

Obtención y evaluación de compositos a base de Óxido de grafeno y Pluronic[®] F127 para su uso potencial en recobro mejorado del petróleo.

Lizeth Carolina Hernández Ruíz

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en ciencias químicas

Codirector

Claudia Marcela Valderrama Ríos

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A Dios,

Por permitirme culminar mis sueños y estar conmigo en cada paso que doy.

A mis Padres,

Especialmente a mi mamá por ser mi ejemplo de fortaleza y valentía, por ser el pilar que
nunca me dejo desfallecer.

A Santiago Alejandro,

Por enseñarme que la vida se debe vivir sin tanto afán.

A mis hermanos,

Angie Nathalia y Jhon Freddy, gracias hasta el cielo.

A mi nona,

Por su amor, paciencia y apoyo sin condición.

Esto es por y para ustedes.

Agradecimientos

A los profesores Enrique Mejía y Rafael Cabanzo por su apoyo, dirección y conocimiento transmitido durante este proyecto de investigación.

A Claudia Valderrama por su calidad humana, colaboración, ayuda y apoyo en el aporte intelectual de este trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) por compartir sus conocimientos y al Laboratorio de espectroscopia (LE) y su analista Ximena Calderón por su colaboración en la disposición de los equipos y toma de espectros infrarrojo y Raman.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X en cabeza del Dr. José Antonio Henao por su colaboración en la toma de los Difractogramas.

Al Laboratorio de Microscopía a cargo del Dr. Carlos Ríos y al encargado del laboratorio Carlos Villarreal por su aporte durante la adquisición de las micrografías.

Al grupo de investigación CICAT por permitirme realizar las pruebas de tensión interfacial, en particular, al Ingeniero Rodrigo Valderrama por sus sugerencias y aportes en las mediciones.

A mi familia, a las hermanas que me regaló la vida, especialmente María Alejandra, por su apoyo incondicional, A Yair Leonardo por animarme a continuar por mis metas. A los buenos amigos y amigas que me dejó la Universidad Industrial de Santander, mil gracias.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Marco Teórico.....	17
1.1 Producción de Petróleo	17
1.1.1 Recobro mejorado del petróleo	18
1.1.1.1 Clasificación de inundación EOR química.	19
1.1.1.1.1 Inundación de polímeros.	19
1.1.1.1.2 Inundación de surfactantes.	21
1.1.1.1.3 Inundación de alcalinos.	21
1.1.1.1.4 Inundación con polímeros/alcalinos/surfactantes (ASP).	21
1.1.1.1.5 Inundación con polímeros-surfactantes (SP).	21
1.2 Óxido de grafeno.....	22
1.2.1 Síntesis por el método de Hummers modificado	24
1.2.2 Propiedades fisicoquímicas.....	27
1.3 Polímeros	28
1.3.1 Pluronic® o Poloxámeros	28
1.3.1.1 Síntesis y nomenclatura.	29
1.3.1.2 Propiedades.	31
1.3.1.3 Pluronic® F127.....	32
1.4 Interacciones supramoleculares/ no covalentes de óxido de grafeno y Pluronic® F127.....	33
1.5 Métodos de caracterización espectroscópica y morfológica.....	34
1.5.1 Espectroscopia Infrarroja	34

1.5.2 Espectroscopia Raman	35
1.5.3 Espectroscopia ultravioleta visible UV-Vis.....	35
1.5.4 Difracción de rayos x	36
1.5.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	36
1.6 Reología de polímeros y viscosidad.....	37
1.6.1 Modelos reológicos.....	38
1.6.1.1 Modelo de Newton.....	39
1.6.1.2 Modelo de Herschel-Bulkley.	39
1.7 Tensión interfacial.....	39
1.7.1 Medición de la tensión interfacial por el método de la gota colgante.....	40
1.7.2 Factores que afectan la tensión interfacial en fluidos de inyección.....	41
2. Objetivos	43
2.1 Objetivo General.....	43
2.2 Objetivos Específicos.....	43
3. Metodología	43
3.1 Reactivos.....	44
3.2 Síntesis del óxido de grafeno (OG).....	45
3.2.1 Síntesis del óxido de grafito.....	45
3.2.2 Purificación	46
3.2.3 Obtención del óxido de grafeno (OG).....	47
3.3 Obtención de los compositos OG-F127	47
3.3.1 Dispersiones OG	47
3.3.2 Soluciones Poliméricas de Pluronic® F127.....	48

3.3.2.1 Ensayos preliminares.	48
3.3.2.2 Método de preparación en frío.	48
3.3.3 Preparación de los sistemas compuestos OG-F127	49
3.4 Caracterización espectroscópica y morfológica.....	49
3.4.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	49
3.4.2 Espectroscopia Raman	50
3.4.3 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)	50
3.4.4 Difracción de rayos x	50
3.4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	51
3.5 Evaluación reológica e interfacial de los compositos OG-F127	51
3.5.1 Medidas reológicas de las soluciones poliméricas y OG-F127	51
3.5.1.1 Variando la temperatura	52
3.5.1.2 Variando la concentración de iones sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}).	53
3.5.2 Medidas de tensión interfacial	53
4. Resultados y discusión	54
4.1 Caracterización espectroscópica y morfológica del OG y sus derivados	54
4.1.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	54
4.1.2 Espectroscopia Raman	57
4.1.3 Espectroscopia ultravioleta visible UV-Vis.....	59
4.1.4 Difracción de rayos x (DRX)	60
4.1.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	62
4.2 Evaluación reológica de las soluciones poliméricas y de los compuestos OG-F127	64
4.2.1 Ensayos preliminares	64

4.2.2 Evaluación de la variación de la viscosidad de los fluidos por efecto de la temperatura	65
4.2.2.1 Sistemas con Pluronic® al 13% p/p.....	65
4.2.2.2 Sistemas con Pluronic® al 15% p/p.....	69
4.2.3 Efecto de los iones sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}) en la viscosidad de los fluidos	72
4.2.3.1 Estabilidad coloidal del OG por efecto de la adición del Pluronic® F127.....	72
4.2.3.2 Evaluación de la viscosidad de los fluidos a diferentes concentraciones de Na^+ y Ca^{2+}	73
4.3 Evaluación la tensión interfacial de las soluciones poliméricas y de los compositos.....	78
4.3.1 Variación de la tensión interfacial de las soluciones poliméricas.....	78
4.3.2 Efecto de la adición de óxido de grafeno sobre la tensión interfacial.....	79
4.3.3 Efecto de las condiciones salinas sobre la tensión interfacial.....	81
5. Conclusiones	83
6. Recomendaciones.....	85
Referencias Bibliográficas	86
Apéndices.....	97

Lista de Tablas**Pág.**

Tabla 1 Soluciones poliméricas y compuestas de OG-F127.....	49
Tabla 2 Condiciones de adquisición de datos espectro Raman.	50
Tabla 3 Condiciones de medida para evaluación reológica variando la temperatura.....	52
Tabla 4 Condiciones de Salmuera NaCl:CaCl ₂ para evaluación reológica de los compositos.....	53
Tabla 5 Condiciones de medida en análisis de tensión interfacial.....	54
Tabla 6 Relación I _D /I _G para el óxido de grafeno y OG-F127	59
Tabla 7 Valores de las distancias interlaminares del grafito, OG y OG-F127.....	62
Tabla 8 Valores de viscosidad a 25°C de las soluciones poliméricas.....	64
Tabla 9 Medidas de viscosidad del F127 al 13% y sus compositos variando T(°C)	69
Tabla 10 Medidas de viscosidad del F127 al 15% y sus compositos variando T(°C)	71
Tabla 11 Resultados de las medidas de viscosidad variando la concentración de sal a 25°C	75
Tabla 12 Resultados de las medidas de viscosidad variando la concentración de sal a 75°C	76
Tabla 13 Resultados de la medida de tensión interfacial al variar la concentración de OG.....	81
Tabla 14 Resultados de las medidas de tensión interfacial al agregar salmuera.....	82

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1	<i>Mecanismos de producción del petróleo</i>	19
Figura 2	<i>Proceso de inyección de polímeros-surfactantes (SP)</i>	22
Figura 3	<i>Modelo estructural del óxido de grafeno</i>	23
Figura 4	<i>Mecanismo químico propuesto de la oxidación del grafito</i>	25
Figura 5	<i>Reacción de reducción de especies oxidantes remanentes</i>	26
Figura 6	<i>Estructura molecular general del Pluronic®</i>	29
Figura 7	<i>Síntesis en dos pasos de copolímeros tipo Pluronic®</i>	30
Figura 8	<i>Cuadrícula de nomenclatura de Pluronic®</i>	31
Figura 9	<i>Diagrama de transición sol-gel del copolímero tribloque Pluronic®</i>	32
Figura 10	<i>Interacciones no covalentes de OG-F127</i>	34
Figura 11	<i>Modelos reológicos comunes</i>	38
Figura 12	<i>Esquema de aparato experimental por el método de gota colgante</i>	41
Figura 13	<i>Esquema metodológico</i>	44
Figura 14	<i>Esquema de síntesis de OG mediante el método de Hummers modificado</i>	46
Figura 15	<i>Soluciones de óxido de grafeno</i>	48
Figura 16	<i>Equipo Viscotester IQ (Thermo Scientific)</i>	52
Figura 17	<i>Espectro FT-IR del óxido de grafeno sintetizado</i>	55
Figura 18	<i>Espectro FT-IR del Pluronic® F127</i>	56
Figura 19	<i>Espectro FT-IR del OG- F127</i>	57
Figura 20	<i>Espectros Raman OG y OG-F127</i>	58

Figura 21 <i>Espectros UV-Vis del OG y OG-F127</i>	59
Figura 22 <i>Difractogramas del Grafito y OG</i>	60
Figura 23 <i>Difractograma del OG-F127</i>	61
Figura 24 <i>Micrografías del OG, Pluronic® F127 y OG-F127</i>	63
Figura 25 <i>EDS del OG, Pluronic® F127 y OG-F127</i>	63
Figura 26 <i>Comportamiento newtoniano de las soluciones poliméricas a 25°C</i>	65
Figura 27 <i>Comportamiento newtoniano de los fluidos al 13% y sus derivados</i>	66
Figura 28 <i>Micelización del Pluronic® F127 por efecto de la temperatura</i>	67
Figura 29 <i>Evaluación de la viscosidad de los fluidos al 13% con respecto a la temperatura</i>	68
Figura 30 <i>Comportamiento reológico de los fluidos al 15% y sus derivados</i>	70
Figura 31 <i>Evaluación de la viscosidad de los fluidos al 15% con respecto a la temperatura</i>	71
Figura 32 <i>Prueba de estabilidad coloidal de los sistemas OG-F127</i>	73
Figura 33 <i>Evaluación de la viscosidad con respecto a la concentración de salmuera a 25°C</i>	74
Figura 34 <i>Evaluación de la viscosidad con respecto a la concentración de salmuera a 75°C</i>	76
Figura 35 <i>Comportamiento de los fluidos en presencia de saturación de sal</i>	77
Figura 36 <i>Curva de tensión interfacial del Pluronic® F127</i>	78
Figura 37 <i>Esquema de formación de micelas por asociación del tensioactivo F127</i>	79
Figura 38 <i>Curva de tensión interfacial de los sistemas compuestos OG-F127</i>	80
Figura 39 <i>Interacciones OG-F127 en la interfaz agua-crudo</i>	81

Lista de Apéndices**pág.**

Apéndice A. Evaluación del efecto de la concentración de iones sodio y calcio en la variación de la viscosidad de las soluciones poliméricas al 13%.....	97
Apéndice B. Evaluación del efecto de la concentración de iones sodio y calcio en la variación de la viscosidad de las soluciones poliméricas al 15%.....	98

Glosario

AM: acrilamida.

API: american petroleum institute por sus siglas en inglés, instituto americano del petróleo.

ASP: siglas de técnica de inyección de alcalinos-surfactantes-polímeros.

CGC: critical gelation concentration por sus siglas en inglés, concentración crítica de gelificación.

CMC: critical micelle concentration por sus siglas en inglés, concentración crítica micelar.

DOX: doxorubicina.

DRX: diffraction ray x por sus siglas en inglés, difracción de rayos x.

EOR: enhanced oil recovery por sus siglas en inglés, recuperación mejorada del petróleo.

GONs: graphene oxide nanosheets por sus siglas en inglés, nanoláminas de óxido de grafeno.

HPAM: poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

IFT: interfacial tension por sus siglas en inglés, tensión interfacial.

IR: infrarrojo.

NaAMPS: ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato de sodio.

OG: óxido de grafeno.

OOIP: original oil in place por sus siglas en inglés, petróleo original en sitio.

PEO: polioxietileno.

PEO-PPO-PEO: poli(oxietileno)-poli(oxipropileno)-poli(oxietileno).

PPO: polioxipropileno.

SP: siglas de técnica de inyección de surfactantes-polímeros.

UV-Vis: ultravioleta visible.

Resumen

Título: Obtención y evaluación de compositos a base de Óxido de grafeno y Pluronic[®] F127 para su uso potencial en recobro mejorado del petróleo.*

Autor: Lizeth Carolina Hernández Ruíz**

Palabras Clave: Óxido de grafeno, Pluronic[®] F127, Recobro mejorado del petróleo.

Descripción: Los combustibles fósiles son los recursos energéticos predominantes implicando una alta demanda de su producción, esto ha impulsado el avance de nuevas tecnologías en la explotación y recuperación del crudo. El recobro mejorado químico consiste en la inyección de productos químicos para movilizar el petróleo atrapado en los poros de las rocas, siendo los polímeros los más utilizados.

El objetivo de este trabajo de investigación era evaluar al Pluronic[®] F127 por su capacidad viscosificante en presencia de sales y su propiedad de gel termorreversible, así como sus compositos OG-F127 a diferentes concentraciones. El óxido de grafeno fue sintetizado mediante el método de Hummers modificado con un tiempo de oxidación de 24 horas. Pluronic[®] F127, óxido de grafeno y sus derivados se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), Raman y UV-visible, difracción de rayos x y microscopia electrónica de barrido (SEM). La evaluación de su potencial aplicación se realizó mediante medidas de la viscosidad de los fluidos en función de la temperatura y la salinidad de acuerdo con la norma API RP 63. También se realizó una evaluación de la tensión interfacial entre fluido/crudo colorado 59-39° API y la influencia de salmuera en los fluidos, en esta propiedad.

Las técnicas de caracterización evidenciaron la obtención del óxido de grafeno y la interacción superficial OG-F127. Las pruebas reológicas muestran que para los fluidos de F127 al aumentar su concentración y al agregar óxido de grafeno aumenta la viscosidad. Por otro lado, la presencia de salmuera incrementa también esta propiedad de los fluidos a 25°C. En cuanto a la tensión interfacial, Pluronic[®] F127 al 13% disminuye significativamente este parámetro por su característica de surfactante, sin embargo, al interactuar con óxido de grafeno pierde un poco esta capacidad.

* Trabajo de Grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Doctor en ciencias químicas. Codirector: Claudia Marcela Valderrama Ríos. Magister en ingeniería química.

Abstract

Title: Obtaining and evaluating compounds based on graphene oxide and Pluronic[®] F127 for their potential used in enhanced oil recovery.*

Author(s): Lizeth Carolina Hernández Ruíz**

Key Words: Graphene oxide, Pluronic[®] F127, Enhanced oil recovery,

Description: Fossil fuels are the predominant energy resources implying a high demand for their production, which has promoted the advancement of new technologies in the exploitation and recovery of crude oil. Enhanced chemical oil recovery involves the injection of chemicals to mobilize the oil trapped in the pores of the rocks, with polymers being the most widely used.

This work aims to evaluate Pluronic[®] F127 for both its viscosifying capacity in the presence of salts and its thermoreversible gel property, as well as graphene oxide-based compounds and this triblock copolymer (GO-F127) at different concentrations. Graphene oxide (GO) was synthesized using the modified Hummers method with an oxidation time of 24 h. Graphene oxide, Pluronic[®] F127 and GO-F127 were characterized by Infrared, Raman and UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction and SEM scanning electron microscopy. The evaluation of its potential application was made by measuring the fluid's viscosity as a function of temperature and salinity according to API RP 63. An evaluation was also made of the interfacial tension between fluid/Colorado crude 59-39° API and the influence of brine on fluids, in this property.

Characterization techniques showed the obtaining graphene oxide and surface interaction GO-F127. Rheological tests show that for F127 fluids by increasing their concentration and adding graphene oxide increases viscosity. On the other hand, the presence of brine increases this property of fluids to 25°C. As for interfacial tension, Pluronic[®] F127 to 13% decreases this parameter for its characteristic of surfactant, however when interacting with graphene oxide it loses a little this ability.

* Bachelor Thesis

** Science faculty. Chemistry school. Director: Enrique Mejía Ospino. Science Chemistry Doctor. Codirector: Claudia Marcela Valderrama Ríos. Chemistry Engineering Magister.

Introducción

Actualmente la recuperación de las diferentes actividades económicas, debido a un proceso de reactivación por la finalización de las medidas de aislamiento ocasionadas por la pandemia del COVID-19, ha permitido registrar cifras históricas de crecimiento en la demanda mundial de recursos energéticos, siendo en promedio 96,9 millones de barriles por día. El consumo en Colombia alcanzó en promedio los 302 mil barriles/día, 27% superior a los niveles de 2020 y mayor que la demanda de 2019 (Hernández et al., 2022), esto ha impulsado el avance de nuevas tecnologías en la explotación y recuperación del crudo. Las técnicas convencionales de recuperación del petróleo (primaria y secundaria) dejan aproximadamente dos tercios del crudo original en el pozo, por lo que es esencial la implementación de métodos de recuperación mejorada (Enhanced Oil Recovery, EOR por sus siglas en inglés) en los campos petrolíferos ya existentes. El recobro mejorado químico implica la inyección de sustancias químicas con el fin de movilizar el crudo atrapado en los poros de las rocas. Los polímeros y surfactantes son los más comúnmente utilizados, pues representan una alternativa muy atractiva, proporcionando un aumento en la viscosidad del agua y una disminución de la tensión interfacial (Pogaku et al., 2017), sin embargo, estas sustancias presentan inconvenientes dadas las condiciones extremas de los pozos de extracción del crudo, los polímeros a altas temperaturas y concentraciones de sales se degradan y los surfactantes pueden llegar a precipitarse o adsorberse haciendo limitada la aplicación y la capacidad de estas sustancias para recuperar el petróleo eficientemente (Raffa et al., 2016).

Se han desarrollado diferentes patentes en torno a la aplicación de polímeros anfifílicos en la recuperación mejorada del petróleo; una poliacrilamida hidrolizada (HPAM) modificada al 25% con 0,4% de un monómero hidrófobo catiónico fue patentado recientemente, encontrando que tiene una

mejor capacidad emulsionante de esta mezcla, que la del surfactante solo, incluso a una concentración de surfactante diez veces mayor (Raffa et al., 2016). Alrededor del óxido de grafeno se han llevado a cabo múltiples investigaciones mostrando diferentes metodologías para su síntesis, caracterización estructural y fisicoquímica, dando cuenta de sus propiedades térmicas y mecánicas, lo que lo hace muy atractivo para diferentes aplicaciones. Una reciente investigación de nanohojas de óxido de grafeno (Graphene Oxide Nanosheets, por sus siglas en inglés GONs) para recobro mejorado, reveló que estas nanoestructuras pueden cambiar la viscosidad del agua, exhibiendo una buena capacidad para emulsionar gotas de aceite en agua (Khoramian et al., 2019). En cuanto a los copolímeros tribloque tipo Pluronic® o Poloxámeros se han estudiado sus propiedades para aplicaciones biomédicas (entrega y liberación controlada de medicamentos) y como sustancia química potencial para la inyección en EOR. Quan et al (2019) estudiaron la asociación y el comportamiento del Pluronic® F127 con Acrilamida (AM) y ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato de sodio (NaAMPS), reportando que la viscosidad de estos compuestos está relacionada por la concentración de los polímeros, peso molecular y contenido de grupos aniónicos, en donde, los poliéteres tienen la propiedad de gelatinización térmica, comprobando su comportamiento termoviscosificante para abordar problemas de la disminución de la viscosidad a altas temperaturas (Quan et al., 2019), lo cual es de gran interés para la industria del petróleo.

Estudios realizados por B.Li et al (2018) y Shamsi, Alagan et al (2020) sobre la asociación de láminas de óxido de grafeno con copolímeros tribloque (Pluronic® F127) muestran las interacciones no covalentes entre estos dos compuestos. Primero, se reportó la obtención de un hidrogel supramolecular de Pluronic® F127 estabilizado con óxido de grafeno (OG) para la liberación sostenida de un fármaco de doxorrubicina (DOX), OG es un interesante compuesto para esta aplicación; sin embargo, se precipita en soluciones salinas restringiendo su desarrollo en esta área; por tanto, se

propone una estabilización con F127 (B. Li et al., 2018). Después se investigó la funcionalización del óxido de grafeno mediante un recubrimiento en su superficie laminar con el tensoactivo (F127), en donde, validaron con éxito los componentes estructurales, propiedades químicas y morfología de la superficie de las muestras (Shamsi et al., 2020).

Por otro lado, en Colombia en el 2021, los campos de extracción con tecnologías secundarias y terciarias aportaron el 38% de la producción diaria total del Grupo Ecopetrol, siendo esta contribución proveniente de 31 campos con pilotos o proyectos, en donde se llevan a cabo este tipo de técnicas (Ecopetrol S.A, 2022) . Sin embargo, el país actualmente mantiene el factor de recobro en el 19%.

Con base a lo anterior y dada la importancia de aumentar el factor de recobro en el país, este trabajo de investigación busca obtener un fluido a base de óxido de grafeno y Pluronic® F127, caracterizarlo espectroscópicamente y morfológicamente, adicionalmente, realizarle pruebas a nivel de laboratorio, el cual podría ser utilizado potencialmente en aplicaciones en recobro mejorado químico, debido a su propiedad de disminuir la tensión interfacial y su capacidad viscosificante a diferentes temperaturas y concentraciones de salmuera.

1. Marco Teórico

1.1 Producción de Petróleo

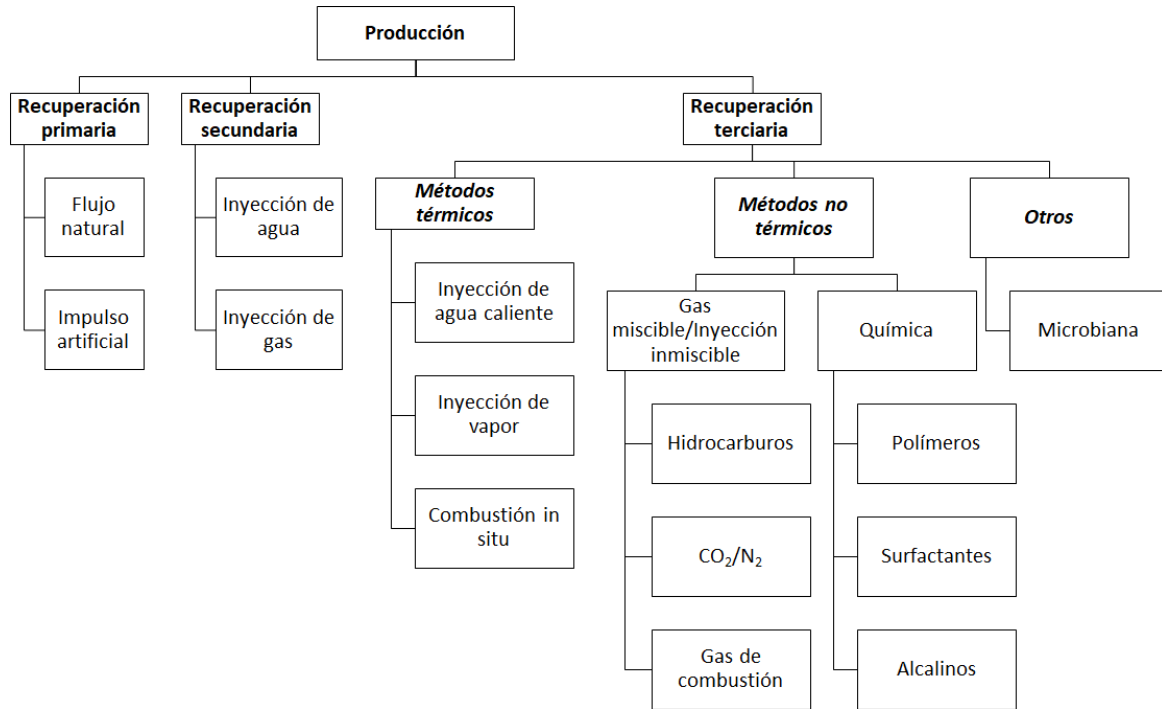
El Petróleo abarca una amplia variedad de componentes que consisten en mezclas de hidrocarburos y otros compuestos que contienen en cantidades variables azufre, nitrógeno y oxígeno, y pueden variar en volatilidad, gravedad específica y viscosidad. El crudo se encuentra bajo tierra a diferentes presiones dependiendo de la profundidad, generalmente es móvil bajo condiciones de

yacimiento por las temperaturas elevadas en las formaciones subterráneas (Speight, 2006). La producción de hidrocarburos está dividida en tres etapas, inicialmente se logra mediante el uso de energía natural, liberación de gas, entre otros factores; debido a que no todo el petróleo ha sido extraído, se requiere de otros procesos, como la inyección de agua o de otros fluidos, en donde la eficiencia de este método de recuperación dependerá de la relación entre las viscosidades del agua y del aceite (Terry, 2003). Existe una última técnica que consiste en la inyección de sustancias químicas para alterar algunos parámetros críticos en los medios porosos, como el control de movilidad y la interacción entre fluido-fluido y la superficie de fluido a roca (Lashari & Ganat, 2020). Cualquiera de las metodologías mencionadas puede ser utilizadas aleatoriamente, dependiendo de las propiedades del pozo del cual se quiere extraer.

1.1.1 Recobro mejorado del petróleo

El recobro mejorado del petróleo es un conjunto de técnicas y tecnologías que permiten extraer la mayor cantidad de crudo que no logra ser producido por los procesos mencionados anteriormente (Shah et al., 2010). Existen diferentes métodos de recobro mejorado del petróleo, como la recuperación térmica, inyección de gas miscible, inundación química, entre otros, como se muestra en la Figura 1 (Ragab, 2021).

La efectividad de la técnica empleada se cuantifica mediante el parámetro de factor de recobro, que relaciona la cantidad de petróleo producido con el original. Este valor está asociado con la eficiencia del desplazamiento microscópico y macroscópico. El desplazamiento microscópico se asocia a la viscosidad del fluido inyectado, humectabilidad de la roca y presiones capilares. El segundo se refiere al barrido de los fluidos inyectados en toda el área del depósito y al desplazamiento del fluido al dirigirse a los pozos productores (Olajire, 2014).

Figura 1*Mecanismos de producción del petróleo*

Nota. Adaptado de Essa, K. S., & Risio, M. D. , & Celli, D. , & Pasquali, D. Geophysics and Ocean Waves Studies. IntechOpen (p. 649), (Eds.), 2021.

1.1.1.1 Clasificación de inundación EOR química. En la inundación química se utilizan surfactantes, polímeros, álcalis o sistemas compuestos como alcalinos/surfactantes/polímeros (ASP) y surfactantes/polímeros (SP), para aumentar la eficiencia de desplazamiento y el barrido volumétrico (Ragab, 2021; Shahzad Kamal & Sultan, 2019).

1.1.1.1.1 Inundación de polímeros. Se utiliza un polímero soluble en agua y de alto peso molecular, para reducir la relación de movilidad de agua-petróleo aumentando la viscosidad del agua y también reduciendo la permeabilidad de la roca al agua. El crudo residual se recupera a través de la

naturaleza viscoelástica de los polímeros inyectados (Wassmuth et al., 2009); esta técnica es adecuada en reservorios donde la inyección de agua falla debido a la alta heterogeneidad y tasa de movilidad del agua hacia zonas donde no están conectadas de forma eficiente (Cankara, 2005) . Se ha llevado a cabo en yacimientos de arenisca y carbonato, y yacimientos mojables por petróleo, mojables por agua y de humectabilidad mixta (Sun et al., 2016).

En esta técnica se busca que el efecto del polímero mejore la relación entre la movilidad agua-crudo o fase desplazante-fase desplazada, convirtiéndola en la unidad o menos, es decir, reducirla, y se calcula a partir de la Ecuación 1.

$$M_{w-o} = \frac{M_w}{M_o} = \frac{K_w}{K_o} * \frac{\mu_o}{\mu_w} = \frac{K_{rw}}{K_{ro}} * \frac{\mu_o}{\mu_w} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde M_{w-o} representa la relación en la movilidad agua-aceite, por lo que M_w será la movilidad del agua, M_o es la movilidad del aceite, K_w es la permeabilidad efectiva del agua y por consiguiente K_o será la del aceite, μ_w y μ_o es la viscosidad del agua y del crudo respectivamente, en cP (centiPoise) y K_{rw} y K_{ro} indican las permeabilidades relativas de la fase desplazante y la fase desplazada respectivamente (Abidin et al., 2012; Ragab, 2021).

De acuerdo a la Ecuación 1, para que la relación de la movilidad agua-aceite sea menor o la unidad, la viscosidad del agua debe aumentar agregando polimeros al agua inyectada al pozo. Cuando la viscosidad del fluido desplazante es más baja que la del petróleo, la eficiencia de recuperación disminuirá pues el restante después de la inundación será del 45% OOIP (Petróleo original en el sitio, por sus siglas en ingles) a una relación de viscosidad de 0.1, sin embargo, si la relación de viscosidad llega a 1, el aceite remanente después de la inundación se reducirá al 20%, lo cual mejorará la recuperación del crudo (Abidin et al., 2012; Ragab, 2021).

1.1.1.1.2 Inundación de surfactantes. Los agentes tensioactivos o surfactantes presentan al menos un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo en la misma molécula, debido a esto, pueden reducir significativamente la tensión interfacial (IFT, interfacial tension por sus siglas en inglés) entre el crudo y el agente surfactante, creando microemulsiones en la interfaz. Otro papel importante de este agente es el cambio de humectabilidad de la roca de reservorio. La humectabilidad es la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles (Mandal, 2015). Los surfactantes deben ser resistentes y activos en las condiciones de yacimiento que se encuentran a altas presiones, temperaturas y salinidades (Sheng, 2010).

1.1.1.1.3 Inundación de alcalinos. Esta técnica consiste en producir surfactantes in situ, por efecto del agente alcalino (como la solución de hidróxido de sodio) el cual es inyectado en el reservorio y este reacciona con los ácidos orgánicos naturales del crudo, por lo que, eventualmente tendría el mismo efecto que la inyección de surfactantes (Cockcroft et al., 1988).

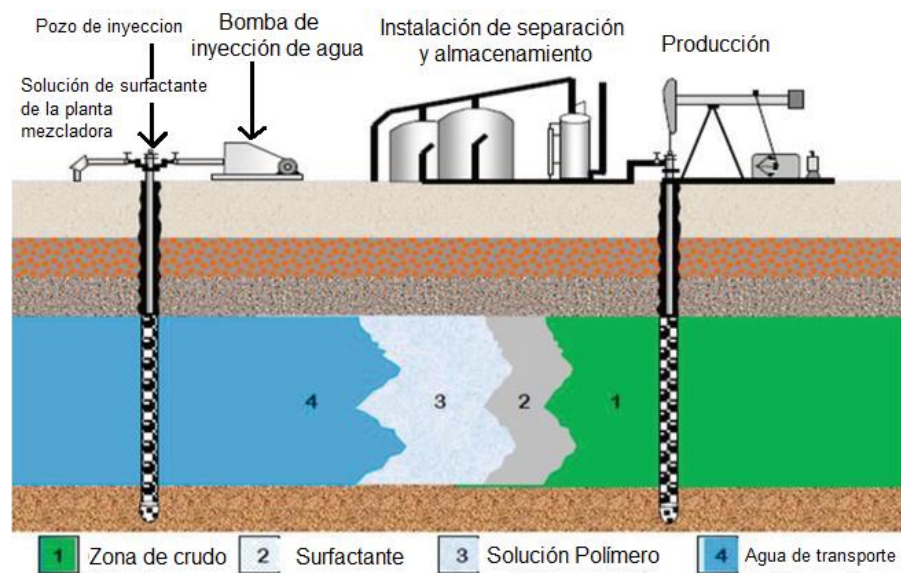
1.1.1.1.4 Inundación con polímeros/alcalinos/surfactantes (ASP). Este tipo de inyección utiliza los beneficios de los tres métodos de inundación mencionados anteriormente, en donde, se logra reducir la tensión interfacial, mejora la relación de movilidad y la eficiencia del desplazamiento (Taber et al., 1997). La inyección alcalina reduce la adsorción del surfactante y la combinación de surfactante da como resultado una baja tensión interfacial en un rango más alto de salinidad. El surfactante y el jabón (formado por el agente alcalino) hacen que las emulsiones sean estables mejorando la eficiencia de barrido. Existe también, una competencia de sitios de adsorción entre el polímero y el tensioactivo, por lo tanto, la adición de polímero reduce la adsorción de surfactante o viceversa. (Raffa et al., 2016).

1.1.1.1.5 Inundación con polímeros-surfactantes (SP). Esta metodología consiste en inundar un prelavado (para lograr el ambiente de salinidad deseado), seguido de una solución micelar

(surfactante o co-surfactante) que es preparada utilizando sales inorgánicas para lograr un mejor control de la viscosidad, después un polímero para impulsar el bloque del fluido micelar con el fin de obtener un mayor control de la movilidad, junto con agua de conducción, en donde, el surfactante asegura una transición gradual del agua desplazada al aceite. El proceso de inyección se muestra en la Figura 2 (Sheng, 2010).

Figura 2

Proceso de inyección de polímeros-surfactantes (SP)



Nota. Adaptado de Adaptado de Essa, K. S., & Risio, M. D. , & Celli, D. , & Pasquali, D. Geophysics and Ocean Waves Studies. IntechOpen (p. 649), (Eds.), 2021.

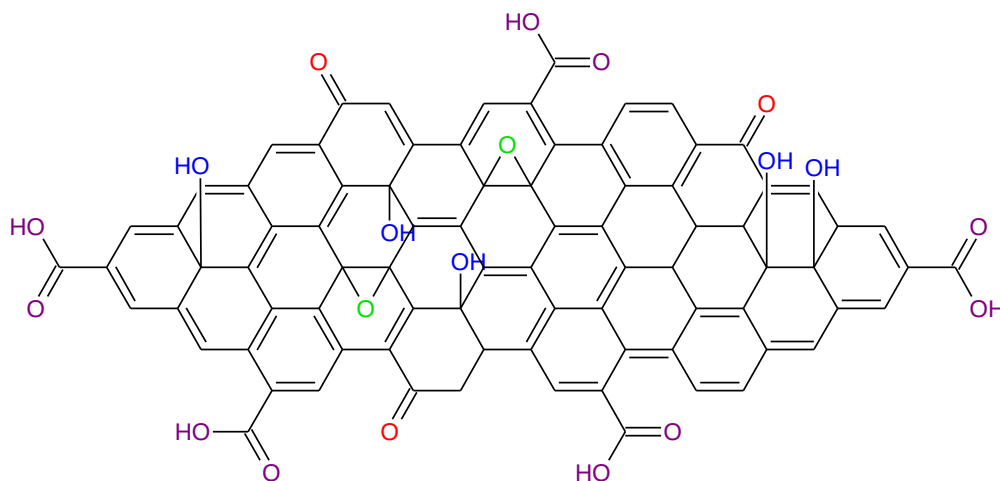
1.2 Óxido de grafeno

Es un nanomaterial bidimensional que se obtiene a partir de la oxidación del grafito (químicamente) o mecánicamente por exfoliación de este mismo material, produciendo unas láminas de grafeno (carbonos sp^2) con varios grupos funcionales oxigenados, en los bordes se encuentran los

grupos carboxílicos (-COOH) y carbonilos (C=O) y en el plano los grupos hidroxilo (-OH) y epoxi (C-O-C), ver Figura 3.

Figura 3

Modelo estructural del óxido de grafeno



Nota. Adaptado de Gómez, I. D. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Universidad Industrial de Santander.

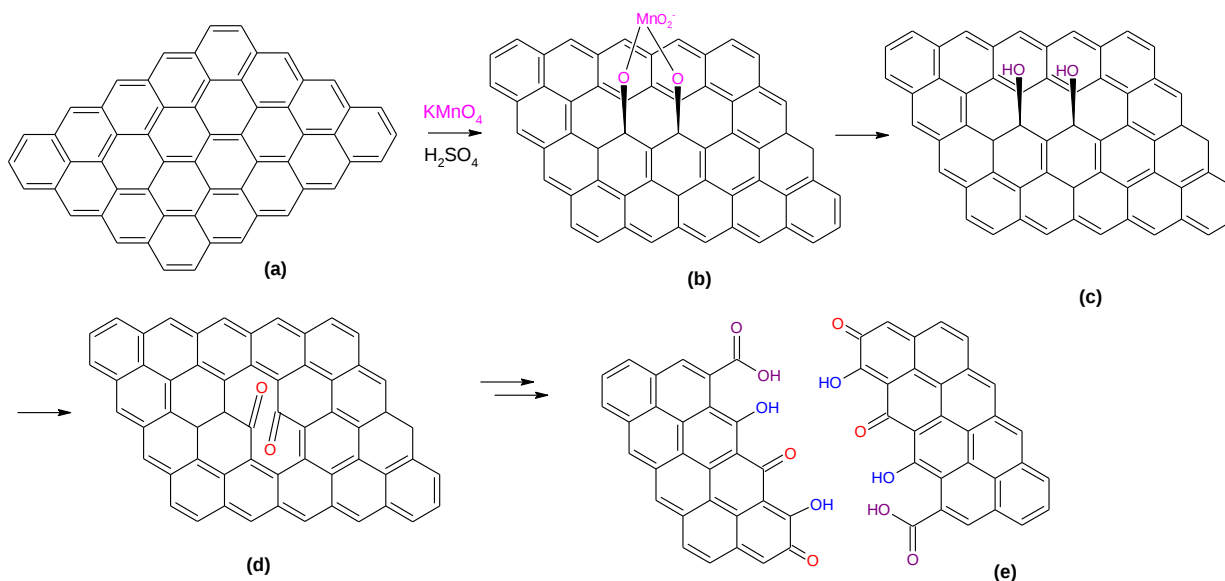
Esto hace que el plano se considere de naturaleza hidrofóbica y los bordes de naturaleza hidrofílica, confiriéndole al óxido de grafeno carácter anfifílico, contribuyendo a sus propiedades de adsorción y agregación. La estructura del óxido de grafeno aún no se conoce con precisión debido a que la metodología de síntesis, características del grafito y grado de oxidación puede inducir a variaciones en ella, por lo que se han propuesto varios modelos que se ajustan a los análisis de caracterización del material (Dimiev & Eigler, 2016). En la síntesis del óxido de influyen diversos factores en el producto a obtener, como el tamaño del grano del grafito, condiciones iniciales de oxidación, energía aplicada al sistema, entre otros. El *Método de Hummers modificado* es de los más

utilizados para la síntesis de este material, en donde este proceso separa las láminas de óxido de grafito dejando que las moléculas de agua penetren la estructura, dando como resultado una solución acuosa de dispersión estable (McCoy et al., 2019).

1.2.1 Síntesis por el método de Hummers modificado

En la actualidad el método más empleado para la producción de óxido de grafeno es el método de Hummers, llevado a cabo por *William Hummers y Richard Offeman*. El método consiste en la oxidación de grafito en una mezcla anhidra de ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sodio (NaNO_3) y permanganato de potasio (KMnO_4), el resultado es un óxido de grafeno de un color amarillo-naranja si la síntesis fue exitosa, y verde con matices negras si el grafito tiene un bajo nivel de oxidación. (Hummers & Offeman, 1958); aunque esta metodología es la más conocida, presenta inconvenientes como, generación de gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 y/o ClO_2 , además del poco control de la temperatura; por lo tanto, un grupo de investigadores estudio la posibilidad de un procedimiento que excluyera el uso del nitrato de sodio, aumentando la cantidad de permanganato de potasio y realizando una mezcla 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ mejorando la eficiencia del proceso de oxidación, proporcionando una mayor cantidad de material hidrófilo, con la misma conductividad eléctrica, sin generación de gases tóxicos y la posibilidad de controlar la temperatura fácilmente (Marcano et al., 2010).

Se han formulado algunos mecanismos que pretenden describir las reacciones que ocurren durante la oxidación del grafito, Higginbotham et al (2010) y otros investigadores, explican parcialmente la oxidación que ocurre en los planos basales del grafito y del cual se basa este proyecto de investigación. La Figura 4 representa el esquema de este mecanismo (Gómez, 2012; Higginbotham et al., 2010).

Figura 4*Mecanismo químico propuesto de la oxidación del grafito*

Nota. Adaptado de Gómez, I. D. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Universidad Industrial de Santander.

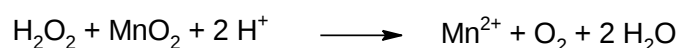
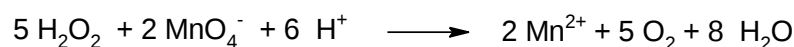
La oxidación de los planos basales del grafito comprende la formación de un manganato (b) el cual es determinante de la velocidad de reacción, este intermediario se convierte en un diol vecinal (c) y la posterior oxidación posibilita la formación de una diona (d). El acercamiento de las cetona distorsiona los β - γ -alquenos (d) y la tensión generada en los dobles enlaces los hace más reactivos hacia el ataque del agente oxidante (MnO_2). Continuando con el procedimiento, ocurre un rompimiento de los planos basales (e) aun cuando la tensión inducida sobre los β - γ -alquenos disminuye debido a que hay un mayor espaciamiento para la proyección de los grupos carbonilos. Las cetona en su forma protonada también pueden convertirse en ácidos carboxílicos, explicando porque

algunos modelos estructurales (Figura 3) consideran que los grupos carbonilos y carboxilos se ubican en los bordes de los planos basales (Gómez, 2012; Higginbotham et al., 2010).

En general, una fuente de carbono (polvos de grafito) se encuentra en un solvente protonado (H_2SO_4), o una mezcla con ácido fosfórico, el cual le confiere un carácter protector de los planos basales del grafito evitando las distorsiones de red, sin embargo, si no existe presencia de un segundo ácido entonces el producto será un compuesto excesivamente oxidado y con presencia de huecos en la red (Higginbotham et al., 2010). Adicionalmente, se introduce un oxidante fuerte (KMnO_4), después de la reacción se añade peróxido de hidrógeno (ver Figura 5) para reducir las especies oxidantes remanentes, dando como resultado un burbujeo (debido a la producción de oxígeno molecular).

Figura 5

Reacción de reducción de especies oxidantes remanentes



Nota. Adaptado de Gómez, I. D. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Universidad Industrial de Santander.

Finalmente se añade agua al producto de reacción para hidrolizar los enlaces de la estructura, además de eliminar aún más, cualquier especie metálica presente e iniciar la purificación del producto. Los lavados y centrifugaciones permiten remover los iones y ácidos presentes en la mezcla final, ajustando el pH ~ 6 (Gómez, 2012; Smith et al., 2019).

Para la obtención del óxido de grafeno se realiza una exfoliación con ultrasonido que permite separar de manera eficiente las láminas del óxido de grafito (producto de reacción), transformándolo en OG. Este procedimiento incrementa el área superficial efectiva del material oxidado, proporcionándole mayor nivel de solvatación y capacidad de formar dispersiones acuosas de mayor estabilización (G. Wang et al., 2008).

1.2.2 Propiedades fisicoquímicas

Por su interesante estructura y morfología, el óxido de grafeno presenta diversas propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas e interfaciales. Este compuesto es eléctricamente resistivo (Tang et al., 2012; Z. Wang et al., 2012), presenta una baja conductividad térmica y eléctrica, lo que lo hace una opción ideal para la mayoría de las aplicaciones que requiere un buen aislamiento térmico (Renteria et al., 2015). La dispersabilidad del óxido de grafeno en el agua es atribuido a su naturaleza fuertemente cargada, debido a la desprotonación de los grupos carboxílicos de los bordes -COO^- , por lo que OG presenta una carga negativa haciéndolo estable en condiciones ácidas (Konkena & Vasudevan, 2012; D. Li et al., 2008). Por otro lado, la fuerza iónica modula también la estabilidad coloidal, en donde, el óxido de grafeno tiende a agregarse en presencia de sal a concentraciones críticas de NaCl y CaCl_2 y pH ácido (Chowdhury et al., 2013). Gracias a la estructura de este material, puede interaccionar de forma covalente y no covalente con otros compuestos, por ejemplo, estudios han demostrado que los tensioactivos aniónicos no se adsorben en las láminas del OG; sin embargo, aquellos que son catiónicos, no iónicos y zwitteriónicos se adsorben fuertemente en las láminas (McCoy et al., 2018), esto sugiere el resultado de interacciones electrostáticas, dipolares e hidrofóbicas. Otra propiedad interesante, es la capacidad de este material de adsorberse en las interfases liquido/líquido y liquido/sólido, esto dependerá de la naturaleza del OG, en donde a superficies grandes y con cierto grado de oxidación se pueden obtener valores altos de adsorción, a

causa de una mayor disponibilidad de dominios sp^2 y de grupos oxigenados, que permiten interactuar con las fases mediante enlaces hidrógeno e interacciones $\pi \rightarrow \pi$ (McCoy et al., 2014).

1.3 Polímeros

Un polímero es una supramolécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples (monómeros). Se pueden encontrar de forma lineal, ramificadas o interconectadas formando redes tridimensionales. La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten, esto es llamado grado de polimerización. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. Los enlaces químicos primarios (covalentes) satisfacen la interacción entre la cadena, por otro lado, entre moléculas las fuerzas de enlace secundarias son débiles en relación con las fuerzas de enlaces primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo suficiente para que las sustancias presenten resistencia, estabilidad dimensional, entre otras propiedades mecánicas. Existen dos métodos principales para producir polímeros, por condensación y por adición (Billmeyer & Guerra, 2012).

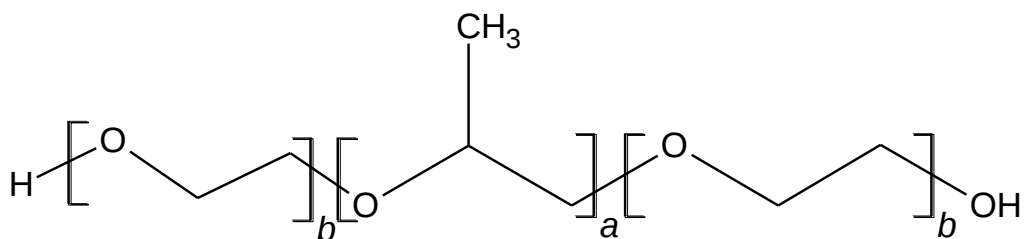
1.3.1 *Pluronic® o Poloxámeros*

La asociación de poli(oxietileno)-poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) o PEO-PPO-PEO son copolímeros tribloque anfifílicos conocidos comercialmente como poloxámeros y/o Pluronic®, su estructura química está compuesta por un bloque central hidrofóbico PPO y dos cadenas hidrofílicas PEO (ver Figura 6). Son agentes tensioactivos macromoleculares no iónicos, comercialmente se encuentran disponibles en una gran variedad de relación PPO/PEO lo que con lleva a la producción de moléculas con diferentes propiedades que pueden ser aplicadas en diversas áreas de ciencia y tecnología, como por ejemplo, en la estabilización de dispersiones, formación de emulsiones,

productos farmacéuticos (solubilización de fármacos y liberación controlada), entre otros (Alexandridis & Alan Hatton, 1995).

Figura 6

Estructura molecular general del Pluronic®

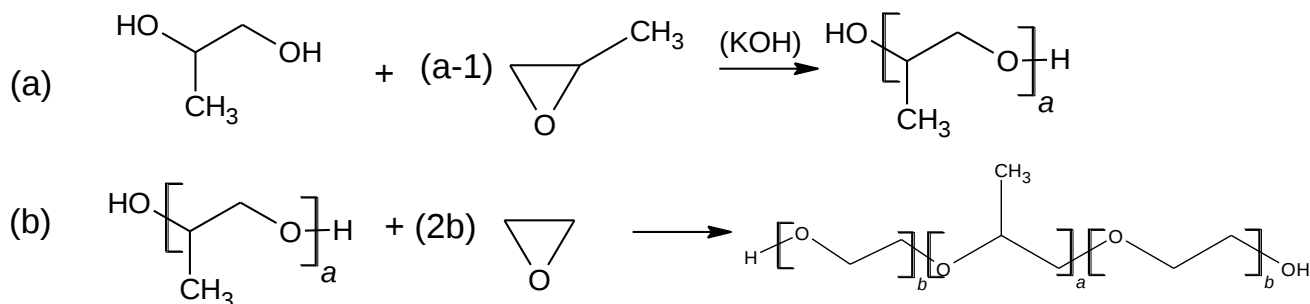


Nota. Adaptado de Pitto-Barry & Barry. (2014). Pluronic® block-copolymers in medicine: from chemical and biological versatility to rationalisation and clinical advances. Polymer Chemistry,

1.3.1.1 Síntesis y nomenclatura. Son sintetizados mediante la polimerización de más de un tipo de monómeros. Los poloxámeros se obtienen por adición secuencial, primero de óxido de propileno (ver Figura 7a) con un compuesto orgánico soluble en agua (propilenglicol), dando como producto la parte hidrofóbica, es decir, el polioxipropilenglicol interno, el cual cambia de soluble en agua a insoluble a medida que aumenta su peso molecular, después se realiza la adición del bloque de óxido de etileno (ver Figura 7b), dando como resultado final un copolímero de bloque, en donde los monómeros individuales ocurren como bloques de varias longitudes en la molécula global del copolímero. En los dos pasos se lleva a cabo una reacción de oxialquilación en presencia de un catalizador alcalino, generalmente hidróxido de sodio o de potasio, este, se neutraliza y se elimina del producto final (Irving R Schmolka, 1977).

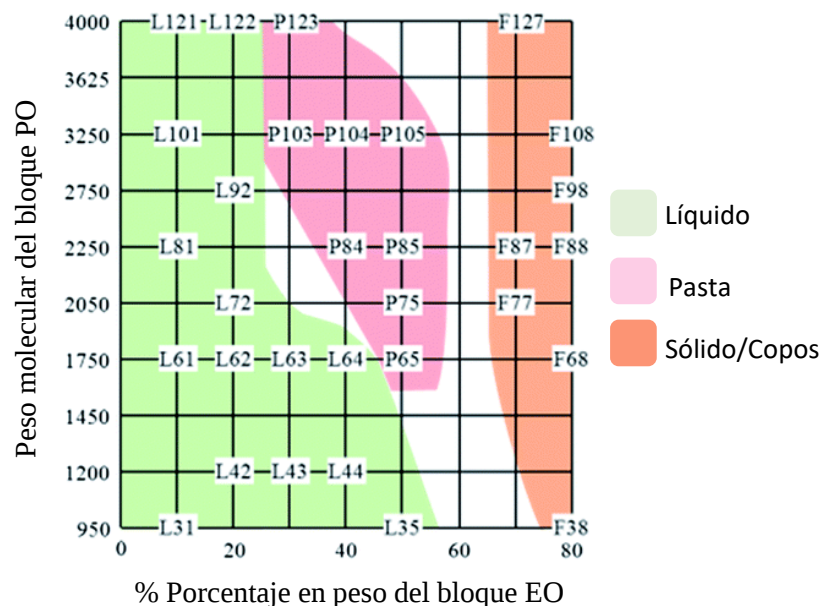
Figura 7

Síntesis en dos pasos de copolímeros tipo Pluronic®



Nota. Adaptado de Schmolka, I. R. (1977). A review of block polymer surfactants. Journal of the American Oil Chemists' Society.

El fabricante original BASF introdujo una nomenclatura específica para estos copolímeros, el cual trata de una letra que indica el morfismo, si inicia con la letra L (líquido), P (sólido/pasta) y F (sólido/copos), seguido de dos números que indican el peso molecular del bloque PPO por unímero, esto se ubica en el eje vertical de la cuadrícula de la Figura 8. El último dígito indica el porcentaje de masa molar del contenido PEO por unímero, es representado en el eje horizontal (Pitto-Barry & Barry, 2014).

Figura 8*Cuadrícula de nomenclatura de Pluronic®*

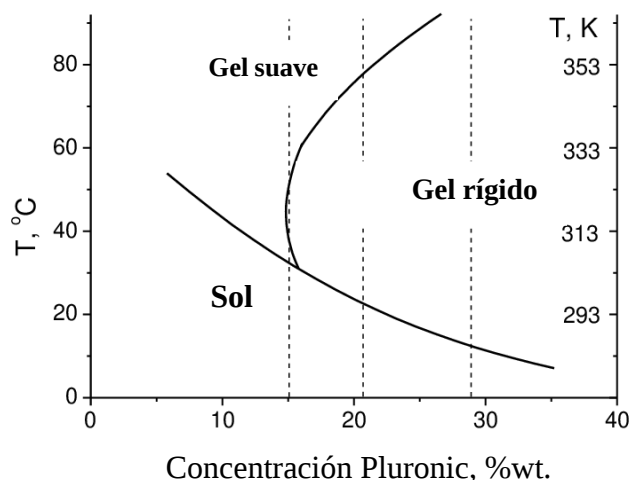
Nota. Adaptado de Pitto-Barry & Barry. (2014). Pluronic® block-copolymers in medicine: from chemical and biological versatility to rationalisation and clinical advances. Polymer Chemistry,

1.3.1.2 Propiedades. En soluciones acuosas son capaces de autoorganizarse formando micelas, las cuales consisten en un núcleo hidrofóbico (PPO) y una corona hidrófila (PEO). Este proceso ocurre a partir de una determinada concentración (concentración crítica micelar, CMC), siendo definido como la concentración mínima necesaria para dar lugar a micelas termodinámicamente estables. Siempre que el polímero se encuentre por encima de su CMC existe otro parámetro fundamental, la temperatura micelar crítica, es la temperatura a la cual se forman micelas estables (Pardo, 2014). Algunos de los diversos tipos de Pluronic® presentan gelificación termorreversible (ver Figura 9) a partir de una concentración crítica de gelificación (CGC), los factores que influyen son, la temperatura de transición sol-gel, peso molecular del polímero, su

arquitectura molecular (longitud de los bloques y secuencia) y la presencia de especies iónicas en la solución (Fan et al., 2010; Shaikhullina et al., 2020).

Figura 9

Diagrama de transición sol-gel del copolímero tribloque Pluronic®



Nota. Adaptado de Shaikhullina, M., Khaliullina, A., Gimatdinov, R., Butakov, A., Chernov, V., & Filippov, A. (2020). NMR relaxation and self-diffusion in aqueous micellar gels of pluronic F-127. Journal of Molecular Liquids.

1.3.1.3 Pluronic® F127. También conocido como poloxámero 407 consiste en aproximadamente 70% en peso de óxido de etileno y 30% de óxido de propileno. Químicamente se puede clasificar como poliéteres o éter-alcohol, es un sólido blanco en forma de copos, su punto de fusión es en 56°C y es un poco más denso que el agua. Este copolímero es soluble en agua, aunque como presenta un peso molecular alto, se disuelve lentamente y es preferible realizarlo a bajas temperaturas que caliente, debido a la formación de puentes de hidrógeno. También, forma un gel en el agua a una concentración de 20% y más alto a 25°C, finalmente es un agente emulsionante y

solubilizante, funcionando así como un agente tensioactivo (I R Schmolka, 1972).

1.4 Interacciones supramoleculares/ no covalentes de óxido de grafeno y Pluronic® F127

El concepto de supramolécula se refiere a entidades con estructura ordenada y funciones específicas que combinan mediante una variedad de sustancias químicas a través de interacciones no covalentes, a diferencia de las sustancias convencionales que si lo hacen (Lehn, 2009). Las interacciones supramoleculares no covalentes actualmente estudiadas incluyen asociaciones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals, coordinación metal-ligando, entre otras (Zhang & Wang, 2011).

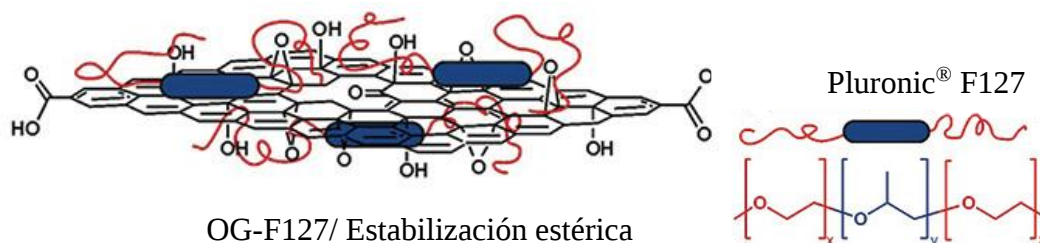
Diversos autores han reportado el estudio de las interacciones entre las láminas del óxido de grafeno y el Pluronic® F127, Zu y colaboradores (2009) reportaron que los segmentos hidrofóbicos PPO se unen a la superficie del óxido de grafeno (regiones aromáticas del plano basal de la lámina) mediante el efecto hidrofóbico, mientras que las cadenas de los dos bloques PEO hidrófilos se extienden en el ambiente acuoso (ver Figura 10), funcionando como estabilizadores estéricos (Kundu et al., 2015; Zu & Han, 2009).

Uno de los desafíos del óxido de grafeno en diversas aplicaciones es su aglomeración o precipitación en soluciones electrolíticas en donde exista la presencia de sodio, potasio, calcio, cloruros y bicarbonatos (S. Li et al., 2013). Se han desarrollado dos estrategias para mejorar la estabilización del óxido de grafeno en presencia de electrolitos permitiéndole permanecer disperso en estos medios; el primero consta de una estabilización electrostática que implica una mayor oxidación del OG en relación C/O baja y aumentar la tolerancia iónica de estas láminas. Por otro lado, emplear la técnica de estabilización estérica usando un copolímero de bloque anfifílico que sirva como

tensioactivo, unido de forma no covalente para minimizar las interacciones nanohoja-nanohoja que inducen agregados (Hong et al., 2012) .

Figura 10

Interacciones no covalentes de OG-F127



Nota. Adaptado de Hong et al. (2012). Successful Stabilization of Graphene Oxide in Electrolyte Solutions: Enhancement of Biofunctionalization and Cellular Uptake. Enhancement of Biofunctionalization and Cellular Uptake. ACS Nano, 6(1), 63–73.

1.5 Métodos de caracterización espectroscópica y morfológica

1.5.1 Espectroscopia Infrarroja

Se basa en la capacidad que tienen algunas moléculas de absorber radiación electromagnética en longitudes de onda que corresponden a la sección del infrarrojo, comprendido entre 12400 a 400 cm^{-1} aproximadamente, este se divide en subregiones: Infrarrojo cercano, medio y lejano, donde el más utilizado esta entre 4000 y 400 cm^{-1} . Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira, solo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interaccionar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos, la frecuencia de la radiación absorbida coincide a su vez con la frecuencia

de la vibración molecular que en realidad, es la causa del proceso de absorción (Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, 2017).

1.5.2 Espectroscopia Raman

Es una técnica no destructiva ampliamente utilizada en la caracterización de estructuras basadas en carbono (Shamsi et al., 2020). Este método describe la dispersión inelástica de fotones en un sistema molecular cuantificado; los estados vibratorios de las moléculas se utilizan como sistema de dispersión, por lo que la espectroscopia Raman es también denominada una técnica vibracional, siendo un método complementario a la espectroscopia IR (Cialla-May et al., 2019). Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja, de la luz incidente solo una porción es dispersada inelásticamente, mostrando diferentes frecuencias y de la cual se puede obtener información estructural, mientras que la otra continua con la misma frecuencia de la luz incidente y no aporta mayor información, estos fenómenos se conocen como dispersión Raman y Rayleigh, respectivamente (Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, 2017).

1.5.3 Espectroscopia ultravioleta visible UV-Vis

La espectroscopia por absorción molecular en la región del ultravioleta visible del espectro se usa ampliamente en la determinación cuantitativa y caracterización de gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Se basa en la absorción de las moléculas en esta región del espectro electromagnético (180 a 800 nm), este tipo de radiación genera transiciones electrónicas en las moléculas, siendo posible determinar las longitudes de onda de máxima absorbancia de cada sustancia (Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, 2017).

1.5.4 Difracción de rayos x

El método de difracción de rayos x consiste en la interferencia constructiva de los rayos x monocromáticos en una muestra cristalina. Las sustancias cristalinas que contienen una red de átomos pueden difractar los rayos x incidentes y generar un patrón de interferencia, este patrón puede ser analizado para obtener información sobre la estructura atómica y molecular de ese material y por lo tanto identificar su fase. Es una técnica rápida, que requiere de una preparación mínima de la muestra y la interpretación de sus datos suele ser sencillo. Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva puede ser representada matemáticamente a través de la **ley de Bragg**, explicando que cada fase cristalina tendrá numerosos conjuntos de diferentes planos que pueden difractar los rayos x en diferentes ángulos y satisfacer esta ecuación (Alderton, 2021):

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

Donde n es un número entero que da el orden de difracción, λ es la longitud de onda de rayos x incidente, d es la distancia (Å) interplanar ($h k l$) de los átomos o moléculas, $h k l$ representan los índices de Miller que definen la orientación espacial de algún plano del cristal, θ es el ángulo entre el haz de rayos x incidente y un plano atómico de la red cristalina. Cada fase cristalina tendrá una distancia de separación e intensidad únicas proporcionando una “huella digital” de cada material (Alderton, 2021; Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, 2017).

1.5.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las ciencias de los materiales utilizan la microscopía electrónica de barrido (SEM) para examinar la morfología y la composición elemental de un material. Esta técnica emplea un haz de electrones que escanea la superficie de la muestra, produciendo señales de electrones retrodispersados, secundarios, Auger y también fotones de rayos x característicos que se convierten en un patrón de rastreo, y al ser procesado forma una imagen superficial de alta resolución hasta escala

nanométrica o para obtener un análisis elemental; la técnica EDS permite realizar un análisis semicuantitativo mediante los electrones retrodispersados presentes en la muestra, dando información sobre el número atómico de los elementos encontrados y su composición porcentual en masa en un punto específico (Paredes, 2014; Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, 2017).

1.6 Reología de polímeros y viscosidad

El estudio de la deformación y el flujo de la materia se denomina reología, aquí se puede investigar a cerca del comportamiento de fluidos complejos como polímeros, alimentos, sistemas biológicos, lodos, emulsiones, entre otros compuestos (Morrison, 2001). A diferencia de líquidos simples como el agua, los líquidos poliméricos actúan de forma compleja, es decir, pueden comportarse de forma lineal o no, si se considera un flujo lento o con pequeñas deformaciones. La reometría consiste en las mediciones reológicas en condiciones de flujo simple que incluye parámetros como tasa de corte, tensión, deformación, entre otros. El objetivo principal de estos experimentos es describir por medio de ecuaciones que relacionen la cinemática y la tensión de los materiales (Ianniruberto, 2015).

La viscosidad es una propiedad característica fundamental de todos los líquidos, que por lo general, depende de la temperatura y la presión; cuando un líquido se desplaza, existe una resistencia interna a fluir, es por esto, que la viscosidad es una medida de dicha resistencia y depende de si el compuesto se comporta como un fluido newtoniano, se describirá como la relación entre el esfuerzo de deformación y la tasa de corte, sin embargo, si es no newtoniano será dependiente de la tasa de corte (Ianniruberto, 2015; Mang, 2014).

La unidad de la viscosidad es $\text{Pa}\cdot\text{s}$, alternatively se pueden utilizar unidades de Poise (P) y centiPoise (cP) así:

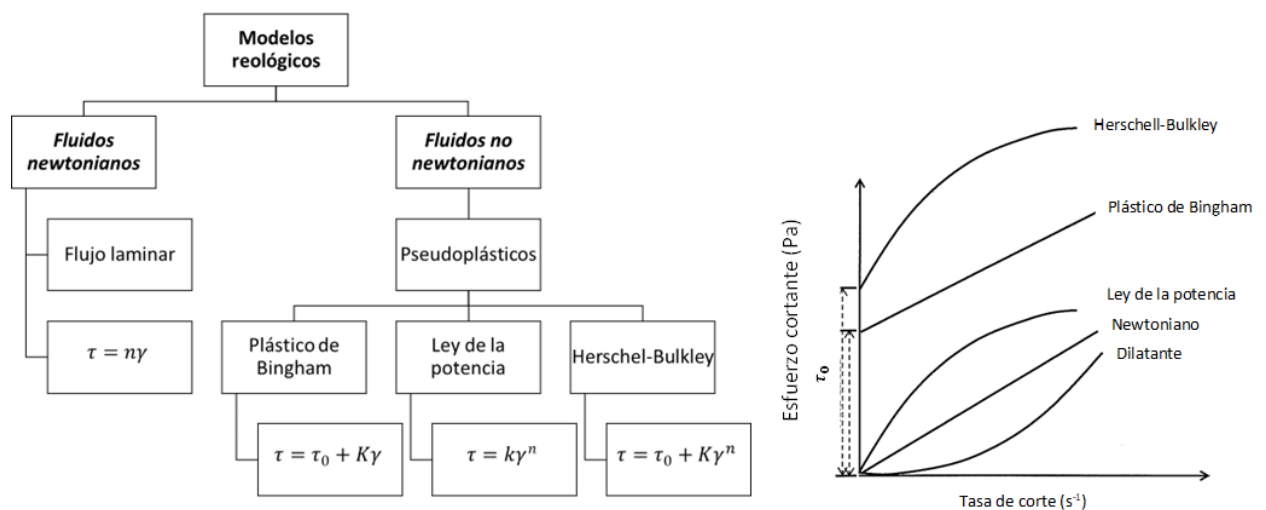
$$10 \text{ P} = 1000 \text{ cP} = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

1.6.1 Modelos reológicos

Un modelo reológico es una descripción de la relación entre el esfuerzo cortante y la tasa de corte que describe el comportamiento del fluido, entre los que se encuentran, el modelo de Newton, plástico de Bingham, ley de la potencia y Herschel-Bulkley, esto se puede ver en la Figura 11, donde τ es el esfuerzo cortante, η viscosidad aparente, τ_0 es el esfuerzo cortante mínimo, K es la constante de proporcionalidad y en el plástico de Bingham significa la viscosidad plástica, γ es la tasa de corte, k y n en la ley de la potencia indica la consistencia y puede ser interpretado como la viscosidad y grado de desviación respectivamente (Roselli & Diller, 2011).

Figura 11

Modelos reológicos comunes



La reología de las soluciones poliméricas de Pluronic® F127 se estudia en función de su concentración, la temperatura y la tasa de corte; a bajas concentraciones actúa como un fluido newtoniano y a medida que esta aumenta ocurre una transición, transformándose en un gel a una temperatura mayor y específica, siendo su comportamiento el de un fluido complejo. En esta fase, las soluciones son viscoplásticas con un límite elástico elevado, ajustando su reología al modelo de Herschel-Bulkley para un rango de temperaturas por encima del punto de gelificación. Adicionalmente a temperaturas mucho más elevadas de este punto, las soluciones se vuelven inestables y difíciles de caracterizar (Jalaal et al., 2017), no obstante es posible describir su comportamiento mediante los modelos mencionados a continuación.

1.6.1.1 Modelo de Newton. Representa el comportamiento de los fluidos en un flujo laminar, es decir, aquel que presenta un movimiento suave y ordenado, aquí existe una relación lineal entre el esfuerzo y la tasa de corte, en donde la constante de proporcionalidad es la viscosidad que permanece constante siempre y cuando las condiciones de temperatura y presión no varíen (Medina et al., 2013; Roselli & Diller, 2011).

1.6.1.2 Modelo de Herschel-Bulkley. Explica el comportamiento de un fluido no newtoniano con parámetros que combinan la ley de la potencia y un límite elástico característico de Bingham, este factor cuantifica la cantidad de tensión que puede experimentar el fluido antes de que ceda y comience a fluir (Roselli & Diller, 2011).

1.7 Tensión interfacial

Los fenómenos interfaciales son comportamientos que ocurren en la interfaz o límite de superficie entre una partícula suspendida y la fase continua. Las partículas pueden encontrarse en fase sólida, líquida o gaseosa, así como la fase continua, por lo que, pueden existir sistemas dispersos en

cualquiera de las nueve combinaciones mencionadas. La característica principal de cualquier sistema disperso es que las dos fases no sean solubles (inmiscibles) entre sí; al ocurrir este fenómeno interfacial, las moléculas al interior de la fase continua se encuentran rodeadas por un microambiente con propiedades similares, el cual es diferente del que rodea a las moléculas en la superficie de la partícula suspendida, en donde, las moléculas no presentan afinidad entre ellas, siendo por esto que no pueden solubilizarse entre sí (Figura & Teixeira, 2007).

A su vez, la tensión interfacial representa la energía de Gibbs por unidad de área de la interfase a una temperatura y presión dadas. Termodinámicamente, el exceso de energía libre en la interfase se produce por un desbalance de fuerzas actuando sobre las moléculas de cada fase, como consecuencia de su diferencia de densidades (Myers, 2005).

Existen diversos métodos para medir la tensión interfacial, como por ejemplo, la gota colgante, gota sésil o gota giratoria, entre otros (Berry et al., 2015).

1.7.1 Medición de la tensión interfacial por el método de la gota colgante

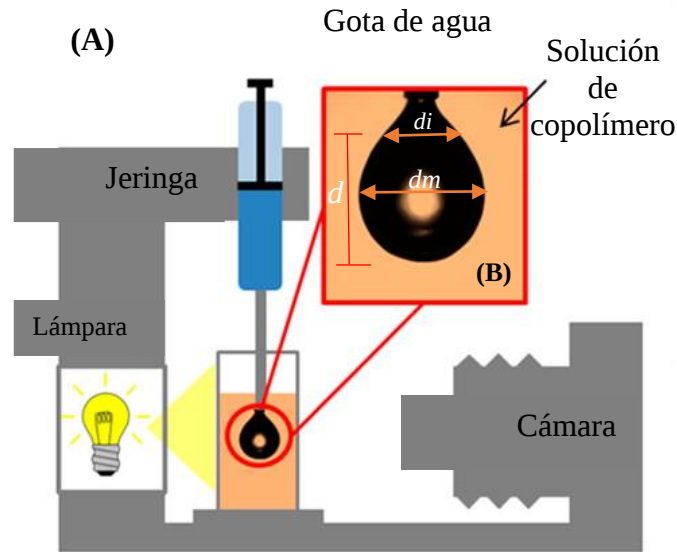
Es un método óptico (Figura 12a). para la determinación de la tensión superficial o interfacial de una gota de líquido suspendida de una aguja, utilizando la curvatura del perfil de esta (Kruss, 1998).

Una vez formada la gota, esta es fotografiada, obteniendo las dimensiones medidas para calcular la tensión interfacial (Figura 12b), con la Ecuación 3, donde ($\Delta\rho$) es la diferencia de densidades entre la gota y el medio en que está inmersa, (g) es la constante gravitacional, (d) es el diámetro máximo de la gota y (H) un factor de corrección de forma adimensional (está en función de d_i y d_m) (American Petroleum Institute, 1977).

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d^2}{H} \quad \text{Ecuación 3}$$

Figura 12

Esquema de aparato experimental por el método de gota colgante.



Nota. A) Aparato experimental para determinación de la tensión interfacial mediante el método de gota colgante *B)* Parámetros de medición utilizados. Adaptado de Jasinski et al. (2018). Estimation of Copolymer/Water Interfacial Tensions Using Pendant Drop Tensiometry. *Langmuir*, 34(23), 6835–6843.

1.7.2 Factores que afectan la tensión interfacial en fluidos de inyección

La tensión interfacial entre los hidrocarburos y las moléculas de agua provoca un aumento en la fuerza capilar que juega un papel esencial en la captura de hidrocarburos dentro de los medios porosos (Massarweh & Abushaikha, 2020), por esto, la inyección de surfactante es utilizado como una opción para reducir la tensión interfacial (Hosseini-noosheri et al., 2016). En los sistemas aceite-agua-surfactante, las moléculas de surfactante reemplazan algunas de las moléculas de aceite y agua en la interfase aceite-agua, en un proceso llamado adsorción de surfactante. Esta disposición de moléculas implica una interacción entre los componentes hidrófobos del tensioactivo y el aceite en la

interfase, así como los componentes hidrófilos del tensioactivo y el agua (Massarweh & Abushaikha, 2020). Dada que esta interacción es más fuerte que la original (aceite-agua), se reduce la tensión interfacial. (Azodi & Nazar, 2013; Xu et al., 2013); es por esto, que esta propiedad se ve afectada por varios factores como naturaleza química del surfactante y su concentración, la salinidad del yacimiento, naturaleza del crudo y temperatura (Sharma & Shah, 1989).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Obtención y evaluación de compositos a base de óxido de grafeno y Pluronic[®] F127 para su uso potencial en recobro mejorado del petróleo.

2.2 Objetivos Específicos

Obtener los sistemas compuestos OG-F127 a partir de la síntesis del óxido de grafeno por el método de Hummers modificado.

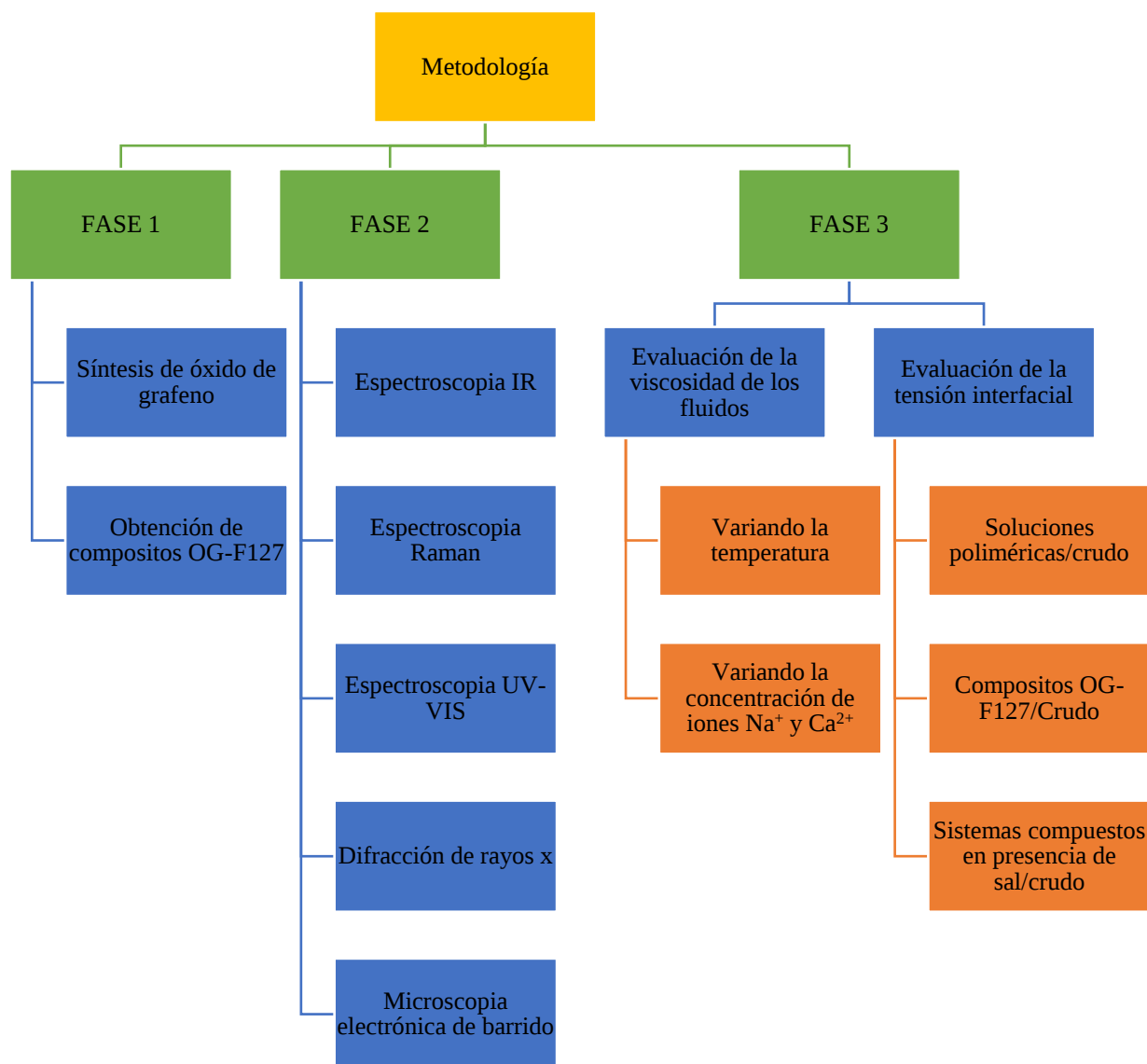
Caracterizar los sistemas compuestos mediante espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS), espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos x (DRX).

Evaluar la variación de la viscosidad por el efecto de la funcionalización del Pluronic[®] F127 con óxido de grafeno, a diferentes temperaturas y concentraciones de iones sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}).

Evaluar la tensión interfacial de los sistemas compuestos obtenidos mediante la gota colgante crudo/fluido.

3. Metodología

A continuación, se describe la metodología realizada en el proyecto de investigación para la obtención, caracterización y evaluación de los compositos a base de óxido de grafeno y Pluronic[®] F127 (OG-F127), llevándose a cabo en tres fases, como se muestra en la Figura 13.

Figura 13*Esquema metodológico*

3.1 Reactivos

Grafito, ácido sulfúrico (H₂SO₄ al 98% de J.T Baker), permanganato de potasio (KMnO₄ de Merck), peróxido de hidrógeno (H₂O₂ al 30% de Merck), Pluronic®F127 (PEG-PPG-PEG de

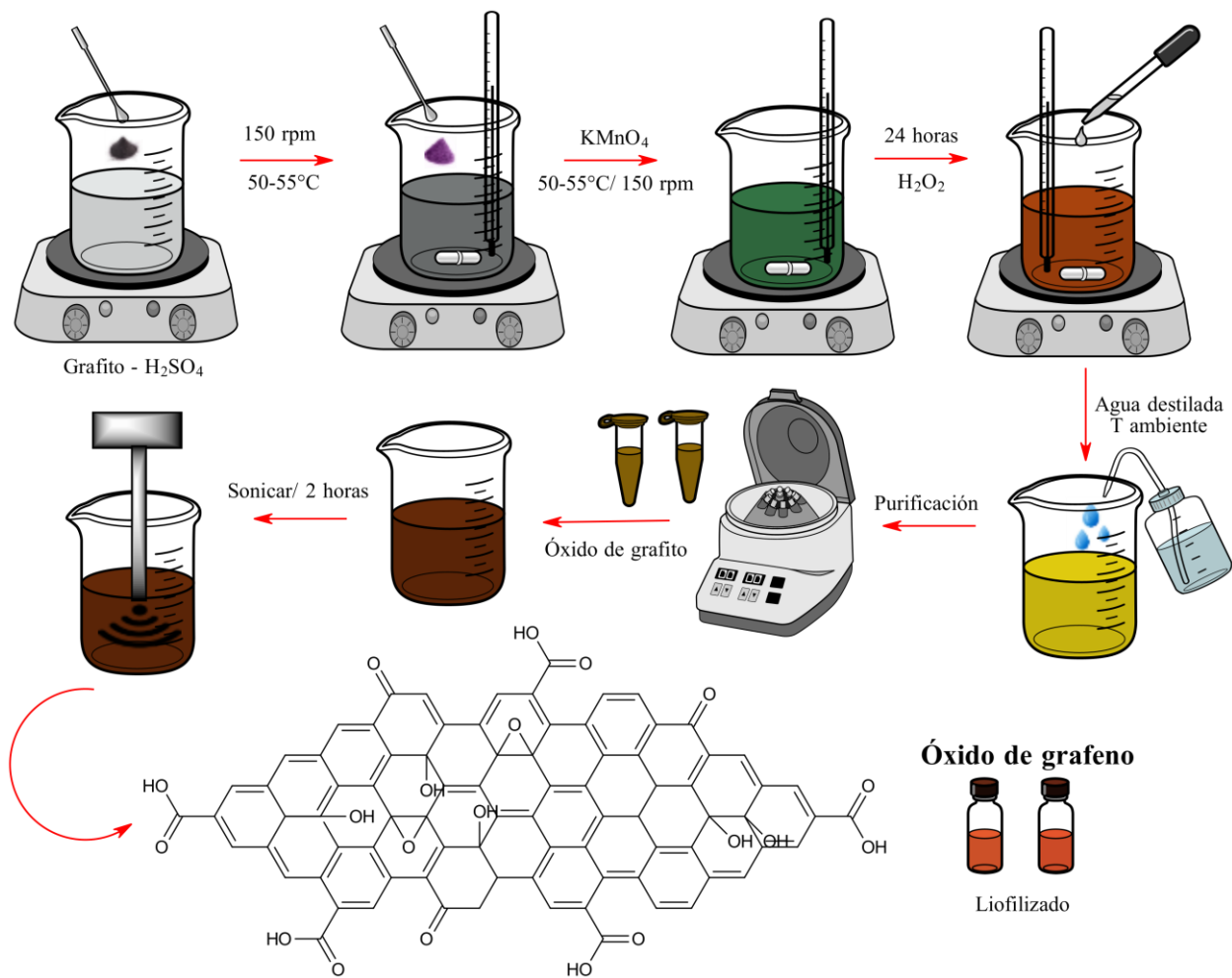
Sigma Aldrich), cloruro de sodio (NaCl de J.T Baker), cloruro de calcio (CaCl_2 anhidro de J.T Baker). Para la preparación de las soluciones y los lavados de los composites se usó agua desionizada proporcionada por el Grupo de Investigación en Bioquímica y Microbiología de la Universidad Industrial de Santander.

3.2 Síntesis del óxido de grafeno (OG)

El método seleccionado para llevar a cabo la síntesis fue el planteado en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) el cual se basa en el método de Hummers modificado.

3.2.1 Síntesis del óxido de grafito

Se tomaron 2,0 g de grafito $<38\ \mu\text{m}$ (previamente tamizado) y se añadieron a 150 mL de ácido sulfúrico refrigerado (H_2SO_4 , 98%) en un vaso de precipitado de 1000 mL. Esto se llevó a un montaje de calentamiento y agitación ($50\text{--}55^\circ\text{C}$, 150rpm) como se ilustra en la Figura 14. Para realizar la oxidación se disponen 9,0 g de permanganato de potasio (KMnO_4), agregándose en porciones de 0,5 g cada 2 minutos hasta completarse. A partir de ese momento se empezó a contar el tiempo de oxidación, en este caso 24 horas. Completada la reacción, se añadió peróxido de hidrogeno frio (H_2O_2 , 30%) gota a gota hasta que el producto de reacción tomó un color amarillo-marrón y dejó de efervescer (se utilizaron aproximadamente 20 mL de este reactivo). En este punto, se debe parar el montaje y añadir agua destilada (se llevó hasta 500 mL), se dejó atemperar la muestra y decantar durante la noche (12 horas).

Figura 14*Esquema de síntesis de OG mediante el método de Hummers modificado*

3.2.2 Purificación

Se descartó el sobrenadante y se inició con la purificación realizando lavados del material, siendo este distribuido en porciones iguales y con agua desionizada en tubos de centrifuga, se llevó al equipo a 8500 rpm durante 20 minutos, al finalizar se recuperaba el agua de lavado en un vaso de precipitado y se medía el pH con papel indicador. Cuando este indicara un pH aproximado de 5 se

daba por finalizada esta etapa. El producto de reacción lavado se dispuso nuevamente en un vaso de 1000 mL adicionando agua desionizada hasta obtener 500 mL.

3.2.3 Obtención del óxido de grafeno (OG)

Para convertir el óxido de grafito en óxido de grafeno, se tomó el producto, se tapó y se refrigeró durante 15 minutos, después se llevó al ultrasonido (Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750, 20 kHz, 30% amplitud, pulsaciones on-off 1s:1s) en intervalos de 15 minutos hasta completar 2 horas, procurando que la muestra estuviera a temperatura ambiente o fría. Finalmente, el óxido de grafeno se añadió en frascos de vidrio y se liofilizó, y así preparar los compositos derivados de este.

3.3 Obtención de los compositos OG-F127

Para la obtención de los compositos a evaluar, primero se deben preparar las dispersiones del óxido de grafeno y después la solución compuesta, como se muestra a continuación:

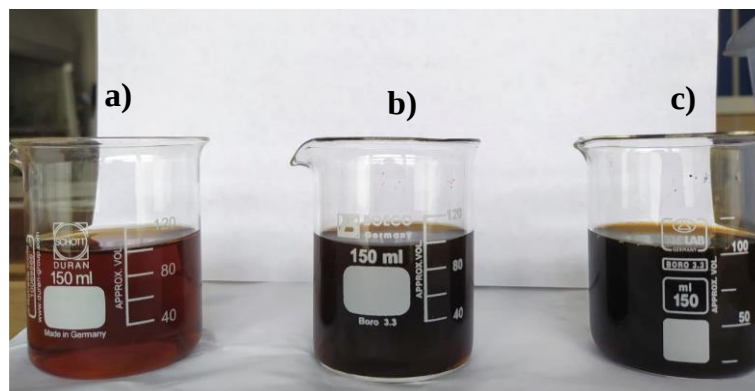
3.3.1 Dispersiones OG

Con el óxido de grafeno en estado sólido, se preparó una dispersión madre de 1,25% p/v pesando 1,25 g OG en 100 mL de agua desionizada. Inicialmente se lleva a un baño de ultrasonido por 1 hora, controlando que estuviera a temperatura ambiente. Se llevó a la nevera durante 15 minutos y después se terminó de dispersar en el equipo ultrasonido (Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750, 20 kHz, 30% amplitud, pulsaciones on-off 1s:1s) durante intervalos de 15 minutos hasta completar 1 hora, finalmente se verificó que la dispersión fuese homogénea.

A partir de esta, se tomaron volúmenes de 8, 24 y 40 mL y se aforó a 100 mL para obtener concentraciones de 0,1, 0,3 y 0,5 % p/v respectivamente (Ver Figura 15)

Figura 15

Soluciones de óxido de grafeno



Nota. Soluciones del óxido de grafeno a diferentes concentraciones a) 0,1% b) 0,3% c) 0,5% p/v

3.3.2 Soluciones Poliméricas de Pluronic® F127

El reactivo del copolímero tribloque de Sigma Aldrich se utilizó tal cual se recibió. En base al artículo de *Schmolka (1972)*, se eligió el método en frío, el cual indica el siguiente procedimiento.

3.3.2.1 Ensayos preliminares. Con el objetivo de definir la concentración de Pluronic® F127 que aumentara significativamente la viscosidad del agua que es la propiedad que busca mejorar la inundación de polímeros en EOR, se preparó soluciones al 1, 3, 5, 10, 13 y 15% p/p y se evaluaron las viscosidades a 25°C, como se describirá más adelante.

3.3.2.2 Método de preparación en frío. Se tomaron cantidades pesadas del Pluronic®, en este caso, 14,95 y 17,65 g en un vaso de precipitado en donde se le adicionaron 100 g de agua desionizada (previamente refrigerada) para obtener soluciones de 13 y 15 % p/p, se agregó una barra magnética y se llevó a una plancha de agitación (280 rpm), la cual contaba con un baño de hielo que garantizara que la solución estuviera en un intervalo de temperatura entre 5 y 10°C durante 2 horas hasta que se disolviera completamente (I R Schmolka, 1972).

3.3.3 Preparación de los sistemas compuestos OG-F127

A partir de las dispersiones de 100 mL de OG y siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (método en frío), se obtuvieron los compositos de óxido de grafeno y Pluronic® F127 (Ver Tabla 1), una pequeña parte de estos fueron liofilizados para posteriormente ser caracterizados.

Tabla 1

Soluciones poliméricas y compuestas de OG-F127

	Muestra	OG (% p/v)	F127 (% p/p)
A	F127-13	-	13
B	F127-15	-	15
C	OG-F127 13	0,1	13
D	OG-F127 13	0,3	13
E	OG-F127 13	0,5	13
F	OG-F127 15	0,1	15
G	OG-F127 15	0,3	15
H	OG-F127 15	0,5	15

3.4 Caracterización espectroscópica y morfológica

3.4.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

A partir de las muestras de óxido de grafeno, OG-F127 (liofilizados) y F127 (directamente del reactivo) se tomaron los espectros IR en un rango de 4000-400 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet IS50 (Thermo Fisher Scientific) con sistema acoplado de reflectancia total atenuada (ATR).

3.4.2 Espectroscopia Raman

Por esta técnica fueron analizadas las muestras de óxido de grafeno y su derivado OG-F127, tomando una pequeña porción de cada una y depositadas sobre el porta muestras del equipo LabRAM HR Evolution – HORIBA en un rango de 400-4000 cm^{-1} . Las condiciones de adquisición se registran en la Tabla 2.

Tabla 2

Condiciones de adquisición de datos espectro Raman.

Laser (nm)	532
Potencia (%)	5
Objetivo	50X
Tiempo de integración	5 s
Acumulaciones	10

3.4.3 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Se empleó un espectrofotómetro UV2600 (Shimadzu). Se analizaron las muestras mencionadas anteriormente, realizando un barrido espectral de 200 a 700 nm empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de la línea base se efectuó tomando agua desionizada como blanco de referencia.

3.4.4 Difracción de rayos x

Las muestras liofilizadas de OG y OG-F127, así como los reactivos grafito y Pluronic® F127 se analizaron en un equipo de difracción de polvo D8-Advance, marca Bruker del laboratorio de

difracción de rayos x del parque tecnológico UIS-Guatiguará, se utilizó radiación de cobre (1,5406 Å) y filtro de níquel, el rango de registro (2θ) fue de 2-70° con un tiempo por paso de 0,65 s.

3.4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se analizaron los compuestos en el Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650** del laboratorio de microscopia electrónica UIS-Guatiguará. Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertas con oro. Las imágenes fueron tomadas a alto vacío, con un voltaje de aceleración de 25kV y con un detector para imágenes de electrones retrodispersados (BSE). Para el análisis químico se utilizó un detector EDAX APOLO X resolución 126.1 eV, para realizar el análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) se utilizó el software EDX Genesis, proporcionando información semi-cuantitativa de los elementos químicos presentes en las muestras.

3.5 Evaluación reológica e interfacial de los compositos OG-F127

Para evaluar el potencial uso en recobro mejorado del petróleo de los compositos obtenidos se realizaron dos tipos de análisis.

3.5.1 Medidas reológicas de las soluciones poliméricas y OG-F127

Se utilizó el equipo **Viscotester IQ (Thermo Scientific)** (Figura 16) usando la geometría de cilindro coaxial, con una variación de tasa de corte de 1-1000 s⁻¹ en una serie de 400 puntos, para cada temperatura se esperó 120 s para alcanzar el equilibrio térmico. Se evaluaron los fluidos descritos en la Tabla 1, las medidas se realizaron por duplicado y los resultados que se reportan son el promedio con su respectiva desviación. Todas las condiciones de sal y temperatura usadas posteriormente están basadas en la norma API RP 63.

Figura 16

Equipo Viscotester IQ (Thermo Scientific)



3.5.1.1 Variando la temperatura. Se dispuso de 17 mL de fluido a analizar en el porta muestra del equipo y se realizó el montaje de la geometría. En el método seleccionado se eligió la temperatura a la cual se realizaron las medidas (ver Tabla 3) y se inició con la lectura. Las mediciones a 20 y 30°C adicionales, fueron realizadas para mostrar el comportamiento gel de las soluciones poliméricas del Pluronic® F127.

Tabla 3

Condiciones de medida para evaluación reológica variando la temperatura

Muestra	NaCl (%p/p)	CaCl₂ (% p/p)	Temperatura (°C)
A/B/C/D/E/F/G/H	-	-	20,25,30,50,75,90
A/B/C/D/E/F/G/H	0,1	-	20,25,30,50,75,90
A/B/C/D/E/F/G/H	-	0,01	20,25,30,50,75,90

3.5.1.2 Variando la concentración de iones sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}). A cada una de las soluciones poliméricas y compositos de OG-F127 se le agregaron diferentes concentraciones de cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de calcio (CaCl_2), como se muestra en la Tabla 4, adicionalmente, las medidas fueron tomadas a 25 y 75°C.

Tabla 4

Condiciones de Salmuera $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ para evaluación reológica de los compositos

Muestra	NaCl (%p/p)	CaCl_2 (% p/p)
A/B/C/D/E/F/G/H	0,1	0,01
A/B/C/D/E/F/G/H	0,3	0,03
A/B/C/D/E/F/G/H	1,0	0,1
A/B/C/D/E/F/G/H	10	1,0

3.5.2 Medidas de tensión interfacial

Se realizaron en el equipo **Drop Shape Analyzer 25E (DSA25E), KRÜSS** del laboratorio CICAT, utilizando el método de Young-Laplace, el software para procesar las imágenes fue el Advance, KRÜSS y el diámetro de la aguja fue de 0,52 mm, debido a que la fase oleosa fue el crudo Colorado 59-39°API ($\rho = 0,82 \text{ g/mL}$), y la fase acuosa, las muestras descritas en la Tabla 5, con condiciones de salmuera mínima y máxima. Los datos se registraron a temperatura ambiente y después de 2 minutos de formada la gota de crudo en el sistema, se reportó como el promedio de tres medidas y su desviación estándar. Los volúmenes de la gota estuvieron entre 18,6 μL (para el agua tipo I) y 4,7 – 2,1 μL para los fluidos F127, OG-F127 y sus respectivas salmueras.

Tabla 5*Condiciones de medida en análisis de tensión interfacial*

Muestra	NaCl (% p/p)	CaCl₂(% p/p)
Agua tipo I	-	-
A/B/C*/C/D/E/F/G/H	-	-
A/B/C/D/E/F/G/H	0,1	0,01
A/B/C/D/E/F/G/H	10	1,0

Nota. C* es la solución polimérica al 5% p/p F127

4. Resultados y discusión

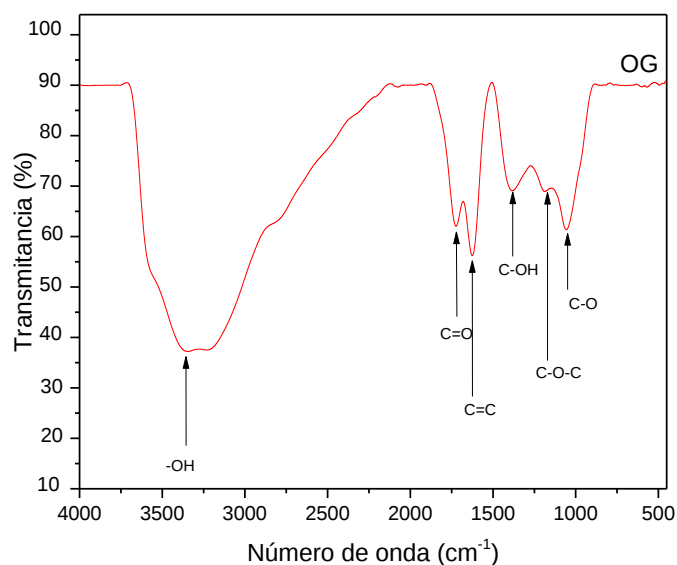
4.1 Caracterización espectroscópica y morfológica del OG y sus derivados

4.1.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

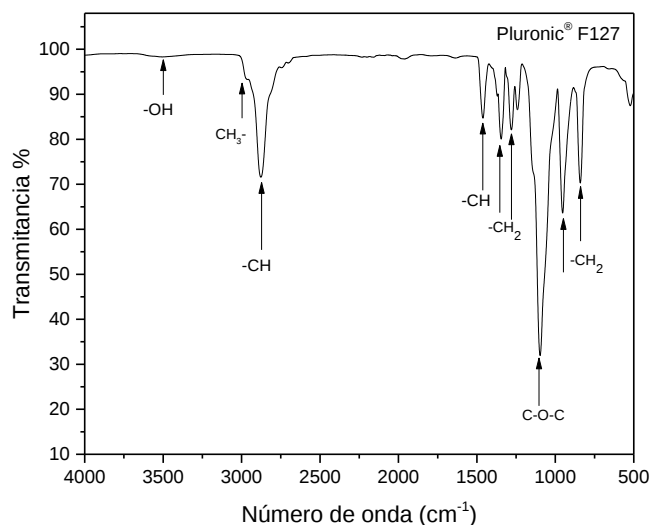
En la Figura 17 se muestra el espectro infrarrojo obtenido a partir del óxido de grafeno sintetizado con 24 horas de oxidación, en el cual se observan las bandas correspondientes al estiramiento de los grupos alcóxidos (C-O) y de los grupos epóxidos (C-O-C) a 1049 y 1212 cm⁻¹ respectivamente, en 1367 y 3369 cm⁻¹ se encuentran las señales correspondientes a la tensión en los enlaces C-OH y el estiramiento de los enlaces hidroxilo -OH, a 1724 cm⁻¹ se encuentra la banda correspondiente al estiramiento de los grupos carbonilos (C=O) y a 1623 cm⁻¹ la vibración de los enlaces sp² C=C, finalmente, una señal leve en 2765 cm⁻¹ (en forma de hombro) indica el estiramiento de los enlaces sp³ correspondiente a los C-H. Este análisis confirma la presencia de los grupos funcionales principales en la estructura, indicando que el proceso de oxidación se llevó a cabo con éxito.

Figura 17

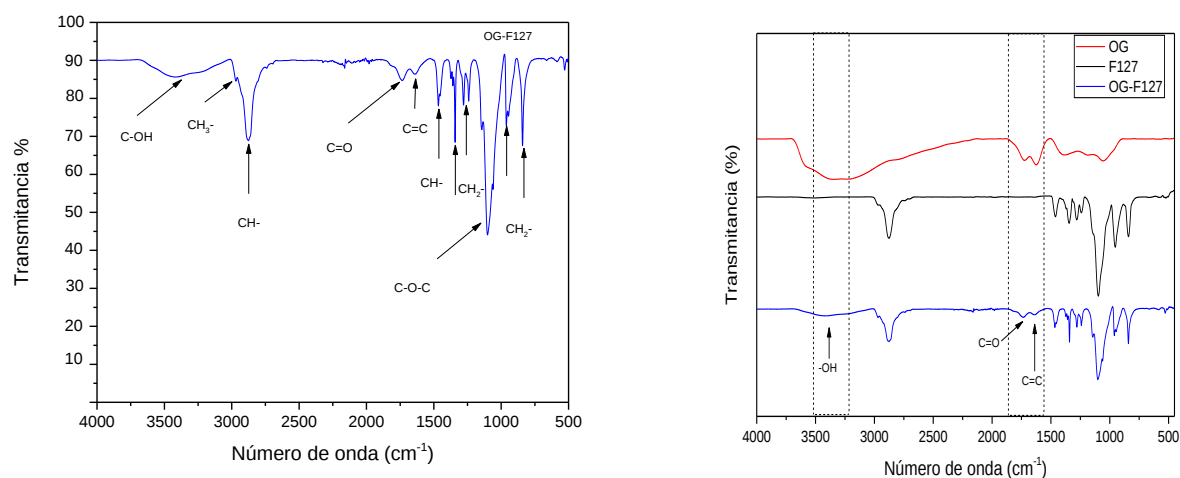
Espectro FT-IR del óxido de grafeno sintetizado



Por otro lado, en la Figura 18 se muestra el espectro infrarrojo del Pluronic® en el cual se observa la señal correspondiente al estiramiento de los enlaces hidroxilo -OH a 3500 cm^{-1} de los extremos de los bloques, a 2966 cm^{-1} el estiramiento de los grupos metilo CH_3 - del bloque PPO, en 2880 y 1468 cm^{-1} se encuentra el estiramiento y la vibración de los enlaces CH- respectivamente, las bandas a $1344, 1274$ y 955 cm^{-1} corresponden a la vibración y torsión antisimétrica y simétrica y un balanceo antisimétrico del grupo metileno CH_2 - , finalmente en 1095 cm^{-1} se puede observar una señal correspondiente al estiramiento simétrico de los grupos epóxidos (C-O-C). Este análisis confirma la presencia de los grupos funcionales principales en la estructura de los bloques del copolímero comercial (Branca et al., 2018).

Figura 18*Espectro FT-IR del Pluronic® F127*

El espectro infrarrojo del sistema compuesto OG-F127 (ver Figura 19), muestra a 3411 y 1367 cm^{-1} las señales correspondientes al estiramiento y la tensión de los enlaces -OH del OG y F127 respectivamente, en 2976 cm^{-1} el estiramiento de los grupos metilo CH_3 - correspondiente al bloque PPO, en 2874 y en 1469 cm^{-1} un estiramiento y tensión del enlace CH -, por otro lado, en 1734 cm^{-1} el estiramiento de los grupos carbonilos $\text{C}=\text{O}$, en 1639 cm^{-1} una vibración de los enlaces $\text{C}=\text{C}$, en 1340, 1245 y 960 cm^{-1} se pueden observar bandas correspondientes a la vibración antisimétrica, torsión antisimétrica y simétrica, y un balanceo simétrico de los grupos metileno (CH_2 -), finalmente a 1145 cm^{-1} se encuentra el estiramiento de los grupos epóxidos $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Este análisis comprueba la presencia de los grupos funcionales de los dos compuestos, detectando la unión superficial OG-F127 mediante las señales con menor intensidad de los grupos funcionales de los carbonilos y etileno del óxido de grafeno (Shamsi et al., 2020).

Figura 19*Espectro FT-IR del OG- F127*

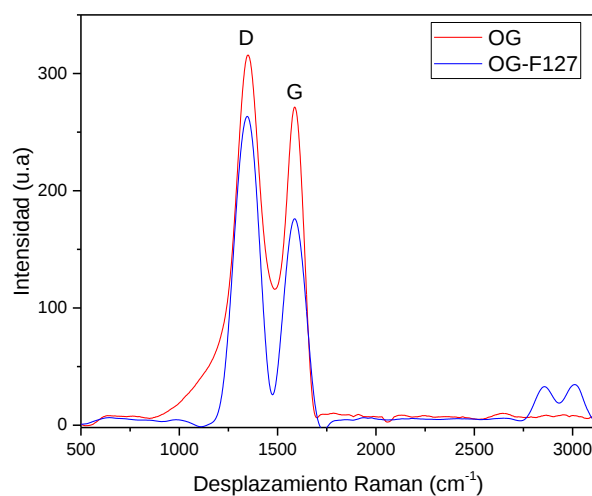
4.1.2 Espectroscopia Raman

El espectro Raman permite caracterizar el OG, debido a los enlaces carbono-carbono conjugados conduciendo a altas intensidades, proporcionando información útil sobre defectos, es decir, una interrupción en la estructura de unión (Gao et al., 2010). Dado que el grafito prístino consiste en una sola capa de carbono sp^2 la señal G deberá ser la más intensa, puesto que se atribuye a esa red gráfitica. Como el óxido de grafeno consiste en grupos funcionales oxigenados, epoxi, hidroxilo, carboxilo y carbonilos, contribuyen a la formación de dominios sp^3 , reduciendo los sp^2 , por lo que la banda D existirá como una señal intensa causada por el desorden en los bordes del grafito oxidado (Shamsi et al., 2020). En la Figura 20 se pueden observar los espectros del óxido de grafeno y de su derivado, en donde se muestran las dos bandas características D y G. En 1586 cm^{-1} se encuentra la señal correspondiente a la banda G que se relaciona con la red gráfitica, en 1347 cm^{-1} se encuentra

la banda D más intensa, correspondiente al desorden causado en los bordes del grafito después de la oxidación.

Figura 20

Espectros Raman OG y OG-F127



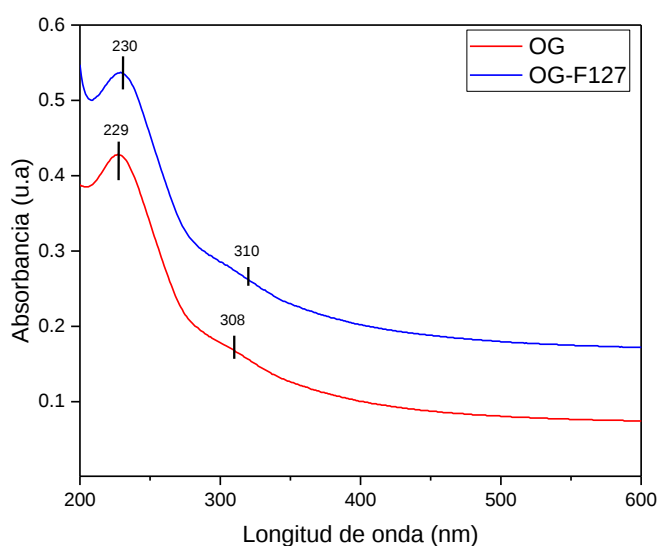
La intensidad relativa I_D/I_G (calculada como el cociente entre las áreas de estas bandas) se usa para comprender el desorden estructural de la red, siendo que un material demuestra buena oxidación cuando el valor I_D y I_G es alto, dado que si aumenta esta relación aumenta el desorden (Pimenta et al., 2007). En la Tabla 6. se muestra que esta relación, tanto para el óxido de grafeno, como para el OG-F127 es alta, sugiriendo la oxidación del grafito por el método de Hummers modificado; por otra parte, el valor calculado para el OG-F127 no cambia drásticamente, lo que significa que con la adición del Pluronic[®] no se generan cambios significativos en la estructura del OG, siendo congruentes con lo reportado en la literatura (Patil et al., 2020).

Tabla 6*Relación I_D/I_G para el óxido de grafeno y OG-F127*

	I_D	I_G	I_D/I_G
OG	49868,5	31852,6	1,56
OG-F127	37649,6	21597,9	1,74

4.1.3 Espectroscopia ultravioleta visible UV-Vis

En la Figura 21, se muestra el espectro UV-Vis de la dispersión acuosa del óxido de grafeno, así como de OG-F127. Aquí se puede observar una señal característica a 229 nm, debido a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los enlaces conjugados C=C de la estructura, también existe una señal en forma de hombro en 308 nm correspondiente a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O y C-O-C (Saxena et al., 2011).

Figura 21*Espectros UV-Vis del OG y OG-F127*

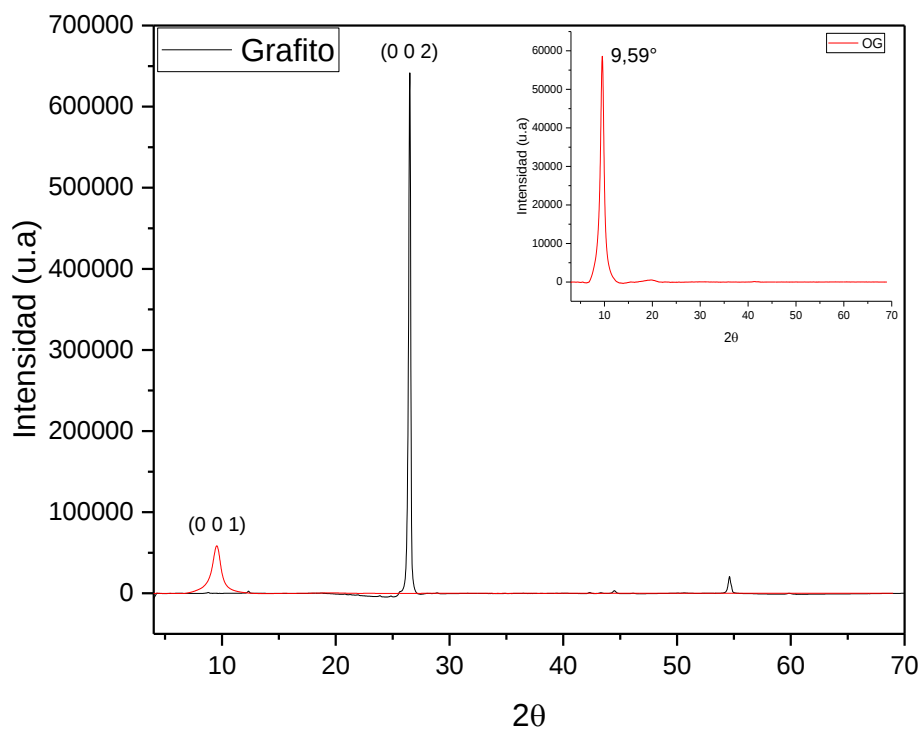
El espectro del OG-F127 exhibe prácticamente las mismas señales correspondientes a la estructura del OG, sugiriendo que las interacciones óxido de grafeno y Pluronic[®] son superficiales (Hu et al., 2012; B. Li et al., 2018; Shamsi et al., 2020) .

4.1.4 Difracción de rayos x (DRX)

En la Figura 22 se puede observar el patrón de difracción del grafito que exhibe una señal intensa característica del plano 002 en $2\theta = 26,5^\circ$ y otras reflexiones muy débiles a ángulos mayores. Para el óxido de grafeno sintetizado por el método de Hummers modificado, se puede observar la señal en $2\theta = 9,59^\circ$ correspondiente al plano 001 (Tuz Johra et al., 2014).

Figura 22

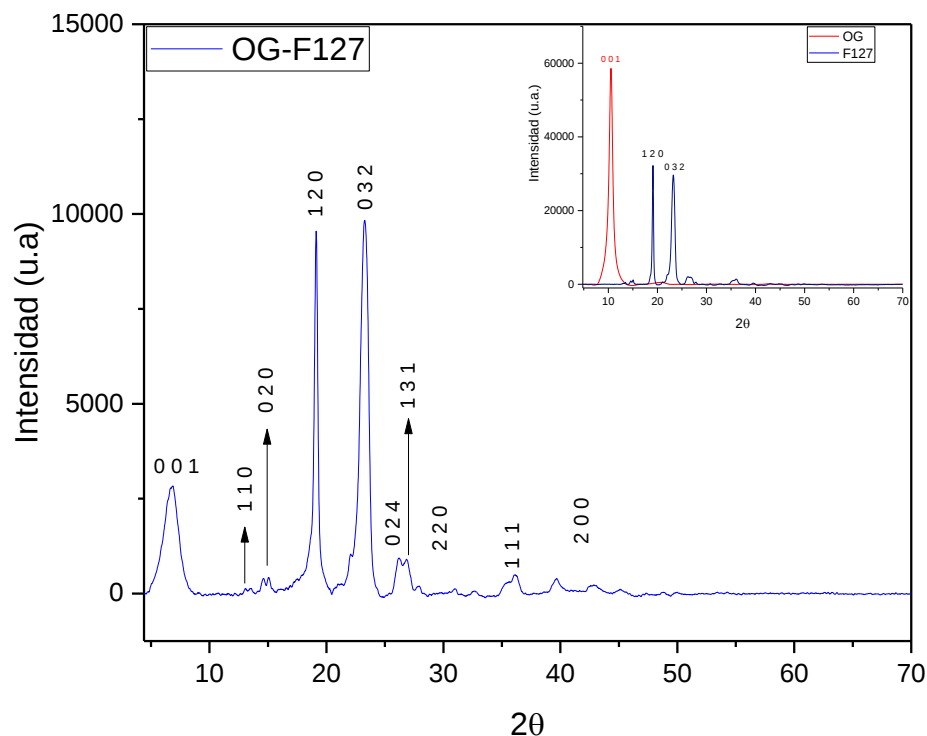
Difractogramas del Grafito y OG



Pluronic® F127 presenta 9 señales en los ángulos de reflexión $13,0^\circ$ ($1\ 1\ 0$), $14,9^\circ$ ($0\ 2\ 0$), $19,3^\circ$ ($1\ 2\ 0$), $23,4^\circ$ ($0\ 3\ 2$), $26,9^\circ$ ($0\ 2\ 4$), $27,1^\circ$ ($1\ 3\ 1$), $31,3^\circ$ ($2\ 2\ 0$), $36,1^\circ$ ($1\ 1\ 1$) y $43,1^\circ$ ($2\ 0\ 0$) de los planos asignados respectivamente, estos son distintivos del bloque PEO cristalino y el ensanchamiento de sus bandas se debe a la parte amorfa del copolímero (Fu et al., 2020). El difractograma del compuesto OG-F127 (ver Figura 23) evidencia la presencia de las hojas del óxido de grafeno en $2\theta = 6,7^\circ$ para el plano $0\ 0\ 1$, adicionalmente se observan las señales del Pluronic® F127, sugiriendo la obtención del sistema lamina-copolímero (B. Li et al., 2018; Yan et al., 2015).

Figura 23

Difractograma del OG-F127



De acuerdo con la ley de Bragg (Ecuación 2) se determinó la distancia interlamina, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 7

Valores de las distancias interlaminares del grafito, OG y OG-F127

Muestra	2θ, (°)	θ, (°)	d (h k l), (Å)
Grafito	26,6	13,3	3,349
Óxido de grafeno	9,5	4,75	9,303
OG-F127	6,7	3,36	13,168

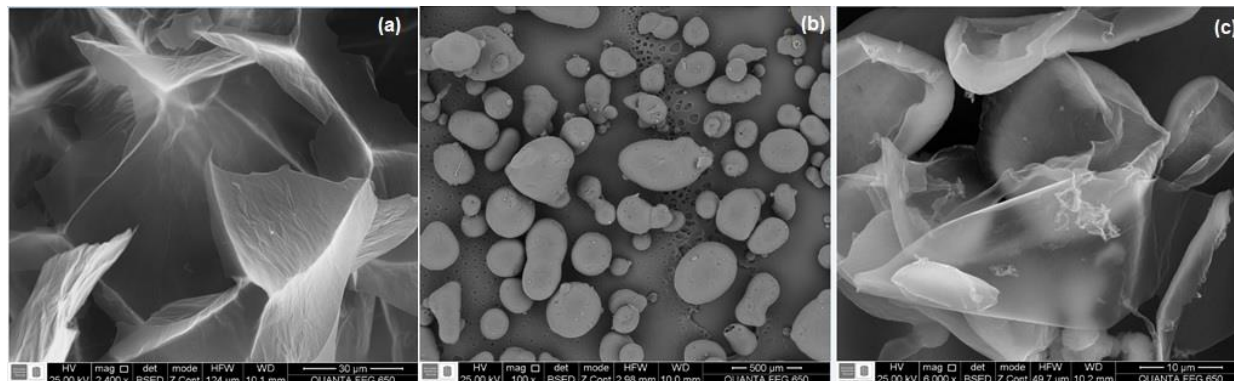
El valor de la distancia interlaminar del grafito es coherente con lo reportado en la literatura, pues no se le realizó un tratamiento de exfoliación previo a la síntesis de oxidación (Gómez, 2012). El óxido de grafeno muestra un aumento en el valor de d (0 0 1) por la separación de las láminas debido a la introducción de los grupos oxigenados en el borde laminar, como los ácidos carboxílicos con unas láminas bien exfoliadas (Hu et al., 2012; Tuz Johra et al., 2014). El OG-F127 exhibe un aumento drástico por la presencia del copolímero tribloque en las láminas del óxido de grafeno, espaciándolas aún más, unas de otras, adicionalmente la disminución en la intensidad de la señal muestra un desarreglo en el orden de las hojas del OG (Yan et al., 2015).

4.1.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 24a se puede observar la morfología superficial del óxido de grafeno de láminas delgadas, como se reporta en la literatura. Por otra parte, Pluronic® F127 exhibe una morfología esférica (24b) propia de su estado físico en copos; finalmente la micrografía del OG-F127 (24c) sugiere la adsorción del copolímero en la superficie del óxido de grafeno, pues su morfología presenta alteraciones en donde las hojas se encuentran arrugadas, entendiendo que estas se encuentran cubiertas con el copolímero tribloque F127 (B. Li et al., 2018).

Figura 24

Micrografías del OG, Pluronic® F127 y OG-F127

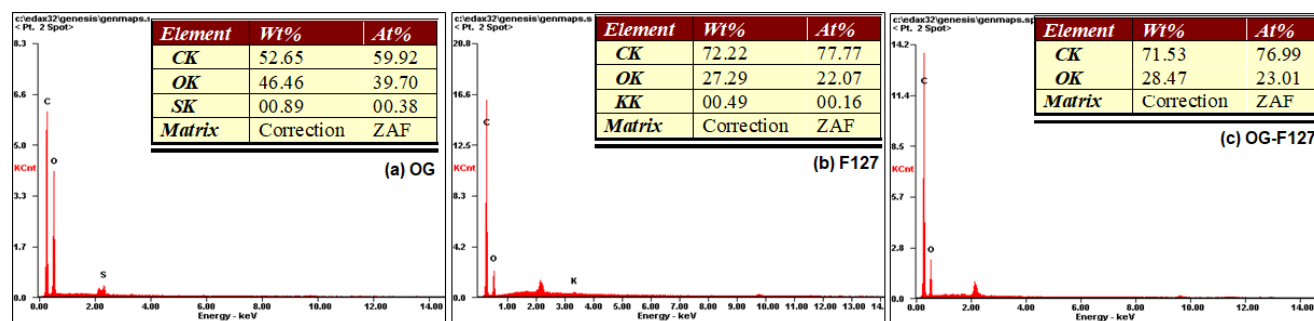


Nota. Micrografías correspondientes al a) OG b) F127 y c) OG-F127

El análisis elemental semicuantitativo (EDS) reporta la presencia de Carbono y Oxígeno como se esperan tanto para la estructura del óxido de grafeno, como del Pluronic y OG-F127, como se exhibe en la Figura 25.

Figura 25

EDS del OG, Pluronic® F127 y OG-F127



Nota. Análisis elemental semicuantitativo del a) OG b) F127 y c) OG-F127

El óxido de grafeno y el reactivo comercial de Pluronic® presentan unas impurezas remanentes en bajos porcentajes, de azufre proveniente del ácido sulfúrico y de potasio del catalizador de reacción

de adición polimérica, respectivamente. Sin embargo, el producto del compuesto OG-F127 no presenta impurezas.

4.2 Evaluación reológica de las soluciones poliméricas y de los compuestos OG-F127

4.2.1 Ensayos preliminares

Como se mencionó en la metodología, para hallar la concentración que aumentara significativamente la viscosidad del agua por efecto de adición del copolímero, se prepararon soluciones al 1, 3, 5, 10, 13 y 15% p/p y se midió la viscosidad a 25°C. En la Tabla 8 se puede observar que las muestras V y VI aumentan la viscosidad a 19,44 y 50,22 cP respectivamente, siendo estos valores óptimos para la inundación química, pues el criterio de este parámetro debe estar entre 10-150 cP (Ragab, 2021), aunque también dependerá de las características propias del pozo y del crudo al que se quiera aplicar.

Tabla 8

Valores de viscosidad a 25°C de las soluciones poliméricas

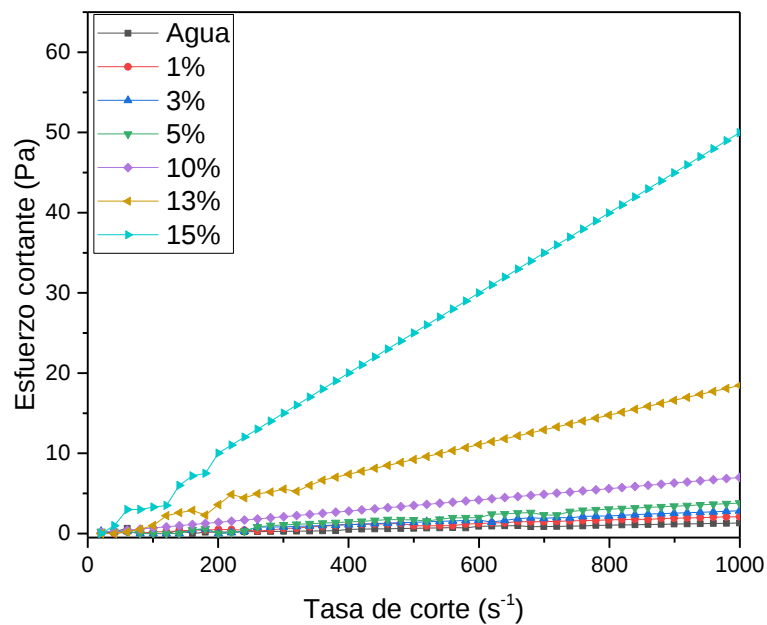
Muestra	Concentración % p/p	Viscosidad, cP
I	1	2,07
II	3	2,80
III	5	3,82
IV	10	7,96
V	13	19,44
VI	15	50,22
Nota: La viscosidad del agua tipo I es 1,131 cP medido experimentalmente		

Por otra parte, en las curvas de la Figura 26, se exhibe la relación lineal del esfuerzo cortante y la tasa de corte, confirmando el comportamiento newtoniano del fluido, en donde a medida que aumenta la concentración, aumenta la viscosidad, esto debido a la movilidad de los monómeros del

tribloque que se ve afectada por la densidad numérica de las micelas que se empaquetan por efecto de la concentración (Jalaal et al., 2017).

Figura 26

Comportamiento newtoniano de las soluciones poliméricas a 25°C

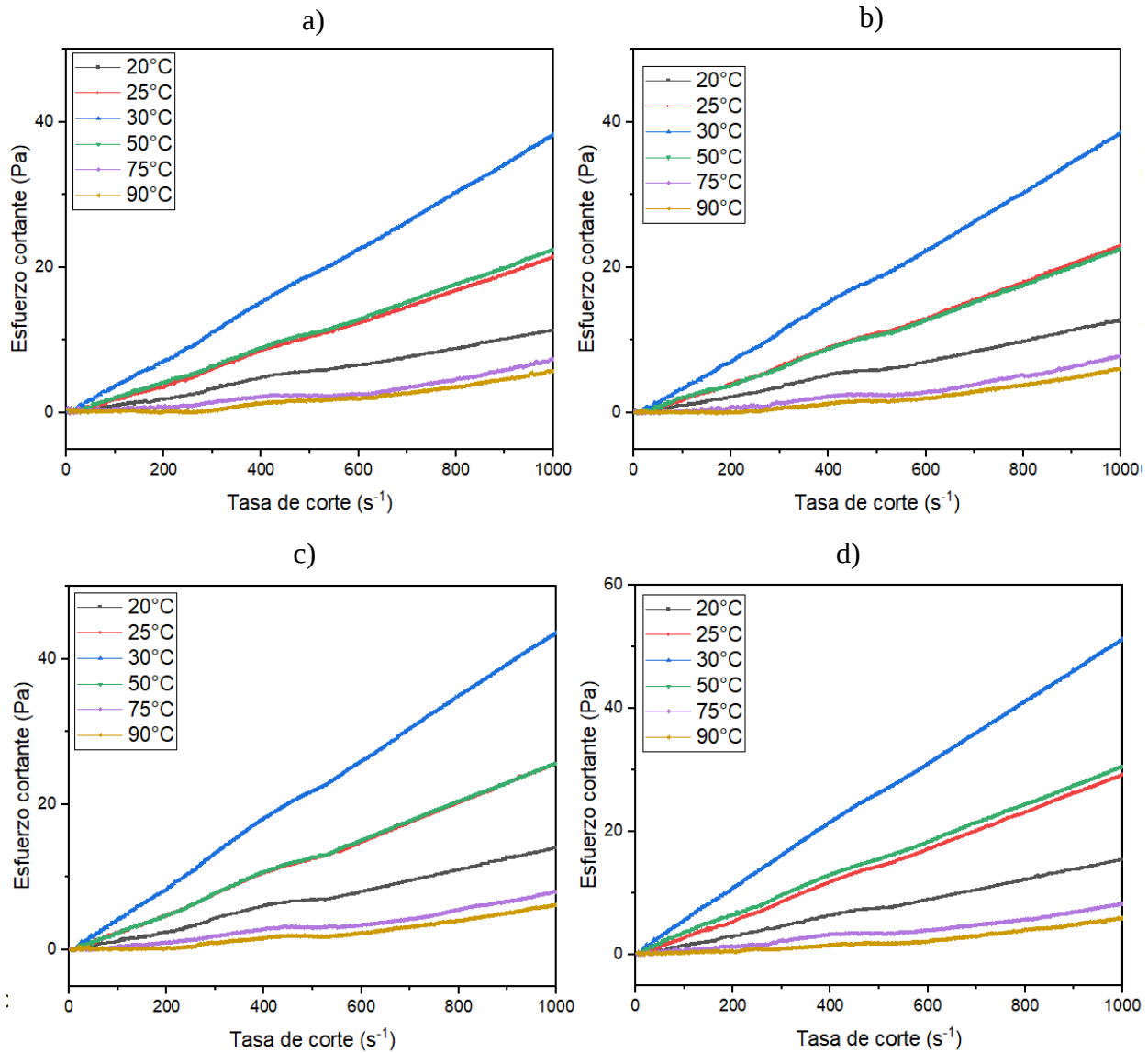


4.2.2 Evaluación de la variación de la viscosidad de los fluidos por efecto de la temperatura

4.2.2.1 Sistemas con Pluronic® al 13% p/p. En la Figura 27 se puede encontrar que el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas en esta concentración y sus compositos en todo el rango de temperaturas evaluado, es descrito por el modelo newtoniano, es decir, su viscosidad es constante y puede ser hallada mediante la ecuación mostrada en la Figura 11.

Figura 27

Comportamiento newtoniano de los fluidos al 13% y sus derivados

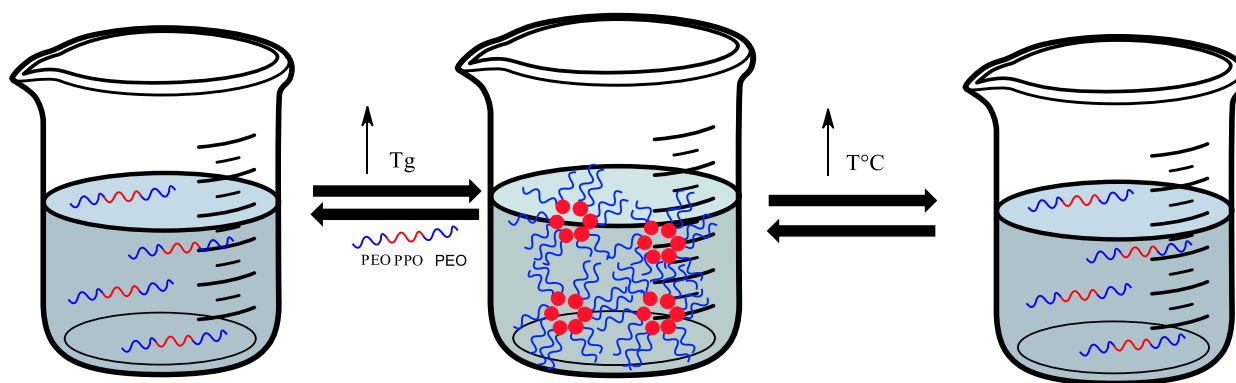


Nota. Comportamiento newtoniano de los sistemas a) F127 al 13% p/p b) 0,1% OG-F127 13 c) 0,3% OG-F127 13 d) 0,5% OG-F127 13.

La temperatura gel es definida como aquella en donde se alcanza la máxima viscosidad y puede ser determinada a partir de los datos obtenidos, en donde para estas soluciones a 30°C se exhibe este fenómeno. Esto puede ser explicado por la agregación de los bloques PEO-PPO-PEO formando micelas intramoleculares (Figura 28) en donde la micela tiene forma esférica con un núcleo denso de bloque PPO con una reducción significativa en las interacciones con las moléculas de agua, y los bloques PEO hidratados, en esta temperatura critica, el metilo del bloque del óxido de propileno tiene menor movilidad, pues los agregados tienen una posición más fija que a menos temperaturas en donde los monómeros se encuentran coexistiendo libremente (Su et al., 2002).

Figura 28

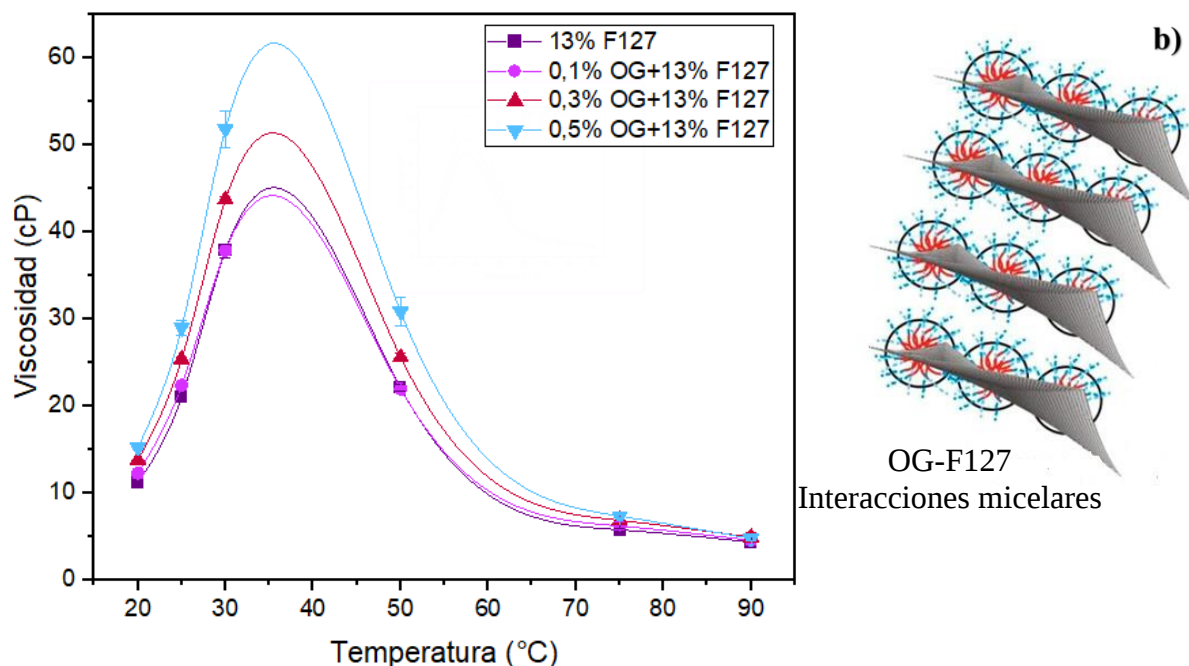
Micelización del Pluronic® F127 por efecto de la temperatura



Al comparar la solución del Pluronic® F127 con los sistemas compuestos se puede observar en la Figura 29 y los datos de la tabla 9, que existe un incremento en la viscosidad a mayor concentración de óxido de grafeno; donde a 0,3 y 0,5% el efecto de la adición es más notable. Esto se debe a que F127 interacciona hidrófobicamente con el plano basal de las láminas, haciendo entonces que el OG haga parte también de los agregados de la solución por interacciones intramoleculares (ver Figura 29b) (Patil et al., 2020; Zu & Han, 2009).

Figura 29

Evaluación de la viscosidad de los fluidos al 13% con respecto a la temperatura



Nota. a) Curva de evaluación obtenida de las mediciones de viscosidad *b)* Interacciones OG-F127 Adaptado de Kundu, N., Roy, A., Banik, D., Kuchlyan, J., & Sarkar, N. (2015). Graphene Oxide and Pluronic Copolymer Aggregates–Possible Route to Modulate the Adsorption of Fluorophores and Imaging of Live Cells. The Journal of Physical Chemistry C, 119(44), 25023–25035.

Por otro parte, al aumentar la temperatura, la viscosidad decrece, de manera gradual en 50°C y considerablemente en 75 y 90°C tanto para el Pluronic® como para los compositos (Tabla 9); debido a que a mayor temperatura existe un aumento en el movimiento térmico Browniano (movimiento aleatorio de partículas en un fluido) y su velocidad promedio, resultando en una interacción intermolecular debilitada y pérdida de fuerzas de adhesión entre moléculas, haciendo que las micelas

presenten una incapacidad para estabilizarse dando como resultado un rompimiento micelar, regresando al estado monomérico inicial (Esfahani et al., 2016; Jalaal et al., 2017).

Tabla 9

Medidas de viscosidad del F127 al 13% y sus compositos variando $T(^{\circ}\text{C})$

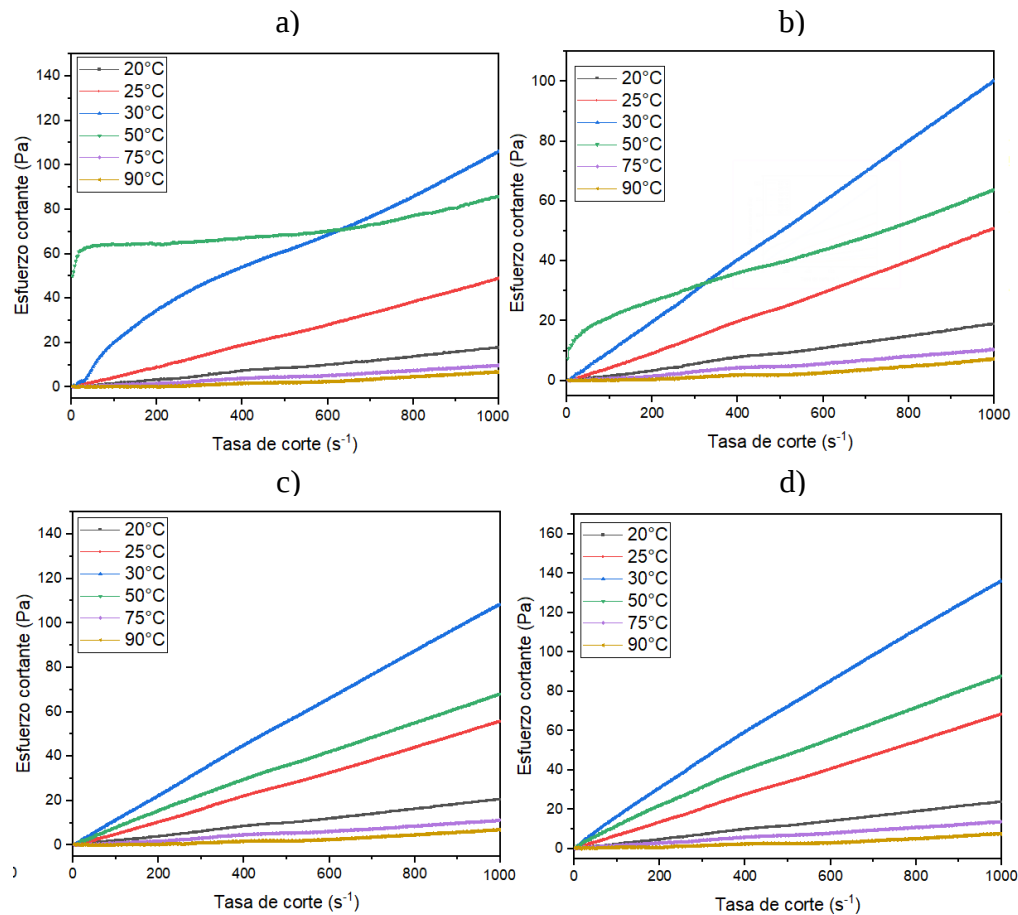
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	η 13% (cP)	η 0,1%OG (cP)	Diferencia %	η 0,3%OG (cP)	Diferencia %	η 0,5%OG (cP)	Diferencia %
20	11,16	12,27	9,48	13,82	22,77	15,23	28,82
25	21,04	22,38	6,17	25,38	23,16	29,00	37,55
30	37,85	37,87	0,05	43,72	19,65	51,82	43,89
50	22,06	21,95	-0,50	25,60	20,46	30,83	43,71
75	5,75	6,20	7,53	6,84	16,63	7,34	18,93
90	4,36	4,55	4,26	4,91	12,13	4,74	6,57

4.2.2.2 Sistemas con Pluronic® al 15% p/p. En la Figura 30 se puede observar que en c) y d) el modelo newtoniano describe el comportamiento en todo el rango de temperaturas evaluado, en cambio a 50 (en a y b) y 30 $^{\circ}\text{C}$ en a) se exhibe el modelo de Herschel-Bulkley propio de un fluido viscoplástico, como lo reporta la literatura para la solución polimérica en esta concentración (Jalaal et al., 2017). Dado que la viscosidad en el modelo de Herschel-Bulkley depende de la tasa de corte, entonces el análisis de este parámetro se realizó tomando su valor a 10 s^{-1} .

Al igual que con las soluciones anteriormente analizadas, la presencia del óxido de grafeno aumenta la viscosidad (20-30 $^{\circ}\text{C}$ y de 75-90 $^{\circ}\text{C}$), con la diferencia que en 50 $^{\circ}\text{C}$ ocurre una degradación en este parámetro en comparación con el Pluronic® solo.

Figura 30

Comportamiento reológico de los fluidos al 15% y sus derivados



Nota. Comportamiento reológico de los sistemas a) F127 al 15% p/p b) 0,1% OG-F127 15 c) 0,3% OG-F127 15 d) 0,5% OG-F127 15.

Los resultados de la evaluación de la viscosidad por efecto de la temperatura de estos sistemas son mostrados en la Figura 31 y Tabla 10. Según lo reportado en la literatura por Shaikhullina et al. (2020) y lo evidenciado en el diagrama de fases de la Figura 9, Pluronic® F127 al 15% p/p presenta una transición sol-gel suave en 30°C aproximadamente y de gel suave-gel rígido en 44°C, como en este trabajo se realizó la evaluación a 50°C entonces se puede interpretar que a esta concentración la

temperatura gel será en este punto, y la explicación anteriormente mencionada a cerca de la micelización de F127 (ver Figura 28 de la sección 4.2.2.1) es válida en esta concentración, añadiendo que la densidad micelar es mayor que en 13% p/p.

Figura 31

Evaluación de la viscosidad de los fluidos al 15% con respecto a la temperatura

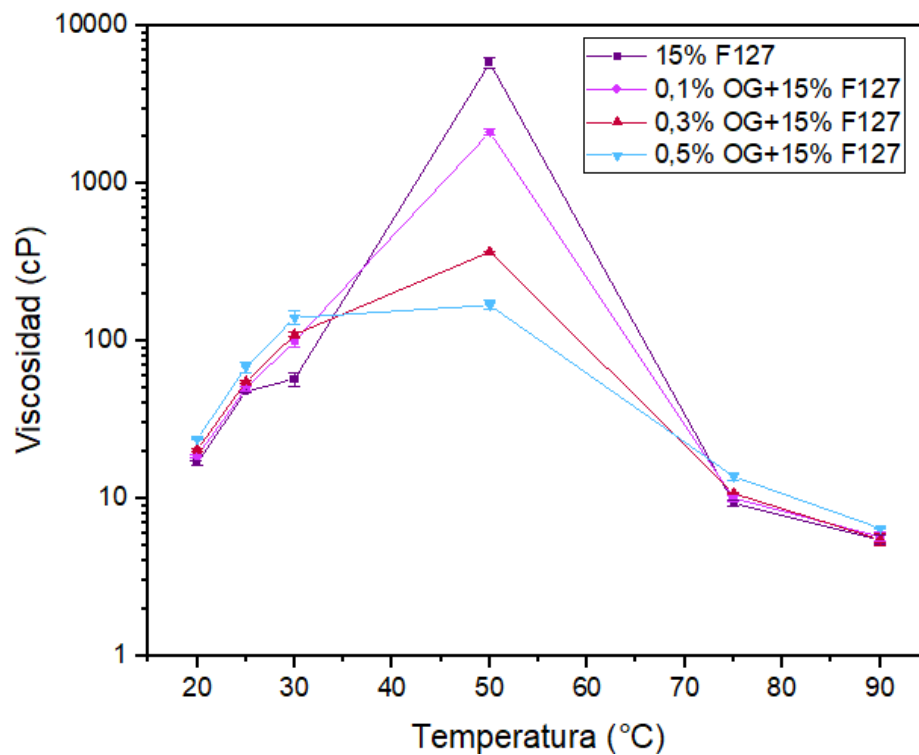


Tabla 10

Medidas de viscosidad del F127 al 15% y sus compositos variando T(°C)

Temperatura (°C)	η 15% (cP)	η 0,1%OG (cP)	Diferencia %	η 0,3%OG (cP)	Diferencia %	η 0,5%OG (cP)	Diferencia %
20	16,80	18,55	9,93	20,34	19,09	23,81	34,53
25	47,84	49,87	4,15	55,05	14,01	68,36	35,32
30	57,38	100,1	54,25	109,80	62,71	140,65	84,10
50	5849	2122	-93,52	368,5	-176,29	168,90	-188,77
75	9,32	10,04	7,50	10,74	14,21	13,76	38,49
90	5,44	5,69	4,56	5,49	0,96	6,48	17,52

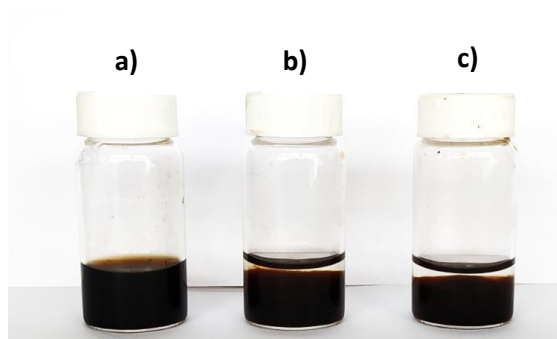
A su vez, los compositos presentan también esta característica gel en 50°C; sin embargo, en comparación con Pluronic® F127, la viscosidad disminuye considerablemente al aumentar la concentración de óxido de grafeno, comportándose entonces como un gel menos rígido. Lo anteriormente mencionado se soporta con los resultados de la distancia interlaminar del plano 0 0 1 del OG-F127, reportadas en los resultados de DRX (ver Tabla 7), las hojas se encuentran más separadas que en el OG, por lo que al aumentar la concentración de F127 en el sistema existirá un impedimento estérico para interaccionar intramolecularmente con los agregados vecinales; aun así, el bloque PPO sigue perdiendo movilidad con una posición fija en el núcleo de la micela, formando el gel suave. De la Tabla 10 también se puede observar que en 75 y 90°C existe una degradación térmica debido al rompimiento de las interacciones intramoleculares descrito anteriormente.

4.2.3 Efecto de los iones sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}) en la viscosidad de los fluidos

4.2.3.1 Estabilidad coloidal del OG por efecto de la adición del Pluronic® F127. El óxido de grafeno presenta un inconveniente cuando se encuentra en un ambiente salino, pues la presencia de grupos carboxílicos -COO^- en solución, modula la estabilidad coloidal, este material tiende a aglomerarse y precipitarse en presencia de concentraciones críticas de NaCl y CaCl_2 a pH ácido (Chowdhury et al., 2013). En recobro mejorado las condiciones de salmuera en el pozo son extremas, por esto, se realizó una prueba de estabilidad del OG y OG-F127 en presencia de iones sodio y calcio. En la Figura 32a, se puede observar que para el composito no existe tal precipitación, a diferencia de b y c. Este fenómeno ocurre gracias a la adsorción superficial del bloque PPO, que no produce defectos puntuales ni interfiere en las interacciones $\pi \rightarrow \pi$ de las hojas de OG, adicionalmente, el bloque hidrofílico presenta libertad direccional para acoplarse con el ambiente acuoso, ocurriendo así un efecto estérico, evitando la precipitación del sistema supramolecular (Patil et al., 2020).

Figura 32

Prueba de estabilidad coloidal de los sistemas OG-F127



Nota. Prueba de estabilidad coloidal realizada a temperatura ambiente **a)** 0,5% OG-13% F127 **b)** 0,5% OG-0,01% CaCl_2 **c)** 0,5% OG-0,1% NaCl

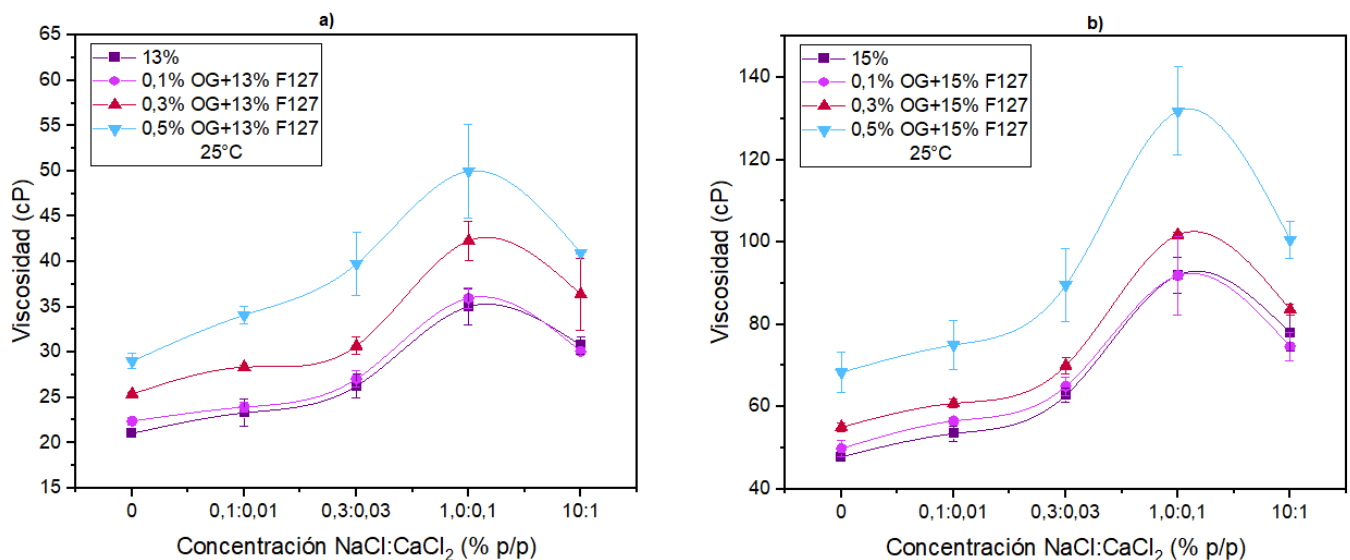
4.2.3.2 Evaluación de la viscosidad de los fluidos a diferentes concentraciones de Na^+ y Ca^{2+} . En esta sección se presentarán los resultados obtenidos para las soluciones poliméricas del 13 y 15% comparándolo con sus respectivos compositos a 25 y 75°C. En la Figura 33 y Tabla 11 se encuentran los datos a 25°C, donde se puede observar que existe un aumento en la viscosidad a mayores concentraciones de salmuera, este hecho es debido a una disminución en la hidratación del bloque PEO por la interacción de las moléculas de agua con las de la sal. Cuando estas se disuelven completamente en el medio, el bloque PPO se ve también afectado, cambiando su solubilidad y haciendo que los monómeros y micelas que existen en la solución se contraigan y formen agregados mediante interacciones intramoleculares, donde el núcleo micelar estará constituido por PPO (Su et al., 2002). Adicionalmente, la viscosidad se ve afectada más fuertemente por el cloruro de sodio que de calcio en la salmuera, pues este se encuentra en mayor proporción (Apéndice A y B), de igual

forma, la adición de iones divalentes (como Ca^{2+}) tiene también un impacto en la micelización de este copolímero.

Ahora bien, en la relación 10:1% p/p ($\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$) hay una disminución de la viscosidad tanto en la solución del copolímero como en la de OG-F127; esta degradación se atribuye a la saturación de sal en la solución, siendo entonces por esto, que existen unas moléculas de agua que interaccionan con las de sal y otras que quedan libremente para interactuar con el bloque hidrófilo de los agregados, rompiendo entonces las micelas.

Figura 33

Evaluación de la viscosidad con respecto a la concentración de salmuera a 25°C



Nota. Graficas de la evaluación de la viscosidad a diferentes concentraciones de salmuera de **a)** F127 al 13% y OG-F127 13 **b)** F127 al 15% y OG-F127 15.

Tabla 11*Resultados de las medidas de viscosidad variando la concentración de sal a 25°C*

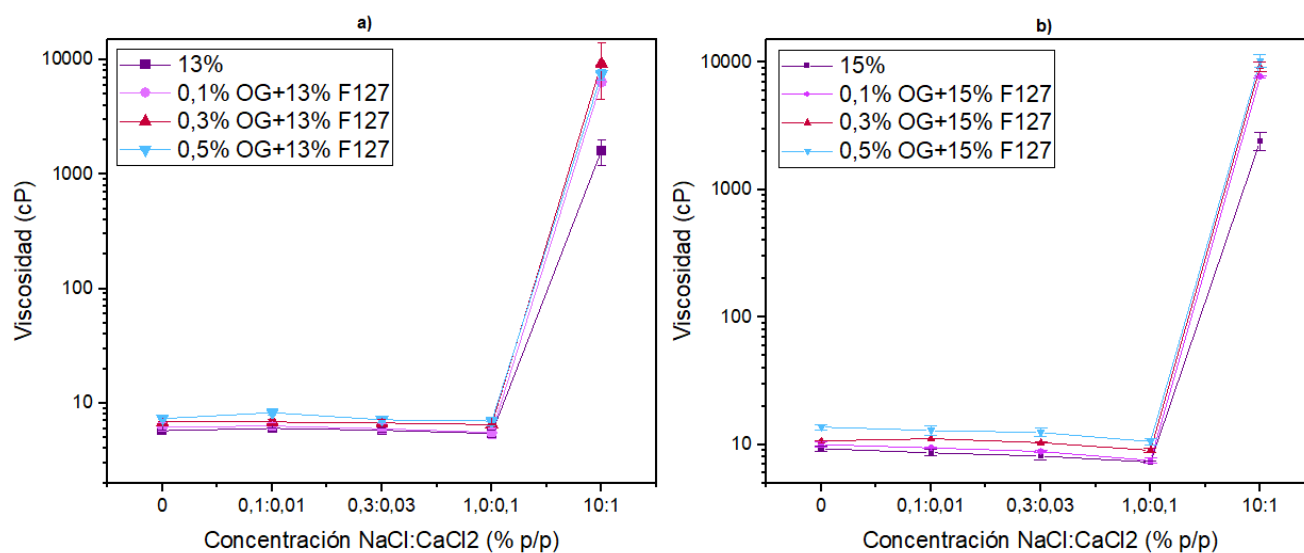
NaCl:CaCl₂ % p/p	0	0,1:0,01	0,3:0,03	1,0:0,1	10:01
Muestra	η (cP)	η (cP)	η (cP)	η (cP)	η (cP)
13%	21,04	23,30	26,26	35,03	30,74
0,1 OG+13%	22,38	23,94	27,06	35,97	30,1
0,3 OG+13%	25,38	28,35	30,71	42,31	36,39
0,5 OG+13%	29,00	34,79	39,76	49,99	40,96
15%	47,84	53,5	62,8	92,01	77,93
0,1 OG+15%	49,87	56,55	64,99	91,88	74,61
0,3 OG+15%	55,05	60,87	70,04	101,8	83,62
0,5 OG+15%	68,36	75,02	89,59	131,8	100,58

En la Figura 34 y Tabla 12 se muestran los resultados a 75°C, en donde para los tres primeros rangos de salmuera se puede apreciar una disminución considerable de la viscosidad para el copolímero en sus dos concentraciones y sus correspondientes compositos; aunque en algunos casos se puede observar un leve incremento en la viscosidad.

Como se mencionó anteriormente, la disminución se da por dos efectos: i) la temperatura afecta el movimiento de las moléculas en el sistema, dando como resultado una separación entre ellas y ii) la interacción de la sal con el bloque hidrofílico logra romper las interacciones micela-micela.

Figura 34

Evaluación de la viscosidad con respecto a la concentración de salmuera a 75°C



Nota. Graficas de la evaluación de la viscosidad a diferentes concentraciones de salmuera de **a)** F127 al 13% y OG-F127 13 **b)** F127 al 15% y OG-F127 15.

Tabla 12

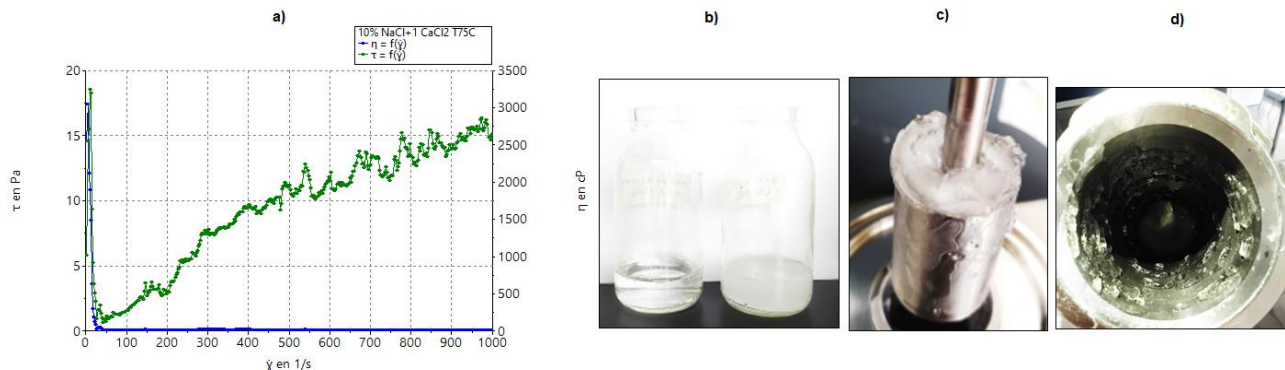
Resultados de las medidas de viscosidad variando la concentración de sal a 75°C

NaCl:CaCl ₂ % p/p	0	0,1:0,01	0,3:0,03	1,0:0,1	10:01
Muestra	η (cP)	η (cP)	η (cP)	η (cP)	η (cP)
13%	5,75	6,03	5,8	5,43	1610
0,1 OG+13%	6,2	6,32	5,98	5,54	6408
0,3 OG+13%	6,84	6,85	6,72	6,51	9285
0,5 OG+13%	7,34	8,27	7,15	6,98	7466
15%	9,32	8,66	8,16	7,32	2418
0,1 OG+15%	10,04	9,46	8,86	7,54	7721
0,3 OG+15%	10,74	11,18	10,39	9,05	9212
0,5 OG+15%	13,76	12,96	12,5	10,58	10274

Por otra parte, como se puede observar (ver Figura 34) en la concentración de 10:1% NaCl:CaCl₂ tanto para el fluido de 13% (p/p) como para el de 15% (p/p) y sus respectivos compositos ocurre un aumento excesivo en la viscosidad, no obstante, en este punto se da una sobresaturación de la salmuera en el fluido y para su completa disolución fue necesario sonificarlo durante 30 minutos. Aun así, la solución se encontraba turbia, así mismo al terminar la lectura, en el cilindro se encontraba la fase gel con precipitados de sal y en el porta muestra una fase acuosa (ver Figura 35). Además, el comportamiento reológico de estos sistemas no pudo ser descrito por ninguno de los modelos expuestos anteriormente y la desviación entre los datos era muy alta (del orden de 10^2 aproximadamente), por lo tanto, a esta concentración y temperatura el sistema se considera inestable, complejo y difícil de caracterizar.

Figura 35

Comportamiento de los fluidos en presencia de saturación de sal



Nota. Ejemplo del comportamiento del F127 y sus compositos en presencia de sal al 10:1 % (NaCl:CaCl₂) **a)** Curvas obtenidas del programa RheoWin directamente del equipo **b)** comparación de una solución en presencia de sal 1,0:0,1% (izquierda) y en saturación de sal 10:1% (derecha) **c)** Fase gel y precipitados de sal en el cilindro del equipo **d)** Fase acuosa en el fondo del portamuestra y gel en las paredes.

4.3 Evaluación la tensión interfacial de las soluciones poliméricas y de los compositos

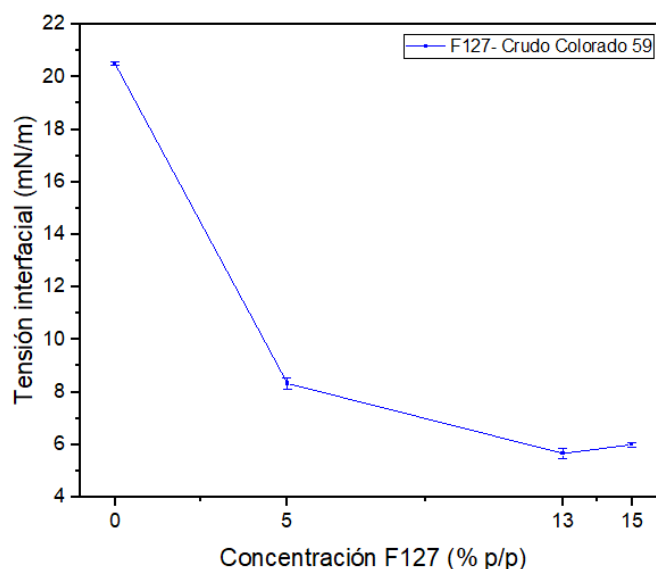
A continuación, se mostrarán los resultados y el análisis de las medidas de tensión interfacial del Pluronic®F127, al agregarle óxido de grafeno y salmuera.

4.3.1 Variación de la tensión interfacial de las soluciones poliméricas

Para evaluar la propiedad tensioactiva del Pluronic®F127 en presencia de un crudo colombiano liviano (Colorado 59-39°API) se realizaron medidas a 5, 13 y 15% p/p para distinguir la concentración a la cual se forman micelas en el fluido, teniendo como referencia la tensión que existe entre el crudo y el agua (20,52 mN/m). En la Figura 36, se puede observar que al 5% p/p F127 existe una disminución significativa de la tensión interfacial (8,33 mN/m), por otro lado, cuando se aumenta la concentración de tensioactivo (13% p/p) se da una saturación de monómeros en la interfaz, por lo que, el valor de este parámetro llega a un mínimo (5,66 mN/m) y la adición progresiva de más surfactante no genera ningún cambio significativo en comparación con la anterior concentración (5,99 mN/m), como se da en el sistema al 15% p/p.

Figura 36

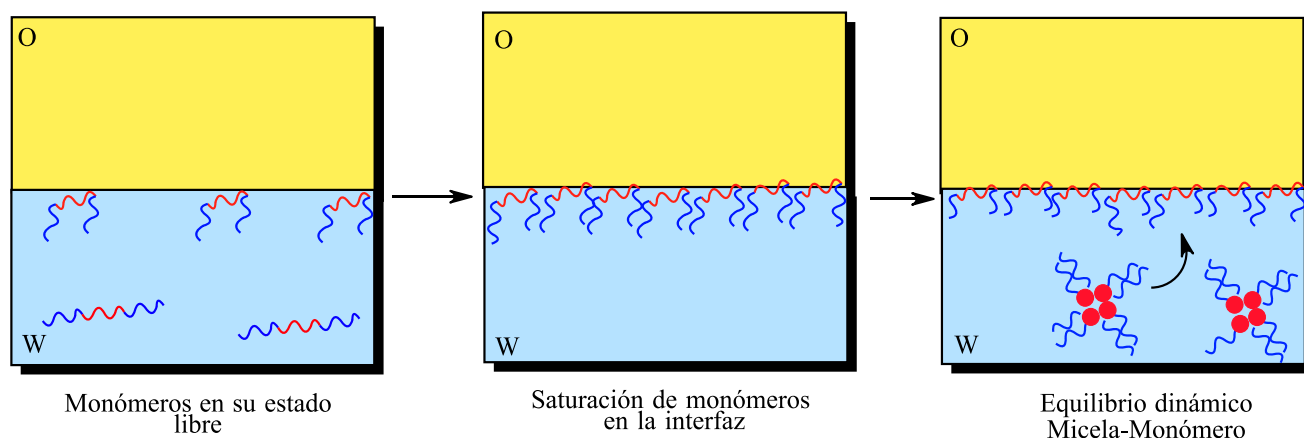
Curva de tensión interfacial del Pluronic® F127



En el esquema de la Figura 37 se puede observar la formación de micelas y el equilibrio dinámico que debe existir para que se dé una disminución en la tensión interfacial por parte de un tensioactivo, en este caso, Pluronic[®] F127.

Figura 37

Esquema de formación de micelas por asociación del tensioactivo F127



Nota. La fase acuosa está identificada como (W) y la fase oleosa como (O).

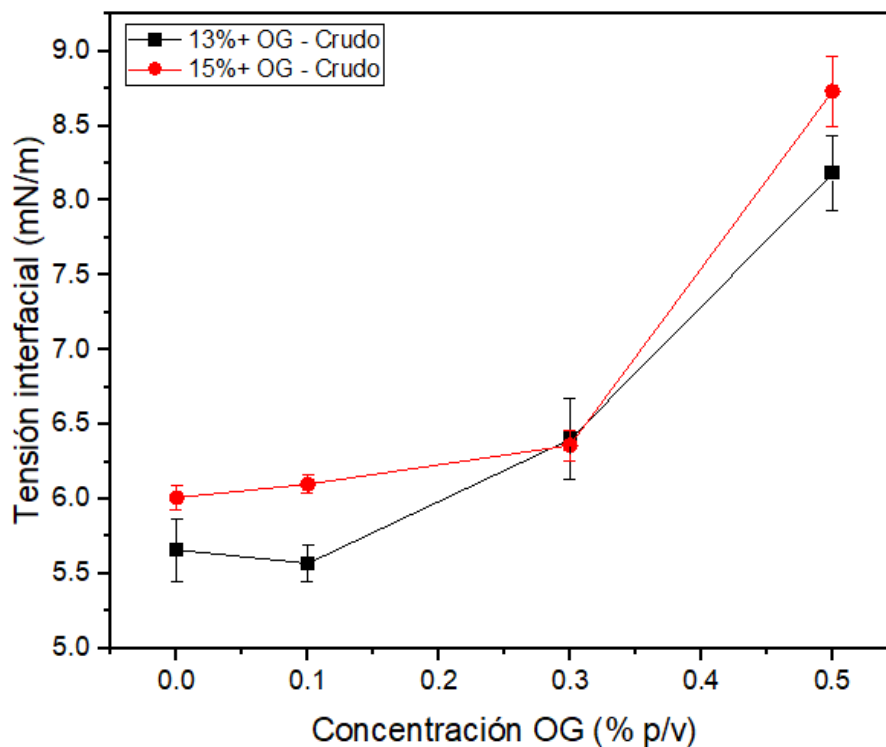
4.3.2 Efecto de la adición de óxido de grafeno sobre la tensión interfacial

Para los sistemas compuestos OG-F127 se puede apreciar que el efecto de agregarle óxido de grafeno aumenta la tensión interfacial (ver Figura 38). Esto se debe a que la estructura del OG presenta un carácter anfifílico debido al plano basal con anillos aromáticos de carbonos sp^2 y bordes hidrofílicos, siendo que los grupos carboxílicos se desprotonan fácilmente en solución, esta propiedad es similar a las moléculas de surfactante y puede provocar una adsorción en una interfaz agua-crudo (Cote et al., 2011; McCoy et al., 2019); sin embargo, y por lo reportado en los trabajos realizados dentro del grupo de investigación, este material no disminuye significativamente la tensión interfacial,

por lo que, requiere de un tensioactivo que mejore esta propiedad (Jiménez, 2020; Romero, 2021). En la Tabla 13 se encuentran los resultados obtenidos en estas mediciones.

Figura 38

Curva de tensión interfacial de los sistemas compuestos OG-F127



En el esquema de la Figura 39 se puede observar que las interacciones superficiales OG-F127 impide la adsorción del bloque PPO directamente en la interfaz, siendo por esto, que la tensión interfacial aumenta significativamente con la concentración del OG, generando una separación de fases crudo-agua.

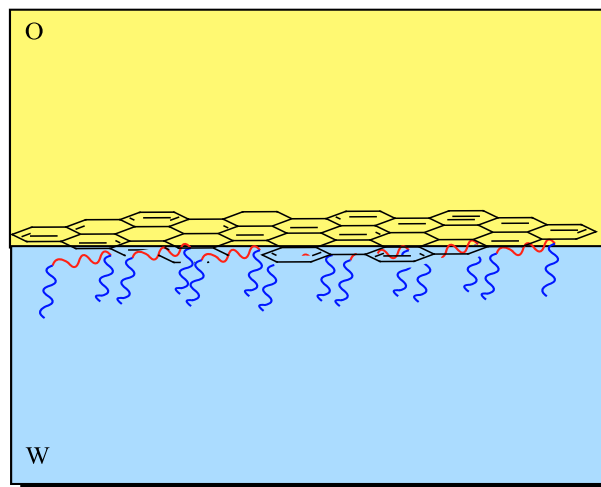
Tabla 13

Resultados de la medida de tensión interfacial al variar la concentración de OG.

Muestra (%p/p)	Tensión interfacial (mN/m)
13	5,66
0,1 OG-13	5,57
0,3 OG-13	6,40
0,5 OG-13	8,18
15	6,01
0,1 OG-15	6,10
0,3 OG-15	6,31
0,5 OG-15	8,73

Figura 39

Interacciones OG-F127 en la interfaz agua-crudo



4.3.3 Efecto de las condiciones salinas sobre la tensión interfacial

En la Tabla 14 se puede evidenciar un comportamiento bastante variable por parte de los sistemas al agregar sal en concentraciones mínimas y máximas, en donde, para aquellos fluidos que presenten un aumento en la tensión interfacial se puede interpretar que el efecto de la salmuera sobre

la solución es formar micelas, como consecuencia de la hidrofobicidad de los bloques PPO; entonces, los monómeros prefieren interactuar intramolecularmente con las micelas vecinales, que moverse hacia la interfaz. Adicionalmente, los fluidos que presenten una disminución en la tensión interfacial indican que la presencia de sal en esa concentración interactúa con los bloques PEO y con los carboxilos del OG y rompen las micelas, haciendo que los monómeros migren libremente hacia la superficie del crudo.

Finalmente el sistema que mejor tensión interfacial exhibió fue el de 15% p/p cuando está en presencia de sal al 10:1% (NaCl:CaCl₂), este comportamiento puede ser explicado por una saturación completa de los monómeros en la interfase, siendo que a esta concentración de salmuera hay un rompimiento de micelas que se encuentran en la fase acuosa y pueden migrar a la interfaz crudo-agua.

Tabla 14

Resultados de las medidas de tensión interfacial al agregar salmuera

Muestra (%p/p)	Tensión interfacial (mN/m)				
	Concentración de sal NaCl:CaCl ₂ (%p/p)				
	0	0,1:0,01	Diferencia %	10:1	Diferencia %
13	5,66	7,96	33,8	7,63	29,6
0,1 OG-13	5,57	7,69	32,0	7,06	23,5
0,3 OG-13	6,40	8,39	26,9	5,92	-7,7
0,5 OG-13	8,18	7,13	-13,7	5,72	-35,4
15	6,01	4,36	-31,8	3,17	-61,8
0,1 OG-15	6,10	4,71	-25,7	5,11	-17,6
0,3 OG-15	6,31	5,27	-18,0	5,47	-14,2
0,5 OG-15	8,73	5,85	-39,5	6,12	-35,1

5. Conclusiones

Se sintetizó el óxido de grafeno de 24 horas por el método de Hummers modificado siguiendo la metodología planteada en el grupo de investigación LEAM. A partir de este material se lograron obtener los compositos OG-F127 por el método en frio para solubilización completa del copolímero tribloque F127.

Mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, Raman, ultravioleta visible, difracción de rayos x y morfológicas como microscopia electrónica de barrido se logró caracterizar y comprobar la adsorción superficial del Pluronic® F127 en las láminas del OG.

Los modelos reológicos mostraron que las soluciones al 13% p/p y sus correspondientes compositos siguen el comportamiento newtoniano donde el esfuerzo de corte es proporcional a la tasa de corte; no obstante, la solución de Pluronic® F127 al 15% p/p presenta un comportamiento pseudoplástico descrito por el modelo de Herschel-Bulkley, así como el composito al 0,1% p/v OG, en su temperatura gel. La evaluación de la viscosidad, variando la temperatura, mostró la propiedad gel termorreversible del copolímero tribloque, siendo que esta característica se mantiene igualmente cuando se agrega el óxido de grafeno a los sistemas, en donde a mayor concentración de OG aumenta la viscosidad de los fluidos.

A temperaturas de 75 y 90°C el composito de 0,5% OG-F127 15% exhibe un incremento de la viscosidad del 38 y 17% respectivamente, en comparación con el Pluronic® solo.

Pluronic® F127 estabiliza coloidalmente al OG, permitiendo realizar las pruebas de la variación de los iones sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}). Tanto el copolímero tribloque como los compositos, tienen capacidad para no degradarse a temperatura ambiente en presencia de sal hasta cierta concentración; sin embargo, a 75°C si ocurre una disminución de la viscosidad, lo cual, evidencia que

este tipo de sistemas puede ser utilizado en campos petrolíferos donde la temperatura máxima sea 75°C.

Pluronic®F127 presenta una gran capacidad interfacial en una fase con crudo colombiano liviano; no obstante, al agregarle óxido de grafeno se pierde ligeramente esta propiedad dadas las interacciones superficiales OG-F127. En presencia de salmuera los sistemas tienen un comportamiento variable y la tensión interfacial dependerá de la cantidad de monómeros que interactúan en la interfaz agua-crudo.

6. Recomendaciones

Se recomienda evaluar la estabilidad coloidal de los compositos OG-F127 variando la concentración de Pluronic® y OG, así como evaluar el tiempo máximo de estabilización.

Se recomienda evaluar la tensión interfacial del Pluronic®F127 a diferentes concentraciones para hallar la CMC, así como, variar y ampliar el rango de las concentraciones de salmuera para establecer el comportamiento de estos sistemas en presencia de condiciones salinas. Adicionalmente, poner a prueba este copolímero con un crudo pesado.

Referencias Bibliográficas

- Abidin, A. Z., Puspasari, T., & Nugroho, W. A. (2012). Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. *Procedia Chemistry*, 4, 11–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.002>
- Alderton, D. (2021). *X-Ray Diffraction (XRD)* (D. Alderton & S. A. B. T.-E. of G. (Second E. Elias (Eds.); pp. 520–531). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00178-8>
- Alexandridis, P., & Alan Hatton, T. (1995). Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96(1), 1–46. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03028-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03028-X)
- American Petroleum Institute. (1977). Recommended Practices for Laboratory Evaluation of Surface Active Agents for Well Stimulation. *API Recommend Practice*, 42, 22. https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?&input_doc_number=&input_doc_title=&document_name=API RP 42&item_s_key=00010552&item_key_date=091031&origin=DSSC
- Azodi, M., & Nazar, A. R. S. (2013). Experimental Design Approach to Investigate the Effects of Operating Factors on the Surface Tension, Viscosity, and Stability of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(2), 273–282. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.646611>
- Berry, J. D., Neeson, M. J., Dagastine, R. R., Chan, D. Y. C., & Tabor, R. F. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface*

Science, 454, 226–237. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>

Billmeyer, F. W., & Guerra, R. A. (2012). *Ciencia de los polímeros*. Reverte.

<https://books.google.com.co/books?id=Fe0FEAAAQBAJ>

Branca, C., Khouzami, K., Wanderlingh, U., & D'Angelo, G. (2018). Effect of intercalated chitosan/clay nanostructures on concentrated pluronic F127 solution: A FTIR-ATR, DSC and rheological study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 517, 221–229. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.02.004>

Cankara, İ. (2005). *Polymer/oil relative permeabilities in carbonate reservoirs*. Middle East Technical University.

Chowdhury, I., Duch, M. C., Mansukhani, N. D., Hersam, M. C., & Bouchard, D. (2013). Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6288–6296. <https://doi.org/10.1021/es400483k>

Cialla-May, D., Schmitt, M., & Popp, J. (2019). Theoretical principles of Raman spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(6). <https://doi.org/doi:10.1515/psr-2017-0040>

Cockcroft, P., Anli, J., & Duignan, J. (1988). *EOR potential of Indonesian reservoirs*.

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

Dimiev, A. M., & Eigler, S. (2016). *Graphene oxide: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.

Ecopetrol S.A. (2022). *Reporte trimestral 4T-2021*. <https://files.ecopetrol.com.co/web/esp/cargas/web/noticias/reportes-4T21-ecopetrol-espanol.pdf>

Esfahani, M., Mohseni Languri, E., & Nunna, M. (2016). Effect of particle size and viscosity on thermal conductivity enhancement of graphene oxide nanofluid. *International Communications*

in Heat and Mass Transfer, 76. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.06.006>

Fan, L., Degen, M., Grupido, N., Bendle, S., & Pennartz, P. (2010). Effects of molecular weight, temperature and salt on the self assembly of triblock copolymer solutions. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER*, 528, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.060>

Figura, L. O., & Teixeira, A. A. (Eds.). (2007). *Interfacial Phenomena BT - Food Physics: Physical Properties — Measurement and Applications* (pp. 207–232). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34194-9_5

Fu, C.-C., Wu, C.-Y., Chien, C.-C., Hsu, T.-H., Ou, S.-F., Chen, S.-T., Wu, C.-H., Hsieh, C.-T., Juang, R.-S., & Hsueh, Y.-H. (2020). Polyethylene Glycol6000/carbon Nanodots as Fluorescent Bioimaging Agents. *Nanomaterials*, 10, 677. <https://doi.org/10.3390/nano10040677>

Gao, J., Liu, F., Liu, Y., Ma, N., Wang, Z., & Zhang, X. (2010). Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chemistry of Materials*, 22(7), 2213–2218. <https://doi.org/10.1021/cm902635j>

Gómez, I. D. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido*. Universidad Industrial de Santander.

Hernández, A., Ulloa, A. C., Acevedo, V. L., & Frysz, J. (2022). *Tendencias de inversión en exploración y producción (E&P) de petróleo y gas en Colombia 2021 y perspectivas 2022*. <https://acp.com.co/web2017/es/publicaciones-e-informes/economicos/844-informe-economico-tendencias-e-p-petrole-y-gas-en-colombia-2021-y-perspectivas-2022/file>

Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V, Sinitskii, 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>

Hong, B. J., Compton, O. C., An, Z., Eryazici, I., & Nguyen, S. T. (2012). Successful Stabilization of Graphene Oxide in Electrolyte Solutions: Enhancement of Biofunctionalization and Cellular Uptake. *ACS Nano*, 6(1), 63–73. <https://doi.org/10.1021/nn202355p>

Hosseininoosheri, P., Lashgari, H. R., & Sepehrnoori, K. (2016). A novel method to model and characterize in-situ bio-surfactant production in microbial enhanced oil recovery. *Fuel*, 183, 501–511. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.035>

Hu, H., Yu, J., Li, Y., Zhao, J., & Dong, H. (2012). Engineering of a novel pluronic F127/graphene nanohybrid for pH responsive drug delivery. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100(1), 141–148.

Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

Ianniruberto, G. (2015). Introduction on Polymer Rheology. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11228-4>

Jalaal, M., Cottrell, G., Balmforth, N., & Stoeber, B. (2017). On the rheology of Pluronic F127 aqueous solutions. *Journal of Rheology*, 61(1), 139–146. <https://doi.org/10.1122/1.4971992>

Jiménez, V. (2020). *Obtención de sistemas compuestos SiO₂@rGO y evaluación potencial de su uso en recobro mejorado químico*. Universidad Industrial de santander.

Khoramian, R., Ramazani S. A., A., Hekmatzadeh, M., Kharrat, R., & Asadian, E. (2019). Graphene Oxide Nanosheets for Oil Recovery. *ACS Applied Nano Materials*, 2(9), 5730–5742. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01215>

Konkena, B., & Vasudevan, S. (2012). Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and

- Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(7), 867–872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>
- Kruss. (1998). Technical Note Pendant Drop. *Kruss*, 24(7), 1065–1068.
- Kundu, N., Roy, A., Banik, D., Kuchlyan, J., & Sarkar, N. (2015). Graphene Oxide and Pluronic Copolymer Aggregates–Possible Route to Modulate the Adsorption of Fluorophores and Imaging of Live Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(44), 25023–25035. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05251>
- Lashari, N., & Ganat, T. (2020). Emerging applications of nanomaterials in chemical enhanced oil recovery: Progress and perspective. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.05.019>
- Lehn, J.-M. (2009). Towards complex matter: supramolecular chemistry and self-organization. *European Review*, 17(2), 263–280.
- Li, B., Zhang, L., Zhang, Z., Gao, R., Li, H., Dong, Z., Wang, Q., Zhou, Q., & Wang, Y. (2018). Physiologically stable F127-GO supramolecular hydrogel with sustained drug release characteristic for chemotherapy and photothermal therapy. *RSC Advances*, 8, 1693–1699. <https://doi.org/10.1039/C7RA12099K>
- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101–105. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
- Li, S., Guo, J., Patel, R. A., Dadlani, A. L., & Leblanc, R. M. (2013). Interaction between Graphene Oxide and Pluronic F127 at the Air–Water Interface. *Langmuir*, 29(19), 5742–5748. <https://doi.org/10.1021/la401056t>
- Mandal, A. (2015). Chemical flood enhanced oil recovery: a review. *International Journal of Oil*,

Gas and Coal Technology, 9(3), 241–264.

Mang, T. (2014). *Viscosity BT - Encyclopedia of Lubricants and Lubrication* (T. Mang (Ed.); p. 2292).

Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22647-2_200517

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V, Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B.,

Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–

4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>

Massarweh, O., & Abushaikh, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A

review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150–3178.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>

McCoy, T. M., de Campo, L., Sokolova, A. V, Grillo, I., Izgorodina, E. I., & Tabor, R. F. (2018).

Bulk properties of aqueous graphene oxide and reduced graphene oxide with surfactants and

polymers: adsorption and stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(24), 16801–16816.

<https://doi.org/10.1039/C8CP02738B>

McCoy, T. M., Pottage, M. J., & Tabor, R. F. (2014). Graphene Oxide-Stabilized Oil-in-Water

Emulsions: pH-Controlled Dispersion and Flocculation. *The Journal of Physical Chemistry C*,

118(8), 4529–4535. <https://doi.org/10.1021/jp500072a>

McCoy, T. M., Turpin, G., Teo, B. M., & Tabor, R. F. (2019). Graphene oxide: a surfactant or

particle? *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 39, 98–109.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.010>

Medina, C. A. C., Martínez, J. J. S., León, E. A., & Boada, W. M. (2013). *Análisis reológico para*

predecir y mejorar el comportamiento hidráulico durante la perforación de un pozo.

Morrison, F. A. (2001). *Understanding Rheology*. Oxford University Press.

<https://books.google.com.co/books?id=bwTn8ZbR0C4C>

- Myers, D. (2005). Surfactant Science and Technology, Third Edition. *Surfactant Science and Technology, 3rd Edition, by Drew Myers, Pp. 400. ISBN 0-471-68024-9. Wiley-VCH , October 2005.* <https://doi.org/10.1002/047174607X.ch5>
- Olajire, A. A. (2014). Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. *Energy*, 77, 963–982. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.005>
- Pardo, J. I. (2014). *Hidrogeles termosensibles y fotopolimerizables derivados de Pluronic® para aplicaciones biomédicas*. Universidad de Zaragoza.
- Paredes, A. M. (2014). *MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy* (C. A. Batt & M. L. B. T.-E. of F. M. (Second E. Tortorello (Eds.); pp. 693–701). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00215-9>
- Patil, R., Marathe, D., Roy, S. P., Ray, D., Aswal, V. K., Jha, P. K., Bahadur, P., & Tiwari, S. (2020). Colloidal stability of graphene oxide nanosheets in association with triblock copolymers: A neutron scattering analysis. *Materials Science and Engineering: C*, 109, 110559. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110559>
- Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., & Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276–1290. <https://doi.org/10.1039/B613962K>
- Pitto-Barry, A., & Barry, N. P. E. (2014). Pluronic® block-copolymers in medicine: from chemical and biological versatility to rationalisation and clinical advances. *Polymer Chemistry*, 5(10), 3291–3297. <https://doi.org/10.1039/C4PY00039K>
- Pogaku, R., Fuat, N., Sakar, S., Cha, Z., Musa, N., Tajudin, D., & Morris, L. (2017). Polymer flooding and its combinations with other chemical injection methods in enhanced oil recovery. *Polymer*

Bulletin, 75. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2106-z>

Quan, H., Xie, L., Su, X., & Feng, Y. (2019). The Thermoviscosifying Behavior of Water-Soluble Polymer Based on Graft Polymerization of Pluronic F127 with Acrylamide and 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid Sodium Salt. *Polymers*, 11(10), 1702. <https://doi.org/10.3390/polym11101702>

Raffa, P., Broekhuis, A. A., & Picchioni, F. (2016). Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 145, 723–733. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.07.007>

Ragab, A. (2021). *Enhanced Oil Recovery: Chemical Flooding* (E. M. M. E.-K. S. E. E.-M. D. R. E.-D. C. E.-D. Pasquali (Ed.); p. Ch. 4). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90335>

Renteria, J. D., Ramirez, S., Malekpour, H., Alonso, B., Centeno, A., Zurutuza, A., Cocemasov, A. I., Nika, D. L., & Balandin, A. A. (2015). Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature. *Advanced Functional Materials*, 25(29), 4664–4672.

Romero, C. (2021). *Síntesis y caracterización de derivados aminados de óxido de grafeno y su evaluación sobre las propiedades interfaciales en sistemas aceite-agua*. Universidad Industrial de Santander.

Roselli, R. J., & Diller, K. R. (2011). *Rheology of Biological Fluids BT - Biotransport: Principles and Applications* (R. J. Roselli & K. R. Diller (Eds.); pp. 107–168). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8119-6_4

Saxena, S., Tyson, T. A., Shukla, S., Negusse, E., Chen, H., & Bai, J. (2011). Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Applied Physics Letters*, 99(1), 13104.

Schmolka, I R. (1972). Artificial skin. I. Preparation and properties of pluronic F-127 gels for

treatment of burns. *Journal of Biomedical Materials Research*, 6(6), 571–582.
<https://doi.org/10.1002/jbm.820060609>

Schmolka, Irving R. (1977). A review of block polymer surfactants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 54(3), 110–116. <https://doi.org/10.1007/BF02894385>

Shah, A., Fishwick, R., Wood, J., Leeke, G., Rigby, S., & Greaves, M. (2010). A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy & Environmental Science*, 3(6), 700–714. <https://doi.org/10.1039/B918960B>

Shahzad Kamal, M., & Sultan, A. S. (2019). *Enhanced Oil Recovery BT - Functional Polymers* (M. A. Jafar Mazumder, H. Sheardown, & A. Al-Ahmed (Eds.); pp. 1045–1077). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95987-0_29

Shaikhullina, M., Khaliullina, A., Gimatdinov, R., Butakov, A., Chernov, V., & Filippov, A. (2020). NMR relaxation and self-diffusion in aqueous micellar gels of pluronic F-127. *Journal of Molecular Liquids*, 306, 112898. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112898>

Shamsi, S., Alagan, A. A., Sarchio, S. N. E., & Md Yasin, F. (2020). Synthesis, Characterization, and Toxicity Assessment of Pluronic F127-Functionalized Graphene Oxide on the Embryonic Development of Zebrafish (*Danio rerio*). *International Journal of Nanomedicine*, 15, 8311–8329. <https://doi.org/10.2147/IJN.S271159>

Sharma, M. K., & Shah, D. O. (1989). Chapter 10 Use of Surfactants in Oil Recovery. *Developments in Petroleum Science*, 17, 255–315.

Sheng, J. J. (2010). *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing.

Skoog, D. A., Holler, F. J., y Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis* (Cengage le).

Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and

- applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 1(1), 31–47. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
- Speight, J. G. (2006). *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press.
- Su, Y., Liu, H., Wang, J., & Chen, J. (2002). Study of Salt Effects on the Micellization of PEO–PPO–PEO Block Copolymer in Aqueous Solution by FTIR Spectroscopy. *Langmuir*, 18(3), 865–871. <https://doi.org/10.1021/la0106687>
- Sun, C., Hou, J., Pan, G., & Xia, Z. (2016). Optimized polymer enhanced foam flooding for ordinary heavy oil reservoir after cross-linked polymer flooding. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 6(4), 777–785. <https://doi.org/10.1007/s13202-015-0226-2>
- Taber, J. J., Martin, F. D., & Seright, R. S. (1997). EOR Screening Criteria Revisited— Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects. *SPE Reservoir Engineering*, 12(03), 189–198. <https://doi.org/10.2118/35385-PA>
- Tang, L., Li, X., Ji, R., Teng, K. S., Tai, G., Ye, J., Wei, C., & Lau, S. P. (2012). Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22(12), 5676–5683.
- Terry, R. E. (2003). *Enhanced Oil Recovery* (R. A. B. T.-E. of P. S. and T. (Third E. Meyers (Ed.); pp. 503–518). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00868-1>
- Tuz Johra, F., Lee, J., & Jung, W.-G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2883–2887. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>
- Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8192–8195. <https://doi.org/10.1021/jp710931h>
- Wang, Z., Nelson, J. K., Hillborg, H., Zhao, S., & Schadler, L. S. (2012). Graphene oxide filled

nanocomposite with novel electrical and dielectric properties. *Advanced Materials*, 24(23), 3134–3137.

Wassmuth, F. R., Green, K., Arnold, W., & Cameron, N. (2009). Polymer Flood Application to Improve Heavy Oil Recovery at East Bodo. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(02), 55–61. <https://doi.org/10.2118/09-02-55>

Xu, J., Zhang, Y., Chen, H., Wang, P., Xie, Z., Yao, Y., Yan, Y., & Zhang, J. (2013). Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension measurement and simulation study. *Journal of Molecular Structure*, 1052, 50–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.049>

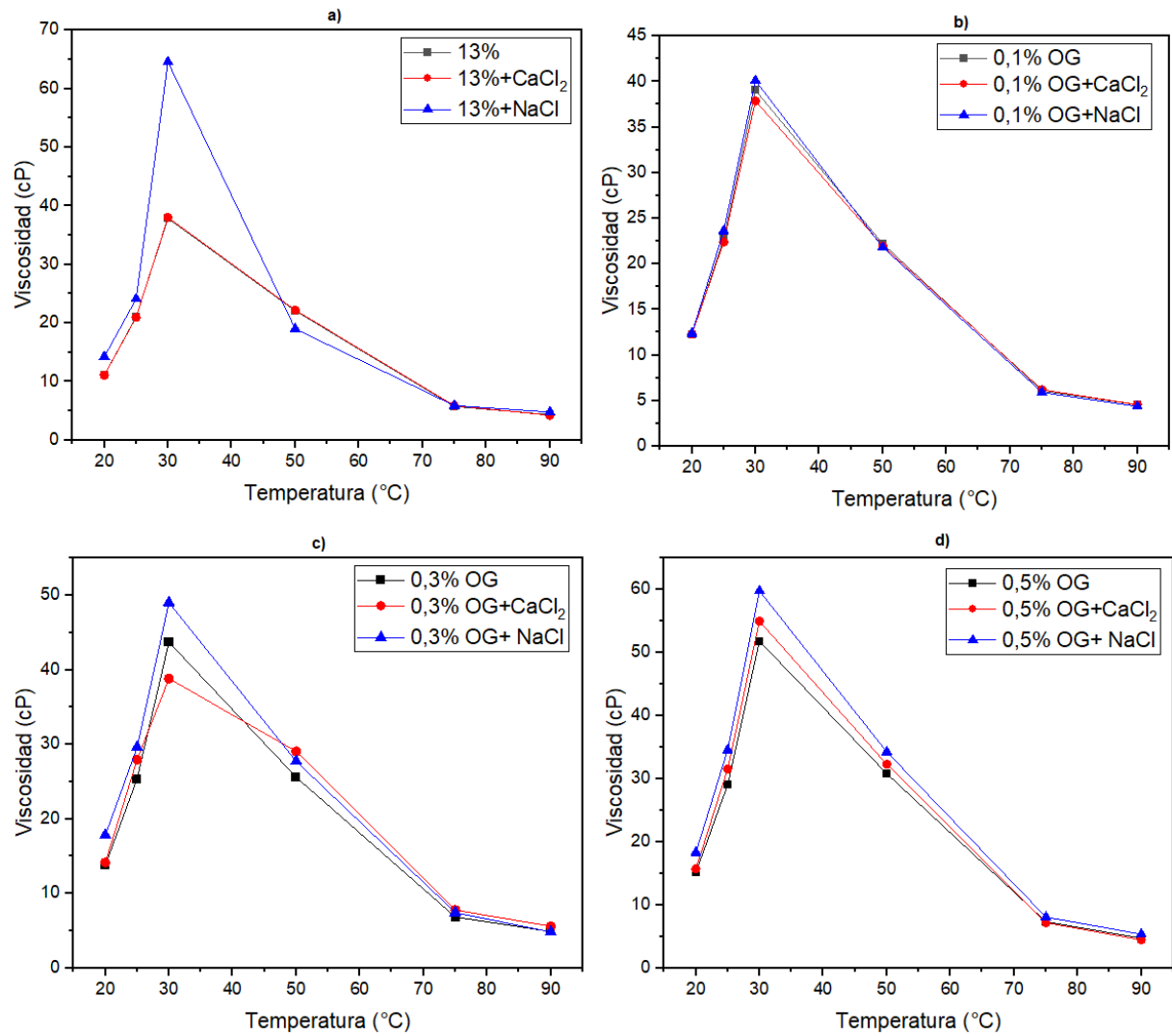
Yan, Y., Piao, L., Kim, S.-H., Li, W., & Zhou, H. (2015). Effect of Pluronic block copolymers on aqueous dispersions of graphene oxide. *RSC Advances*, 5(50), 40199–40204. <https://doi.org/10.1039/C5RA03525B>

Zhang, X., & Wang, C. (2011). Supramolecular amphiphiles. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 94–101.

Zu, S.-Z., & Han, B.-H. (2009). Aqueous Dispersion of Graphene Sheets Stabilized by Pluronic Copolymers: Formation of Supramolecular Hydrogel. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13651–13657. <https://doi.org/10.1021/jp9035887>

Apéndices

Apéndice A. Evaluación del efecto de la concentración de iones sodio y calcio en la variación de la viscosidad de las soluciones poliméricas al 13%



Apéndice B. Evaluación del efecto de la concentración de iones sodio y calcio en la variación de la viscosidad de las soluciones poliméricas al 15%

