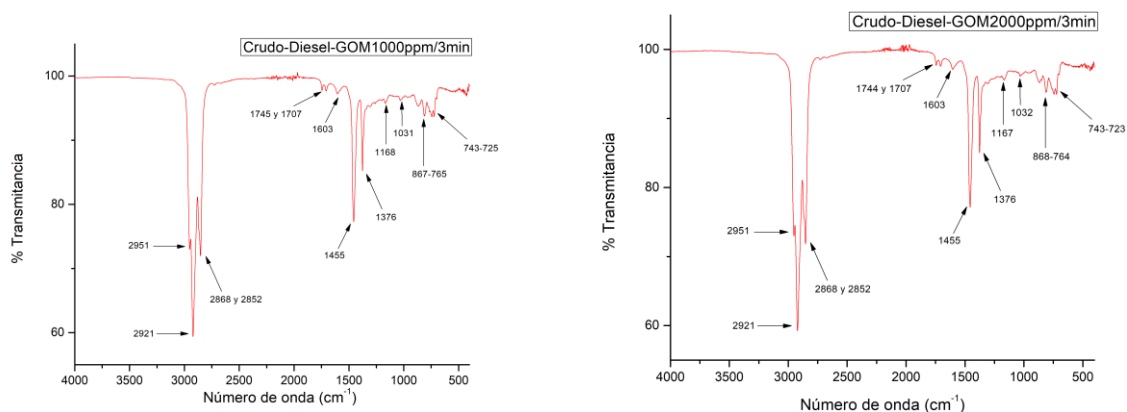


Figura 32.

Espectros infrarrojos dispersión Crudo-Diesel-OGM relación 1:3 luego de 1 y 3 minutos de radiación microonda





4.6 Fracción de insolubles en n-heptano.

En la Figura 33 se muestran los resultados obtenidos del fraccionamiento de insolubles en n-heptano, se puede observar en la figura 33a el precipitado obtenido al momento de realizar el tratamiento y en la figura 33b los maltenos presentes en el balón de fondo redondo luego de retirar el solvente.

Figura 33.

Fracciones obtenidas de la separación de los insolubles en n-heptano del crudo a) insolubles en n-heptano b) Maltenos



En la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos para el fraccionamiento de insolubles en n-heptano ($n-C_7$), en esta se muestran los pesos obtenidos para el cálculo de los porcentajes de insolubles en n-heptano y maltenos utilizando la ecuación 15, además, se muestra una columna con el porcentaje de recuperación obtenido en cada caso, como se puede observar en los experimentos realizados este supera el 87%, de acuerdo a la tesis presentada por (Palacios et al., 2020) el porcentaje de recuperación de ambas fracciones debe superar el 80% para un ensayo válido.

Se puede observar en la Tabla 9 que el porcentaje de insolubles en n-heptano disminuye del 13.13 al 11.87% cuando el crudo se mezcla con Diesel, una posible causa es la composición de este último debido a que se conforma principalmente por 75% de hidrocarburos saturados y 25% de hidrocarburos aromáticos (Wang et al., 2013), los cuales aportan y aumentan a la fracción de maltenos y por consiguiente disminuyen la fracción de insolubles.

Cuando el crudo es modificado con el óxido de grafeno magnético y se somete a radiación microondas se puede observar que la proporción de insolubles en n-heptano disminuye desde un 13.13 hasta un 7.92% según el artículo presentado por (Xu et al., 2019) cuando el óxido de grafeno magnético interacciona con las microondas este genera puntos calientes en los cuales se ubica la magnetita, debido a este calentamiento se generan componentes ligeros (saturados y aromáticos) a una tasa más rápida que la volatilización de los componentes pesados (resinas y asfaltenos) causando una disminución de estos últimos, lo cual coincide con los resultados registrados en la Tabla 9.

Tabla 9.*Resultados obtenidos para el fraccionamiento de insolubles en n-heptano*

Peso	Muestra total (g)	Diesel (g)	Crudo (g)	n-C₇ (g)	Maltenos (g)	%n-C₇ p/p	%Maltenos p/p	%Recuperación
Muestra								
Crudo	0.9916	0	0.9916	0.1302	0.762	13.13	76.84	89.97
Crudo-Diesel	2.4465	1.1793	1.2672	0.1505	1.902	6.15	77.74	83.89
Material 1*	0.9082	0.4171	0.4911	0.0389	0.722	4.28	79.49	83.78
Material 2**	1.689	0.7761	0.9129	0.0732	1.421	4.33	84.13	88.46

Nota: * Crudo-Diesel-OGM (1:2) 2000 ppm 3 min de irradiación ** Crudo-Diesel-OGM (1:3) 2000 ppm 3 min de irradiación

4.7 Determinación de la viscosidad del crudo pesado 11.2°API modificado con Diesel-

Óxido de grafeno magnético por la metodología de la esfera descendente.

En la Tabla 10 se presentan los datos de la esfera, la densidad y el volumen de la esfera se calcularon con sus respectivas ecuaciones.

Tabla 10.*Datos de la esfera*

Diámetro (cm)	Radio (cm)	Volumen (cm³)	Masa (g)	Densidad (cm³/g)
15.96	1.59	2.13	16.68	7.82

Con la densidad de la esfera 7.82 g/cm³, el tiempo de caída de esta en el tubo de gravedad 2264 s, la densidad del crudo 0.99g/cm³ (determinada con las ecuaciones 3 y 4), y la viscosidad

medida para el crudo 11.2°API en el viscosímetro de torque 60730 cp (Figura 18) se determina la constante K reemplazando en la Ecuación 19.

$$K = \frac{60730 \text{ cp}}{\left(7.82 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} - 0.99 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) 2264 \text{ s}} = 3.92 \frac{\text{mPa} * \text{s} * \text{cm}^3}{\text{g} * \text{s}}$$

Calculada la constante de la esfera K, se determina la viscosidad con la ecuación 18 para cada crudo de 16.4, 18.1, 21.3 y 24.7 °API, los resultados se resumen en la Tabla 11, además, se presentan las medidas de dispersión de la viscosidad para cada crudo en el anexo E.

Tabla 11.

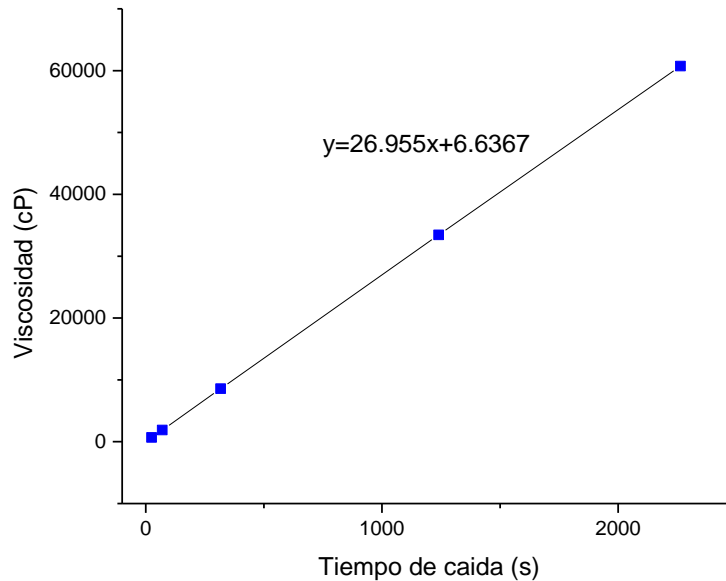
Resultados tiempos de caída y viscosidad para cuatro crudos diferentes

Crudo °API	Tiempo de caída (s)			Viscosidad (cP)		
	Experimento			Experimento		
	1	2	3	1	2	3
16.4	1256	1214	1250	33862	32730	33701
18.1	294	304	355	7939	8196	9571
21.3	72	68	70	1949	1841	1895
24.7	24	27	24	651	733	651

Determinada la viscosidad de cada crudo, se utiliza el promedio de la viscosidad y del tiempo de caída de la esfera para construir la gráfica que relaciona estas dos variables (Figura 34).

Figura 34.

Relación entre el tiempo de caída y la viscosidad de los crudos 16.4, 18.1, 21.3 y 24.7 °API



Con la ecuación de la recta presentada en la Figura 34, se obtiene la viscosidad de las muestras de crudo modificadas con OGM e irradiadas con microondas, para ello, en dicha ecuación se reemplaza el tiempo de caída de la esfera presentada en la Tabla 12 en esta se resumen los resultados obtenidos de viscosidad.

Tabla 12.

Resultados tiempos de caída y viscosidad para los crudos modificados con OGM e irradiados con microondas

Muestra	Tiempo de caída (s)			Viscosidad (cP)		
	Experimento			Experimento		
	1	2	3	1	2	3
Crudo	32	31	34	869	842	923
M1 ^a	29	24	22	788	653	599
M2 ^b	22	20	21	599	545	572
M3 ^c	22	20	17	599	545	464
M4 ^d	19	20	17	518	545	464

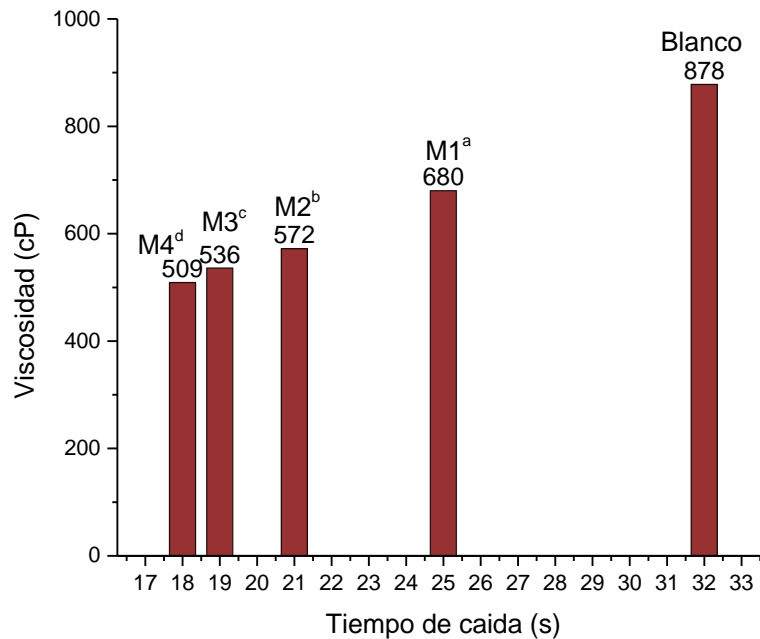
Nota: ^a Crudo modificado 500 ppm OGM relación 1:2 ^b Crudo modificado 1000 ppm OGM relación 1:2 ^c Crudo modificado 500 ppm OGM relación 1:3 ^d Crudo modificado 1000 ppm OGM relación 1:3

En la Figura 35 se puede observar la viscosidad promedio para los experimentos realizados, en esta se puede ver que la acción de las nanopartículas disminuye la viscosidad de 878 cP hasta un mínimo de 509 cP para el blanco de crudo y el crudo modificado con el OGM 1000 ppm relación 1:3 respectivamente.

Con el incremento de la concentración del OGM, disminuye la viscosidad del crudo modificado, pasando de 680 cP para el crudo modificado OGM 1:2 de 500 ppm a 572 cP para el crudo modificado OGM 1:2 de 1000 ppm y de 536 cP para el crudo modificado OGM 1:3 de 500 ppm a 509 cP para el crudo modificado OGM 1:3 de 1000 ppm. También es importante resaltar que la relación óxido de grafeno magnetita afecta la viscosidad, en el caso Crudo-OGM 1:2 500 ppm su viscosidad es 680 cP, mientras que para el Crudo-OGM 1:3 500 ppm la viscosidad disminuyó hasta 536 cP (Figura 35).

Figura 35.

Gráfico tiempos de caída y viscosidad para los crudos modificados con OGM e irradiados con microondas.



Nota: ^aCrudo modificado 500 ppm OGM relación 1:2 ^bCrudo modificado 1000 ppm OGM relación 1:2 ^cCrudo modificado 500 ppm OGM relación 1:3 ^dCrudo modificado 1000 ppm OGM relación 1:3

Como se puede observar en los resultados de la Tabla 12 y Figura 35 cuando el crudo es modificado con óxido de grafeno magnético e irradiado con microondas, la viscosidad disminuye debido a los efectos térmicos de las microondas. Mediante los experimentos de insolubles en n-heptano y maltenos se evidenció que los componentes más pesados disminuyeron su porcentaje según (Xu et al., 2019) cuando la temperatura del crudo alcanza la temperatura necesaria para romper los componentes más pesados como asfaltenos o coloides estos se sujetan a hidrogenación y a una reacción de escisión de cadena, bajo las condiciones de calentamiento se formaron componentes ligeros como fracciones saturadas y aromáticas, causando la disminución de la viscosidad en el crudo pesado, la cual se observa como una caída en su valor o una disminución

de los tiempos de caída de la esfera en el experimento. Cabe resaltar que la disminución en la viscosidad se debe principalmente a la relación marcada e inversa que esta tiene con la temperatura.

5 Conclusiones.

Se logró la síntesis del óxido de grafeno y su posterior funcionalización con nanopartículas de magnetita 1:1.27 y 1:2.8. La obtención de los materiales sintetizados fue corroborada mediante técnicas espectroscópicas, incluyendo espectroscopía ultravioleta-visible, infrarrojo con transformada de Fourier y absorción atómica.

La susceptibilidad de un crudo pesado a la radiación de microondas se incrementó gracias a la adición con óxido de grafeno magnético la cual se evidenció en un aumento en la temperatura de 7.2 °C. Así mismo, se observó que la fracción de insolubles en n-heptano presente en el crudo pesado 11.2°API, modificado con óxido de grafeno magnético, disminuye en un 1.87% debido al calentamiento estimulado por microondas. Además, se notó una modificación en la región de 1705 cm^{-1} de los espectros infrarrojos de estos crudos modificados y tratados con este tipo de calentamiento.

A través de la metodología de la esfera descendente, se logró determinar la viscosidad de un crudo modificado con óxido de grafeno magnético durante el calentamiento mediante radiación de microondas obteniendo una reducción en la viscosidad del 57.97%. Los resultados indican que la adición de las nanopartículas logra reducir la viscosidad respecto al crudo de referencia.

Recomendaciones.

Se sugiere, para futuras investigaciones, determinar el valor de la constante K para cada uno de los puntos patrón mediante la densidad de cada muestra y su correspondiente tiempo de caída. Este enfoque permitirá obtener un valor promedio de K, posibilitando así la observación de la variación de esta constante.

Además, otra alternativa para generar la curva que relaciona los tiempos de caída con la viscosidad consiste en determinar esta última propiedad mediante el uso de un reómetro. Esta metodología permitiría correlacionar directamente la viscosidad con el tiempo de caída, eliminando la necesidad de emplear la ecuación de Stokes. Este enfoque más directo podría ofrecer una perspectiva más precisa y eficiente en la relación entre las variables mencionadas.

Se recomienda realizar una caracterización más detallada del material sintetizado utilizando técnicas como XPS, DRX, Raman, TEM.

Referencias.

- Agencia Nacional de Hidrocarburos. (2022). *Informe de reservas y recursos contingentes de hidrocarburos*.
- Al-Farsi, H., Pourafshary, P., & Al-Maamari, R. S. (2016). *SPE-179764-MS Application of Nanoparticles to Improve the Performance of Microwave Assisted Gravity Drainage (MWAGD) as a Thermal Oil Recovery Method*.
- Benítez, R., Fuentes, A., & Lozano, K. (2007). Effects of microwave assisted heating of carbon nanofiber reinforced high density polyethylene. *Journal of Materials Processing Technology*, 190(1–3), 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.02.016>
- Caballero Abril, E. (2018). *ESTADO DEL ARTE DE LAS APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA EN EL RECOBRO MEJORADO*.
- Castro, S., Carlos, G., & González, J. (2015). *Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas magnéticas para detección de patógenos: estudio de la funcionalización con SiO₂ mesoporoso*.
- Dobbin, C. (2018). *Part 1 PRINCIPLES AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE An Industrial Chronology of Polyethylene*.
- Elementos de un magnetron, utilizado para generar energía para los sistemas de radar, hornos de microondas, pantallas de plasma, y los aceleradores lineales Fotografía de stock - Alamy*. (n.d.). Retrieved December 22, 2023, from <https://www.alamy.es/foto-elementos-de-un-magnetron-utilizado-para-generar-energia-para-los-sistemas-de-radar-hornos-de-microondas-pantallas-de-plasma-y-los-aceleradores-lineales-24069024.html?imageid=B03A0558-ABF3-4BB0-A9E7-6BABCBAFE55&p=75828&pn=1&searchId=74f6185b3c1dccfa334d2391dfa11ae3&searchtype=0>
- Facultad de ingenierías Universidad Nacional de Cuyo. (n.d.). *MECANICA DE LOS FLUIDOS TEMA 1*.
- Galindo Galiana, B., Torres, E. G., & Borrás, A. B. (2016). *Estudio del comportamiento susceptor de microondas de nanotubos de carbono y grafeno multicapa para su aplicación en el calentamiento de polímeros*.
- García, A. (2010a). *Fórmula de Stokes*. <http://www.sc.edu.es/sbweb/fisica/dinamica/stokes/stokes.html>
- García, A. (2010b, December). *Movimiento vertical de una esfera en el seno de un fluido*. <http://www.sc.edu.es/sbweb/fisica/dinamica/stokes1/stokes1.htm>
- Gómez, I., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2019). Facile method to functionalize graphene oxide with variable load of magnetite nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 1247(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1247/1/012037>

- Gudala, M., Naiya, T. K., & Govindarajan, S. K. (2021). Remediation of heavy oil transportation problems via pipelines using biodegradable additives: An experimental and artificial intelligence approach. *SPE Journal*, 26(2), 1050–1071. <https://doi.org/10.2118/203824-PA>
- Hendraningrat, L., Li, S., & Torsaeter, O. (2013). *SPE 164106 A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone*.
- Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V., Sinitiskii, A., Sun, Z., & Tour, J. M. (2010). Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(4), 2059–2069. <https://doi.org/10.1021/nn100118m>
- Jurado, D., & Ortiz, M. (2013). *Implementación de un sistema de medición y control de la temperatura en una cavidad electromagnética*.
- Kumar, S., Rajput, V. S., & Mahto, V. (2021a). Experimental studies on demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions by chemicals, heating, and centrifuging. *SPE Production and Operations*, 36(2), 375–386. <https://doi.org/10.2118/204452-PA>
- Kumar, S., Rajput, V. S., & Mahto, V. (2021b). Experimental studies on demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions by chemicals, heating, and centrifuging. *SPE Production and Operations*, 36(2), 375–386. <https://doi.org/10.2118/204452-PA>
- Laboratorio de fisicoquímica. (n.d.). *MANUAL DE PRACTICAS DEL LABORATORIO DE FISICOQUIMICA*.
- Luo, Z., Lu, Y., Somers, L. A., & Johnson, A. T. C. (2009). High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(3), 898–899. <https://doi.org/10.1021/ja807934n>
- Mesa, C. (2019). *Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja en el análisis de alimentos*.
- Mirabello, G., Lenders, J. J. M., & Sommerdijk, N. A. J. M. (2016). Bioinspired synthesis of magnetite nanoparticles. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 45, Issue 18, pp. 5085–5106). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6cs00432f>
- Osorio, peñaralda, & Vitelio Caudex. (2018). *Mecánica de Fluidos*. <https://es.scribd.com/doc/116944675/Mecanica-de-Fluidos>
- Palacios, A., Separación, L. A., & De, Y. C. (2020). *DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD Y LA PRECISIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA SEPARACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS Y ASFALTENOS (SARA), EN CRUDOS EXTRA-PESADOS, PESADOS Y MEDIANOS IMPLEMENTADO POR EL LABORATORIO DE TEXAS OIL TECH S.A.S.*
- Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24(19), 10560–10564. <https://doi.org/10.1021/la801744a>

- Quiroga, H., Mejia, C., Laverde, D., Hernandez, M., & Gómez, M. (2012). *A KINETIC STUDY OF ESTERIFICATION OF NAPHTHENIC ACIDS FROM A COLOMBIAN HEAVY CRUDE OIL*. 4(5), 21. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46524035003>
- Recobro Mejorado Julyeth Karymen Caballero Abril, E. (2018). *ESTADO DEL ARTE DE LAS APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA EN*.
- Roa Ardila, M., Gómez, I., Mejia, E., & Correa, R. (2020a). Interacción con microondas de las nanopartículas magnéticas y óxido de grafeno magnético y sus aplicaciones como susceptor en el calentamiento electromagnético de crudo pesado. *Investigación e Innovación En Ingenierías*, 8(2), 184–198. <https://doi.org/10.17081/invinno.8.2.3770>
- Roa Ardila, M., Gómez, I., Mejia, E., & Correa, R. (2020b). Interacción con microondas de las nanopartículas magnéticas y óxido de grafeno magnético y sus aplicaciones como susceptor en el calentamiento electromagnético de crudo pesado. *Investigación e Innovación En Ingenierías*, 8(2), 184–198. <https://doi.org/10.17081/invinno.8.2.3770>
- Roth GmbH, C. (2018). *SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa 1.1 Identificador del producto*. www.carlroth.de
- Sheng, J. J. (2011). Introduction. In *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery* (pp. 1–11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-1-85617-745-0.00001-2>
- Skoog. (2001). *Principios de analisis instrumental skoog holler nieman 5ta edicion*.
- Speight, J. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum FOURTH EDITION*.
- Universidad de Barcelona (2014) *Fundamento de la técnica / Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ)*. Retrieved December 22, 2023, from <https://www.ub.edu/talq/es/node/252>
- Universidad de Barcelona (2014) *El liofilizador / Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ)*. (n.d.). Retrieved December 22, 2023, from <https://www.ub.edu/talq/es/node/284>
- Wang, H., Lin, K. Y., Jing, B., Krylova, G., Sigmon, G. E., McGinn, P., Zhu, Y., & Na, C. (2013). Removal of oil droplets from contaminated water using magnetic carbon nanotubes. *Water Research*, 47(12), 4198–4205. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.056>
- Wei Gao. (2015). *Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*.
- Wilt, B. K., Welch, W. T., & Rankin, J. G. (1998). *Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.
- Xu, Z., Li, Z., Jing, A., Meng, F., Dang, F., & Lu, T. (2019). Synthesis of Magnetic Graphene Oxide (MGO) and Auxiliary Microwaves to Enhance Oil Recovery. *Energy and Fuels*, 33(10), 9585–9595. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01841>

Anexos.**Anexo A.**

Resultados de los calentamientos de las dispersiones crudo-Diesel-OGM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de radiación 1 minuto

Material	ΔT (°C)			Promedio ΔT (°C)
	exp 1	exp 2	exp 3	
Blanco Crudo-Diesel	3	3	2.9	2.97
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:2) 200ppm	3.1	3.5	2.7	3.10
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:2) 1000ppm	3.2	3.3	3.3	3.27
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:2) 2000ppm	5.7	5.4	4.8	5.30
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:3) 200ppm	3.2	3.2	3.5	3.30
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:3) 1000ppm	3.5	3.6	3.3	3.47
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:3) 2000ppm	5.4	5.8	5.7	5.63

Anexo B.

Desviación estándar, Varianza y Coeficiente de variación para los datos de calentamientos de los crudos modificados irradiados durante 1 minuto.

Promedio ΔT (°C)	Desviación Estándar $\sigma \Delta T$	Varianza Var ΔT	Coeficiente de Variación ΔT
2.97	0.05	0.002	1.59
3.10	0.33	0.11	10.54
3.27	0.05	0.00	1.44
5.30	0.37	0.14	7.06
3.30	0.14	0.02	4.29
3.47	0.12	0.02	3.60
5.63	0.17	0.03	3.02

Anexo C.

Resultados de los calentamientos de las dispersiones crudo-Diesel-OGM relaciones 1:2 y 1:3 tiempo de radiación 3 minutos.

Material	ΔT (°C)			Promedio ΔT (°C)
	exp	exp	exp	
	1	2	3	
Blanco Crudo-Diesel	7.2	7.1	7.6	7.30
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:2) 200ppm	8.1	8.2	7.6	7.97
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:2) 1000ppm	8.3	8.9	9	8.73
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:2) 2000ppm	10.4	10	11.2	10.53

Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:3) 200ppm	7.7	7.3	7.8	7.60
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:3) 1000ppm	13.1	11.3	12.2	12.20
Dispersión Crudo-Diesel-OGM (1:3) 2000ppm	14.9	13.9	14.2	14.33

Anexo D.

Desviación estándar, Varianza y Coeficiente de variación para los datos de calentamientos de los crudos modificados irradiados durante 3 minutos.

Promedio ΔT (°C)	Desviación Estándar $\sigma \Delta T$	Varianza Var ΔT	Coeficiente de Variación ΔT
7.30	0.22	0.05	2.96
7.97	0.26	0.07	3.29
8.73	0.31	0.10	3.54
10.53	0.50	0.25	4.74
7.60	0.22	0.05	2.84
12.20	0.73	0.54	6.02
14.33	0.42	0.18	2.92

Anexo E.

Medidas de dispersión en la determinación de la viscosidad de los cuatro crudos

Crudo °API	Viscosidad (cP)			Viscosidad promedio (cP)	Desviación estándar	Coeficiente de variación
	Experimento					
	1	2	3			
16.4	33862	32730	33701	33431	500	1.49
18.1	7939	8196	9571	8568	716	8.36

21.3	1949	1841	1895	1895	44	2.33
24.7	651	733	651	679	38	5.65

Anexo F.

Medidas de dispersión en la determinación de la viscosidad de los crudos modificados con OGM e irradiados con microondas

Muestra	Viscosidad (cP)			Viscosidad promedio (cP)	Desviación estándar	Coeficiente de variación
	Experimento					
	1	2	3			
Crudo	869	842	923	878	33.61	3.82
M1 ^a	788	653	599	680	79.35	11.66
M2 ^b	599	545	572	572	22.01	3.84
M3 ^c	599	545	464	536	55.38	10.31
M4 ^d	518	545	464	509	33.61	6.59

Nota: ^a Crudo modificado 500 ppm OGM relación 1:2 ^b Crudo modificado 1000 ppm OGM relación 1:2 ^c Crudo modificado 500 ppm OGM relación 1:3 ^d Crudo modificado 1000 ppm OGM relación 1:3