



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MOLIBDENO
EN LA VISCOSIDAD DE UN CRUDO PESADO**

Para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Luis Adrian Vega Ibarra
G20073002
No. CVU: 1041885

Director de tesis
Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Co-director de tesis
Dr. Marco Antonio Coronel García

Ciudad Madero, Tamaulipas, 02/junio/2022

OFICIO No.: U.080/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. LUIS ADRIÁN VEGA IBARRA
No. DE CONTROL G20073002
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MOLIBDENO EN LA VISCOSIDAD DE UN CRUDO PESADO”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

| | |
|----------------------------|--|
| PRESIDENTE: | DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE |
| SECRETARIO: | DR. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA |
| VOCAL: | DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA |
| SUPLENTE: | DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA |
| DIRECTORA DE TESIS: | DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE |
| CO-DIRECTOR: | DR. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA |

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'NPDZ'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por brindarme la oportunidad de cursar con éxito la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo concedido mediante la beca no. 1041885.

Al Tecnológico Nacional de México (TecNM) por su financiamiento a través del proyecto: “Síntesis de nanopartículas de óxido de Fe y Mo y su efecto sobre la viscosidad de crudos pesados” con clave: 13268.21-P

Clara, por siempre estar en el momento indicado, apoyarme y escucharme hablar día con día sobre el proyecto de tesis. Por darme tus grandes y únicas opiniones, gracias por todo.

A mis asesores: Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre y Dr. Marco Antonio Coronel García, por su gran apoyo y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

A mis revisores: Dr. Ricardo García Alamilla y Dr. José Aarón Melo Banda, por todas sus aportaciones y consejos.

Mis profesores, quien me aportaron su conocimiento durante toda mi formación: Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dr. Sergio Robles Andrade, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, Mtra. María Yolanda Chávez Cinco, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dr. Ricardo García Alamilla y Dr. José Aarón Melo Banda.

Al Dr. Nicolás Cayetano Castro del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN, quien realizó los análisis por Microscopía Electrónica.

Al Dr. Benjamín Portales Martínez del Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE) por el apoyo en el análisis de Difracción de Rayos X.

Indice general

| | Página |
|---|---------------|
| Resumen | ix |
| Abstract | x |
| Introducción | 1 |
| Planteamiento del problema | 3 |
| Justificación | 3 |
| Objetivos | 4 |
| Hipótesis | 4 |
| 1. Marco teórico | 5 |
| 1.1 Nanotecnología | 5 |
| 1.2 Nanopartículas | 5 |
| 1.2.1 Métodos de síntesis de nanopartículas | 6 |
| 1.3 Método por descomposición térmica | 7 |
| 1.4 Nucleación y crecimiento | 7 |
| 1.4.1 Mecanismo LaMer | 8 |
| 1.4.2 Maduración de Ostwald | 9 |
| 1.5 Petróleo | 10 |
| 1.5.1 Definición | 10 |
| 1.5.2 Composición química | 10 |
| 1.5.3 Clasificación | 15 |
| 1.5.4 Crudos pesados | 16 |
| 1.6 Asfaltenos | 17 |
| 1.6.1 Separación | 17 |
| 1.6.2 Composición | 18 |
| 1.6.3 Peso molecular | 18 |
| 1.6.4 Aspectos estructurales | 19 |
| 1.7 Reología | 20 |
| 1.7.1 Comportamiento de flujo y viscosidad | 20 |
| 1.7.2 Parámetros reológicos | 21 |

| | | |
|-------|---|----|
| 1.8 | Efectos reológicos de la adición de nps en crudos pesados | 22 |
| 1.8.1 | Modelo de Yen-Mullins | 22 |
| 1.8.2 | Interacción de las nps con las fracciones pesadas del crudo | 23 |
| 1.8.3 | Viscosidad en función de las tazas de cizallamiento | 26 |
| 1.9 | Antecedentes | 27 |
| 2. | Metodología | 31 |
| 2.1 | Síntesis de nanopartículas | 32 |
| 2.1.1 | Reactivos | 32 |
| 2.1.2 | Descomposición térmica de compuestos organometálicos | 32 |
| 2.1.3 | Descomposición térmica de sales metálicas | 33 |
| 2.2 | Caracterización de nanopartículas | 34 |
| 2.2.1 | Dispersión de Luz Dinámica (DLS) | 35 |
| 2.2.2 | Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) | 35 |
| 2.2.3 | Difracción de Rayos X (DRX) | 35 |
| 2.2.4 | Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) | 35 |
| 2.3 | Técnicas de caracterización del crudo pesado AGT | 36 |
| 2.3.1 | Gravedad API | 36 |
| 2.3.2 | Viscosidad | 36 |
| 2.3.3 | Contenido de asfaltenos | 37 |
| 2.4 | Evaluación de los efectos de la adición de nps en el crudo | 37 |
| 2.4.1 | Evaluaciones reológicas | 37 |
| 2.4.2 | Determinación del número de separabilidad | 37 |
| 3. | Resultados y discusiones | 39 |
| 3.1 | Nanopartículas de MB y β -MoO ₃ | 39 |
| 3.1.1 | Difracción de Rayos X (DRX) | 39 |
| 3.1.2 | Dispersión de Luz Dinámica (DLS) | 41 |
| 3.1.3 | Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) | 42 |
| 3.1.4 | Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) | 44 |
| 3.2 | Propiedades del crudo AGT | 45 |
| 3.3 | Efecto de la adición de nps dispersas MB y MoO ₃ en el crudo AGT | 45 |
| 3.3.1 | Efecto de la concentración de tolueno sobre el GRV. | 46 |

| | |
|--|----|
| 3.3.2 Reducción de la viscosidad mediante la adición de nps dispersas en tolueno | 46 |
| 3.3.3 Comparativa del grado de reducción de viscosidad aportado por las nanopartículas | 50 |
| 3.3.4 Reducción del esfuerzo cortante mediante la adición de nanopartículas | 51 |
| 3.3.5 Determinación del número de separabilidad | 52 |
| 4. Conclusiones | 54 |
| Referencias bibliográficas | 55 |
| Anexo | 63 |

Índice de figuras

| Figura | Descripción | Página |
|---------------|--|---------------|
| 1.1 | Secuencia de formación de nanopartículas. | 5 |
| 1.2 | Modelo propuesto por LaMer que describe el proceso de precipitación para la formación de sólidos monodispersos. | 8 |
| 1.3 | Molécula de n-butano. | 11 |
| 1.4 | Molécula de iso-butano. | 11 |
| 1.5 | Representación esquemática de una molécula de decalina | 12 |
| 1.6 | Molécula de a) naftaleno y b) antraceno | 12 |
| 1.7 | Moléculas de a) benzotiofeno y b) dibenzotiofeno | 13 |
| 1.8 | Molécula de dibenzofurano | 13 |
| 1.9 | Moléculas compuestas de nitrógeno, a) 2-metil piridina y b) acridina | 14 |
| 1.10 | Estructura tetrapirrol. | 14 |
| 1.11 | Estructura química de una molécula de asfalteno tipo isla. | 17 |
| 1.12 | Modelo de dos placas para pruebas de corte, se observa la distribución de velocidad de un fluido que fluye en el espacio de corte. | 20 |
| 1.13 | Flujo laminar en forma de capas fluidas planas. | 21 |
| 1.14 | Modelo de Yen-Mullins. a) Arquitectura molecular predominante, b) nanoagregados y c) clusters. | 23 |
| 1.15 | Adsorción de nanoagregados de las moléculas de asfaltenos en la superficie de las nanopartículas. | 24 |
| 1.16 | Comparativa de los efectos de cizallamiento en crudos pesados en (a) ausencia y (b) presencia de nanopartículas. | 26 |
| 2.1 | Diagrama de la metodología experimental. | 31 |
| 2.2 | Metodología general para síntesis de nps de MB. | 33 |
| 2.3 | Metodología experimental para síntesis de nps de MoO ₃ (ahm). | 34 |
| 3.1 | Patrón de difracción de rayos X de las partículas de MB. | 39 |
| 3.2 | Patrón de difracción de rayos X de las partículas de β-MoO ₃ | 40 |
| 3.3 | Distribución de tamaños de nps de MB de acuerdo a la intensidad. | 41 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.4 | Distribución de tamaños de nps de MoO ₃ de acuerdo a la intensidad. | 41 |
| 3.5 | Espectro IR del ácido a) oleico y b) oleilamina. | 42 |
| 3.6 | Espectro IR de las Nps a) MB y b) MoO ₃ . | 42 |
| 3.7 | Micrografía de nanopartículas de a) MB, b) y c) MoO ₃ | 44 |
| 3.8 | Reograma del crudo AGT en ausencia de nanopartículas a temperatura de 25 °C. | 47 |
| 3.9 | Reograma del crudo AGT + 3 % v/v tolueno a temperatura de 25 °C. | 48 |
| 3.10 | Reograma de los experimentos 1 y 4 a temperatura de 25 °C. | 48 |
| 3.11 | Comparativa de los (GRV) proporcionado por la concentración de nanopartículas en los experimentos 1, 2 y 3. | 50 |
| 3.12 | Comparativa de los (GRV) proporcionado por la concentración de nanopartículas en los experimentos 4, 5 y 6 | 51 |
| 3.13 | Curvas de esfuerzo cortante del crudo AGT en ausencia y presencia de nanopartículas. | 52 |
| A1 | Funcionamiento del equipo de dispersión de luz dinámica | 63 |
| A2 | Proceso de análisis de muestra en Espectroscopia Infrarroja. | 65 |
| A3 | Representación esquemática de la ecuación de Bragg. | 66 |
| A4 | a) Interacción de electrones con la muestra para generar varias señales y b) formación de electrones y rayos X retrodispersados, c) secundarios d) y Auger. | 67 |

Índice de tablas

| Tabla | Descripción | Página |
|--------------|---|---------------|
| 1.1 | Composición elemental promedio del crudo | 10 |
| 1.2 | Clasificación de crudos de acuerdo a su viscosidad y gravedad API. | 15 |
| 1.3 | Clasificación de los crudos de acuerdo a su contenido de azufre. | 15 |
| 1.4 | Clasificación de los crudos de acuerdo al factor de Watson. | 16 |
| 2.1 | Función de los reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas. | 32 |
| 2.2 | Estabilidad del crudo de acuerdo al número de separabilidad. | 38 |
| 3.1 | Propiedades determinadas del crudo pesado AGT. | 45 |
| 3.2 | DVR de la mezcla de crudo AGT + fluido portador de 0.5 a 7 % v/v | 46 |
| 3.3 | Nomenclatura de experimentos. | 47 |
| 3.4 | Parámetros del modelo de Cross para el crudo AGT y la adición de 3 % v/v de tolueno | 49 |
| 3.5 | Parámetros del modelo de Cross para diferentes concentraciones de nanopartículas dispersas de MB a 25°C. | |
| 3.6 | Parámetros del modelo de Cross para diferentes concentraciones de nanopartículas dispersas de MoO ₃ (ahm) a 25°C. | 49 |
| 3.7 | Número de separabilidad mediante la adición de diferentes concentraciones de nps dispersas de MB 3 % v/v de tolueno. | 53 |
| 3.8 | Número de separabilidad mediante la adición de diferentes concentraciones de nps dispersas de MoO ₃ en 3 % v/v de tolueno. | 53 |
| A. | Ejemplo de la determinación de los parámetros reológicos de Cross | 70 |

Nomenclatura

| Abreviatura | Descripción |
|---|--|
| OPEP | Organización de Países Exportadores de Petróleo |
| API | Instituto Americano del Petróleo |
| S | Azufre |
| N | Nitrógeno |
| O | Oxígeno |
| MoO ₃ | Trióxido de molibdeno |
| DLS | Dispersión de Luz Dinámica |
| FTIR | Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| TEM | Microscopía Electrónica de Transmisión |
| NNI | Iniciativa Nacional de Nanotecnología |
| Nps | Nanopartículas |
| MoO ₂ (acac) ₂ | Acetilacetato de dióxido de molibdeno |
| (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ | Heptamolibdato de amonio |
| Nps MB | Nps de Molibdeno Azul obtenidas mediante el precursor (acac) |
| Nps MoO ₃ (ahm) | Nps de MoO ₃ obtenidas mediante el precursor heptamolibdato |
| % v/v | Porcentaje en relación volumen/volumen |
| GRV | Grado de Reducción de la Viscosidad |
| AGT | Aguacate |
| ppm | Partes por millón |
| CFNS | Nanoesferas de cobre ferrita |
| ASTM | American Society For Testing And Materials |

Resumen

Esta investigación estudió el efecto que tiene el adicionar nanopartículas dispersas de Molibdeno Azul (MB) y trióxido de molibdeno (β -MoO₃) en la viscosidad del crudo pesado aguacate (AGT). La primera etapa comprendió la síntesis de nanopartículas por el método de descomposición térmica a partir de acetilacetonato de dióxido de molibdeno y heptamolibdato de amonio tetrahidratado, usando como medio para la reacción una mezcla de ácido oleico y oleilamina en ambos casos.

Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas analíticas, Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). Mediante el análisis TEM se confirmó que la descomposición térmica del acetilacetonato de dióxido de molibdeno permitió obtener Nps de MB con tamaños promedio de partículas de 16.24 nm y del heptamolibdato de amonio llevó a obtener Nps de MoO₃ de 28.76 nm.

En una segunda etapa se determinaron las propiedades del crudo pesado AGT. Siendo de gran importancia la densidad, gravedad API, viscosidad, contenido de asfaltenos y número de separabilidad. Seguido, la evaluación de porcentajes de reducción de la viscosidad mediante tolueno en diferentes relaciones que van de 0.5 a 7 % v/v con respecto al crudo pesado AGT. El porcentaje óptimo para la reducción de la viscosidad fue del 3 % v/v, utilizado posteriormente para dispersar nanopartículas en concentraciones de 500, 1000 y 1300 ppm.

La tercera etapa comprendió en evaluar el grado de reducción de la viscosidad y estabilidad mediante la adición del porcentaje óptimo con nanopartículas dispersas en el crudo AGT. El mayor porcentaje de reducción se obtuvo con 500 ppm de nanopartículas, reduciendo la viscosidad hasta un 12 %. Por último, se aplicó el modelo reológico de Cross a los resultados para comprender el comportamiento del crudo AGT en presencia y ausencia de nanopartículas de acuerdo a distintas tazas de cizallamiento.

Abstract

This research studied the effect of adding dispersed nanoparticles of Blue Molybdenum (MB) and molybdenum trioxide (β -MoO₃) on the viscosity of heavy crude “aguacate” (AGT). The first stage included the synthesis of nanoparticles by the method of thermal decomposition from molybdenum dioxide acetylacetonate and ammonium heptamolybdate tetrahydrate, using as a means for reaction a mixture of oleic acid and oleylamine in both cases.

Synthesized nanoparticles were characterized by the following analytical techniques, Dynamic Light Scattering (DLS), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XDR) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The TEM analysis confirmed that the thermal decomposition of molybdenum dioxide acetylacetonate allowed obtaining MB Nps with average particle sizes of 16.24 nm and ammonium heptamolybdate led to obtaining MoO₃ Nps of 28.76 nm.

In a second stage, the properties of AGT heavy crude were determined. Density, API gravity, viscosity, asphaltene content and separability number being of great importance. Next, the evaluation of percentages of viscosity reduction by toluene in different ratios ranging from 0.5 to 7 % v/v with respect to heavy crude AGT. The optimal percentage for viscosity reduction was 3 % v/v, later used to disperse nanoparticles at concentrations of 500, 1000 and 1300 ppm.

The third stage included evaluating the degree of viscosity reduction and stability by adding the optimal percentage with nanoparticles dispersed in crude AGT. The highest percentage of reduction was obtained using 500 ppm of nanoparticles, reducing viscosity by up to 12 %. Finally, Cross' rheological model was applied to the results to understand the behavior of crude AGT in the presence and absence of nanoparticles according to different shear rate.

Introducción

Satisfacer la demanda de energía en constante aumento es un desafío sin precedentes en todo el mundo [1-3]. La Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), estima que la demanda total de energía primaria aumente en un 25 % entre 2018 y 2040, se prevé que el petróleo y el gas satisfagan más del 50 % de las necesidades energéticas mundiales al final del período de pronóstico [2].

El crudo ligero convencional se puede obtener a una tasa relativamente alta con bajos costos [3]. Sin embargo, las reservas de crudos ligeros en el mundo vienen en declive, razón por la cual la industria ha fijado su interés en los crudos pesados que hoy en día representan un gran porcentaje de las reservas mundiales [4]. La industria petrolera tiene varios desafíos operativos relacionados con el manejo y producción de estos crudos, por su alta viscosidad y una gravedad °API baja, es decir (menos de 20 y mayor a 10 °API), estos parámetros están asociados al alto contenido de componentes polares de alto peso molecular como las resinas y asfaltenos [5, 6].

La proporción de estos componentes en el crudo pesado suele ser más alta que en el crudo convencional. Este tipo de hidrocarburos tienen un peso molecular promedio aproximado de 500 a 1000 [7]. Además, los componentes contienen una gran cantidad de heteroátomos como; (S, N y O) y, metales como (Ni, Fe y V) [8]. La presencia de heteroátomos y su ubicación en la estructura hacen que los asfaltenos sean las moléculas más polares presentes en el crudo, lo que lleva a su autoasociación y a la formación de grandes flóculos asfálticos, provocando un aumento en la viscosidad, que se debe a la formación de una red viscoelástica [9].

Este fenómeno produce un comportamiento macroscópico similar a un gel débil, debido a la tendencia autoasociativa de los asfaltenos [10]. Reducir la viscosidad es la vía más deseable para reducir costos de explotación y aprovechamiento de recursos de crudo pesado. Se han desarrollado métodos para facilitar el transporte de este tipo de crudos [7,11]. Estos métodos son muy costosos, ya que requieren una gran cantidad de energía o el uso considerable de sustancias y el posterior tratamiento adicional del crudo [11].

Recientemente, se ha demostrado que el uso de nanopartículas permite la reducción de la viscosidad del crudo. Las nanopartículas interactúan con las fracciones más pesadas del fluido y, por lo tanto, alteran los componentes viscoelásticos del crudo [10]. Debido al tamaño de las partículas, entre 1 y 100 nm, gran área de superficie disponible, alta dispersabilidad y características fisicoquímicas, las nanopartículas son propensas a adsorber selectivamente asfaltenos e inhibir su autoasociación [12].

Las nanopartículas pueden inducir una reducción significativa en el tamaño medio del agregado de asfaltenos, lo que podría prevenir la formación de grandes redes viscoelásticas y, como resultado, reducir la viscosidad del crudo. Por ello, el objetivo de esta investigación es desarrollar nanopartículas capaces de mejorar las propiedades esenciales que caracterizan a los crudos pesados. Así como el análisis de las partículas mediante diversas técnicas, el estudio reológico del crudo y la estabilidad en presencia y ausencia de nanopartículas.

Planteamiento del problema

El desarrollo económico y el enorme crecimiento de la población mundial en las últimas décadas, han incitado a una creciente demanda de los combustibles fósiles, provocando así, una disminución gradual de las reservas de crudo convencional, (crudo ligero), que se ha vuelto escaso e insuficiente para satisfacer la demanda de energía a largo plazo. Se espera que los crudos pesados y extrapesados se conviertan en una alternativa al crudo convencional con el fin de satisfacer las necesidades energéticas actuales y futuras.

Sin embargo, la complejidad de la composición que distingue a estos crudos incluye una mayor viscosidad y densidad, principalmente por su alto contenido de componentes polares de alto peso molecular como las resinas y asfaltenos. Siendo esto un gran obstáculo para el procesamiento del crudo pesado desde su transporte y refinación. Por lo tanto, se ha vuelto imperativo para la industria petrolera desarrollar técnicas que permitan el mejoramiento de la viscosidad en este tipo de crudos.

Justificación

Los crudos pesados tienen propiedades reológicas que presentan un reto para la explotación de yacimientos, procesamiento y transporte. Debido a las características del crudo pesado es importante desarrollar tecnologías viables que permitan mejorar la viscosidad. En este sentido, surge la nanotecnología como un proceso atractivo económicamente viable para su aplicación y la mejora de dichas características.

Aunque en la literatura se informa sobre la reducción de la viscosidad usando nanopartículas, estos se relacionan principalmente con procesos de alta temperatura en la recuperación de crudo mejorado térmicamente. Por lo tanto, es necesario profundizar nuestro conocimiento del mecanismo involucrado para explicar fenomenológicamente el comportamiento que surge de la interacción de las nanopartículas y las moléculas del crudo.

Objetivos

General

Reducir la viscosidad de crudos pesados mediante la adición de nanopartículas dispersas de molibdeno azul y trióxido de molibdeno.

Específicos

- Sintetizar nanopartículas de Molibdeno Azul (MB) y trióxido de molibdeno (β - MoO_3) por el método de descomposición térmica.
- Caracterizar las nanopartículas mediante; Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Caracterizar el crudo; gravedad API, viscosidad y contenido de asfaltenos.
- Determinar la estabilidad del crudo conforme al número de separabilidad mediante el equipo Turbiscan Heavy Fuel y la técnica ASTM D7061 para interpretación de resultados.
- Evaluar el comportamiento del crudo en presencia y ausencia de nanopartículas mediante el reómetro rotacional Physica MCR 301 de Anton Paar y el software Rheoplus para la interpretación de resultados.
- Estudiar los parámetros obtenidos de reología mediante el modelo de Cross.

Hipótesis

La adición de nanopartículas metálicas en el crudo pesado puede inducir una reducción significativa en la autoasociación de las moléculas de asfaltenos y, consecuentemente, una reducción en la viscosidad.

1. Marco teórico

1.1 Nanotecnología

De acuerdo con la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI) de los Estados Unidos, la nanotecnología es la comprensión y el control de la materia en dimensiones aproximadamente entre 1 y 100 nm que permiten propiedades únicas dependientes del tamaño [13]. Este rango de tamaño puede corresponder a moléculas individuales, polímeros u otras macromoléculas, pero también puede incluir ensamblajes de orden superior en nanopartículas. Para átomos y moléculas más pequeños que el tamaño de ángstroms, este rango de tamaño consiste en pequeños grupos o nanopartículas [14].

Sin embargo, manipular deliberadamente la materia a nanoescala es un concepto relativamente reciente, dado a conocer por Richard Feynman en una conferencia impartida en la American Physical Society en 1959 titulada “Hay mucho espacio en la parte inferior: una invitación a entrar en un nuevo campo de la física” [15].

1.2 Nanopartículas

Para la formación de nanopartículas se puede partir de los átomos (menos de 0.1 nm) que son la unidad más pequeña que participa en las reacciones químicas. Se transforman en grupos que van de (0.1-1.0 nm) de diámetro que poseen características elementales, seguidos de nanopartículas pequeñas (1-100 nm), como se muestra en la figura 1.

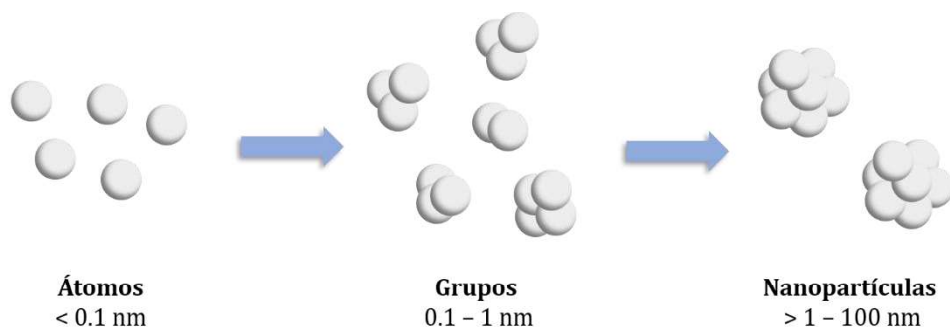


Figura 1.1. Secuencia de formación de nanopartículas [16].

A medida que los grupos crecen de 1 a 100 nm, se transforman en nanopartículas que poseen propiedades fisicoquímicas distintas. Por último, es importante mencionar que, se pueden clasificar según sus dimensiones, origen y aplicaciones [16].

1.2.1 Métodos de síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen dividirse en dos grupos, aproximaciones “de arriba hacia abajo” (*top-down*), también conocidos como métodos físicos y, los “de abajo hacia arriba” (*bottom-up*), llamados métodos químicos. Este último enfoque tiene una mayor popularidad en la síntesis de nanopartículas [16, 17].

La primera aproximación consiste en la división de sólidos másicos en porciones pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. Los métodos químicos consisten en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución [18].

1.2.1.1 Procesos de arriba hacia abajo

Existe una gran variedad de procesos de esta aproximación que se pueden utilizar para obtener nanopartículas, los más utilizados son [17-20]: Evaporación térmica, litografía, deposición química en fase vapor y molienda de alta energía.

1.2.1.2 Procesos de abajo hacia arriba

Varios de los procesos que utilizan la aproximación “de arriba hacia abajo”, requieren de instrumentación compleja y complicada, incrementando así su costo y, en ocasiones poco accesibles, por tanto, muchas veces se prefieren los métodos que utilizan la aproximación “de abajo hacia arriba”, siendo el más conveniente para la obtención de partículas uniformes y menor tamaño. Los métodos más utilizados son [17-19, 21]: Coloidal, reducción fotoquímica y radioquímica, sol-gel, microemulsión e hidrotermal.

1.3 Método por descomposición térmica

El método utilizado para la síntesis de nanopartículas tiene un gran impacto en el tamaño y la morfología de las partículas. Por lo anterior, la investigación realizada se centra en el método de descomposición térmica, el cual es un método novedoso para producir partículas monodispersas estables. En comparación con los métodos convencionales, es rápido, limpio y económico [22].

Además, responde al mayor desafío de obtener un tamaño y forma nanométricos controlados en la investigación en nanotecnología [23]. Otros factores que se deben considerar para obtener un tamaño nanométrico controlado son: la duración de la síntesis, la temperatura, las concentraciones de los reactivos y estabilizadores. La descomposición térmica permite producir una gran cantidad de nanopartículas a diferencia de otros métodos [24].

Este método consiste en la descomposición térmica de compuestos en sus respectivos elementos cerivalentes. Se han sintetizado nanopartículas de metales como: (Fe, Ni y Mo) mediante descomposición térmica de acetilacetonatos o sales metálicas [17, 25, 26]. Normalmente, el método de descomposición térmica utiliza disolventes de alto punto de ebullición como octadeceno, ácido oleico, queroseno, oleilamina, polietilenglicol, entre varios otros, con temperaturas entre 100 y 350 °C [23].

No se utiliza ningún agente estabilizador en particular para la descomposición térmica. Con respecto a estos, los agentes de remate, como los ácidos carboxílicos y las alquilaminas, influyen en la formación de nanopartículas monodispersas obtenidas a partir de la descomposición térmica [27].

1.4 Nucleación y crecimiento de nanopartículas

Durante muchos años, el proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas se ha descrito mediante la nucleación de LaMer y seguido de la maduración de Ostwald para predecir el cambio en el tamaño de las partículas.

Este proceso fue originalmente modelado por Reiss y desarrollado por Lifshitz-Slyozov-Wagner, mejor conocida como teoría LSW [28].

1.4.1 Mecanismo LaMer

El mecanismo de LaMer se puede dividir en tres etapas [29]. Etapa I (Inducción): durante esta etapa se produce un aumento progresivo de la concentración de iones precipitantes hasta alcanzar la sobresaturación y posteriormente un valor denominado concentración mínima de nucleación (C_{min}). Etapa II (Nucleación): cuando la concentración de solutos sobrepasa la C_{min} , se produce la formación de las primeras entidades sólidas estables que se denominan núcleos.

Etapa III (Crecimiento): como consecuencia del proceso de nucleación la concentración de solutos decae por debajo de la C_{min} y a partir de este momento se produce el crecimiento de núcleos por incorporación de especies solubles a la superficie de los mismos. Las tres etapas se muestran en la Figura 1.2, donde la concentración de los monómeros se representa esquemáticamente en función del tiempo.

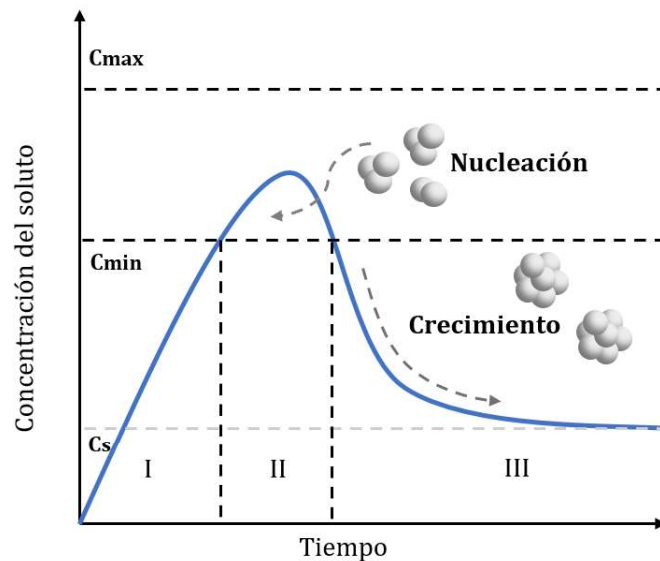


Figura 1.2. Modelo propuesto por LaMer que describe el proceso de precipitación para la formación de sólidos monodispersos [29].

1.4.2 Maduración de Ostwald

La maduración de Ostwald se describió por primera vez en 1900. El mecanismo de crecimiento es causado por el cambio en la solubilidad de las Nps dependiendo de su tamaño, que se describe en la relación de Gibbs-Thomson, ecuación 1. Debido a la alta solubilidad y la energía superficial de las partículas más pequeñas dentro de la solución, estas se vuelven a disolver y, a su vez, permiten que las partículas más grandes crezcan aún más. Lifshitz, Slyozov y Wagner describen la teoría matemática de la maduración de Ostwald dentro de un sistema cerrado [28].

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v}{rk_B T}\right) \quad \text{Ecuación (1)}$$

De acuerdo con este modelo se puede deducir que para conseguir partículas homogéneas en forma y tamaño es necesario que la etapa de nucleación sea única y corta, ya que la aparición de nucleaciones sucesivas daría lugar a un sistema de tamaño heterogéneo. Esto último requiere un ajuste preciso de la cinética de precipitación para la obtención de partículas uniformes [29].

La formación de nanopartículas dispersas en un solvente es el enfoque más común y ofrece varias ventajas [20], que incluyen la facilidad de:

- Estabilización de nanopartículas por aglomeración
- Extracción de nanopartículas del solvente
- Modificación y aplicación de la superficie
- Control de procesamiento
- Producción en masa

1.5 Petróleo

1.5.1 Definición

El petróleo crudo es una mezcla compleja de compuestos hidrocarbonados en estado gaseoso, líquido y sólido que se encuentra en depósitos de rocas sedimentarias. Contiene pequeñas cantidades de heteroátomos de nitrógeno, oxígeno y azufre, así como trazas de componentes organometálicos (Ni, V, Pb, etc.) [30].

1.5.2 Composición química

1.5.2.1 Elemental

Los compuestos son esencialmente hidrocarburos o hidrocarburos sustituidos en los que los elementos principales se muestran en la tabla 1.1. Los crudos tienen características físicas y químicas variables de un campo a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento [31].

Tabla 1.1. Composición elemental promedio del crudo [31].

| Elemento | Contenido (% en peso) |
|-------------------------------|-----------------------|
| Carbón | 85 -90 |
| Hidrógeno | 10 -14 |
| Azufre | 0.2 -3 |
| Nitrógeno | <0.1 -2 |
| Oxígeno | 1 -1.5 |
| Metales (Ni, V, Pb, As, etc.) | < 1000 ppm |

1.5.2.2 Molecular

Las moléculas de hidrocarburos presentes en el petróleo se pueden clasificar como: parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y compuestos que contienen heteroátomos [32- 34]. Las olefinas son muy raras en el petróleo natural. Son principalmente productos de procesos de craqueo térmico en refinerías [34].

Parafinas, también llamados alcanos y tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , donde n es el número de átomos de carbono. Las parafinas se dividen en dos grupos: normales e isoparafinas. Las parafinas normales o alcanos normales se escriben simplemente como n -parafinas o n -alcanos y son hidrocarburos saturados de cadena lineal abierta [32]. En la figura 1.3 se muestra un ejemplo de este tipo de moléculas, en este caso la molécula de n -butano.

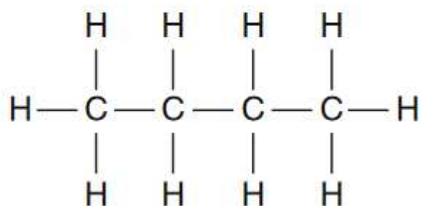


Figura 1.3. Molécula de n -butano [35].

El segundo grupo de parafinas se llama iso-parafinas; estos son hidrocarburos de tipo ramificado y comienzan con iso-butano (metilpropano), que tiene la misma fórmula cerrada que el n -butano [32]. La figura 1.4 muestra la representación esquemática de una molécula del iso-butano.

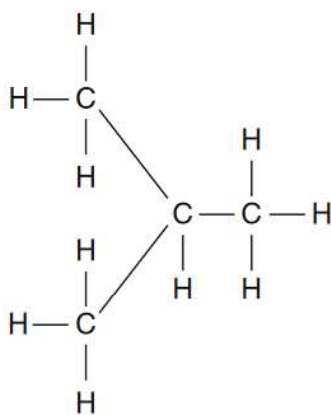


Figura 1.4. Molécula de iso-butano [35].

- **Naftenos**, son hidrocarburos saturados cíclicos con la fórmula general, como las olefinas, de C_nH_{2n} , también conocidos como cicloalcanos. Como están saturados, son relativamente inactivos, como las parafinas [31]. En la figura 1.5 se muestra una molécula de decalina.

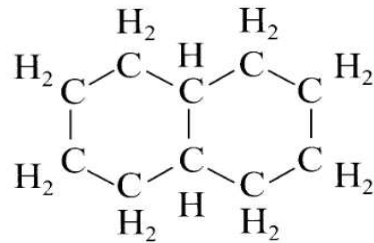


Figura 1.5. Representación esquemática de una molécula de decalina [36].

- **Aromáticos**, a menudo llamados bencenos, son químicamente activos en comparación con otros grupos de hidrocarburos. Su fórmula general es C_nH_{2n-6} . Estos hidrocarburos en particular son atacados por el oxígeno para formar ácidos orgánicos. Los aromáticos inferiores, como el benceno, el tolueno y los xilenos, son buenos disolventes y precursores de muchos productos petroquímicos [31]. La figura 1.6 muestra las moléculas de a) naftaleno y b) antraceno.

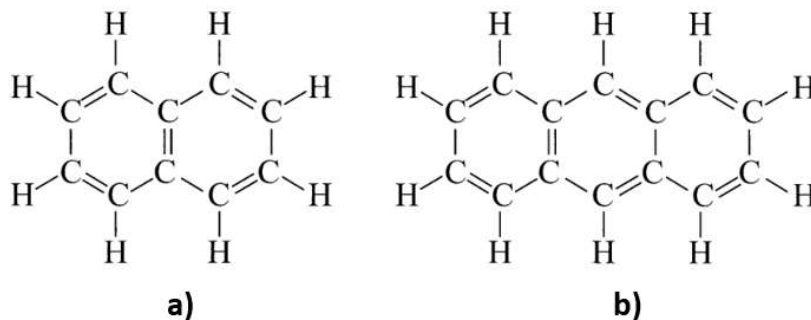


Figura 1.6. Molécula de a) naftaleno y b) antraceno [36].

Compuestos no-hidrocarburos o heteroátomos

Los heteroátomos comunes en los hidrocarburos son azufre, oxígeno y nitrógeno.

- **Compuestos de azufre**, están presentes en el petróleo crudo como mercaptanos, mono y disulfuros con la fórmula general R-SH, R-S-R1, R-S-S-R1, donde R y R1 son los radicales alquilo. Los mercaptanos son muy corrosivos, mientras que los mono y disulfuros no lo son [31]. La figura 1.7 muestra las moléculas de a) benzotiofeno y b) dibenzotiofeno.

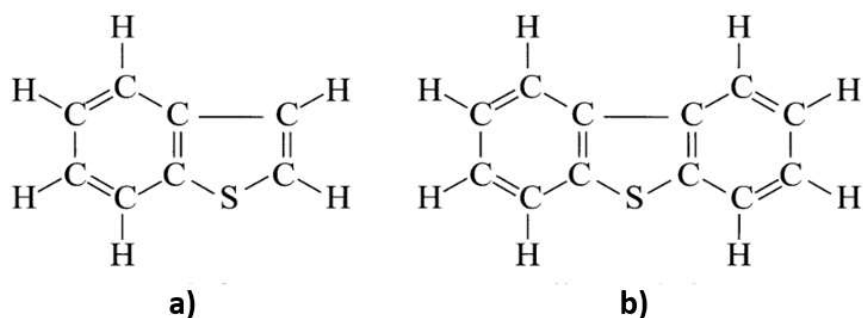


Figura 1.7. Moléculas de a) benzotiofeno y b) dibenzotiofeno [36].

- **Compuestos de oxígeno**: el petróleo crudo puede contener compuestos que contienen oxígeno, como ácidos nafténicos, fenoles y cresoles, que son responsables de las actividades corrosivas [31]. La figura 1.8 se representa una molécula de dibenzofurano.

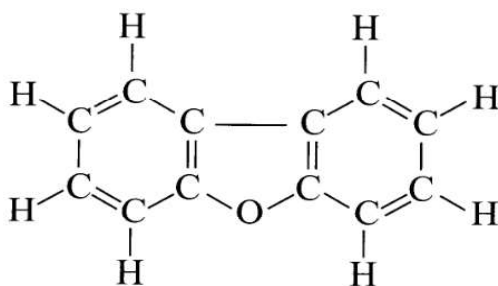


Figura 1.8. Molécula de dibenzofurano [36].

- **Compuestos de nitrógeno**, se encuentran generalmente en las partes más pesadas del petróleo crudo [31]. La figura 1.9 muestra las moléculas de a) 2-metil piridina y b) acridina.

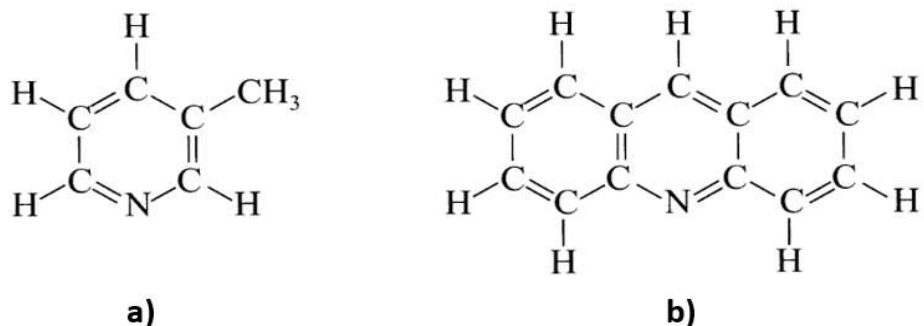


Figura 1.9. Moléculas compuestas de nitrógeno, a) 2-metil piridina y b) acridina [36].

Compuestos organometálicos

Los metales pueden estar presentes en el petróleo como quelatos, complejos u otros compuestos de coordinación. Aunque muchos de estos organometálicos quedan por caracterizar, los más reconocidos son las porfirinas, que tienen una estructura tetrapirrol en la que los átomos de nitrógeno forman quelatos con los átomos metálicos [34]. La figura 1.10 muestra una molécula representativa de la estructura de tetrapirrol.

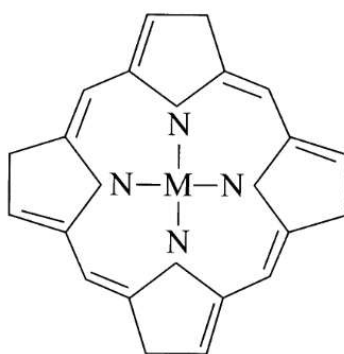


Figura 1.10. Estructura tetrapirrol [36].

1.5.3 Clasificación de crudos

Actualmente existen diferentes clasificaciones para el crudo, pueden ser de acuerdo a la densidad y gravedad API, contenido de azufre y factor de caracterización de Watson.

- **Gravedad API:** esta es una expresión de la densidad de un aceite. La gravedad API se refiere a la densidad a 60 °F (15.6 °C). Su relación con la gravedad específica (S_g) viene dada por la siguiente expresión [35]:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{S_g} - 131.5 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Tabla 1.2. Clasificación de los crudos de acuerdo a su densidad y gravedad API [34].

| Tipo de crudo | Densidad (g/cm ³) | Gravedad API |
|---------------|-------------------------------|--------------|
| Ligero | 0.87 – 0.83 | 32 |
| Medio | 0.92 – 0.87 | 20-32 |
| Pesado | 1.0 – 0.92 | 10-20 |
| Extra pesado | > 1.0 | <10 |

- **Contenido de Azufre:** El petróleo crudo con menos del 1% en peso de azufre se denomina dulce, y el que tiene más del 1% en peso de azufre se denomina ácido o amargo [37].

Tabla 1.3. Clasificación de los crudos de acuerdo a su contenido de azufre [37].

| Tipo de crudo | Contenido de Azufre |
|---------------|---------------------|
| Dulce | <1 % |
| Amargo | > 1 % |

- **Factor de Watson:** se ha intentado definir o clasificar el petróleo basándose en varias propiedades de destilación cuando se combina con otra propiedad como la densidad. En 1933, Watson y Nelson introdujeron una relación entre el punto de ebullición promedio medio y la gravedad específica que podría usarse para indicar la naturaleza química de las fracciones de hidrocarburos y, por lo tanto, podría ser utilizado como factor correlativo [34].

Los factores de caracterización de Watson (K_w) se calculan con la ecuación 3, y la clasificación de acuerdo al factor se muestra en la tabla 1.4:

$$K_w = \frac{(T_B)^{1/3}}{G} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde: T_B es el punto medio de ebullición promedio en K y G es la gravedad específica a 60 ° F.

Tabla 1.4. Clasificación de los crudos de acuerdo al factor de Watson [34].

| Tipo de crudo | Factor K_w |
|---------------|--------------|
| Parafínicos | 12.9 |
| Nafténicos | 10.5 |
| Aromáticos | <10 |

1.5.4 Crudos pesados

Es un crudo asfáltico, denso y viscoso que se caracteriza químicamente por su gran contenido de asfaltenos. Aunque definido de diversas formas, el límite superior para este tipo específico de crudo se ha establecido en una gravedad API entre 10-20 y una densidad entre 1.0 – 0.92 g/cm³ [38].

El crudo pesado es un tipo de petróleo muy viscoso y no fluye fácilmente. Las propiedades características comunes (en relación con el petróleo crudo convencional) son alta gravedad específica, bajas proporciones de hidrógeno a carbono, altos residuos de carbono y altos contenidos de metales pesados, azufre, nitrógeno y oxígeno [33].

1.6 Asfaltenos

Los asfaltenos son las moléculas orgánicas de gran peso molecular y más polares que constituyen el crudo, en la figura 1.11 se observa una estructura compleja de una molécula de asfalteno tipo isla. La cantidad y las características de los componentes dependen en mayor o menor medida de la fuente de la que se obtiene el crudo [39, 40].

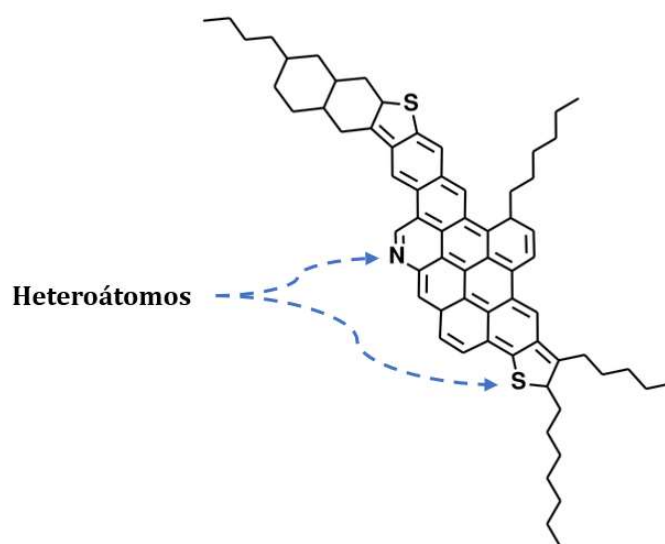


Figura 1.11. Estructura de una molécula de asfalteno tipo isla [42].

1.6.1 Separación

Los asfaltenos se obtienen por precipitación en disolventes apolares como naftas de bajo punto de ebullición n-pentano, i-pentano y n-hexano [41]. Los parámetros más relevantes para la separación de asfaltenos son de naturaleza física y química, e incluyen [39]:

- Polaridad (grupos funcionales derivados de la presencia de heteroátomos en los constituyentes de asfaltenos).
- Aromaticidad (la presencia de sistemas aromáticos polinucleares en los constituyentes de asfaltenos).
- Peso molecular.
- Poder disolvente de precipitación/extracción utilizada para la separación.
- Tiempo necesario para permitir que el líquido de precipitación/extracción penetre en la micela, que depende de la capacidad del líquido de hidrocarburo para penetrar en la micela, lo que indica que el proceso está controlado por difusión.
- Relación entre el líquido de precipitación/extracción y el crudo que dicta el rendimiento y el carácter del producto (asfaltenos).

1.6.2 Composición

La molécula estadísticamente promedia contiene una hoja plana de sistemas aromáticos condensados que pueden estar interconectados por sulfuro, éter, cadenas alifáticas o enlaces de anillos nafténicos. En el sistema aromático está constituido principalmente por átomos heterocíclicos coordinados con metales de transición (V, Ni y Fe). La compacidad del sistema aromático varía ampliamente en función de la fuente y la temperatura [41].

1.6.3 Peso molecular

Los pesos moleculares de los asfaltenos son variables, debido a la tendencia de los componentes de asociarse incluso en solución diluida en disolventes no polares. Sin embargo, los pesos moleculares suelen estar en el rango de 2000 ± 500 [39].

1.6.4 Aspectos estructurales

Se han propuesto diferentes modelos moleculares para la determinación de los componentes de los asfáltenos, estos enfoques dan una idea de la complejidad estructural de ellos. Sin embargo, oscurecen la naturaleza química altamente diferenciada de las moléculas en esta fracción del crudo.

Las estructuras moleculares idealizadas descritas por estos métodos son de utilidad para inferir las propiedades químicas y físico-químicas de los constituyentes de los asfáltenos [39]. En resumen, existen esencialmente tres tipos de modelos:

- Los que ayudan a visualizar la arquitectura tridimensional y la estereoquímica pero que no están a escala.
- Modelos de tipo marco que indican distancias y ángulos de enlace correctos y se pueden usar para medir distancias entre átomos no enlazados en moléculas, pero no muestran los átomos como tales.
- Modelos de relleno de espacio que proporcionan una representación tridimensional bastante realista de cómo se ve realmente la molécula.

Las propiedades de las macromoléculas dependen tanto de la estructura química como de la estructura física. Existen tres tipos de estructuras las cuales son: estructura primaria, describe la secuencia química de átomos en una macromolécula. El orden de los átomos en el espacio entre sí se denomina estructura secundaria, y la estructura tridimensional de una molécula se denomina estructura terciaria.

Por analogía, la estructura primaria de los constituyentes de los asfáltenos es la estructura bidimensional derivada de una variedad de técnicas analíticas y a menudo se presenta en papel como una estructura promedio. La estructura secundaria y terciaria, y quizás un aspecto a menudo ignorado, pero extremadamente importante de la química y la física del asfáltenos, es la estructura de la micela, que representa el medio por el cual los constituyentes del asfáltenos existen en el petróleo crudo [42].

1.7 Reología

El objetivo de la reología es determinar el flujo de fluido que se produciría debido a las fuerzas aplicadas. Los experimentos reológicos no solo revelan información sobre el comportamiento de flujo de los líquidos, sino también sobre el comportamiento de deformación de los sólidos [43-45].

La conexión aquí es que una gran deformación producida por fuerzas de corte hace que muchos materiales fluyan. Todo tipo de comportamiento de corte, que puede describirse reológicamente de una manera científica, puede verse como entre dos extremos: flujo de líquidos idealmente viscosos y la deformación de sólidos idealmente elásticos [45, 46].

1.7.1 Comportamiento de flujo y viscosidad

El modelo de dos placas se puede observar en la figura 1.12, se utiliza para definir parámetros reológicos fundamentales. La placa superior con el área (cortante) A se pone en movimiento por la fuerza (cortante) F y se mide la velocidad resultante v . La placa inferior está estacionaria ($v = 0$). Entre las placas existe la distancia h , y la muestra se corta en este espacio.

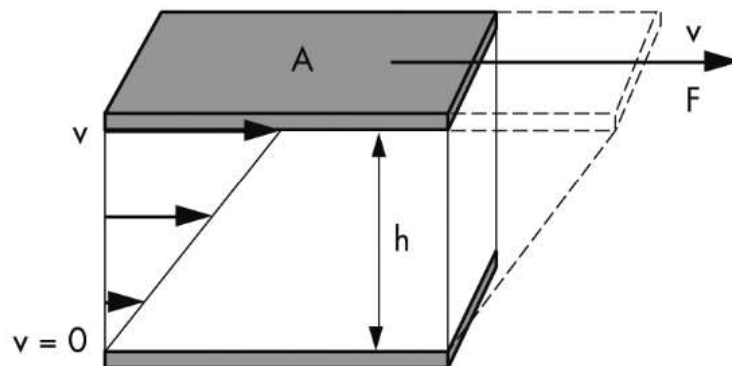


Figura 1.12. Modelo de dos placas para pruebas de corte, se observa la distribución de velocidad de un fluido que fluye en el espacio de corte [46].

El cálculo preciso de los parámetros reológicos solo es posible si se cumplen las siguientes condiciones de cizallamiento:

- La muestra presenta adherencia a ambas placas sin ningún efecto de deslizamiento de la pared.
- Existen condiciones de flujo laminar, es decir, el flujo se puede imaginar en forma de capas, como en la figura 1.13. Por tanto, no hay flujo turbulento, es decir, no aparecen perturbaciones.

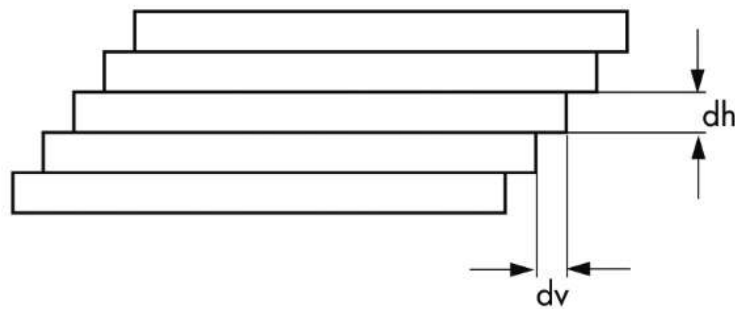


Figura 1.13. Flujo laminar en forma de capas fluidas planas [46].

1.7.2 Parámetros reológicos

Las condiciones geométricas reales en los sistemas de medición de reómetros no son tan simples como en el modelo de dos placas [46]. Sin embargo, si un espacio de corte es lo suficientemente estrecho, se cumplen en gran medida los requisitos necesarios y se pueden utilizar las definiciones de los siguientes parámetros [46, 47]:

- **Esfuerzo cortante:** Las unidades son [Pa], ("Pascal").

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde: la fuerza F [N] y el área A [m²].

- **Tasa de cizallamiento:** se denomina tasa de deformación por cizallamiento, o para abreviar tasa de cizallamiento. Las unidades son [1/s] o [s⁻¹], "segundos recíprocos".

$$\gamma = \frac{v}{h} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde: la velocidad v [m/s] y la distancia h [m] entre las placas.

- **Viscosidad:** también se denomina viscosidad aparente, es determinada por el coeficiente η . Tiene unidades de [N·s/m²] y [Pa·s]. Unidades alternativas: Poise (P) y Centipoise (cP).

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde: el esfuerzo cortante τ [Pa] y la tasa de cizallamiento γ [s⁻¹].

1.8 Efectos reológicos de la adición de nanopartículas en crudos pesados

En esta sección se describen aspectos teóricos acerca del comportamiento de los asfaltenos. Así como la interacción de las nanopartículas sobre estos compuestos y el fenómeno que promueve la ruptura de la red viscoelástica favoreciendo una reducción de la viscosidad.

1.8.1 Modelo de Yen-Mullins

El modelo Yen-Mullins, también conocido como el modelo Yen modificado, determina la estructura molecular y coloidal predominante de los asfaltenos en los petróleos crudos y consta de lo siguiente: El peso molecular con mayor probabilidad de los asfaltenos es de 750 g/mol, con la arquitectura molecular de isla dominante [48].

Este modelo describe la aglomeración como un apilamiento paralelo de las moléculas de asfaltenos provocado por las interacciones π - π entre los núcleos de los centros aromáticos, este apilamiento se da primero entre moléculas para formar nanoagregados (compuestos de dos a cinco asfaltenos), luego estos nanoagregados se unen para formar grupos de asfaltenos de mayor tamaño [49]. La figura 1.14 muestra esquemáticamente la formación de los clusters.

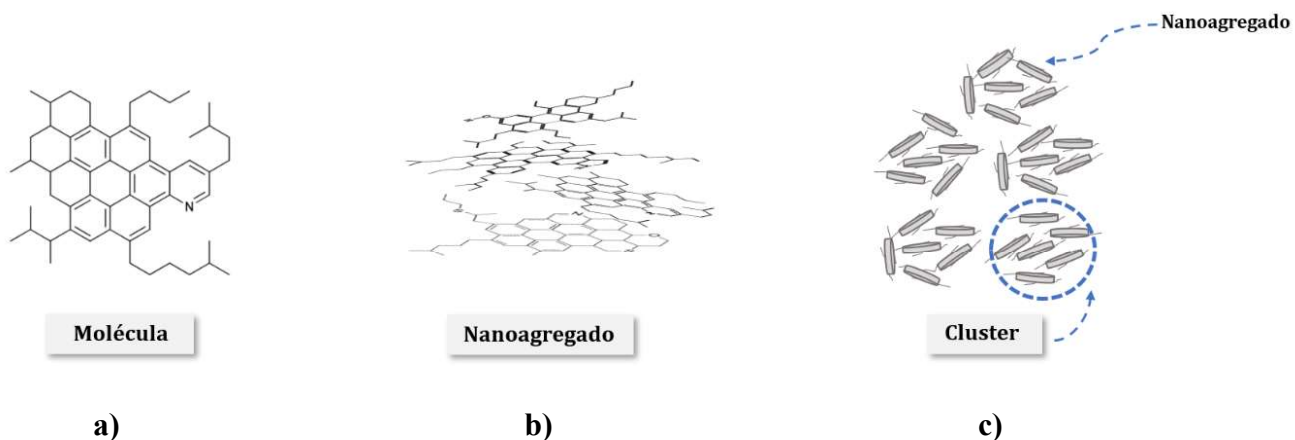


Figura 1.14. Modelo de Yen-Mullins. a) Arquitectura molecular predominante, b) nanoagregados y c) clusters [48].

Si bien el desarrollo del modelo Yen-Mullins se basó en un gran número de estudios, sigue siendo esencial validar la coherencia de este modelo con nuevas investigaciones en el área los asfaltenos [48].

1.8.2 Interacción de las nanopartículas con las fracciones pesadas del crudo

Se ha demostrado la reducción de la viscosidad del crudo pesado en experimentos en los que se incorporan nanopartículas [10]. Esto se atribuye principalmente a la alta capacidad de adsorción de las nanopartículas sobre los asfaltenos y, por lo tanto, la interacción entre ambos genera la fragmentación de agregados de alto peso molecular, perturbando así la red viscoelástica formada [23]. En la figura 1.15 se muestra el fenómeno de reducción del tamaño medio de los agregados.

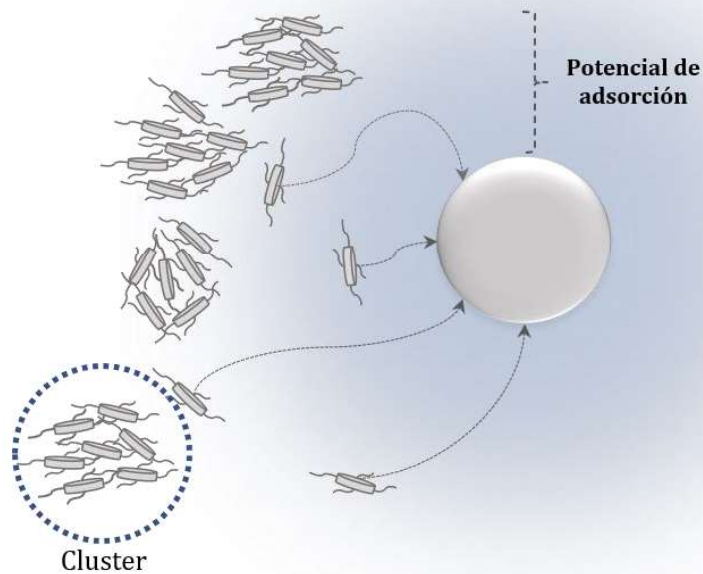


Figura 1.15. Adsorción de nanoagregados de las moléculas de asfaltenos en la superficie de las nanopartículas [23].

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede predecir que a medida que se aumenta la concentración de nanopartículas en el fluido, se reduce la viscosidad [10, 24]. Sin embargo, la teoría clásica de Einstein considera que, al agregar partículas sólidas a un medio líquido, su viscosidad debería aumentar en proporción directa a la fracción del volumen de los sólidos agregados [50].

Esta teoría presenta resultados satisfactorios en el caso de suspensiones altamente diluidas y donde se desprecian las interacciones entre los sólidos y el fluido [51]. Por esta razón, no modela con precisión el comportamiento reológico de crudos pesados o extrapesados con altos contenidos de asfaltenos [23]. Las primeras expresiones matemáticas para comprender el fenómeno de viscosidad en suspensiones fueron descritas por los modelos de Pal -Rhodes y Herschel-Bulkley [52, 53].

Siendo posible obtener un enfoque que coincide con los resultados reológicos experimentales en los que se adicionaron nanopartículas para una tasa de cizallamiento fija [54, 55]. Es importante contar con una expresión matemática que considere el efecto de reducción de la viscosidad asociado a la incorporación de nanopartículas y una gama completa tasas de cizallamiento.

De esta manera, también es posible utilizar el modelo reológico de Cross para predecir el comportamiento pseudoplástico de crudos pesados y extrapesados en presencia o ausencia de nanopartículas en función de la velocidad de cizallamiento.

$$\mu = \mu_{\infty,\gamma} + \frac{\mu_{0,\gamma} - \mu_{\infty,\gamma}}{1 + (\alpha_c \gamma)^m} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde:

μ = viscosidad aparente

$\mu_{0,\gamma}$ = viscosidad a baja tasa de corte

$\mu_{\infty,\gamma}$ = viscosidad a alta tasa de corte

γ = tasa de corte

α_c = tiempo de relajación característico

m = constante (relacionada con el comportamiento del crudo)

El índice de comportamiento del flujo (m) se relaciona con el comportamiento del fluido, cuanto menos sea el valor, tendrá menos un comportamiento pseudoplástico. El tiempo de relajación característico (α_c), se refiere al tiempo requerido para que el fluido muestre una respuesta a una perturbación generada por la agitación, que para un fluido newtoniano es 0 [66].

1.8.3 Viscosidad en función de tasas de cizallamiento

Aplicando las ecuaciones 4-6, se puede determinar la viscosidad aparente. En la Figura 1.16 a) se aprecia la viscosidad de un crudo, la reducción es causada por las tasas de cizallamiento y b) la reducción de la viscosidad se debe a la desfragmentación de los grupos de asfaltenos mediante la adición de nanopartículas.

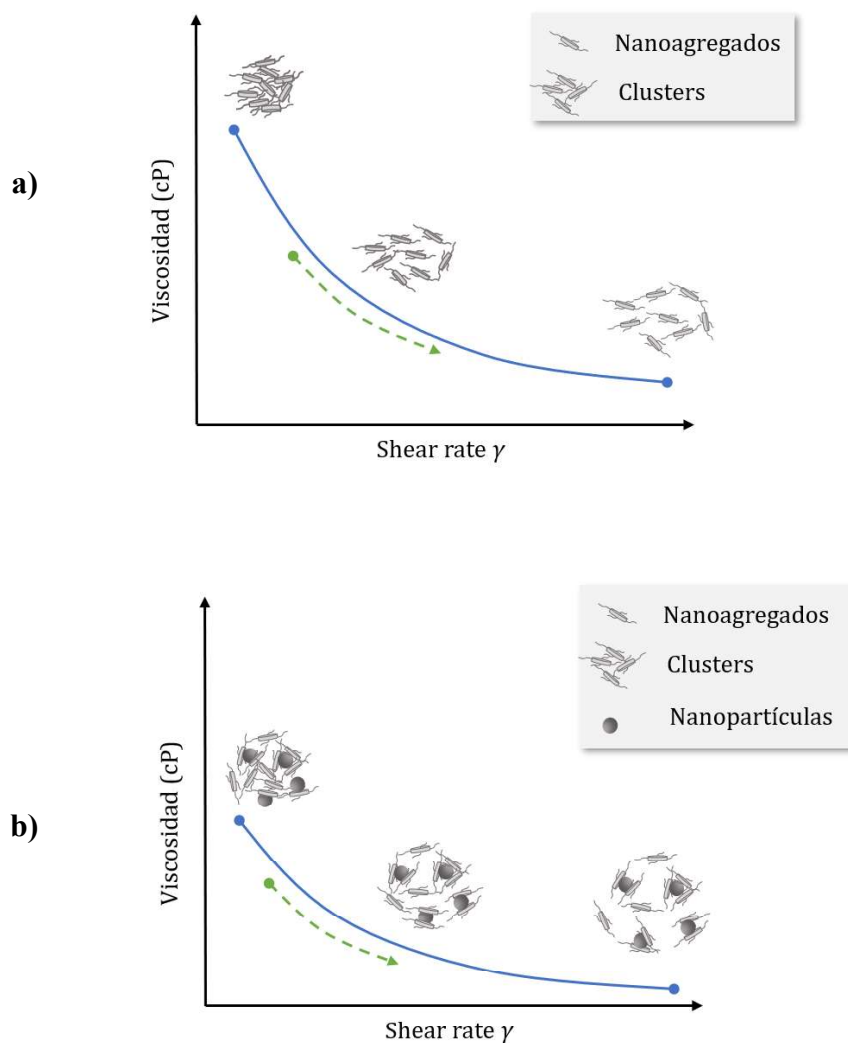


Figura 1.16. Comparativa de los efectos de cizallamiento en crudos pesados en a) ausencia y b) presencia de nanopartículas [71].

1.9 Antecedentes

En esta sección se incluyen las investigaciones consultadas en el desarrollo de este proyecto, el orden de citación es de acuerdo al año de publicación comenzando con los trabajos que describen la síntesis de nanopartículas; posteriormente, la aplicación de estas en el mejoramiento de la viscosidad de crudos.

Reihaneh Malakooti y col., en 2013, sintetizaron nanopartículas de MoO_3 , a partir de la acidificación del heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en etanol y posteriormente agregando 1-octadeceno, ácido oleico y oleilamina como surfactantes. El análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM), reveló la presencia de partículas semiesféricas dispersas con un tamaño promedio de 20 nm [56].

Arumugam Manivel y col., en 2014, estudiaron la síntesis de nanopartículas de MoO_3 , usando heptamolibdato de amonio tetrahidratado mediante los métodos hidrotermal, microondas y sonoquímico. La técnica de difracción de rayos X (DRX) confirmó la fase h- MoO_3 . El análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM), reveló el crecimiento de cristales de MoO_3 en forma de varilla con un tamaño promedio de 50-70 nm y una longitud de 200–400 nm [57].

B. Gowtham y col., en 2017, reportaron la síntesis de nanopartículas de MoO_3 utilizando heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mediante el método de precipitación. El tamaño promedio cristalino de las nanopartículas de MoO_3 fue de 49.2 nm. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), revelaron la formación de nanopartículas de MoO_3 con una estructura cristalina ortorrómbica [58].

Souad Rakass y col., en 2018, sintetizaron partículas de óxido de molibdeno, MoO_3 , por el método de descomposición térmica de un precursor oxálico de molibdeno obtenido de la mezcla de ácido oxálico y molibdato de amonio. Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), indicó que las partículas de MoO_3 exhibieron una estructura similar a una esponja, causada por la aglomeración de las mismas, con tamaños de 5 a 10 micras [59].

Susana Picarra y col., en 2019, obtuvieron nanopartículas de MoO₃ siguiendo el método de descomposición térmica utilizando heptamolibdato de amonio tetrahidratado, (NH₄)₆ Mo₇O₂₄·4H₂O. El análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), reveló la presencia de partículas dispersas con un tamaño promedio de 50-200 nm [60].

Shixiu Cao y col., en 2019, sintetizaron nanopartículas de MoO₃ por el método hidrotermal, utilizando molibdato de sodio, ácido clorhídrico y agua desionizada. La técnica de difracción de rayos X (DRX) reveló la fase α -MoO₃. El análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), reveló la presencia de varillas con un diámetro de 100 a 200 nm y longitud de 1 a 3 μ m [61]

Natalia Gavrilova y col., en 2020, estudiaron la síntesis de nanopartículas de Molibdeno Azul (MB) por el método de reducción química, utilizando heptamolibdato de amonio tetrahidratado, ácido ascórbico y ácido clorhídrico. Mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS), obtuvieron tamaños promedios de partícula de 3.4 nm [62, 63].

Viviana Londoño y col., en 2020, sintetizaron nanopartículas de Mo a través de la técnica de ablación por láser utilizando Mo de alta pureza (99.9 %) en agua desionizada. Mediante el análisis de dispersión de luz dinámica (DLS), obtuvieron tamaños promedio de 20.36 \pm 3.67 nm [64].

Teodóra Kovács y col., en 2020, sintetizaron nanolaminas de MoO₃ a través del método hidrotermal, utilizando heptamolibdato de amonio, ácido nítrico y agua desionizada. La técnica de difracción de rayos X (DRX) determinó la fase h-MoO₃. El análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), reveló el crecimiento de cristales de MoO₃ en forma de varilla con una longitud de 10 a 50 μ m [65].

Esteban A. Taborda y col., en 2016, estudiaron el efecto de la adición nanopartículas de dióxido de silicio (SiO₂) con tamaño de partícula de 11 nm y nanopartículas comerciales de alumina (Al₂O₃) con tamaños de partícula de 35 nm sobre la viscosidad de un crudo pesado Colombiano a 25 °C. Observaron que la inclusión de nanopartículas de SiO₂ en 10,000 ppm redujo la viscosidad del crudo pesado 20 % [66].

Esteban A. Taborda y col., en 2016, reportaron el efecto de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) con un tamaño promedio de partícula de 8 nm sobre la viscosidad de un crudo pesado Colombiano. La adición de nanopartículas en una concentración de 1000 ppm redujo la viscosidad 30 % [10].

Juan Fontal y col., en 2017, evaluaron la reducción de la viscosidad de un crudo extrapesado mediante la adición de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) en concentraciones de 500 a 50,000 ppm a 25 °C. La concentración óptima fue de 1500 ppm, logrando reducir la viscosidad en un 20 % [67].

Harshkumar Patel y col., en 2017, estudiaron que la adición de 0.5 % en peso de nanopartículas de óxidos metálicos (CuO , Fe_2O_3 y NiO), causaron una notable reducción de la viscosidad de un crudo pesado a 38 °C. Observaron que el grado de reducción de la viscosidad fue de 17 %, 22 % y 7 % respectivamente para cada óxido metálico [68].

Esteban A. Taborda y col., en 2017, evaluaron el efecto de la adición de cuatro grupos de nanopartículas de SiO_2 con diferentes tamaños de partícula (285, 97, 12 y 8 nm) contenido de 1000 ppm en todos los casos sobre la reducción de la viscosidad de un crudo pesado a 25 °C. Determinaron que la reducción de la viscosidad del crudo pesado aumenta a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas. La viscosidad se vio reducida en 45 %, 51 %, 54 % y 57 % respectivamente [69].

Shojaati Faryar y col., en 2017, reportaron el efecto de las nanopartículas de Alúmina (Al_2O_3) en la deposición de asfaltenos y posponer el inicio de la precipitación de los mismos. Concluyeron mediante cambios de absorbancia que las nanopartículas de Al_2O_3 fueron capaces de suprimir el proceso de precipitación un 15 % [70].

Daniel Montes y col., en 2019, estudiaron la reducción de la viscosidad en un crudo extrapesado mediante la adición de nanopartículas de dióxido de silicio (1000 ppm) dispersas en una mezcla de xileno y dimetilformamida en una relación de 5 % v/v a 30 °C de temperatura. El porcentaje de la reducción de la viscosidad fue de 89 % [71].

Simin Tazikeh y col., en 2019, evaluaron mediante cambios de absorbancia el efecto de las nanopartículas de Fe_3O_4 cubiertas con politiofeno (Fe_3O_4 -PTNP) como inhibidor de la precipitación de asfaltenos. La concentración óptima de nanopartículas para posponer el punto de inicio de precipitación de los asfaltenos fue de 0.1 % en peso. A esta concentración de nanopartículas, el punto de inicio de la precipitación de asfaltenos se atrasó un 45 % [72].

Lucía Mateus y col., en 2021, estudiaron el efecto de la adición de nanopartículas de cobre-ferrita, (CuFe_2O_4) en la reducción de la viscosidad de un crudo extrapesado. Mediante el estudio reológico se analizó el efecto de las concentraciones en un rango de 300 a 1500 ppm sobre la reducción de la viscosidad, los resultados mostraron que la mayor reducción de la viscosidad (18 %) se obtuvo con las nanopartículas a 500 ppm [73].

2. Metodología

En la primera etapa del proyecto de investigación se sintetizaron nanopartículas de Molibdeno Azul (MB) y trióxido de molibdeno (β -MoO₃) usando una mezcla de oleilamina y ácido oleico como medio para la reacción. Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron por diferentes técnicas: Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX).

El crudo que se utilizó para la experimentación fue el crudo aguacate (AGT) y cuyas propiedades son: gravedad API de 11.9, densidad de 0.9857 g/cm³ y una viscosidad de 53,000 cP a 25°C de temperatura. La estabilidad del crudo se determinó mediante el equipo Turbiscan. Por último, con el objetivo de estudiar el impacto en la mejora de la viscosidad, se realizaron pruebas reológicas mediante la adición de diferentes concentraciones de nanopartículas. En la figura 2.1 se muestra el esquema de la metodología general que se llevó a cabo para el desarrollo de este proyecto.

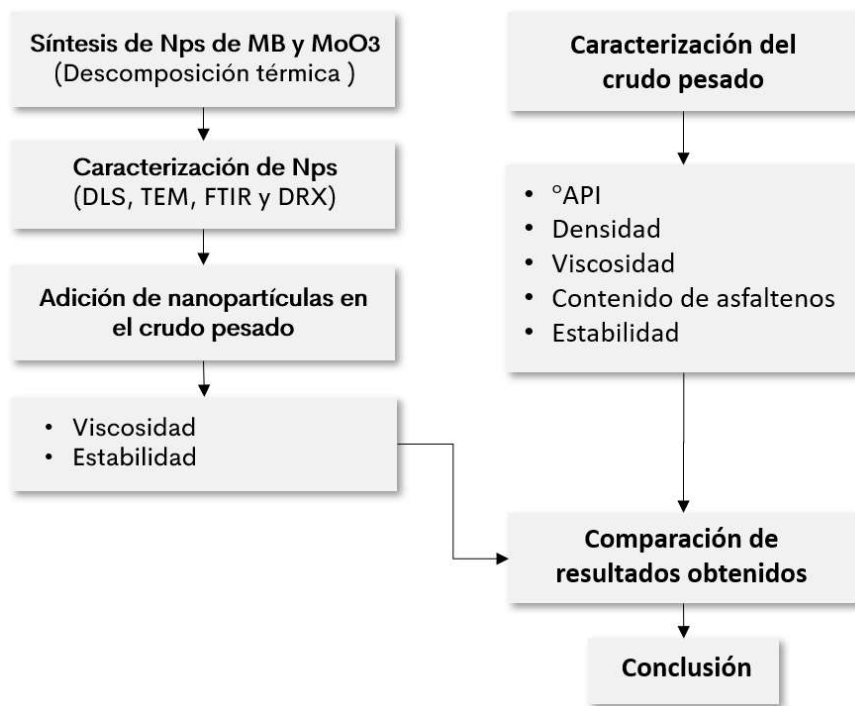


Figura 2.1. Diagrama de la metodología experimental.

2.1 Síntesis de nanopartículas

2.1.1 Reactivos

Los reactivos para la síntesis de partículas de Molibdeno Azul (MB) y trióxido de molibdeno (β -MoO₃) son: heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Sigma-Aldrich, 99.98 %), acetilacetonato de dióxido de molibdeno (MoO₂(acac)₂, Sigma Aldrich, 97 %), etanol (C₂H₆O, Fermont, 99.9 %), ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂, Sigma Aldrich grado técnico, 90 %), oleilamina (C₁₈H₃₇N, Sigma Aldrich grado técnico, 70 %) y cloroformo (CHCl₃, Fermont, 99.9 %). La tabla 2.1 proporciona la información que desempeño cada reactivo en la síntesis de nanopartículas.

Tabla 2.1. Función de los reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas.

| Abreviatura | Fórmula | Uso |
|--------------------------------------|---|------------------------------|
| AHM | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ | Precursor |
| MoO ₂ (acac) ₂ | MoO ₂ (acac) ₂ | Precursor |
| Etanol | C ₂ H ₆ O | Solvente |
| AO | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | Solvente |
| OAm | C ₁₈ H ₃₇ N | Ag. (reductor/estabilizante) |
| Cloroformo | CHCl ₃ | Solvente |

2.1.2 Descomposición térmica de compuestos organometálicos

Las Nps de Molibdeno Azul (MB) se sintetizaron mediante la adición de acetilacetonato de dióxido de molibdeno (0.4 mmol) en ácido oleico (2 mL) y oleilamina (4 mL). La mezcla se precalentó a una temperatura de 90 °C y se mantuvo constante por 15 min. Posteriormente, se aumentó la temperatura hasta 250 °C constantes por 60 min. En todo el transcurso de la reacción se mantuvo con agitación vigorosa.

La solución resultante se retiró de la fuente de calor y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La muestra se dividió en dos partes iguales y se depositaron en tubos para centrifuga de 50 ml. Seguido, se añadieron 25 mL de alcohol etílico a cada muestra y se centrifugaron a 4,500 rpm durante 30 minutos.

Al terminar el proceso de centrifugación, se recolecto el precipitado y se lavó en repetidas ocasiones con alcohol etílico para retirar los residuos de la reacción. Finalmente, las nanopartículas se dispersaron en 20 mL de CHCl_3 . El diagrama de flujo se muestra en la figura 2.2.

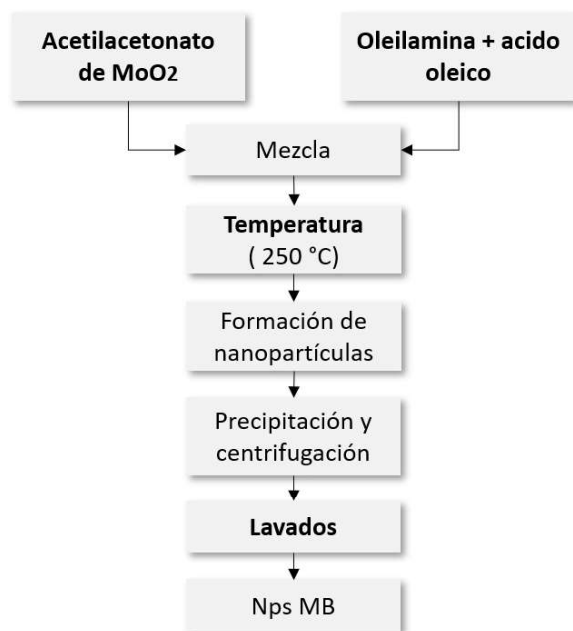


Figura 2.2. Metodología general para síntesis de nanopartículas de MB.

2.1.3 Descomposición térmica de sales metálicas

Las nanopartículas de MoO_3 (ahm) se obtuvieron mezclando heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mmol), ácido oleico (2 mL) y oleilamina (4 mL). La mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de 90 °C y se mantuvo constante por 15 minutos. Posteriormente la reacción se llevó hasta los 280 °C y mantuvo por 60 minutos. La mezcla se retiró de la fuente de calor y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Se añadió etanol a la muestra y centrifugo a 4,500 rpm durante 30 minutos, al terminar el proceso de centrifugación se recolectó el precipitado. Después, el producto se lavó en repetidas ocasiones con etanol para retirar los residuos de la reacción.

Finalmente, los productos se dispersaron en 20 mL de CHCl_3 . En la figura 2.3 se muestra el diagrama de flujo experimental que se llevó a cabo para la síntesis de nanopartículas de MoO_3 (ahm).

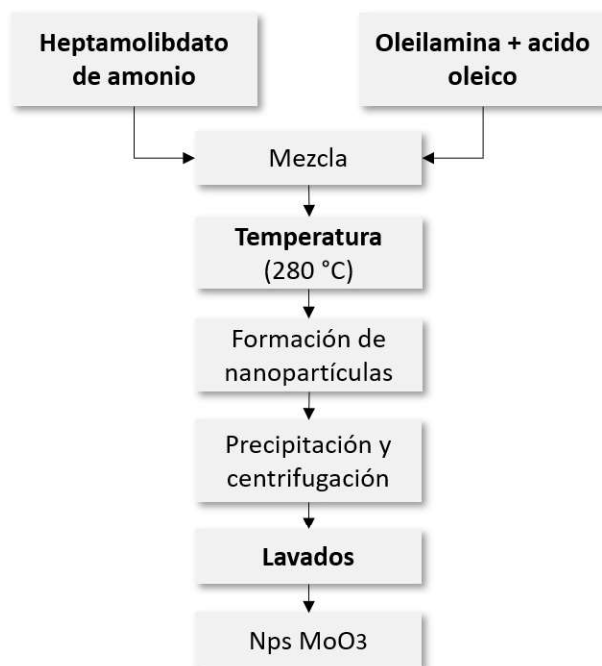


Figura 2.3. Metodología experimental para síntesis de nanopartículas de MoO_3 (ahm).

2.2 Caracterización de nanopartículas

Las partículas sintetizadas fueron analizadas para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas mediante las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X (DRX) y análisis microscopia electrónica de transmisión (TEM), se llevó a cabo en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN. Las técnicas espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y dispersión de luz dinámica (DLS) en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

2.2.1 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Este método se utilizó para analizar la distribución del tamaño promedio de las partículas en suspensión. La importancia de la técnica radica en su carácter no invasivo, puede emplearse en volúmenes de fluido extremadamente pequeños y permite la determinación rápida de coeficientes de difusión. La medición del tamaño de las partículas se realizó en el equipo Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600.

2.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

El análisis mide la absorción de radiación infrarroja por parte de una muestra, proporciona información sobre los grupos funcionales presentes y las interacciones entre los enlaces de las moléculas estabilizantes y las nanopartículas. Este análisis se realizó con un espectrómetro marca Perkin Elmer Spectrum 100.

2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para la identificación de las fases y estructura cristalina. Esta técnica se basa en la interferencia constructiva de rayos X. Estos rayos son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y ser dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce una interferencia constructiva cuando las condiciones satisfacen las condiciones de la ley de Bragg. Este análisis se realizó mediante un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 40 mA.

2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra revelan información sobre la muestra, incluida la morfología y tamaño aproximado de las nanopartículas. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y se genera una imagen bidimensional que muestra variaciones espaciales en estas propiedades. Esta profundidad nos dará más información sobre la forma de las partículas. La caracterización se realizó mediante un microscopio JEOL JEM2100 operando a 200 kV.

2.3 Técnicas de caracterización del crudo pesado AGT

Las propiedades de físicas y químicas del crudo pesado fueron obtenidas mediante las normas ASTM comúnmente utilizadas en el área de investigación petrolera.

2.3.1 Gravedad API

Las mediciones de gravedad API se realizaron en el densímetro de la marca Anton Paar, modelo DMA-4200M, el cual es compatible con el método ASTM-D4052 y D-5002.

2.3.2 Viscosidad

La viscosidad se determinó con el Reómetro Anton Paar Physica MCR 301 con la geometría (PP50) y el software Rheoplus para la interpretación de resultados.

2.3.3 Contenido de asfaltenos

La extracción de los asfaltenos se realizó mediante su precipitación con n-heptano (99 %, Sigma-Aldrich) del crudo pesado AGT. Siguiendo la preparación de la muestra la norma ASTM D3279. El procedimiento que se utilizó es el siguiente: una relación de n-heptano/crudo pesado de 60:1, es decir 60 volúmenes de disolvente por cada gramo de hidrocarburo. Se usaron 3 g de crudo y 180 mL de n-heptano.

Se mantuvo a una temperatura de 25 °C y agitación de 200 rpm. El tiempo de contacto entre el crudo y el n-heptano fue de 3 h. Al termino, la muestra se dejó reposar por 24 h para posteriormente filtrarla. La muestra reposada se filtró utilizando una bomba de vacío adaptada a un matraz Kitasato con un papel filtro Whatman para separar la fracción de los máltenos de la porción de los asfaltenos. Al concluir con la filtración se procedió al secado de los asfaltenos durante 24 h a una temperatura de 107 °C para evaporar el n-heptano residual. Finalmente se pesaron los asfaltenos y determino el porcentaje en peso mediante la ecuación 8.

$$\% \text{ asfaltenos} = \frac{\text{peso de los asfaltenos (g)}}{\text{peso de la muestra de crudo (g)}} \times 100 \quad \text{Ecuación (8)}$$

2.4 Evaluación de los efectos de la adición de nanopartículas en el crudo

Para evaluar el impacto que tienen las nanopartículas en el crudo pesado AGT, se analizó la estabilidad del crudo mediante el equipo Turbiscan Heavy Fuel. Los cambios en la viscosidad se determinaron con un reómetro. Para ambos casos el estudio se llevó a cabo en las muestras con y en ausencia de nanopartículas dispersas para analizar el efecto de estas últimas.

2.4.1 Evaluaciones reológicas

Para las mediciones reológicas se utilizó un reómetro rotacional Physica MCR 301 Anton Paar con la geometría (PP50). Para analizar el cambio en la viscosidad inducido por la adición de nanopartículas, se evaluaron en condiciones ambientales, incluidos los efectos de la concentración. Los valores de concentración son: 500, 1000 y 1300 ppm.

Las nanopartículas se mezclaron con el crudo agitándolo a 200 rpm durante 2 min para homogeneización. Las medidas reológicas se evaluaron en un rango de velocidad de cizallamiento $1-100 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4.2 Determinación del número de separabilidad del crudo pesado AGT

El número de separabilidad del crudo se obtuvo midiendo la transmitancia o retrodispersión de luz provocada por la velocidad de separación de los asfaltenos, siguiendo tanto para la preparación de la muestra y la interpretación de resultados la norma ASTM D7061. Para el análisis de la muestra en ausencia de Nps, se usó una relación (crudo/tolueno) de 1:9, y se mantuvo en agitación a 200 rpm durante 1 h.

Después, se depositaron 2 ml de la mezcla (crudo/tolueno) en 23 ml de n-heptano y se agitó durante 6 segundos. Finalmente, con una pipeta se añadieron 7 ml de la solución (crudo/tolueno/n-heptano) y se depositó en la celda de cristal para su estudio. Para la segunda muestra se realizó el mismo procedimiento con una ligera diferencia.

En el inicio de la agitación se adicionaron nanopartículas dispersas en 3 % v/v a 500, 1000 y 1300 ppm a la mezcla (crudo/tolueno). Finalmente, la interpretación de resultados para ambas muestras se hizo de acuerdo a lo reportado en la tabla 2.2, la escala muestra la estabilidad del crudo con respecto al número de separabilidad.

Tabla 2.2. Estabilidad del crudo de acuerdo al número de separabilidad [97].

| Separabilidad | Estabilidad | Interpretación del resultado |
|----------------------|--------------------|--|
| 0-5 | Alta | Los asfaltenos no son susceptibles de flocular |
| 5-10 | Media | Baja probabilidad que los asfaltenos floculen mientras el crudo no esté expuesto a condiciones no favorables |
| > 10 | Baja | Los asfaltenos floculan fácilmente o ya han comenzado a flocular |

3. Resultados y discusiones

Los resultados se dividen en cuatro partes: (I) la caracterización fisicoquímica de las partículas obtenidas por descomposición térmica de compuestos organometálicos y sales metálicas, (II) propiedades determinadas del crudo pesado AGT, (II) estudios de reología en presencia y ausencia de Nps de Molibdeno Azul (MB) y trióxido de molibdeno (β - MoO_3) dispersas en diferentes concentraciones y, (IV) determinación del número de separabilidad.

3.1 Nanopartículas de Molibdeno Azul (MB) y trióxido de molibdeno (β - MoO_3)

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

El difractograma de las partículas sintetizadas a partir del acetilacetonato de dióxido de molibdeno se muestran en la figura 3.1. El patrón de difracción indica una estructura amorfa, mostrando algunos picos difusos en ($2\theta = 26^\circ$ y 51.6°) atribuidos a los planos (012) y (303), los cuales identifican la estructura monoclinica del MoO_3 (tarjeta JCPDS 01-080-0347). Estas señales indica que la muestra presenta pobre cristalinidad y estas se encuentran confinadas en una matriz amorfa.

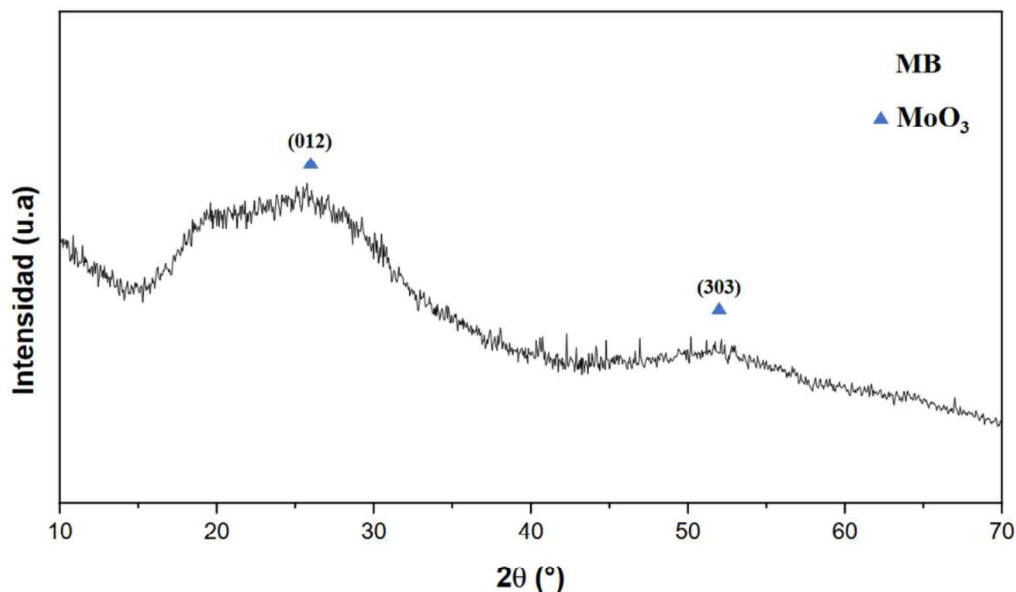


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de las partículas de MB.

La estructura amorfa se origina por la formación de estructuras complejas de nanoclusters molibdeno-oxígeno que representan una clase de polioxometalatos (POM) [74-79]. Estos grupos contienen átomos de molibdeno con estados de oxidación entre +5 y +6.

La naturaleza estructural del polioxometalato absorbe de luz de la región de longitud de onda corta del espectro de luz visible, lo que lleva a su característico color azul [76].

La figura 3.2 muestra el difractograma de las nanopartículas de MoO_3 sintetizadas a partir del heptamolibdato de amonio tetrahidratado. Los picos de difracción identifican dos fases cristalinas.

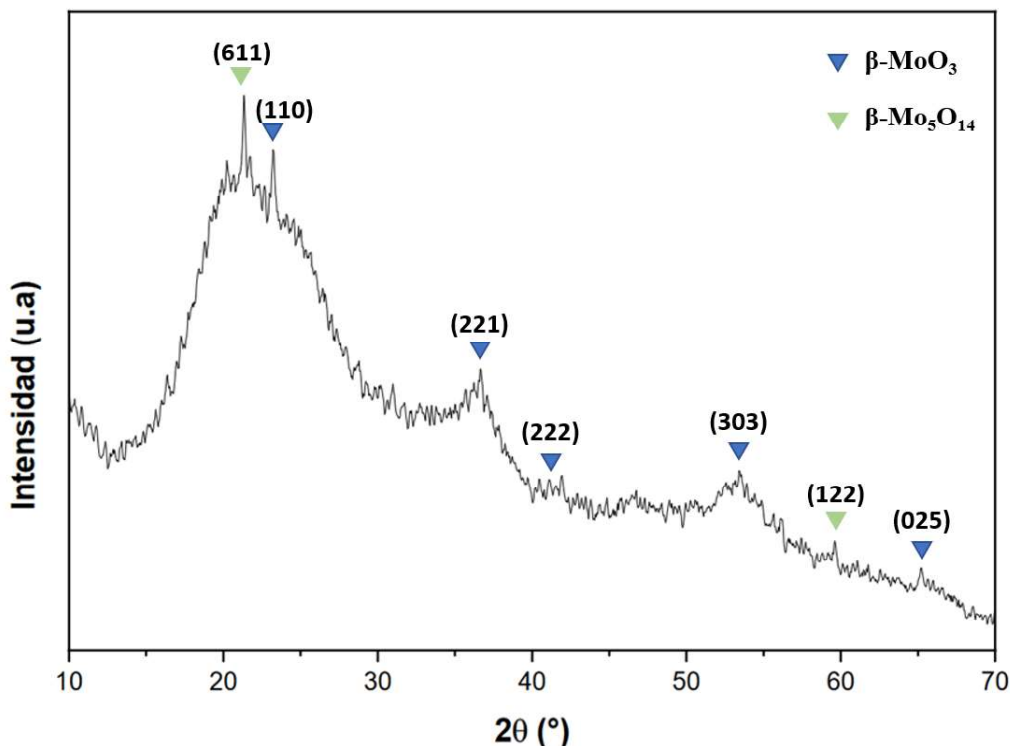


Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X de las partículas de MoO_3 (ahm).

Se presenta las reflexiones en $2\theta = 23.22^\circ$, 36.13° , 41.67° , 53.21° y 65.9° asignados a los planos (110), (221), (222), (303) y (025) de la estructura monoclinica $\beta\text{-MoO}_3$ (tarjeta JCPDS 01-080-0347). Además, las reflexiones en $2\theta = 21.32^\circ$, 59.1° asignados a los planos (611) y (122) característicos de la estructura monoclinica $\beta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$ (tarjeta JCPDS 01-081-1264).

La deficiente cristalinidad es causada por la estructura monoclinica del Mo_5O_{14} . Este tipo de estructuras sub-estequiométricas $\text{Mo}_m\text{O}_{3m-1}$, pertenecen a las fases deficientes de oxígeno que cristalizan, llamadas fases de Magnéli. Las cuales son óxidos derivados del MoO_3 [88].

3.1.2 Dispersión de luz dinámica (DLS)

En la figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos por DLS para las partículas de MB. El análisis muestra una distribución de tamaños promedios de 22.82 nm.

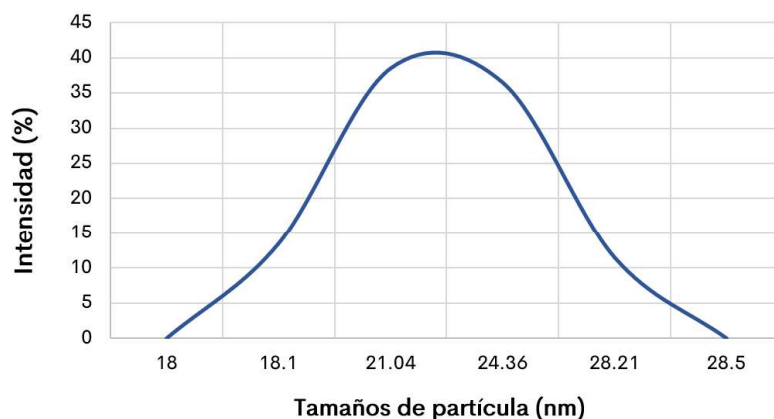


Figura 3.3. Distribución de tamaños de partícula de MB de acuerdo a la intensidad.

En la figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos por DLS para las partículas de MoO₃. El análisis muestra una distribución de tamaños en rangos desde 24 nm y 458 nm de acuerdo a la intensidad.

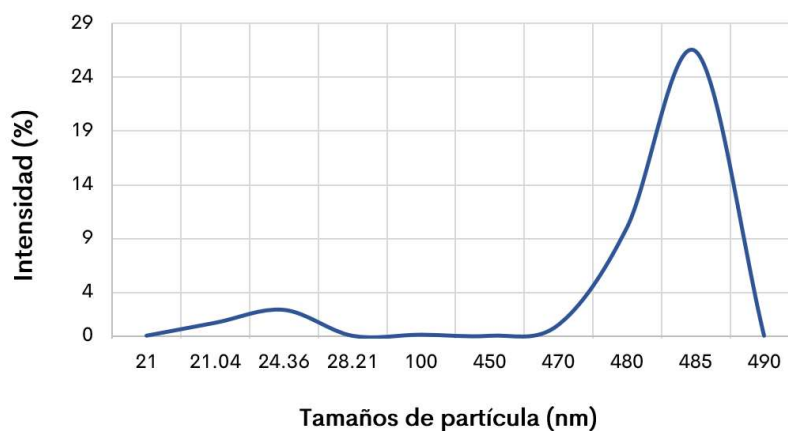


Figura 3.4. Distribución de tamaños de partículas de MoO₃ de acuerdo a la intensidad.

Como se puede observar en los resultados reportados de las figuras 3.3 y 3.4 de acuerdo a la distribución de tamaños se consideran nanopartículas, ya se encuentran en una escala de 1 a 100 nm. Partículas con tamaños superiores a los 100 nm son causadas por aglomeraciones entre las mismas. Los resultados mostrados en esta sección están en correspondencia con las imágenes observadas por microscopia electrónica mostradas en la figura 3.7 b.

3.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para el análisis de partículas también se utilizó la espectroscopia IR, nos brinda una caracterización más detallada de los grupos funcionales presentes en las nanopartículas.

Los espectros de la oleilamina y ácido oleico se muestran en la figura 3.5 y presentan tres bandas en común, a 2922 y 2853 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricas (ν_s) y asimétricas (ν_{as}) de los grupos (C-H), y otra más débil a 3006 cm^{-1} característica a las flexiones (δ) de los grupos (=C-H) [80-82].

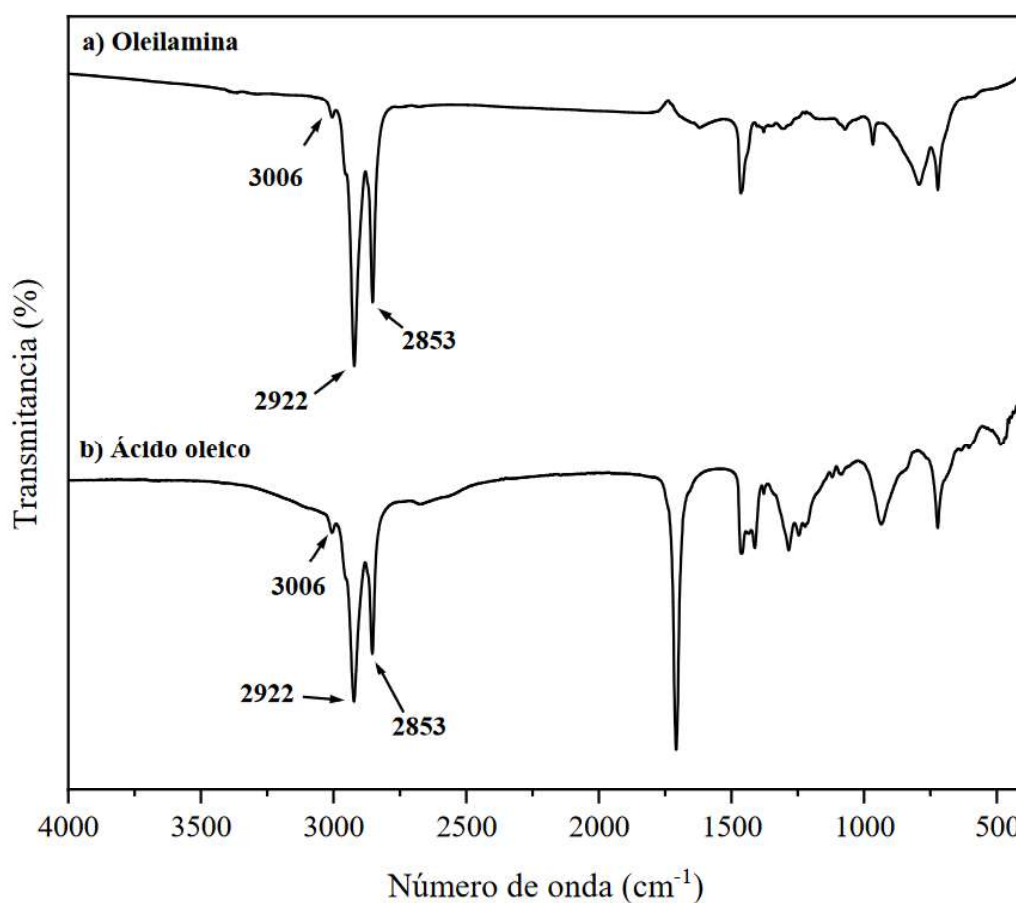


Figura 3.5. Espectro IR del a) oleilamina y b) ácido oleico.

En la figura 3.6 se muestran los espectros de las nanopartículas de MB y MoO_3 en el rango de 1000–400 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces característicos metal-oxígeno.

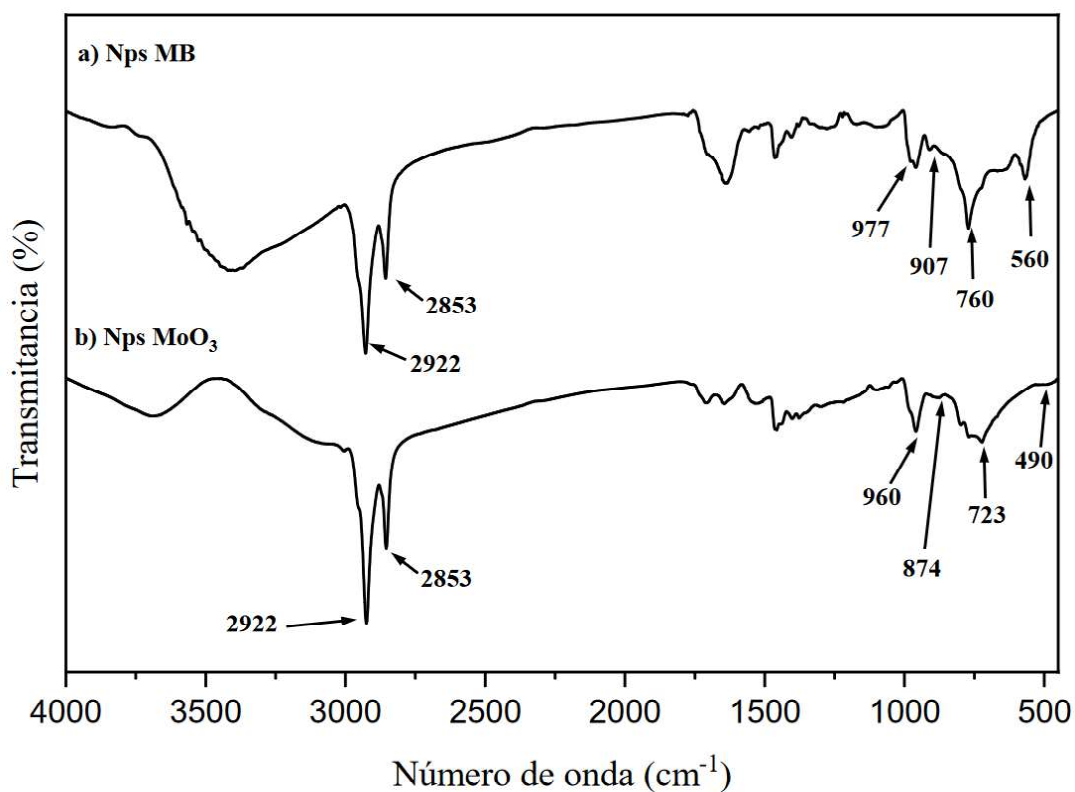


Figura 3.6. Espectro IR de las Nps a) MB y b) MoO₃.

Para las nanopartículas de MB en el rango de 950–990 cm^{-1} , se observan bandas con baja resolución, que están relacionadas con el enlace Mo=O. En esta región también se presenta una banda de 977 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-O-Mo [74, 76, 83].

Los espectros de las partículas de MoO₃ se observan las bandas entre 723 cm^{-1} que están asociadas a los enlaces Mo-O-Mo, en el rango 500-600 cm^{-1} coinciden con el enlace Mo-O [85, 86]. Las fuertes bandas de vibración que se observan a 960 cm^{-1} , 874 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento Mo=O. El pico agudo de 490 cm^{-1} indican las vibraciones de estiramiento de los átomos de oxígeno Mo-O-Mo, respectivamente [87].

Se puede observar que en ambos casos las asignaciones situadas entre 2853 y 2922 cm^{-1} (C-H), indican la presencia de ligandos amino sobre la superficie de las nanopartículas, proporcionando estabilidad para evitar su aglomeración [98].

3.1.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La determinación de la forma y tamaño de las nanopartículas se llevó a cabo mediante la técnica de TEM. La figura 3.7 muestra las micrografías para la muestra a) nanopartículas de MB semiesféricas con un diámetro promedio de 16.81 nm, b) y c) partículas de MoO_3 semiesféricas con un diámetro promedio de 26.53 nm. Los tamaños de partícula están en correspondencia con los análisis realizados por DLS, teniendo una ligera diferencia atribuida al diámetro hidrodinámico.

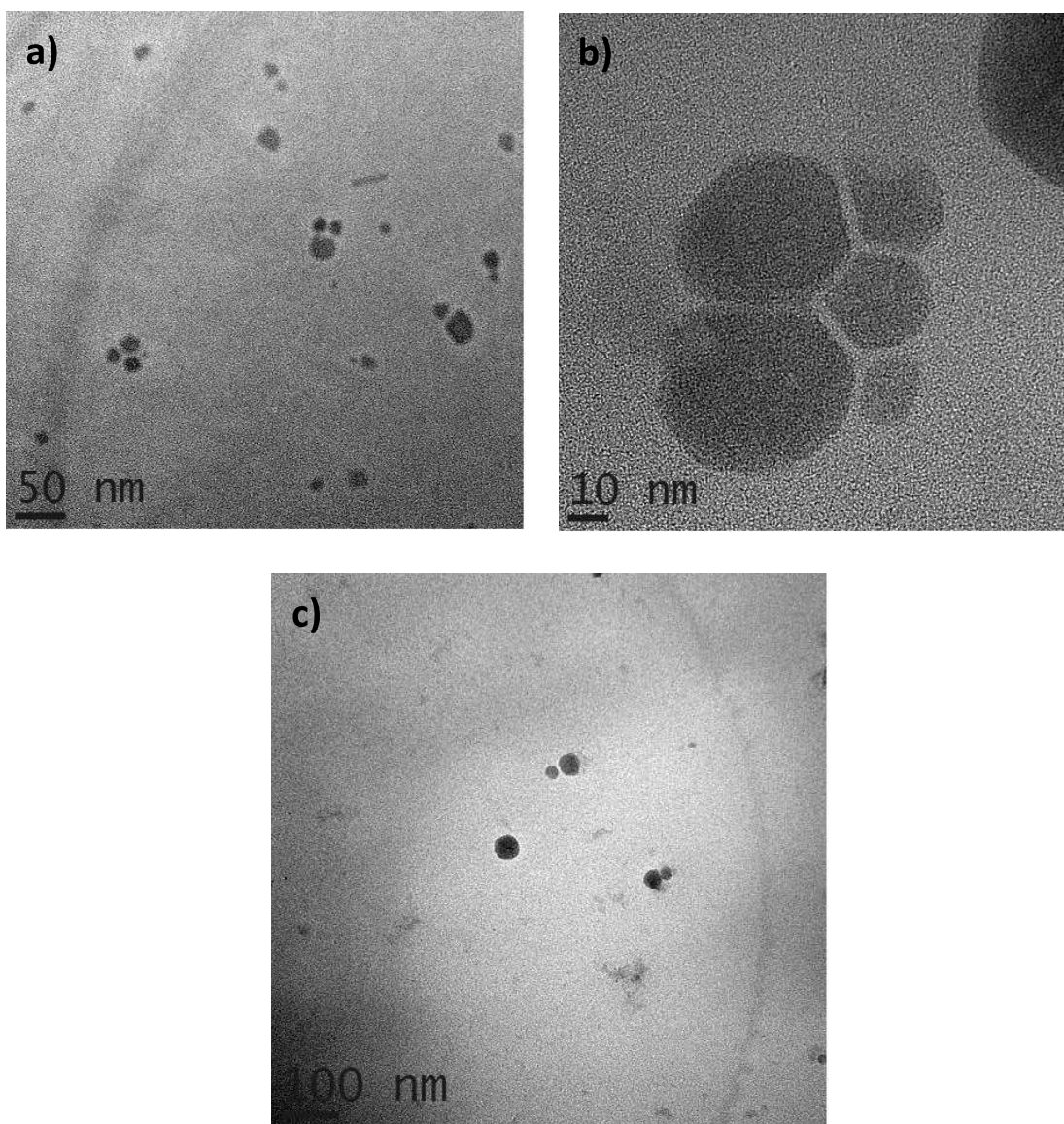


Figura 3.7. Micrografías de nanopartículas de a) MB, b) y c) MoO_3 .

3.2 Propiedades del crudo pesado AGT

La muestra de crudo pesado AGT contiene un 15.1 % de asfaltenos, una gravedad API de 11.9° a 15.6 °C. Los n-C₇ asfaltenos se obtuvieron mediante la técnica ASTM D-3279. El análisis reológico determinó una viscosidad aparente de 53,000 cP, evaluado en una frecuencia de corte de 1-100 s⁻¹ a 25°C. La figura 3.8 muestra el reograma obtenido mediante la caracterización del crudo pesado AGT.

Además, se obtuvo la estabilidad media de acuerdo a la norma ASTM D-7061. En la tabla 3.1 se puede observar de una manera detallada los resultados obtenidos de las propiedades de la muestra.

Tabla 3.1. Propiedades determinadas del crudo pesado AGT.

| Muestra | Propiedades | | | | |
|-----------|-------------|-------------------------------|-----------------|--------------|-------------|
| | °API | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad (cP) | Asfaltenos % | Estabilidad |
| Crudo AGT | 11.9 | 0.9857 | 53,000 | 15.1 | Media |

3.3 Efecto de la adición de nanopartículas dispersas de MB y MoO₃ en el crudo AGT

La adición de nanopartículas se realizó de manera dispersa en tolueno, la importancia de estar dispersas en tolueno es para evitar la aglomeración de las mismas y provocar un efecto contrario a lo esperado. Se añadieron diferentes concentraciones de tolueno que van en relación de 0.5 a 7 % v/v con respecto a la cantidad de crudo AGT, con lo cual se determinó la concentración óptima para la reducción de la viscosidad con estas nanopartículas.

Conociendo la concentración óptima se dispersaron nanopartículas de Molibdeno Azul (MB) y trióxido de molibdeno (β -MoO₃) en concentraciones de 500 a 1300 ppm con respecto al tolueno para hacer los análisis mediante reología. Por último, se realizaron pruebas para determinar la estabilidad del crudo pesado AGT conforme al número de separabilidad con nanopartículas dispersas de MB y MoO₃ con las mismas concentraciones que en los análisis de reología.

3.3.1 Efecto de la concentración de tolueno sobre el GRV

En la tabla 3.2 se pueden observar el efecto del % de tolueno en volumen añadido con respecto al crudo AGT y su GRV. La reducción de la viscosidad se debe al efecto del solvente, el cual disuelve las moléculas de asfaltenos.

Tabla 3.2. GRV de la mezcla de crudo AGT + tolueno de 0.5 a 7 % v/v.

| Muestra | Tolueno % v/v | Viscosidad (cP) | GRV (%) |
|----------------------|---------------|-----------------|---------|
| Crudo AGT | 0 | 53,000 | 0 |
| | 0.5 | 33,500 | 36.79 |
| | 1 | 26,500 | 50 |
| | 2 | 22,700 | 57.17 |
| | 3 | 14,400 | 72.83 |
| | 4 | 9,060 | 82.91 |
| | 5 | 7,250 | 86.32 |
| | 6 | 4,960 | 90.64 |
| 7 | 4,360 | 91.77 | |

El porcentaje seleccionado en este trabajo es de 3 % v/v de tolueno con respecto al crudo AGT. Se seleccionó 3% v/v debido a que se observó un efecto importante sobre la reducción de la viscosidad del crudo, por otra parte, este porcentaje reduce costos y menor consumo de solvente.

3.3.2 Reducción de la viscosidad mediante la adición de nps dispersas en tolueno

Con base en el estudio del efecto del tolueno sobre la reducción de la viscosidad del crudo AGT, se determinó que un 3 % v/v es la concentración idónea para tener una reducción apreciable de la viscosidad, por lo cual esta relación se tomó como base para analizar el efecto adicional de las nanopartículas sobre la viscosidad, evaluándose las concentraciones en 500, 1000 y 1300 ppm de Nps. En la tabla 3.3 se muestra la nomenclatura de los experimentos que se llevaron a cabo durante este apartado y en la determinación del número de separabilidad.

Tabla 3.3. Nomenclatura de experimentos.

| Experimento | Descripción |
|-------------|---|
| 1 | Crudo AGT + 3 % v/v tolueno + Nps MB 500 ppm |
| 2 | Crudo AGT + 3 % v/v tolueno + Nps MB 1000 ppm |
| 3 | Crudo AGT + 3 % v/v tolueno + Nps MB 1300 ppm |
| 4 | Crudo AGT + 3 % v/v tolueno + Nps MoO ₃ 500 ppm |
| 5 | Crudo AGT + 3 % v/v tolueno + Nps MoO ₃ 1000 ppm |
| 6 | Crudo AGT + 3 % v/v tolueno + Nps MoO ₃ 1300 ppm |

En la figura 3.8 se muestra un efecto de adelgazamiento por cizallamiento del crudo AGT (viscosidad dependiente de la velocidad de cizallamiento), que es el comportamiento esperado en un fluido no newtoniano, causado por el alto contenido hidrocarburos de gran peso molecular. En la misma figura se muestra el efecto de la tasa de cizallamiento sobre la viscosidad del crudo observándose que los valores experimentales se ajustan perfectamente al modelo de Cross.

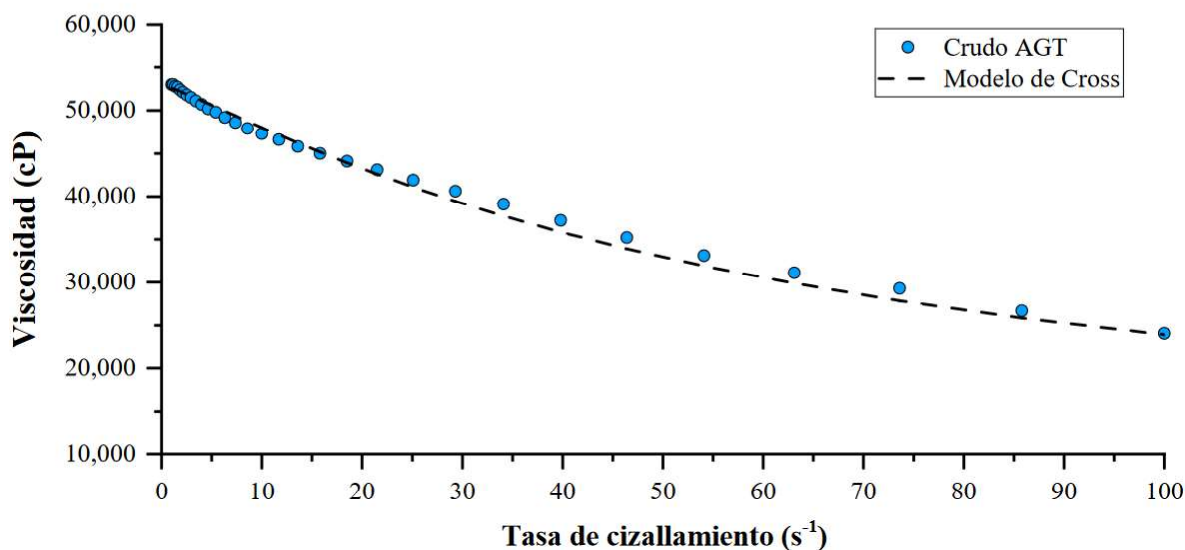


Figura 3.8 Reograma del crudo AGT en ausencia de nanopartículas a temperatura de 25 °C. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea punteada el modelo de Cross.

La figura 3.9 muestran la de reducción de la viscosidad del crudo AGT debido a la adición del tolueno en una relación del 3 % en volumen, sin nanopartículas. Se observa una notable reducción de la viscosidad por efectos de la dilución de las moléculas de asfaltenos con el solvente.

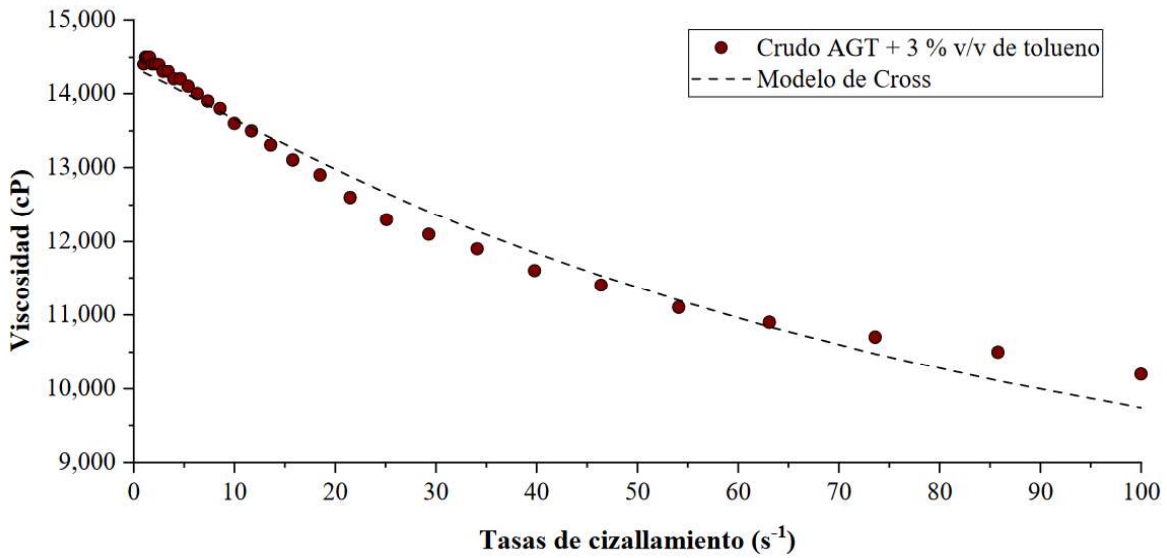


Figura 3.9. Reograma del crudo AGT + 3 % v/v de tolueno a temperatura de 25 °C. Los símbolos representan los datos experimentales.

La figura 3.10 muestran la de reducción de la viscosidad del crudo AGT en los experimentos 1 y 2. La reducción de la viscosidad se observa en ambos experimentos y es causada por la interacción entre las nanopartículas y los agregados de asfaltenos en la estructura interna del crudo AGT.

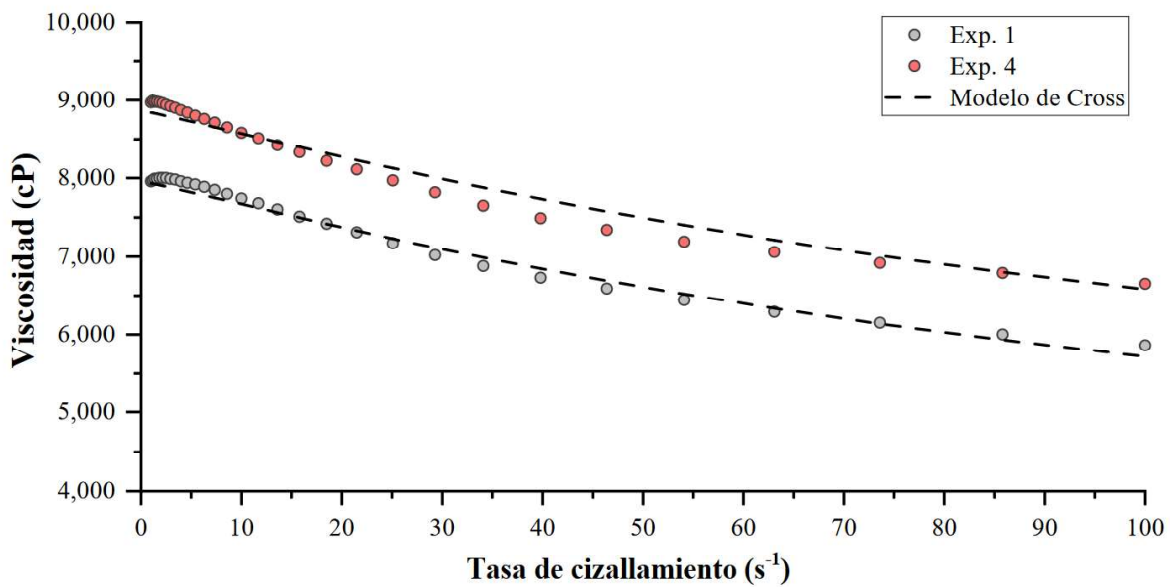


Figura 3.10. Reograma de los experimentos 1 y 4 a temperatura de 25 °C. Los símbolos representan los datos experimentales y la línea punteada el modelo de Cross.

Cuando se adicionan nanopartículas dispersas en tolueno se obtiene la mayor reducción de la viscosidad. Esta reducción de la viscosidad se genera por dos factores principales: 1) el efecto del solvente sobre los componentes del crudo AGT, disolviendo las moléculas de asfaltenos y 2) el efecto de las nanopartículas al alterar la red viscoelástica formada por los asfaltenos. La explicación de este fenómeno se describe brevemente en el capítulo uno, apartado de interacción de las nanopartículas con las fracciones pesadas del crudo.

El comportamiento del fluido en los experimentos 1-7 se puede analizar mediante los parámetros obtenidos del modelo reológico de Cross, ecuación (7). Lo importante de resaltar sobre estos datos es que mientras disminuye el parámetro (m), tendrá más semejanza a un comportamiento newtoniano. Lo anterior mencionado se puede corroborar en los resultados de las tablas 3.4-3.6, mientras menor sea la viscosidad, menor será el valor del parámetro.

Las concentraciones en las cuales se obtuvieron los mejores resultados son de 500 ppm en ambos casos. Estos resultados son debido a una distribución uniforme de las nanopartículas en el crudo pesado, permitiendo mayores puntos de contacto entre los asfaltenos y las nanopartículas.

Tabla 3.4. Parámetros del modelo de Cross para el crudo AGT y la adición de 3 % v/v de tolueno a temperatura de 25°C.

| Muestra | Tolueno (% v/v) | Parámetros modelo de Cross | | | | |
|---------|--------------------|----------------------------|----------------------------|------------|---------|-------------|
| | | $\mu_{0,\gamma}$ (cP) | $\mu_{\infty,\gamma}$ (cP) | α_c | m | RSME % |
| Crudo | --- | 53,000 | 6,990 | 0.01599 | 1.15057 | 1.17 |
| AGT | 3 | 14,340 | 5,792 | 0.01145 | 1.12805 | 1.73 |

Tabla 3.5. Parámetros del modelo de Cross para diferentes concentraciones de nanopartículas de MB dispersas en 3 % v/v de tolueno a 25°C.

| Muestra | Concentración (ppm) | Parámetros modelo de Cross | | | | |
|---------|------------------------|----------------------------|----------------------------|------------|---------|-------------|
| | | $\mu_{0,\gamma}$ (cP) | $\mu_{\infty,\gamma}$ (cP) | α_c | m | RSME % |
| | --- | 53,000 | 6,990 | 0.01599 | 1.15057 | 1.17 |
| Crudo | 500 | 7,958 | 2,696 | 0.00765 | 1.10879 | 1.16 |
| AGT | 1000 | 8,848 | 3,420 | 0.00758 | 1.11011 | 1.11 |
| | 1300 | 9,180 | 3,678 | 0.00866 | 1.11944 | 1.19 |

Tabla 3.6. Parámetros del modelo de Cross para diferentes concentraciones de nanopartículas de MoO₃ dispersas en 3 % v/v de tolueno a 25°C.

| Muestra | Concentración (ppm) | Parámetros modelo de Cross | | | | RSME % |
|-----------|---------------------|----------------------------|----------------------------|------------|---------|-------------|
| | | $\mu_{0,\gamma}$ (cP) | $\mu_{\infty,\gamma}$ (cP) | α_c | m | |
| Crudo AGT | 0 | 53,000 | 6,990 | 0.01599 | 1.15057 | 1.17 |
| | 500 | 8,864 | 3,489 | 0.00761 | 1.11015 | 1.69 |
| | 1000 | 9,450 | 3,086 | 0.00773 | 1.11987 | 1.58 |
| | 1300 | 11,756 | 4,684 | 0.00959 | 1.12881 | 1.92 |

3.3.3 Comparativa del grado de reducción de viscosidad aportado por las nps

La figura 3.11 muestra la comparativa de los (GRV) con respecto a la concentración de nanopartículas en los experimentos 1, 2 y 3.

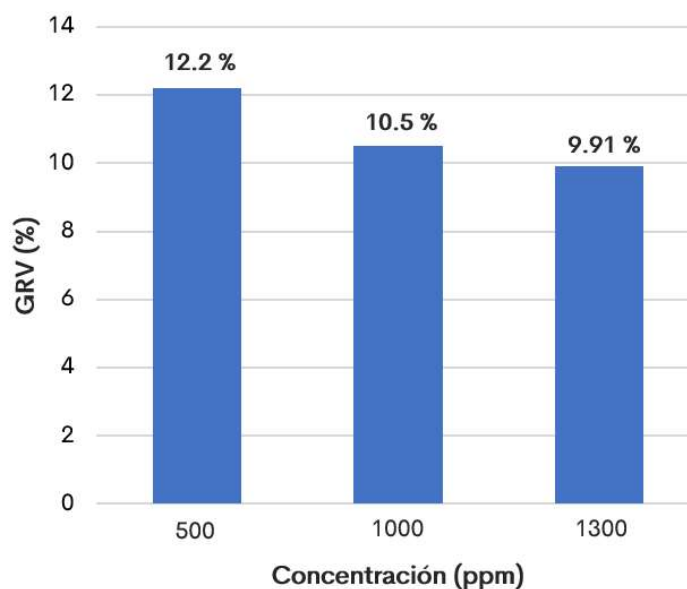


Figura 3.11. Comparativa de los (GRV) proporcionado por la concentración de nanopartículas en los experimentos 1 (500 ppm), 2 (1000 ppm) y 3 (1300 ppm).

Como se puede observar en la figura 3.11 y 3.12, cuando la concentración supera las 1000 ppm, el efecto sobre la reducción de la viscosidad es menor. Esto se debe a un efecto de aglomeración de las propias nanopartículas dentro del fluido altamente viscoso [73]. La aglomeración hace que las partículas se comporten como sólidos más grandes, reduciendo la interacción con los asfaltenos y promoviendo un aumento de la viscosidad.

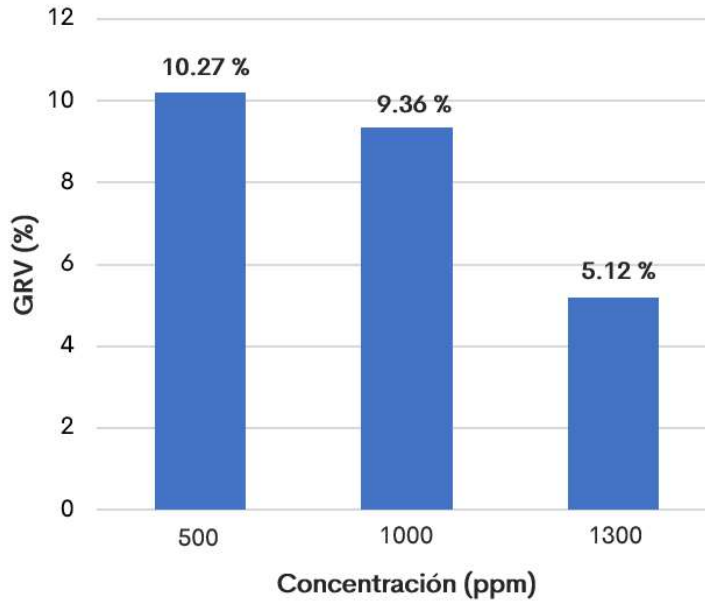


Figura 3.12. Comparativa de los (GRV) proporcionado por la concentración de nanopartículas en los experimentos 4 (500 ppm), 5 (1000) y 6 (1300).

En los experimentos 1 y 4, se obtuvo una reducción de la viscosidad notable, mostrando el mejor rendimiento de las Nps en este rango de concentraciones. Es importante resaltar que en ambos casos el efecto del GVR disminuye conforme aumenta la concentración y tamaño de las nanopartículas.

Estos resultados son prometedores para diseñar nanofluidos capaces de mejorar los procesos de transporte. Incluso, puede eventualmente generar una reducción en el consumo de diluyentes con ahorros económicos y energéticos.

3.3.4 Reducción del esfuerzo cortante mediante la adición de nanopartículas

En la figura 3.13, se muestra el comportamiento pseudoplástico esperado en tres casos donde el esfuerzo cortante aumenta con los incrementos de las tasas de cizallamiento. Se pueden observar valores menores del esfuerzo cortante cuando se adicionan nanopartículas, indicando que se necesitaría menor energía para inicializar el flujo del fluido.

Esto se derivan de la modificación de la estructura interna del crudo debido a la adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las nanopartículas [10].

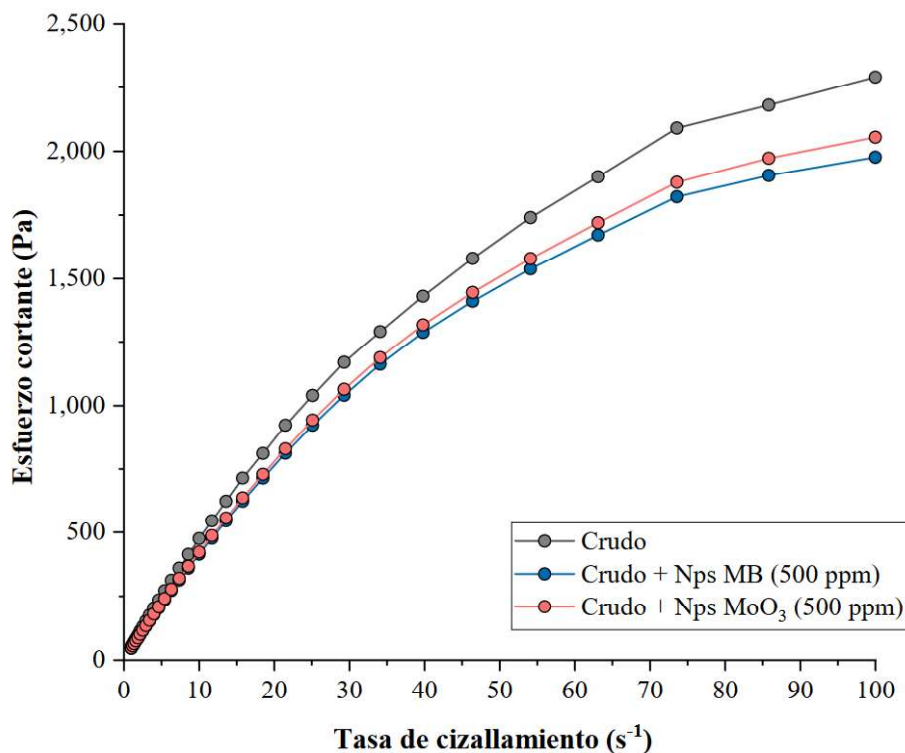


Figura 3.13. Curvas de esfuerzo cortante del crudo AGT en ausencia y presencia de nanopartículas.

3.3.5 Determinación del número de separabilidad

La dilución del crudo con tolueno seguida de la adición de heptano provoca la floculación de los asfaltenos y la separación de las fases del crudo. La tasa de separación de fases se determina midiendo el cambio de la transmitancia en el equipo Turbiscan, analizando la muestra desde la parte inferior de la celda hasta la parte superior a lo largo del tiempo.

Las tablas 3.7 y 3.8, muestra los resultados obtenidos del número de separabilidad mediante la adición de nanopartículas en distintas concentraciones. Los mejores resultados observados son a 500 ppm en ambos casos en comparación de la muestra en ausencia de partículas.

Los cambios moderados en la estabilidad a concentraciones de 1000 y 1300 ppm son causados por una aglomeración entre las partículas dificultando la interacción entre los asfaltenos. Sin embargo, los experimentos cuentan con el objetivo de una mejora en la estabilidad.

Tabla 3.7. Número de separabilidad mediante la adición de diferentes concentraciones de nanopartículas dispersas de MB 3 % v/v de tolueno.

| Muestra | N° separabilidad | Estabilidad |
|----------------------|-------------------------|--------------------|
| Crudo AGT | 5.5 | Media |
| Crudo AGT + 500 ppm | 3.7 | Alta |
| Crudo AGT + 1000 ppm | 5 | Alta |
| Crudo AGT + 1300 ppm | 4 | Alta |

Tabla 3.8. Número de separabilidad mediante la adición de diferentes concentraciones de nanopartículas dispersas de MoO₃ (ahm) en 3 % v/v de tolueno.

| Muestra | N° separabilidad | Estabilidad |
|----------------------|-------------------------|--------------------|
| Crudo AGT | 5.5 | Media |
| Crudo AGT + 500 ppm | 4.5 | Alta |
| Crudo AGT + 1000 ppm | 5.3 | Media |
| Crudo AGT + 1300 ppm | 5.1 | Media |

4. Conclusiones

La descomposición térmica del acetilacetato de dióxido de molibdeno permitió obtener nanopartículas semiesféricas de MB con tamaños de partícula de 21.04 ± 3.32 nm. El análisis de DRX mostro algunas inclusiones cristalinas pequeñas incrustadas en una matriz amorfa. Mediante TEM se observó la presencia de partículas semiesféricas dispersas con un tamaño promedio de 16.81 nm.

La descomposición térmica del heptamolibdato de amonio produjo nanopartículas de MoO_3 con tamaños promedios de partícula de 24.36 ± 3.85 nm corroborados por DLS y TEM. Coexistiendo las fases $\beta\text{-MoO}_3$ y $\beta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$.

Mediante espectroscopia FTIR se confirmó que las nanopartículas obtenidas mediante la descomposición térmica corresponden a óxidos de molibdeno, las cuales presentan en su superficie grupos amino, los cuales a la luz de los resultados obtenidos son los responsables de impartirles estabilidad.

Las nanopartículas de MB y $\beta\text{-MoO}_3$ evaluadas en concentraciones de 500 a 1300 ppm favorecieron la reducción de la viscosidad del crudo pesado, teniendo en cuenta que los resultados más favorables se obtuvieron en concentraciones de 500 ppm en ambos casos, causado principalmente por la alta dispersión de las nanopartículas en el crudo AGT.

A medida que aumenta la concentración y tamaño de las partículas, el efecto sobre la reducción de la viscosidad disminuye, debido al aumento del factor de empaquetamiento, generando interacción y posible agregación entre las nanopartículas que dificulta las interacciones entre ellas y los agregados de asfaltenos.

Los resultados de estabilidad establecen que las nanopartículas pueden mitigar el riesgo asociado con la deposición de asfaltenos y retrasar el inicio de la precipitación de los mismos. La concentración óptima para retrasar el punto de inicio de precipitación de los asfaltenos es de 500 ppm dispersas en 3% v/v de tolueno.

Referencias bibliográficas

- [1] Mazloom, M. S., Hemmati-Sarapardeh, A., Husein, M. M., Behbahani, H. S., & Zendehboudi, S. (2020). Application of nanoparticles for asphaltenes adsorption and oxidation: A critical review of challenges and recent progress. *Fuel*, 279, 117763
- [2] OPEC Secretariat, *World Oil Outlook*, (2019) M. Vienna, Austria.
- [3] Li, Y., Wang, Z., Hu, Z., Xu, B., Li, Y., Pu, W., & Zhao, J. (2020). A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil. *Petroleum*.
- [4] Riaza, S., Correa, F. B. C., & Otalvaro, J. (2014). Emulsions with heavy crude oil in presence of nanoparticles. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, (36), 55-68.
- [5] Hinkle, A., Shin, E. J., Liberatore, M. W., Herring, A. M., & Batzle, M. (2008). Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world. *Fuel*, 87(13-14), 3065-3070.
- [6] Souas, F., Safri, A., & Benmounah, A. (2020). A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation. *Petroleum Research*.
- [7] Li, C., Huang, W., Zhou, C., & Chen, Y. (2019). Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil. *Fuel*, 257, 115779.
- [8] Coronel-García, M. A., Reyes de la Torre, A. I., Domínguez-Esquivel, J. M., Melo-Banda, J. A., & Martínez-Salazar, A. L. (2021). Heavy oil hydrocracking kinetics with nano-nickel dispersed in PEG300 as slurry phase catalyst using batch reactor. *Fuel*, 283, 118930.
- [9] Mullins, O. C., Betancourt, S. S., Cribbs, M. E., Dubost, F. X., Creek, J. L., Andrews, A. B., & Venkataraman, L. (2007). The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs. *Energy & Fuels*, 21(5), 2785-2794.
- [10] Taborda, E. A., Alvarado, V., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2017). Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. *Fuel*, 189, 322-333.
- [11] Abramov, V. O., Abramova, A. V., Bayazitov, V. M., Mullakaev, M. S., Marnosov, A. V., & Ildiyakov, A. V. (2017). Acoustic and sonochemical methods for altering the viscosity of oil during recovery and pipeline transportation. *Ultrasonics sonochemistry*, 35, 389-396.
- [12] Franco, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: adsorption study and displacement test on porous media. *Energy & Fuels*, 27(6), 2899-2907.
- [13] Roco, M. C. (2011). The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. In *Nanotechnology research directions for societal needs in 2020* (pp. 1-28). Springer, Dordrecht.

- [14] Chung, E. J., Leon, L., & Rinaldi, C. (Eds.). (2019). *Nanoparticles for Biomedical Applications: Fundamental Concepts, Biological Interactions and Clinical Applications*. Elsevier.
- [15] Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine*.
- [16] Singh, A. K. (2015). *Engineered nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity*. Academic Press.
- [17] Hannink, R. H., & Hill, A. J. (Eds.). (2006). *Nanostructure control of materials*. Woodhead Publishing.
- [18] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5(1).
- [19] Kelsall, R. W., Hamley, I. W., & Geoghegan, M. (Eds.). (2005). *Nanoscale science and technology* (p. 108). New York: Wiley.
- [20] Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press.
- [21] Strambeanu, N., Demetrovici, L., Dragos, D., & Lungu, M. (2015). *Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization Manipulation, Potential Hazards to Humanity the Environment*.
- [22] Salavati-Niasari, M., Davar, F., & Mazaheri, M. (2008). Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles by thermal decomposition of a [bis (salicylidiminato) manganese (II)] complex. *Polyhedron*, 27(17), 3467-3471.
- [23] Palacios-Hernández, T., Hirata-Flores, G. A., Contreras-López, O. E., Mendoza-Sánchez, M. E., Valeriano-Arreola, I., González-Vergara, E., & Méndez-Rojas, M. A. (2012). Synthesis of Cu and Co metal oxide nanoparticles from thermal decomposition of tartrate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 392, 277-282.
- [24] Kino, T., Kuzuya, T., Itoh, K., Sumiyama, K., Wakamatsu, T., & Ichidate, M. (2008). Synthesis of chalcopyrite nanoparticles via thermal decomposition of metal-thiolate. *Materials Transactions*, 49(3), 435-438.
- [25] Toyos-Rodríguez, C., Calleja-García, J., Torres-Sánchez, L., López, A., Abu-Dief, A. M., Costa, A., ... & García-Alonso, F. J. (2019). A Simple and Reliable Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles by Thermal Decomposition of Fe(acac)₃. *Journal of Nanomaterials*, 2019.
- [26] Chen, Y., Peng, D. L., Lin, D., & Luo, X. (2007). Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology*, 18(50), 505703.

- [27] Odularu, A. T. (2018). Metal nanoparticles: thermal decomposition, biomedical applications to cancer treatment, and future perspectives. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2018.
- [28] Thanh, N. T., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical reviews*, 114(15), 7610-7630.
- [29] Pérula Jiménez, A. (2017). Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas de DyVO₄ y HoVO₄.
- [30] Speight, J. G. (2020). *The refinery of the future*. Gulf Professional Publishing.
- [31] Chaudhuri, U. R. (2016). *Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering*. Crc Press.
- [32] Riazi, M. R. (2005). *Characterization and properties of petroleum fractions (Vol. 50)*. ASTM international.
- [33] Speight, J. G. (2016). *Introduction to enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands*. Gulf Professional Publishing.
- [34] Chang S. H., Paul R. R. (2019). *Petroleum Science and Technology*. Springer.
- [35] Jones, D. S., & Pujadó, P. P. (Eds.). (2006). *Handbook of petroleum processing*. Springer Science & Business Media.
- [36] Wauquier, J. P. (2004). *El refino del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Ediciones Díaz de Santos.
- [37] Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2009). *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier.
- [38] Meyer, R. F., & Attanasi, E. D. (2003). Heavy oil and natural bitumen-strategic petroleum resources. *World*, 434, 650-7.
- [39] Speight, J. G. (2004). Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & gas science and technology*, 59(5), 467-477.
- [40] Giles, H. N. (2010). *Crude Oils: Their Sampling, Analysis, and Evaluation*. ASTM International.
- [41] Mullins, O. C., & Sheu, E. Y. (Eds.). (2013). *Structures and dynamics of asphaltenes*. Springer Science & Business Media.
- [42] Lyulin, S. V., Glova, A. D., Falkovich, S. G., Ivanov, V. A., Nazarychev, V. M., Lyulin, A. V., & Kenny, J. M. (2018). Computer simulation of asphaltenes. *Petroleum Chemistry*, 58(12), 983-1004.

- [43] Astarita, G., Marrucci, G., & Nicolais, L. (2013). *Rheology: Volume 1: Principles*. Springer Science & Business Media.
- [44] Viswanath, D. S., Ghosh, T. K., Prasad, D. H., Dutt, N. V., & Rani, K. Y. (2007). *Viscosity of liquids: theory, estimation, experiment, and data*. Springer Science & Business Media
- [45] Krishnan, J. M., Deshpande, A. P., & Kumar, P. S. (Eds.). (2010). *Rheology of complex fluids*. New York, NY: Springer.
- [46] Mezger, T. (2020). *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. European Coatings.
- [47] Irgens, F. (2014). *Rheology and non-newtonian fluids (Vol. 190)*. New York, NY, USA: Springer International Publishing.
- [48] Mullins, O. C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A. E., Barré, L., Andrews, A. B., & Zare, R. N. (2012). Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model. *Energy & Fuels*, 26(7), 3986-4003.
- [49] Ramírez De La Pava, G. Simulación molecular de la elución de asfaltenos depositados en sílice. *Ingeniería Química*.
- [50] Mooney, M. (1951). The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of colloid science*, 6(2), 162-170.
- [51] Soleymanzadeh, A., Gahrooei, H. R. E., & Joekar-Niasar, V. (2018). A new empirical model for bulk foam rheology. *Journal of Energy Resources Technology*, 140(3).
- [52] Pal, R., & Vargas, F. (2014). On the interpretation of viscosity data of suspensions of asphaltene nano-aggregates. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(3), 573-577.
- [53] Herschel, W. H. (1922). The change in viscosity of oils with the temperature. *Industrial & Engineering Chemistry*, 14(8), 715-722.
- [54] Taborda, E. A., Franco, C. A., Ruiz, M. A., Alvarado, V., & Cortes, F. B. (2017). Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles. *Energy & Fuels*, 31(2), 1329-1338.
- [55] Taborda, E. A., Franco, C. A., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2017). A New Model for Describing the Rheological Behavior of Heavy and Extra Heavy Crude Oils in the Presence of Nanoparticles. *Energies*, 10(12), 2064.
- [56] Malakooti, R., Shafie, S., Hosseinabadi, R., Heravi, M. M., Zakeri, M., & Mohammadi, N. (2014). MoO₃ nanoparticles synthesis via hydro-solvothermal technique and Its application as catalyst for efficient ring opening of epoxides with amines under solvent-free

conditions. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44(10), 1401-1406.

[57] Manivel, A., Lee, G. J., Chen, C. Y., Chen, J. H., Ma, S. H., Horng, T. L., & Wu, J. J. (2015). Synthesis of MoO₃ nanoparticles for azo dye degradation by catalytic ozonation. *Materials Research Bulletin*, 62, 184-191.

[58] Gowtham, B., Ponnuswamy, V., Pradeesh, G., Chandrasekaran, J., & Aradhana, D. (2018). MoO₃ overview: hexagonal plate-like MoO₃ nanoparticles prepared by precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6835-6843.

[59] Rakass, S., Oudghiri Hassani, H., Abboudi, M., Kooli, F., Mohmoud, A., Aljuhani, A., & Al Wadaani, F. (2018). Molybdenum trioxide: efficient nanosorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Molecules*, 23(9), 2295.

[60] Piçarra, S., Lopes, E., Almeida, P. L., de Lencastre, H., & Aires-de-Sousa, M. (2019). Novel coating containing molybdenum oxide nanoparticles to reduce *Staphylococcus aureus* contamination on inanimate surfaces. *Plos one*, 14(3), e0213151.

[61] Cao, S., Zhao, C., & Xu, J. (2019). A facile synthesis and controlled growth of various MoO₃ nanostructures and their gas-sensing properties. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1-6.

[62] Gavrilova, N., Dyakonov, V., Myachina, M., Nazarov, V., & Skudin, V. (2020). Synthesis of Mo₂C by Thermal Decomposition of Molybdenum Blue Nanoparticles. *Nanomaterials*, 10(10), 2053.

[63] Gavrilova, N., Myachina, M., Harlamova, D., & Nazarov, V. (2020). Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent. *Colloids and Interfaces*, 4(2), 24.

[64] Londoño-Calderón, V., Ospina, R., Rodríguez-Pereira, J., Rincón-Ortiz, S. A., & Restrepo-Parra, E. (2020). Molybdenum and Nickel Nanoparticles Synthesis by Laser Ablation towards the Preparation of a Hydrodesulfurization Catalyst. *Catalysts*, 10(9), 1076.

[65] Nagyné-Kovács, T., Studnicka, L., Lukács, I. E., László, K., Pasierb, P., Szilágyi, I. M., & Pokol, G. (2020). Hydrothermal synthesis and gas sensing of monoclinic MoO₃ nanosheets. *Nanomaterials*, 10(5), 891.

[66] Taborda, E. A., Franco, C. A., Lopera, S. H., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2016). Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions. *Fuel*, 184, 222-232.

[67] Aristizábal-Fontal, J. E., Cortés, F. B., & Franco, C. A. (2018). Viscosity reduction of extra heavy crude oil by magnetite nanoparticle-based ferrofluids. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 23-45.

- [68] Patel, H., Shah, S., Ahmed, R., & Ucan, S. (2018). Effects of nanoparticles and temperature on heavy oil viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167, 819-828.
- [69] Taborda, E. A., Franco, C. A., Ruiz, M. A., Alvarado, V., & Cortes, F. B. (2017). Experimental and theoretical study of viscosity reduction in heavy crude oils by addition of nanoparticles. *Energy & Fuels*, 31(2), 1329-1338.
- [70] Shojaati, F., Riazi, M., Mousavi, S. H., & Derikvand, Z. (2017). Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531, 99-110.
- [71] Montes, D., Orozco, W., Taborda, E. A., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2019). Development of nanofluids for perdurability in viscosity reduction of extra-heavy oils. *Energies*, 12(6), 1068.
- [72] Tazikeh, S., Amin, J. S., & Zendejboudi, S. (2020). Experimental study of asphaltene precipitation and metastable zone in the presence of polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112254.
- [73] Mateus, L., Taborda, E. A., Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2021). Extra-Heavy Crude Oil Viscosity Reduction Using and Reusing Magnetic Copper Ferrite Nanospheres. *Processes*, 9(1), 175
- [74] Müller, A., Meyer, J., Krickemeyer, E., & Diemann, E. (1996). Molybdenum blue: a 200 year old mystery unveiled. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(11), 1206-1208.
- [75] Liu, X., Conte, M., Weng, W., He, Q., Jenkins, R. L., Watanabe, M., & Hutchings, G. J. (2015). Molybdenum blue nano-rings: an effective catalyst for the partial oxidation of cyclohexane. *Catalysis Science & Technology*, 5(1), 217-227.
- [76] Ostroushko, A. A., Korotayev, V. Y., Tonkushina, M. O., Grzhegorzhevskii, K. V., Vazhenin, V. A., Kutyashev, I. B., & Selezneva, N. V. (2012). Electrotransport, sorption, and photochemical properties of nanocluster polyoxomolybdates with a toroidal structure. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 86(8), 1268-1273.
- [77] Gavrilova, N., Myachina, M., Harlamova, D., & Nazarov, V. (2020). Synthesis of molybdenum blue dispersions using ascorbic acid as reducing agent. *Colloids and Interfaces*, 4(2), 24.
- [78] Miras, H. N., Mathis, C., Xuan, W., Long, D. L., Pow, R., & Cronin, L. (2020). Spontaneous formation of autocatalytic sets with self-replicating inorganic metal oxide clusters. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(20), 10699-10705.

- [79] Myachina, M., Gavrilova, N., & Nazarov, V. (2021). Formation of Molybdenum Blue Nanoparticles in the Organic Reducing Area. *Molecules*, 26(15), 4438.
- [80] Mourdikoudis, S., & Liz-Marzán, L. (2013). Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chemistry of materials*, 25, 1465-1476.
- [81] Bashir, M. A., Wu, S., & Krosuri, A. (2020). Rapid and efficient esterification of oleic acid by continuous liquid-phase plasma discharge. *Journal of environmental chemical engineering*, 104640.
- [82] Takada, Y., Mimura, K., Liu, Z., & Kato, K. (2020). Effect of oleic acid on the formation of lead zirconate titanate nanoplates. *Journal of crystal growth*, 548, 125811.
- [83] Guzman, G., Yebka, B., Livage, J., & Julien, C. (1996). Lithium intercalation studies in hydrated molybdenum oxides. *Solid State Ionics*, 86, 407-413.
- [84] Lippincott, E. R. (1963). Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 85(21), 3532-3532.
- [85] Kurumada, M., & Kaito, C. (2006). Change in IR spectra of molybdenum oxide nanoparticles due to particles size or phase change. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(7), 074712.
- [86] Fang, L., Shu, Y., Wang, A., & Zhang, T. (2007). Green synthesis and characterization of anisotropic uniform single-crystal α -MoO₃ nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6), 2401-2408.
- [87] Irmawati, R., & Shafizah, M. (2009). The production of high purity hexagonal MoO₃ through the acid washing of as-prepared solids. *Int J Basic Appl Sci*, 9(9), 241-244.
- [88] Hashem, A. M., Abdel-Ghany, A. E., El-Tawil, R. S., Indris, S., Ehrenberg, H., Mauger, A., & Julien, C. M. (2019). Amorphous Mo₅O₁₄-type/carbon nanocomposite with enhanced electrochemical capability for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*, 10(1), 8.
- [89] Instruments, M. (2013). Zetasizer nano user manual. Malvern Instruments Ltd., Worcestershire WR14 1XZ, UK.
- [90] Nicolet, T., & All, C. (2001). Introduction to fourier transform infrared spectrometry. Thermo Nicolet Corporation.
- [91] Fleck, N., Amlı, H., Dhanak, V., & Ahmed, W. (2021). Characterization techniques in energy generation and storage. In *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy* (pp. 259-285). Elsevier.
- [92] Whittig, L., & Allardice, W. (1986). X-Ray diffraction techniques. In *Methods of soil analysis: part 1 physical and mineralogical methods* (pp. 331-362). Soil sciences.

- [93] Luo, Z. (2015). A practical guide to transmission electron microscopy: Fundamentals. Momentum Press.
- [94] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. Springer Science & Business Media.
- [95] American Society For Testing And Materials. (2012). Standard Test Method for N-heptane Insolubles. ASTM International.
- [96] American Society For Testing And Materials. (2015). Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter. ASTM international.
- [97] American Society For Testing And Materials. (2019). Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device. ASTM International.
- [98] Zhai, X., Zhang, X., Chen, S., Yang, W., & Gong, Z. (2012). Oleylamine as solvent and stabilizer to synthesize shape-controlled ZnS nanocrystals with good optical properties. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 409, 126-129.

Anexo

A. Técnicas de caracterización

Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La dispersión de luz dinámica (también conocida como PCS, espectroscopia de correlación de fotones) mide el movimiento browniano y lo relaciona con el tamaño de las partículas. Lo hace iluminando las partículas con un láser y analizando las fluctuaciones de intensidad en la luz dispersada, en la figura A1 se puede observar el funcionamiento de un equipo de dispersión de luz dinámica. Se compone principalmente de: 1. laser, 2. celda, 3. detector, 4. atenuador, 5. Correlador y 6. computadora.

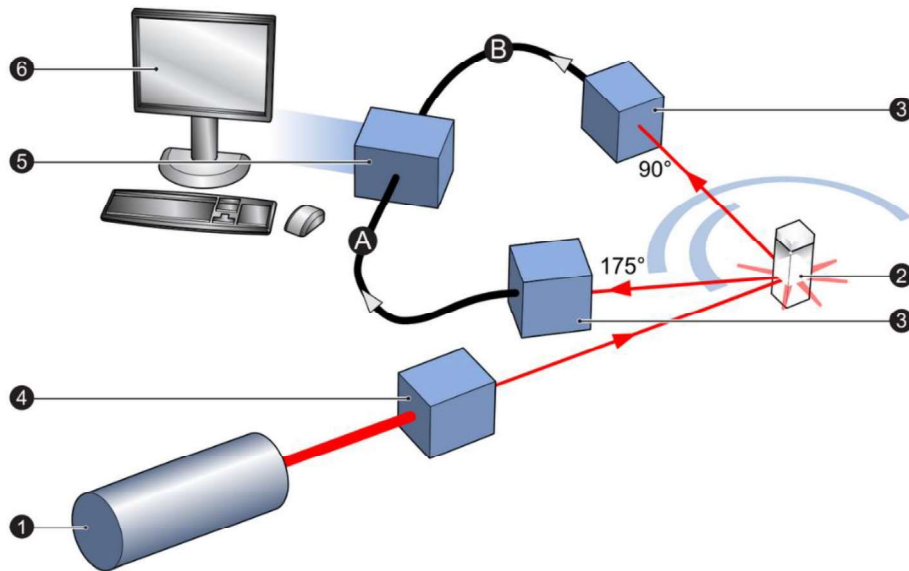


Figura A1. Funcionamiento del equipo de dispersión de luz dinámica [89].

Las partículas suspendidas en un líquido nunca están estacionarias. Las partículas se mueven constantemente debido al movimiento browniano. El movimiento browniano es el movimiento de partículas debido a la colisión aleatoria con las moléculas del líquido que rodea la partícula. Una característica importante del movimiento browniano para DLS es que las partículas pequeñas se mueven rápidamente y las partículas grandes se mueven más lentamente [89].

La relación entre el tamaño de una partícula y su velocidad debido al movimiento browniano se define en la ecuación de Stokes-Einstein.

$$D_f = \frac{K_B T}{6\pi n R_H} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde:

D_f = coeficiente de difusión

K_B = constante de Boltzmann

T = temperatura de la suspensión

n = viscosidad del disolvente

R_H = radio hidrodinámico

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja ha sido una técnica de caballo de batalla para el análisis de materiales en el laboratorio durante más de setenta años. Un espectro infrarrojo representa una huella dactilar de una muestra con picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material. Debido a que cada material diferente es una combinación única de átomos, no hay dos compuestos que produzcan exactamente el mismo espectro infrarrojo [90].

El proceso de análisis de muestras es el siguiente:

- La fuente: la energía infrarroja se emite desde una fuente de cuerpo negro brillante. Este haz pasa a través de una abertura que controla la cantidad de energía presentada a la muestra (y, en última instancia, al detector).
- El Interferómetro: El haz ingresa al interferómetro donde se lleva a cabo la “codificación espectral”. La señal de interferograma resultante luego sale del interferómetro.

- La muestra: el haz ingresa al compartimiento de la muestra donde se transmite o se refleja en la superficie de la muestra, según el tipo de análisis que se realice. Aquí es donde se absorben las frecuencias específicas de energía, que son características únicas de la muestra.
- El detector: el haz finalmente pasa al detector para la medición final. Los detectores utilizados están especialmente diseñados para medir la señal de interferograma especial.
- La computadora: la señal medida se digitaliza y se envía a la computadora donde se realiza la transformación de Fourier. Luego, el espectro infrarrojo final se presenta al usuario para su interpretación y cualquier otra manipulación.

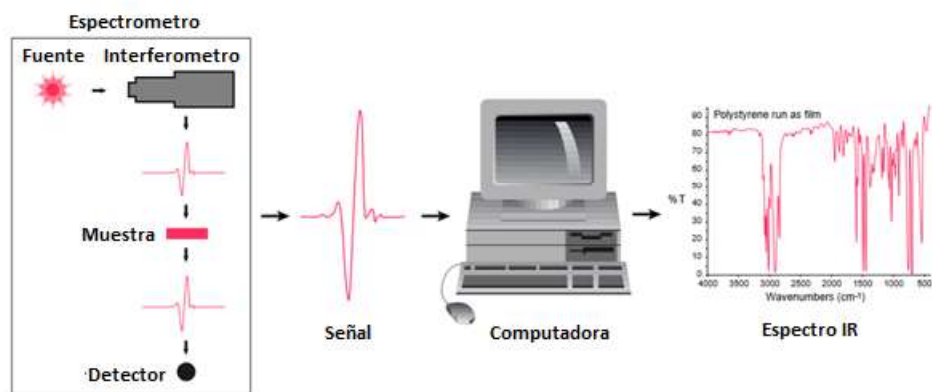


Figura A2. Proceso de análisis de muestra en Espectroscopia Infrarroja [90].

Difracción de Rayos X (DRX)

Difracción de rayos X (DRX) es empleada para determinar la estructura cristalina subyacente de un material; permite la verificación de la cristalinidad y estructura de una muestra. Es una técnica no destructiva que se puede realizar a temperatura y presión ambiente [91].

Los cristales son conjuntos regulares de átomos, mientras que los rayos X pueden considerarse como ondas de radiación electromagnética. Los átomos de cristal dispersan los rayos X incidentes, principalmente a través de la interacción con los electrones de los átomos.

Este fenómeno es conocido como dispersión elástica. Un arreglo regular de dispersores produce un arreglo regular de ondas esféricas. En la mayoría de las direcciones, estas ondas se anulan entre sí a través de la interferencia destructiva, sin embargo, se suman constructivamente en algunas direcciones específicas, según lo determinado por la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde d es el espacio entre los planos de difracción, θ es el ángulo de incidencia, n es un número entero y λ es la longitud de onda del haz. Las direcciones específicas aparecen como puntos en el patrón de difracción llamados reflejos. En consecuencia, los patrones de difracción de rayos X son el resultado de ondas electromagnéticas que inciden en una serie regular de dispersores. Los rayos X se utilizan para producir el patrón de difracción porque su longitud de onda, λ , suele ser del mismo orden de magnitud que el espacio, d , entre los planos de cristal (1-100 angstroms) [91, 92].

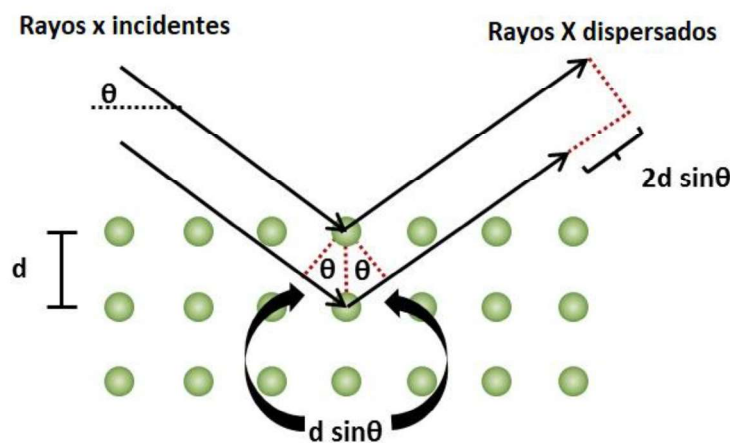


Figura A3. Representación esquemática de la ecuación de Bragg.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopia Electrónica de Transmisión es una herramienta muy importante para estudiar las estructuras de una muestra. Puede proporcionar no solo una alta resolución de imágenes hasta el nivel de angstroms o incluso subangstrom, sino también información estructural a través de la difracción de electrones e información de composición química a través de las interacciones de los electrones de alta energía con los electrones del núcleo de la muestra [93].

Tras el bombardeo de electrones sobre la muestra, los electrones incidentes de alta energía interactúan fuertemente con los átomos de la muestra para generar varias señales, como se muestra en la figura. 1.2.

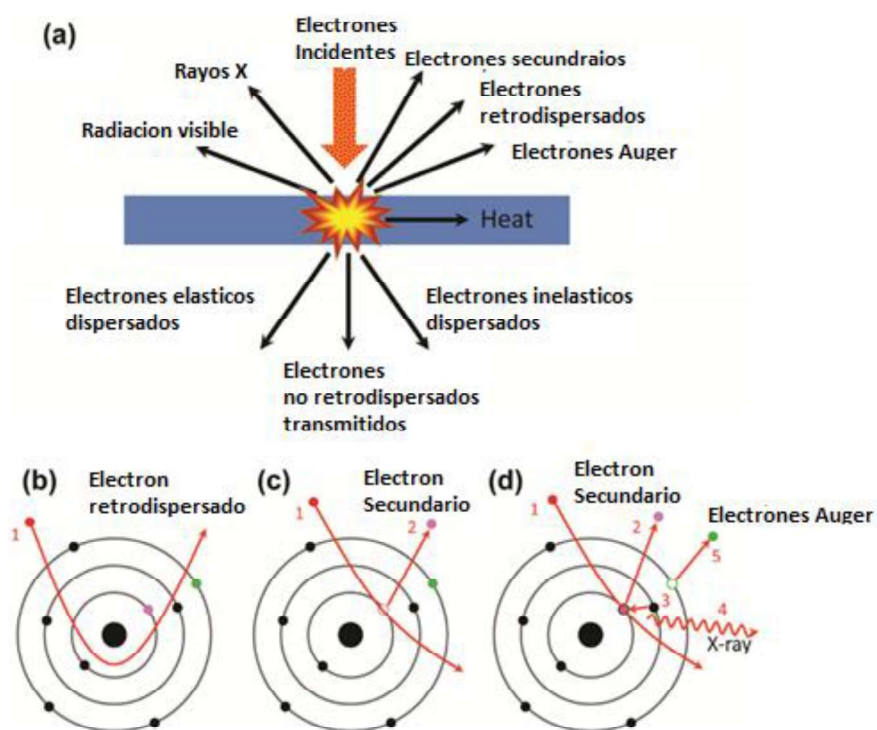


Figura A4. a) Interacción de electrones con la muestra para generar varias señales y b) formación de electrones y rayos X retrodispersados, c) secundarios d) y Auger [93].

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM) está compuesto por una serie de partes fundamentales para su funcionamiento [94]. Las partes principales y su función:

1. Cañón de electrones: sirve para generar y dirigir un haz de electrones con la energía suficiente y de la forma adecuada.
2. Lentes electromagnéticas: a diferencia de los microscopios ópticos que utilizan lentes convergentes y divergentes para desviar la luz, los microscopios electrónicos usan lentes electromagnéticas. Dichas lentes producen campos eléctricos y magnéticos que provocan que las trayectorias de los electrones diverjan o converjan en un punto determinado. Cada una de las lentes actúa como una lupa manteniendo un nivel de detalle y resolución.
3. Cámara de vacío: la función de la cámara de vacío es evitar que los electrones interactúen con las moléculas del aire, ya que si esto ocurriera no se podrían determinar sus trayectorias.
4. Detector: es un sensor cuya función es recoger y medir la información de los electrones que atravesaron la muestra. Posteriormente esta información es enviada a un ordenador.
5. Pantalla fluorescente: es un dispositivo que recoge la información de los electrones que atraviesan la muestra, para enviarla posteriormente al ordenador de procesado.
6. Sistema de procesado y visualización: los datos recogidos en el detector son enviados a un ordenador para su procesamiento que permitirá reconstituir la imagen del objeto de la muestra. Este sistema asignará colores a la imagen para facilitar su visualización en una pantalla.

B. Normas ASTM

En esta apartado se describe de manera breve la función de las normas ASTM utilizadas en la experimentación, el equipo utilizado, la preparación de las muestras y/o interpretación de resultados se menciona de manera extensa en la sección de metodología.

ASTM D3279. Standard test method for n-heptane insolubles.

Este método de prueba cubre la determinación del porcentaje en masa de asfaltenos según lo definido por la insolubilidad en n-heptano. Es aplicable a todos los asfaltos de petróleo sólidos y semisólidos que contengan poca o ninguna materia mineral, a los gasóleos, a los fuelóleos pesados y al petróleo crudo que se haya completado hasta un punto de corte de 343 °C o más [95].

ASTM D4052. Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter.

Este método de prueba cubre la determinación de la densidad, la densidad relativa y la gravedad API de los destilados de petróleo y los aceites viscosos que pueden manejarse de manera normal como líquidos a la temperatura de la prueba utilizando equipos de inyección de muestras manuales o automáticos [96].

ASTM D7061. Standard test method for measuring n-heptane induced phase separation of asphaltene-containing heavy fuel oils as separability number by an optical scanning device.

Este método de prueba cubre la medición cuantitativa, ya sea en el laboratorio o en el campo, de la facilidad con la que se separan los fuelóleos pesados que contienen asfaltenos diluidos en la fase de tolueno al agregar heptano. Esto se mide como un número de separabilidad (%) mediante el uso de un dispositivo de escaneo óptico [97].

C. Determinación de parámetros reológicos

La determinación de los parámetros se realizó mediante el modelo reológico de Cross, ecuación 7. Primero se programa la celda μ_m con la ecuación del modelo y se asignan valores de 1 a los parámetros m , α_c , $\mu(0,\gamma)$ y $\mu(\infty,\gamma)$. Teniendo los parámetros μ_m se calcula la diferencia al cuadrado de μ_{exp} y μ_m , seguido de una sumatoria de estos valores.

Segundo punto, se programa una celda con la siguiente ecuación $(\mu_m - \mu_{exp} / \mu_{exp})^2$ y se realiza una sumatoria. Por último, mediante la herramienta solver se establece como objetivo la celda de esta sumatoria y las celdas variables de los parámetros para establecer los valores ajustados.

Tabla A. Ejemplo de la determinación de los parámetros reológicos de Cross.

| γ | μ_{exp} | μ_m | dif ² | Parámetros | | $(\mu_m - \mu_{exp} / \mu_{exp})^2$ | RSME% |
|-------------|-------------|------------------|------------------|--|------------------|-------------------------------------|--------|
| 1 | 53,000 | 52608.5066 | 153,267 | m | 1.15057 | 5.46E-05 | 1.1746 |
| 1.17 | 53,100 | 52531.7835 | 322,870 | α_c | 0.01599 | 0.000114 | |
| 1.36 | 53,100 | 52444.3441 | 429,885 | $\mu(0,\gamma)$ | 53000 | 0.000152 | |
| 1.58 | 52,900 | 52341.2159 | 312,240 | $\mu(\infty,\gamma)$ | 6990 | 0.000111 | |
| 2.15 | 52,500 | 52066.6765 | 187,769 | | | 6.81E-05 | |
| 2.51 | 52,200 | 51889.0938 | 96,663 | | | 3.55E-05 | |
| 2.93 | 51,900 | 51678.8536 | 48,906 | | | 1.82E-05 | |
| 3.41 | 51,500 | 51435.4586 | 4,166 | | | 1.57E-06 | |
| 3.98 | 51,100 | 51143.2262 | 1,869 | | | 7.16E-07 | |
| 4.64 | 50,600 | 50801.852 | 40,744 | | | 1.59E-05 | |
| 11.7 | 46,700 | 47158.766 | 210,466 | | | 9.65E-05 | |
| 13.6 | 45,900 | 46217.356 | 100,715 | | | 4.78E-05 | |
| 15.8 | 45,000 | 45157.9074 | 24,935 | | | 1.23E-05 | |
| 18.5 | 44,000 | 43905.5826 | 8,915 | | | 4.60E-06 | |
| 21.5 | 42,900 | 42577.7731 | 103,830 | | | 5.64E-05 | |
| 25.1 | 41,400 | 41072.4748 | 107,273 | | | 6.26E-05 | |
| 29.3 | 39,800 | 39433.6978 | 134,177 | | | 8.47E-05 | |
| 34.1 | 37,800 | 37706.4076 | 8,760 | | | 6.13E-06 | |
| 39.8 | 36,000 | 35839.8881 | 25,636 | | | 1.98E-05 | |
| 46.4 | 34,000 | 33901.9275 | 9,618 | | | 8.32E-06 | |
| 54.1 | 32,200 | 31903.7924 | 87,739 | | | 8.46E-05 | |
| 63.1 | 30,100 | 29871.5741 | 52,178 | | | 5.76E-05 | |
| 73.6 | 28,400 | 27840.786 | 312,720 | | | 0.000387 | |
| 85.8 | 25,500 | 25850.3592 | 122,752 | | | 0.000188 | |
| 100 | 22,900 | 23924.8087 | 1,050,233 | | | 0.002002 | |
| | | Sumatoria | 5,386,547 | | Sumatoria | 0.004277 | |