



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

**“ESTUDIO REOLÓGICO DE UN CRUDO PESADO EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE HIERRO”**

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Leslie Mariella Colunga Sánchez

G13071655

Director de Tesis

Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre

Co-director de Tesis

Dr. Oscar Morelos Santos



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. **09 de junio de 2021**

OFICIO No. : U.052/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. LESLIE MARIELLA COLUNGA SÁNCHEZ
No. DE CONTROL G13071655
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:

“ESTUDIO REOLÓGICO DE UN CRUDO PESADO EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SECRETARIO:	DR. OSCAR MORELOS SANTOS
VOCAL:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
CO-DIRECTOR:	DR. OSCAR MORELOS SANTOS

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 'mdcoa'



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



*“Porque yo se los pensamientos que tengo acerca de vosotros, dice Jehová,
pensamientos de paz y no de mal, para daros el fin que esperáis”*

(Jeremías 29:11)

DEDICATORIA

A mi amado Dios y Rey de mi corazón

A mis padres:

Julio y Rita

A mi hermanita:

Julieta

A mi dulce angelito:

Robertito

siempre estarás en mi corazón

Reconocimientos

Al instituto Tecnológico de Cd. Madero y al Centro de Investigación en Petroquímica.

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM.

A mis asesores la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre y el Dr. Oscar Morelos Santos.

A mi comité tutorial integrado por los investigadores: Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dr. Oscar Morelos Santos, Dr. Ricardo García Alamilla y Dr. José Aarón Melo Banda.

A todos los investigadores que fueron mis profesores y me apoyaron compartiendo sus conocimientos: Dr. José Luis Rivera Armenta, Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz, 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. Oscar Morelos Santos, Dr. Ricardo García Alamilla y Dr. José Aarón Melo Banda.

Agradecimientos

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM, a todo el personal que contribuyó a la culminación de este proyecto.

Al instituto Tecnológico de Cd. Madero y al Centro de Investigación en Petroquímica, por darme la oportunidad de ingresar al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química y por abrir las puertas de sus instalaciones para el desarrollo de la investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo concedido mediante la beca no. 966489.

Al proyecto: “Desarrollo de nanopartículas de Fe in-situ en un crudo pesado y su aplicación en la reacción de hidrocracking catalítico”, con clave: 5809.19-P y al proyecto: “Síntesis de nanopartículas catalíticas de Ni-Fe utilizando mucilago de nopal como agente reductor para el mejoramiento de la composición de un crudo pesado”, con clave: 10623.21-P del Tecnológico Nacional de México.

Al Ing. Víctor Manuel Méndez Ayala del Instituto Mexicano del Petróleo, quien realizó los análisis de Difracción de Rayos X.

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

Agradecimientos

Gracias a mi amado Señor, porque estoy consciente que si he llegado al fin de esta etapa en mi vida es por ti y para ti; porque, aunque muchas veces te he olvidado y dado la espalda, tú siempre has estado ahí para recibirme con los brazos abiertos, aunque muchas veces dudé de ti y pensé que me habías abandonado, pacientemente me recordaste una y otra vez —estoy aquí—. Mi Dios, muchas gracias porque debajo de tus dulces alas, nos has guardado a mi familia y a mí de este mundo repleto de caos, y gracias especialmente por cada obstáculo que surgió a lo largo de estos años, que me confirmaron que los planes y anhelos que hay en mi corazón, no se comparan en lo más mínimo con lo que tú tienes reservado para mí, enséñame por favor a aguardarlo con paciencia.

Así mismo, gracias a todas las personas que estuvieron conmigo dándome aliento para seguir adelante:

A mis padres *Julio y Rita*, por su amor incondicional y su esfuerzo constante para que yo pueda seguirme preparando, saben que todo lo que hago es por ustedes y ansío poder retribuirles, aunque sea un poco de lo mucho que me han dado, los amo demasiado.

A mi amada hermana *Julieta*, porque siempre estás para sacarme una sonrisa en mis peores momentos, no sabes cuánto te amo y le doy gracias a Dios por tu vida.

En general a mi querida familia, especialmente a mis tías *Tere y Lupe*, que de todo corazón siempre han apoyado a mi familia, nunca lo vamos a olvidar; también a mi

abuelita *Vale*, gracias porque Dios aún nos permite gozarnos con tu compañía, y espero así sea por muchos años más.

A *Nathanael Rivera*, porque Dios me enseñó por medio de ti lo que es un verdadero amigo, gracias por estar presente en cada momento de mi vida, sabes cuánto te aprecio y que mi familia siempre será como la tuya.

Gracias a todos los buenos amigos que tuve el placer de conocer durante la maestría: *Sandy, Dinhora, Vianey, Abraham, Jorge Chong, Toño, Nadia, Robert, David, Jorge Montes, Edgar y Oscar*, siempre conservaré bellos recuerdos de ustedes.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	vii
Abstract	viii
Introducción	ix
Justificación.....	x
Objetivos	xii
1. Antecedentes	1
1.1 Nanotecnología.	1
1.1.1 Nanopartículas metálicas.	1
1.1.2 Métodos de síntesis de nanopartículas.	2
1.2 Petróleo.	6
1.2.1 Composición química.	6
2. Desarrollo experimental	16
2.1 Reactivos y equipos empleados durante la experimentación.	17
2.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro por descomposición térmica.	17
2.3 Caracterización de nanopartículas.	19
2.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	19
2.3.2 Dispersión de luz dinámica (DLS).	19
2.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	20
2.3.4 Difracción de rayos X (XRD).	20
2.4 Evaluación de las nanopartículas de óxido de hierro sobre un crudo pesado.	21
2.4.1 Caracterización de la materia prima.	21
2.4.2 Evaluación de la viscosidad de un crudo pesado con nanopartículas de óxido de hierro.	21
2.4.3 Mediciones de dispersión de luz múltiple.	22
3. Discusión de resultados	24
3.1 Caracterización de nanopartículas.	24
3.1.1 Microscopía electrónica de transmisión.	24
3.1.2 Dispersión de luz dinámica.	26

3.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.	28
3.1.4 Difracción de rayos X.	29
3.2 Evaluación de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ sobre un crudo pesado.	31
3.2.1 Caracterización de la materia prima.	31
3.2.2 Evaluación de la viscosidad de un crudo pesado con nanopartículas de Fe ₃ O ₄	32
3.2.3 Mediciones de dispersión de luz múltiple.....	36
4. Conclusiones	42
Bibliografía.....	44
Anexo A. Tecnicas de caracterización.	51
A.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	51
A.2 Dispersión de luz dinámica (DLS).	52
A.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	54
A.4 Difracción de rayos X (XRD).....	56
Anexo B. Modelos reológicos.	59
B.1 Modelo de la viscosidad de Cross.....	60
B.2 Modelo de la viscosidad Carreau.	60
B.3 Calculo de los parámetros reológicos.	61
B.4 Reogramas.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Métodos físico y químico de síntesis de nanopartículas.	2
1.2 Hidrocarburos aromáticos sustituidos.	8
1.3 Estructura molecular hipotética de las resinas.	9
1.4 Estructura molecular hipotética de los asfaltenos.	9
2.1 Diagrama general de la experimentación.	16
2.2 Diagrama de flujo para la síntesis y purificación de las NPs de óxido de hierro por descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{acac})_3$	18
3.1 Imagen TEM de las NPs de óxido de hierro sintetizadas a 0.2 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$	24
3.2 Imagen TEM de las NPs de óxido de hierro sintetizadas a 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$	25
3.3 Distribución de tamaño de partícula para las NPs de óxido de hierro a 0.2 mmol.	26
3.4 Distribución de tamaño de partícula para las NPs de óxido de hierro a 0.4 mmol.	27
3.5 Espectro IR de a) ácido oleico, b) oleilamina, c) NPs-Fe 0.2 mmol y d) NPs-Fe 0.4 mmol.	28
3.6 Difractogramas de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas a a) 0.2 mmol y b) 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$	30
3.7 Comportamiento reológico del crudo en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C.	32
3.8 Comportamiento reológico del crudo en presencia de NPs Fe_3O_4 a 25 °C en función de la tasa de corte.	34
3.9 Comportamiento reológico del crudo en presencia de NPs Fe_3O_4 a 40 °C en función de la tasa de corte.	35
3.10 Perfiles de velocidad de migración de asfaltenos para el crudo en ausencia de NPs a) % transmisión, b) % retrodispersión y c) asfaltenos precipitados al término del análisis.	38
3.11 Perfiles de velocidad de migración de asfaltenos para el crudo en presencia de a) 500 ppm y b) 1000 ppm de NPs Fe_3O_4 de 7 nm.	39
3.12 Perfiles de velocidad de migración para el crudo en presencia de a) 500 ppm y b) 1000 ppm de NPs Fe_3O_4 de 8.2 nm.	40

3.13 Valor Medio de ΔT en función del tiempo para el crudo en presencia y ausencia de NPs de Fe_3O_4 (zona: 13-70 mm).....	41
A.1 Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con una muestra delgada	51
A.2 Configuración típica para el análisis por dispersión de luz dinámica	53
A.3 Radio hidrodinámico determinado mediante DLS y radio real de una nanopartícula recubierta por macromoléculas	54
A.4 Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier	56
A.5 Componentes esenciales de un tubo de rayos X de ventana de berilio	57
A.6 Difracción de planos cristalinos según la ley de Bragg	58
B.1 Gráfico de dispersión para la viscosidad experimental y teórica	63
B.2 Modelo de Cross ajustado los valores de viscosidad del crudo a 25 °C	65
B3. Viscosidad de la muestra M2 (Crudo + 500 ppm NPs Fe_3O_4 7nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C	66
B4. Viscosidad de la muestra M3 (Crudo + 1000 ppm NPs Fe_3O_4 7 nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C	66
B.5 Viscosidad de la muestra M4 (Crudo + 500 ppm NPs Fe_3O_4 8.2 nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C	67
B.6 Viscosidad de la muestra M5 (Crudo + 1000 ppm NPs Fe_3O_4 8.2 nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C	67

ÍNDICE DE TABLAS

No. Tabla	Página
1.1 Clasificación del crudo según su gravedad API.....	6
1.2 Composición química general para diferentes tipos de crudo.....	7
1.3 Análisis elemental y contenido metálico de asfaltenos.	10
2.1 Nomenclatura y función de los reactivos empleados durante la experimentación.....	17
3.1 Análisis estadístico para las NPs sintetizadas a 0.2 y 0.4 mmol de Fe(acac) ₃	25
3.2 Propiedades fisicoquímicas del crudo.	31
3.3 Nomenclatura para cada experimento.	31
3.4 Parámetros de Cross y Carreau para el crudo en presencia de NPs a 25 y 40 °C.	33
3.5 Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo con NPs de Fe ₃ O ₄ a 25 y 40 °C.	35
3.6 Numero de separabilidad para las muestras de crudo en presencia de NPs de Fe ₃ O ₄	37
3.7 Porcentaje de reducción de ΔT al final del análisis.....	41
B.1 Arreglo para la determinación de los parámetros reológicos de Cross	62
B.2 Valores reales estimados para el modelo reológico de Cross	64

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción	Símbolo	Descripción
NPs	<i>Nanopartículas</i>	CH ₃ Cl	<i>Cloroformo</i>
nm	<i>Nanómetros</i>	ETOH	<i>Etanol</i>
eV	<i>Electronvoltio</i>	AO	<i>Ácido oleico</i>
Fe ₃ O ₄	<i>Magnetita</i>	OAm	<i>Oleilamina</i>
γ-Fe ₂ O ₃	<i>Maghemita</i>	HC	<i>Hidrocarburo</i>
α-Fe ₂ O ₃	<i>Hematita</i>	D _H	<i>Diámetro hidrodinámico</i>
FeO	<i>Óxido de hierro (II)</i>	R _H	<i>Radio hidrodinámico</i>
CoFe ₂ O ₄	<i>Ferrita de cobalto</i>	n _D	<i>Índice de refracción</i>
MnFe ₂ O ₄	<i>Ferrita de manganeso</i>	θ _s	<i>Angulo de dispersión</i>
SiO ₂	<i>Dióxido de silicio</i>	θ	<i>Angulo de Bragg</i>
Al ₂ O ₃	<i>Alúmina</i>	λ	<i>Longitud de onda</i>
Fe	<i>Hierro</i>	μ	<i>Viscosidad</i>
Mn	<i>Manganeso</i>	μ _{0,γ}	<i>Viscosidad a baja tasa de corte</i>
Co	<i>Cobalto</i>	μ _{∞,γ}	<i>Viscosidad a alta tasa de corte</i>
Ni	<i>Níquel</i>	RECM%	<i>Error medio cuadrático</i>
Cr	<i>Cromo</i>	α _c y λ _c	<i>Tiempo de relajación característico</i>
V	<i>Vanadio</i>	γ	<i>Tasa de corte/velocidad de deformación</i>
N	<i>Nitrógeno</i>	σ	<i>Esfuerzo cortante</i>
O	<i>Oxígeno</i>	ν _s	<i>Vibraciones de estiramiento simétricas</i>
S	<i>Azufre</i>	ν _{as}	<i>Vibraciones de estiramiento asimétricas</i>
W	<i>Tungsteno</i>	δ	<i>flexiones</i>
M(acac) _n	<i>Acetilacetonato metálico</i>	S _n	<i>Número de separabilidad</i>
Fe(CO) ₅	<i>Acetilacetonato de hierro</i>	ppm	<i>Partes por millón</i>
M ^x Cup _x	<i>Cupferronato</i>	°C	<i>Grados centígrados</i>
Fe(CO) ₅	<i>Pentacarbonilo de hierro</i>	T	<i>Temperatura</i>
(CH ₃) ₃ NO	<i>Óxido de trietilamina</i>	GRV	<i>Grado de reducción de viscosidad</i>

RESUMEN

En la presente investigación se prepararon nanopartículas (NPs) de óxido de hierro por el método de descomposición térmica de compuestos organometálicos, cuyas propiedades fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión de luz dinámica (DLS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (XRD), que posteriormente se aplicaron en la mejora de la movilidad y estabilidad de un crudo pesado. La síntesis se realizó a concentraciones de 0.2 y 0.4 mmol de acetilacetato de hierro (III) en presencia de ácido oleico y oleilamina; los resultados de TEM revelaron un tamaño promedio para las NPs de 7 y 8.2 nm, respectivamente, mientras que por DLS se obtuvo una amplia distribución de tamaño que se atribuye principalmente a la atracción magnética entre las partículas y a la adsorción de los agentes estabilizantes sobre su superficie, esta interacción se corroboró por FT-IR, y mediante análisis XRD se encontró que su estructura cristalina era del tipo magnetita (Fe_3O_4). Se estudió el efecto de la concentración adicionando 500 o 1000 ppm de NPs, y de la temperatura a 25 y 40 °C sobre la viscosidad del crudo, siendo el mayor grado de reducción 6.53 % a 25 °C y 8.38 % a 40 °C para las NPs de 7 nm; los modelos de Cross y Carreau se ajustaron adecuadamente al comportamiento pseudoplástico de los datos experimentales. Los análisis de estabilidad mostraron que las NPs también mejoran levemente la estabilidad al almacenamiento del crudo a través de la disminución del número de separabilidad.

ABSTRACT

In this research, iron oxide nanoparticles (NPs) were prepared by the method of thermal decomposition of organometallic compounds, whose properties were evaluated by transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD), which were applied to improve the mobility and stability of heavy crude oil. The synthesis was carried out at concentrations of 0.2 and 0.4 mmol of iron (III) acetylacetonate in presence of oleic acid and oleylamine; TEM results revealed an average size for the NPs of 7 and 8.2 nm, respectively, while by DLS a wide particle size distribution was obtained that is mainly attributed to the magnetic attraction between the particles and to the adsorption of stabilizing agents on its surface, this interaction was corroborated by FT-IR, and by XRD analysis it was found that its crystalline structure was magnetite (Fe_3O_4). The effect of the concentration was studied by adding 500 or 1000 ppm of NPs, and of the temperature at 25 and 40 ° C on the viscosity of the crude oil, being the highest degree of reduction 6.53 % at 25 ° C and 8.38 % at 40 ° C for the NPs of 7 nm; the Cross and Carreau models were adequately adjusted to the pseudoplastic behavior of the experimental data. Stability analyzes showed that NPs also slightly improved the storage stability of crude oil through the decrease of the separability number.

INTRODUCCIÓN

Los recientes avances tecnológicos han permitido la incursión de la nanotecnología en diferentes sectores industriales debido al estudio y desarrollo constante de nanomateriales. Particularmente las nanopartículas, estos materiales poseen características excepcionales tales como tamaño (1-100 nm), dispersabilidad, alta relación superficie-volumen y afinidad de adsorción. Además, las NPs se han aplicado ampliamente en el sector petrolero con el fin de mejorar sustancialmente algunas propiedades como la movilidad o gravedad API de crudos no convencionales [1, 2].

Por tal motivo, en este trabajo de investigación se estudia el efecto producido sobre la viscosidad y estabilidad de un crudo pesado tras la adición de NPs de óxido de hierro a condiciones ambientales.

La estructura de esta tesis comprende cuatro capítulos y un apartado de anexos. En el primer capítulo, se establece la fundamentación necesaria para sostener este trabajo a partir de la literatura consultada; en el segundo, se detalla la metodología empleada para la experimentación realizada con el propósito de alcanzar el objetivo general planteado.

Con base a lo anterior, se desarrollan los capítulos tres y cuatro, donde se registran y discuten cada uno de los resultados obtenidos que condujeron a la formulación de conclusiones, mismas que determinaron el grado de cumplimiento de los objetivos específicos para validar o rechazar la idea original, es decir, si la adición de NPs de óxido de hierro a un crudo pesado representa una mejora de sus propiedades. Finalmente, como información complementaria se presentan dos anexos (A y B); uno donde se explica detalladamente el fundamento teórico para cada técnica de caracterización empleada en la investigación; y otro acerca de los modelos reológicos que se ajustaron a los datos experimentales obtenidos para las muestras de crudo.

JUSTIFICACIÓN

Aunque en los últimos años las energías renovables se han investigado y aplicado ampliamente con afán de satisfacer la demanda energética, el petróleo es el principal recurso capaz de sostener nuestra civilización en cuanto a consumo y producción industrial, electricidad, transporte, entre otros. Es bien sabido, que la carencia de este recurso estratégico resultaría en el declive de la economía mundial, sin embargo, el desarrollo económico actual aunado al crecimiento poblacional desmedido conlleva a la disminución progresiva de las reservas petroleras convencionales (crudo ligero y mediano) y por tanto a un incremento en su precio [1, 2].

De esta forma, los depósitos no convencionales (crudo pesado y extrapesado) se han convertido en una fuente de combustible fósil alternativa, que constituyen las principales reservas en todo el mundo; tan sólo en México el crudo pesado representa aproximadamente el 60 % del petróleo existente [3]. No obstante, este tipo de fluidos suponen grandes retos e inconvenientes tecnológicos para la industria en los diferentes procesos de producción, transporte y refinación, debido a sus complejas características fisicoquímicas tales como baja gravedad API y alta viscosidad, resultado del alto contenido compuestos pesados (resinas y asfaltenos) y la posible formación de una red viscoelástica entre ellos [4-6].

El mejoramiento en la movilidad del crudo pesado y extrapesado ya sea a condiciones de reservorio o superficie, se lleva a cabo mediante procesos costosos que implican grandes cantidades de energía y solventes que pueden afectar la estabilidad de la parte asfáltica, provocando la formación de agregados y por tanto generando gastos de mantenimiento adicionales; dentro de estas técnicas destacan la dilución (mediante crudo ligero, nafta, diesel, etc.) [7], adición de surfactantes o polímeros [8], formación de emulsiones aceite en agua [9], entre otras.

En contexto, el desarrollo tecnológico ha permitido desarrollar una gran variedad de nanomateriales aplicados a diversos sectores industriales [10-12]; el ejemplo más importante son las NPs, materiales cuya forma y tamaño (en rango de 1-100 nm) puede ajustarse fácilmente dependiendo de las condiciones de síntesis, de los cuales derivan importantes propiedades como una alta relación superficie-volumen, dispersabilidad y alta afinidad de adsorción, es decir, son

especialmente selectivas a capturar compuestos de alto peso molecular como los son los asfaltenos que constituyen al petróleo [13,14].

De esta forma, la nanotecnología ofrece una opción potencial como método para el mejoramiento de la movilidad de estos fluidos no convencionales, ya que la adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las NPs provoca la reducción del tamaño de los agregados, a través de una modificación en la estructura interna del crudo interrumpiendo la red viscoelástica, resultando una reducción de viscosidad [15,16]. La presente investigación consiste en la síntesis y caracterización de NPs de óxido de hierro, y su aplicación en la evaluación de la estabilidad al almacenamiento de la parte asfáltica de un crudo pesado, así como su efecto sobre la viscosidad.

OBJETIVOS

Objetivo general.

Estudiar el efecto producido sobre la viscosidad y estabilidad de un crudo pesado tras la adición de nanopartículas de óxido de hierro a condiciones ambientales.

Objetivos específicos.

- Sintetizar a nivel laboratorio nanopartículas de óxido de hierro por el método de descomposición térmica de compuestos organometálicos, a 0.2 y 0.4 mmol de acetilacetato de hierro (III) en presencia de ácido oleico y oleilamina.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Difracción de rayos X (XRD).
- Caracterizar la gravedad API, viscosidad y contenido de asfaltenos de un crudo pesado.
- Evaluar el efecto de las nanopartículas de óxido de hierro sobre la viscosidad de un crudo pesado.
- Modelar los datos experimentales mediante los modelos reológicos de Cross y Carreau.
- Evaluar el efecto de las nanopartículas de óxido de hierro en la estabilidad al almacenamiento de un crudo pesado mediante análisis de dispersión de luz múltiple.

1. ANTECEDENTES

1.1 Nanotecnología.

La nanotecnología es una ciencia encargada de estudiar, sintetizar y manipular la materia a escala nanométrica (10^{-9} m); es una extensión creciente y vanguardista de la química que ha ganado un considerable interés en diversas áreas de investigación, limitada exclusivamente por la escala de materia con la que trabaja [17,18]. Se consideran nanomateriales aquellos con al menos una dimensión de orden nanométrica (de 1 a 100 nm), y se clasifican estructuralmente dependiendo de cuantas dimensiones poseen dentro de este rango, teniendo así:

- **Materiales cero dimensionales (0D):** cuyas tres dimensiones son menores que 100 nm, tal es el caso de las nanopartículas (NPs) o puntos cuánticos.
- **Materiales uno dimensionales (1D):** donde dos dimensiones son menores que 100 nm, como los nanotubos, nanocables y nanoagujas. Evaluar el efecto de las nanopartículas de óxido de hierro en la estabilidad al almacenamiento de un crudo pesado mediante análisis de dispersión de luz múltiple.
- **Materiales bidimensionales (2D):** donde solamente una dimensión es menor que 100 nm, como las nanocapas y nanopelículas [19].

Este tipo de materiales son empleados en diferentes áreas como: electrónica, computación y almacenamiento de datos, salud y medicina, energía y medio ambiente, catálisis, robótica, entre otras [20].

1.1.1 Nanopartículas metálicas.

Las NPs son nanomateriales diseñados a escala atómica que poseen propiedades (ópticas, electrónicas, magnéticas, catalíticas, etc.) superiores en contraste con los sólidos convencionales y que se definen simplemente cambiando su tamaño, forma o funcionalización de su superficie, pero sin alterar su composición química. Su estructura puede ser amorfa o cristalina y también reciben el nombre de nanoclusters o clusters, que se definen como la combinación de millones de átomos o moléculas de igual o diferente naturaleza. Generalmente las NPs están compuestas por metales

de transición o metales nobles del grupo VIII B, y pueden ser del tipo monometálicas (con solo un metal en su estructura que define sus propiedades), bimetálicas e incluso trimetálicas [21-23].

1.1.2 Métodos de síntesis de nanopartículas.

Se han desarrollado y aplicado una gran variedad de técnicas para la obtención de NPs, las cuales se pueden dividir en dos grupos: métodos físicos o de “arriba hacia abajo” (*top-down, en inglés*) y químicos o de “abajo hacia arriba” (*bottom-up, en inglés*); ambos enfoques se pueden apreciar en la figura 1.1.

Los métodos físicos consisten en la subdivisión de sólidos másicos de tamaño convencional en partículas más pequeñas, donde la distribución de tamaño de partícula es muy amplia (>10 nm) y los materiales obtenidos no son reproducibles. Por otro lado, los métodos químicos consisten en la fabricación de NPs a través de condensación de átomos y entidades en fase gaseosa o solución, que generalmente inicia con la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, para su posterior agregación controlada [23]. Este último enfoque es mucho más popular, debido a que permite un mayor control del tamaño, morfología y propiedades de las NPs sintetizadas [19, 24, 25].

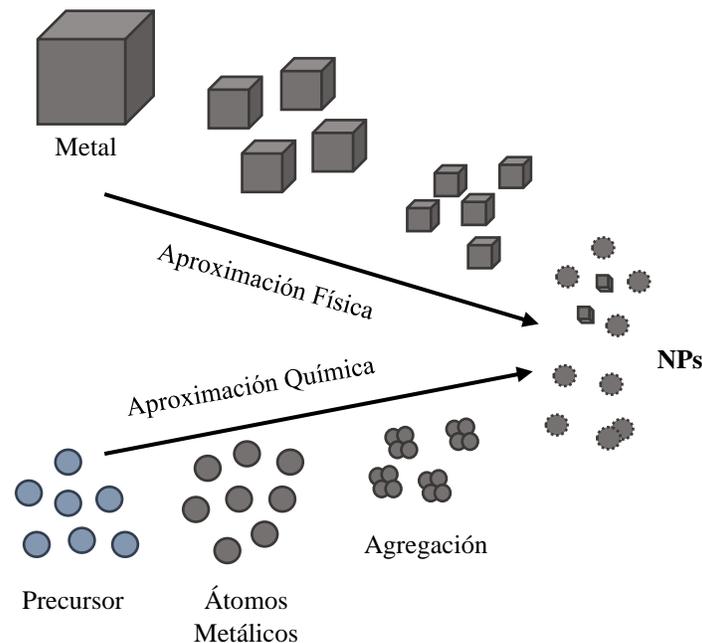


Figura 1.1 Métodos físico y químico de síntesis de nanopartículas. [25]

Entre las aproximaciones físicas destacan las siguientes:

- **Molienda de alta energía.** Mediante molinos de alta eficiencia se trituran partículas de tamaño macro o micrométrico que posteriormente por medios físicos son clasificadas para recuperar las partículas de tamaño nanométrico.
- **Preparación de clusters gaseosos.** Por medio de un láser pulsado de alta potencia se generan vapores atómicos metálicos que a través de un gas inerte son acarreados y depositados sobre un sustrato a condiciones de ultra-alto vacío.
- **Evaporación térmica.** Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar; este procedimiento se realiza en una cámara de vacío donde se condensa el vapor sobre una lámina fría, y requiere de un control estricto de las condiciones de crecimiento para no producir modificaciones en la morfología de la capa depositada.
- **Deposición química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés).** Consiste en descomponer uno o más compuestos volátiles dentro de una cámara de vacío (reactor), sobre o cerca de la superficie de un sólido y así dar lugar a la formación de una capa delgada de material o NPs.

Para aplicaciones específicas las NPs funcionan mejor cuando su tamaño está por debajo de un valor crítico que ronda entre 10-20 nm, y como se mencionó anteriormente los métodos químicos permiten sintetizar NPs monodispersas, altamente estables y de forma controlada [23, 26]. Entre los cuales se tienen:

- **Método coloidal.** Por este medio se pueden preparar dispersiones estables por largos periodos de tiempo y consiste en disolver una sal del precursor metálico u óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase dispersante (a su vez capaz de reducir, estabilizar o ambos). La distribución de tamaños y morfología de las NPs se pueden controlar variando la concentración de los reactantes, reductor y estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante.

- **Reducción fotoquímica y radioquímica.** Es un método que permite obtener NPs de alta pureza en condiciones de estado sólido y a baja temperatura; estas se obtienen a partir de la sal correspondiente disuelta en agua, alcohol u otro solvente orgánico por la modificación del sistema químico mediante de altas energías (fotólisis < 60 eV y radiólisis entre 103-104 eV), generando reductores altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas.
- **Irradiación con microondas.** Es un método rápido y efectivo para producir NPs con baja dispersión de tamaño, pero sin un control preciso en su morfología. Calentar muestras líquidas por microondas permite la disminución en las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción proporcionando un entorno homogéneo para la nucleación y crecimiento de NPs; estas microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material que contenga cargas eléctricas (moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido).
- **Co-precipitación.** Es una vía fácil y conveniente para obtener NPs a partir de una solución salina acuosa tras la adición de una base bajo una atmosfera inerte y a temperatura alta o ambiente, donde el tamaño, forma y composición de las NPs magnéticas depende mucho del tipo de sales empleadas (generalmente cloruros, sulfatos o nitratos), relación en que se adicionan, pH y la fuerza iónica del medio.
- **Método sol-gel.** Esta técnica se utiliza principalmente para obtener nanomateriales (generalmente óxidos metálicos) y parte de una solución química para producir una red integrada; los precursores típicos son alcóxidos y cloruros metálicos que bajo reacciones de hidrólisis y policondensación forman una dispersión coloidal que luego de una polimerización lenta forma un gel.
- **Síntesis solvotermal.** Por este método un precursor metálico disuelto en un líquido (usualmente agua), en un recipiente cerrado se calienta por encima de su punto de ebullición. Al ser agua el disolvente, esta técnica también es conocida como “síntesis hidrotermal”, sin embargo, se pueden emplear otros medios líquidos como disolventes orgánicos, amoniaco, hidracina, etc.

- **Descomposición térmica.** Es posible sintetizar nanocristales magnéticos monodispersos (ej. F_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO , Co_3O_4 , NiO , etc.) a través de la descomposición térmica de compuestos organometálicos en solventes de alto punto de ebullición y surfactantes. Generalmente los precursores organometálicos incluyen acetilacetatos metálicos $[\text{M}(\text{acac})_n]$, (donde $\text{M} = \text{Fe}$, Mn , Co , Ni , Cr ; $n = 2$ o 3 y $\text{acac} =$ acetilacetato), cupferronatos $[\text{M}^x\text{Cup}_x]$, (donde $\text{M} =$ ion metálico y $\text{Cup} =$ N-nitrosufenilhidroxilamina), o carbonilos; entre los surfactantes más empleados están algunos ácidos grasos, ácido oleico (AO), hexadecilamina y oleilamina (OAm) [10-12, 27-29].

Cabe destacar que si el metal en el precursor es cerivalente (ej. En carbonilos) la descomposición inicial tiende a formar un metal elemental y por tanto se recurre a un procedimiento de dos etapas para obtener NPs en forma de óxidos; por ejemplo, el pentacarbonilo de hierro, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, puede descomponerse en una mezcla de octil éter y AO a $100\text{ }^\circ\text{C}$, para agregar posteriormente óxido de trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, como medio oxidante a alta temperatura, resultando así nanocristales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por otro lado, la descomposición de un precursor con centros metálicos catiónicos conduce directamente a la formación de óxidos; por ejemplo, Fe_3O_4 a partir del acetilacetato de hierro (III) $(\text{Fe}(\text{acac})_3)$ en 1,2-hexadecanodiol, OAm, AO y éter fenílico [26]. Sin embargo, al igual que en otros métodos la relación de adición precursor-solvente-surfactante, la temperatura y tiempo de reacción son parámetros decisivos que determinan el tamaño y morfología de las NPs.

- **Síntesis por ultrasonido.** El ultrasonido es una técnica innovadora que se utiliza para la síntesis, dispersión, funcionalización y activación de partículas; generalmente se parte de una mezcla sobresaturada por un material altamente concentrado donde se forman partículas sólidas que posteriormente se somete a ultrasonicación, esto aumenta la transferencia de masa en la superficie de las partículas lo que conlleva a la reducción de su tamaño y mayor uniformidad. Este proceso sonoquímico se basa en el efecto de cavitación producido por el colapso de burbujas dentro del líquido, es decir, las vibraciones ultrasónicas generadas provocan la compresión y relajación del líquido alternadamente, ocasionando la aparición de microburbujas de vapor (microcavitaciones) que se expanden e implosionan violentamente generando una

gran cantidad de ondas de choque y formando NPs, normalmente estabilizadas por polímeros como polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG), poliacrilamida, entre otros [30-32].

1.2 Petróleo.

El petróleo es mezcla de hidrocarburos (HC) en estado gaseoso, líquido y sólido de comportamiento fisicoquímico semejante entre sí y que se encuentran en los depósitos de rocas sedimentarias alrededor del mundo; además contiene pequeñas cantidades de compuestos de nitrógeno, oxígeno, azufre, así como trazas de componentes metálicos (Ni y V). Una de las teorías más aceptadas en cuanto a la formación de petróleo implica la descomposición de materia orgánica (plantas, animales, etc.) sepultada bajo gruesas capas de roca, responsable del alto contenido de carbono orgánico presente en el petróleo [33-36].

Su composición química exacta y propiedades físicas varían ampliamente de un campo de producción a otro, aún en el mismo yacimiento; no obstante, conociendo la gravedad API se clasifican de acuerdo con la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Clasificación del crudo según su gravedad API.^[37]

Tipo de Crudo	Densidad [g/cm ³]	Gravedad API
Superligero	< 0.83	> 39.00
Ligero	0.87-0.83	31.10-39.00
Mediano	0.92-0.87	22.30-31.10
Pesado	1.00-0.92	10.00-22.30
Extrapesado	> 1.00	< 10.00

1.2.1 Composición química.

Químicamente el crudo está constituido por compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, cuyas proporciones al igual que sus propiedades físicas son muy variables. Sin embargo, para tener una idea general en la tabla 1.2 se muestra la composición SARA para los diferentes tipos de crudo.

Tabla 1.2 Composición química general para diferentes tipos de crudo.^[33]

Clasificación	Hidrocarburos			Contaminantes		
	Asfaltenos [% peso]	Resinas [% peso]	Aceites [% peso]	S [% peso]	N [% peso]	Ni y V [ppm]
Superligero	0.0- < 2.0	0.05-3.0	-	0.02-0.20	0.0-0.01	< 10
Ligero	< 0.1-12	3.0-22	67-97	0.05-4.0	0.02-0.5	10-200
Pesado	11-25	14-39	24-64	0.1-5.0	0.2-0.8	50-500
Extrapesado	15-40	-	-	0.8-6.0	0.1-1.3	200-600
Residuo	-	25-40	< 49	-	-	100- > 1000

Hidrocarburos.

En el crudo existen cientos de HC que varían de tamaño desde el más pequeño, metano (CH₄, con un solo átomo de carbono), hasta los más grandes (con más de 300 átomos de carbono). La mayor parte de estos compuestos son parafinas o isoparafinas, el resto son parafinas cíclicas y compuestos aromáticos [36, 38].

- **HC alifáticos (alcanos).** Constituidos por una cadena de átomos de carbono, ligados a otros cuatro átomos (carbono o hidrógeno) mediante enlaces sigma. Pueden ser lineales (n-alcanos) o ramificados, es decir, los átomos de hidrógeno son sustituidos por cadenas hidrocarbonadas. Su fórmula general es: C_nH_{2n+2}.
- **HC cíclicos saturados (cicloalcanos).** Son estructuras cíclicas unidas por enlaces sigma que pueden estar unidas a cadenas alifáticas; los cicloalcanos más frecuentes en el crudo son de cinco a seis átomos de carbono. Su fórmula general es: C_nH_{2n}, pero cuando se condensan dos o más anillos su fórmula es: C_nH_{2n-2}.
- **HC aromáticos.** Son ciclos poliinsaturados cuya base elemental es el anillo aromático y su fórmula general es: C_nH_{2n-6}. En la figura 1.2 se muestran algunos HC aromáticos comunes.

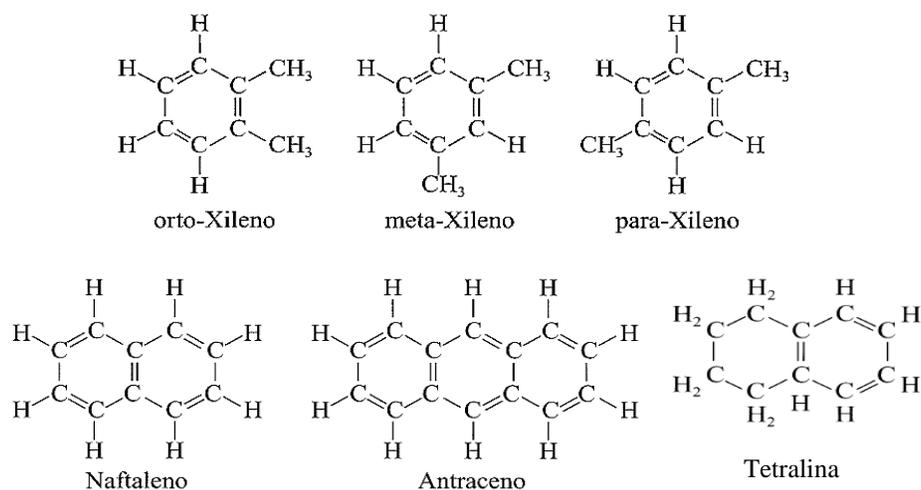


Figura 1.2 Hidrocarburos aromáticos sustituidos.^[36]

Compuestos heteroatómicos.

- **Compuestos de azufre.** La impureza más abundante e importante en el crudo es el azufre, su concentración varía entre 0.1 y 8 % peso, puede estar presente como ácido sulfhídrico, H₂S, o unido a compuestos orgánicos como los sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofenos.
- **Compuestos oxigenados.** El oxígeno forma parte de compuestos como los fenoles, furanos y benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres.
- **Compuestos nitrogenados.** Se encuentra en un 0.1 % peso y principalmente en las fracciones con punto de ebullición superior a 250 °C, usualmente disuelto en forma de gas o en estructuras como las amidas (saturadas y aromáticas), aminas, carbazoles y piridinas.

Resinas.

Las resinas estructuras similares a los asfaltenos, pero de menor peso molecular y carácter aromático más fuerte, por tanto, están constituidas principalmente por aromáticos y naftenos; sin embargo, también contienen heteroátomos (N, O y S) y metales, que las hace altamente polares; estos compuestos actúan como peptizantes o estabilizantes de los coloides de asfaltenos dispersos en el crudo. Su estructura ideal se puede observar en la figura 1.3 [36].

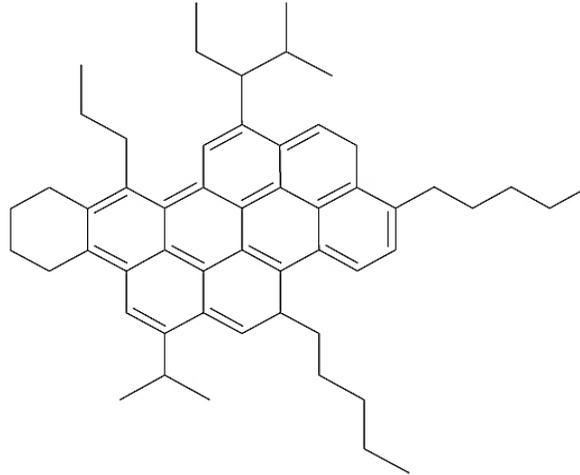


Figura 1.3 Estructura molecular hipotética de las resinas.^[33]

Asfaltenos

Los asfaltenos se definen como la fracción más polar y pesada del crudo que es insoluble en alcanos (ej., n-C5, n-C6 y n-C7) y soluble en aromáticos (por ejemplo: tolueno, benceno y xileno); en crudos pesados y extrapesados son los principales responsables de las altas viscosidades. Son estructuras complejas formadas por anillos aromáticos condensados unidos a cadenas alifáticas, a algún grupo funcional polar (sulfuro, carbonilo, amino, etc.) o metales como Ni y V [39]. En la figura 1.4 se tiene un esquema típico de la estructura de los asfaltenos, compuesto por un núcleo aromático, cadenas de alquilo y heteroátomos.

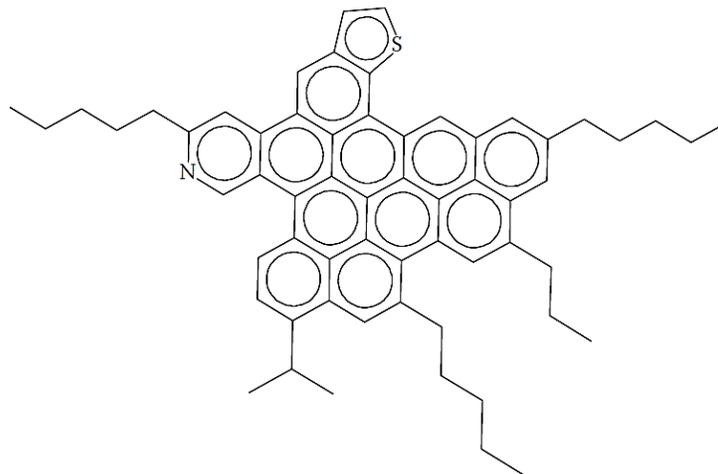


Figura 1.4 Estructura molecular hipotética de los asfaltenos.^[33]

Independiente al origen y tipo de crudo, la composición elemental de los asfaltenos varía en un rango estrecho: carbono alrededor de un 82 ± 3 % peso e hidrógeno un 8.1 ± 0.7 % peso. Por ejemplo, la tabla 1.3 muestra la caracterización por análisis elemental de asfaltenos precipitados con n-C₅ y n-C₇ a partir de diferentes tipos de crudo mexicano (Maya, Istmo y Olmeca). Se observa que los valores de H/C son más altos con n-C₅ a comparación del n-C₇, esto se debe a la precipitación de especies más ligeras y de naturaleza más parafínica, mientras que el contenido de O y N es mayor con n-C₇.

Tabla 1.3 Análisis elemental y contenido metálico de asfaltenos.^[40]

Propiedad	Maya		Istmo		Olmeca	
	n-C5	n-C7	n-C5	n-C7	n-C5	n-C7
°API	20.2		32.9		38.9	
Asfaltenos [% peso]	14.10	11.32	3.63	3.34	1.05	0.75
Análisis elemental de asfaltenos [% peso]						
Carbono	81.23	81.62	83.90	83.99	86.94	87.16
Hidrógeno	8.11	7.26	8.00	7.30	7.91	7.38
Oxígeno	0.97	1.02	0.71	0.79	0.62	0.64
Nitrógeno	1.32	1.46	1.33	1.35	1.33	1.34
Azufre	8.25	8.46	6.06	6.48	3.20	3.48
Relaciones atómicas						
H/C	1.198	1.067	1.144	1.043	1.092	1.016
O/C	0.009	0.009	0.006	0.007	0.005	0.006
N/C	0.014	0.015	0.013	0.014	0.013	0.013
S/C	0.038	0.039	0.027	0.029	0.014	0.015
Metales [ppm]						
Ni	269	320	155	180	82	158
V	1217	1509	710	747	501	704

La ubicación de los heteroátomos en la molécula de asfaltenos provoca su alta polaridad, proporcionando propiedades autoasociativas que conducen a la formación de grandes agregados cuyo tamaño promedio aumenta de forma proporcional a la concentración de asfaltenos [13]. Mientras la concentración de asfaltenos aumenta (caso de los crudos pesados y extrapesados) se forma una red viscoelástica responsable de un dramático incremento en la viscosidad del crudo, que obstaculiza su movilidad en el reservorio, su transporte a condiciones de superficie y procesamiento; entre las técnicas más comunes para optimizar las condiciones de transporte y movilidad a condiciones de reservorio y superficie se incluyen: el desasfaltado, transporte en forma de emulsiones aceite en agua (O/W), inyección de solventes y la recuperación mejorada de aceites (*EOR*, por sus siglas en inglés) [15].

A continuación, se presentan algunos trabajos previos que sirvieron como base para el desarrollo de esta investigación; primeramente, para la síntesis de las NPs donde se optó por el método de descomposición térmica de compuestos organometálicos, debido a que esta técnica permite un buen control de las características morfológicas y estructurales de las partículas; posteriormente para su aplicación como agentes reductores de la viscosidad de crudos pesados, todos ordenados según su año de publicación.

S. Sun y col., en 2004, sintetizaron NPs monodispersas de MFe_2O_4 , ($M = Fe, Co, Mn$), a partir de $Fe(acac)_3$, con 1,2-hexadecanodiol en presencia AO y oleamina OAm; encontraron que el diámetro de partícula puede ajustarse variando las condiciones de reacción (temperatura y tiempo), lo que permitió obtener NPs de magnetita (Fe_3O_4) de 4, 6 y 8 nm. Llevaron a cabo reacciones similares con acetilacetato de cobalto (II) y acetilacetato de manganeso (II) para la síntesis de NPs monodispersas de $CoFe_2O_4$ (3, 10, 20 nm) y $MnFe_2O_4$ (7 y 18 nm) [10].

A. Roca y col., en 2007, sintetizaron NPs de Fe_3O_4 por descomposición térmica de compuestos organometálicos ($Fe(acac)_3$ o $Fe(CO)_5$) en un medio orgánico y en presencia de AO y/o OAm; observaron que variar las condiciones de síntesis (temperaturas, tiempo de reacción y tipo de solvente) resultó en NPs con tamaños de 5 y 17 nm con distribución de tamaño más uniforme y alto grado de cristalinidad en contraste con partículas de tamaños similares preparadas por coprecipitación [41].

L. Cano y col., en 2010, sintetizaron NPs de óxido de hierro a partir de la descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en presencia de 1,2-hexadecanodiol, difenil éter, AO y OAm; realizaron la reacción en dos pasos: calentando a 200 °C durante 0.5 h y posteriormente a 245 °C durante 0.5 h, resultando NPs monodispersas de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 4 ± 0.5 nm [27].

C. Cavellius y col., en 2012, sintetizaron NPs de óxido de hierro por descomposición térmica de oxalatos de hierro (II) y (III) en solventes de alto punto de ebullición (tri-n-octilamina o tri-n-docecilamina), en presencia de AO y OAm como estabilizantes; la descomposición se llevó a cabo entre 340-380 °C por 2 h, resultando NPs con tamaños entre 6-25 nm cuya fase (Fe , FeO , Fe_3O_4 , o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) puede controlarse ajustando las condiciones de síntesis o con la adición de un oxidante [42].

T. Vuong y col., en 2015, sintetizaron NPs de Fe_3O_4 por descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en AO y OAm, a diferentes temperaturas de reacción 265, 285, 298 y 330 °C por un tiempo máximo de 2 h; esto les permitió obtener NPs cuasi esféricas bastante uniformes con tamaños de 7, 10, 12 y 16 nm [43].

K. Ngoi y col., en 2020, sintetizaron NPs de óxido de hierro a partir de la descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en 1-octadeceno y AO como surfactante; realizaron la síntesis en dos pasos: calentando a 120 °C durante 0.5 h, y después incrementando la temperatura a 320 °C durante 0.5, 2 o 4.5 h, además estudiaron el efecto sobre la morfología y la estructura cristalina al aplicar un tratamiento térmico después de reacción, obteniendo NPs con tamaños entre 2.6-7.3 y 2.5-7.6 nm de morfología mayormente elipsoidal que esférica y compuestas principalmente por Fe_3O_4 [44].

O. Morelos y col., en 2021, sintetizaron NPs de níquel ferrita (NiFe_2O_4) aplicadas como catalizadores en el mejoramiento de un crudo pesado a condiciones de reservorio; las NPs fueron preparadas por el método de descomposición térmica de compuestos organometálicos, calentando una solución de acetil acetato de Ni y Fe en presencia de AO y OAm a 200 °C por 2 h y posteriormente a 300 °C por 0.5 h, resultando NPs con tamaño promedio de 10 ± 1.7 nm [45].

O. Morelos y col., en 2021, reportaron un método *in-situ* para la preparación de NPs de óxido de hierro y compararon su rendimiento en el mejoramiento catalítico de un crudo pesado empleando NPs de la misma naturaleza sintetizadas por descomposición térmica de compuestos organometálicos; la síntesis de las NPs por el método convencional consistió en calentar una solución de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en presencia de AO y OAm a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 0.5 h y posteriormente a $265\text{ }^\circ\text{C}$ por 0.5 h, obteniendo NPs de Fe_3O_4 con tamaño promedio de $6.5 \pm 1.4\text{ nm}$ [46].

Como se mencionó en este capítulo, las NPs metálicas han sido empleadas ampliamente para reducir la viscosidad del crudo, debido a su capacidad de adsorción e irrumpir en la red viscoelástica formada por los asfaltenos.

N. Nassar y col., en 2011, estudiaron la adsorción y oxidación de asfaltenos sobre diversas especies de NPs de óxidos metálicos: Fe_3O_4 , Co_3O_4 , TiO_2 , MgO , CaO y NiO , midiendo la concentración de asfaltenos mediante análisis termogravimétrico y cinética de adsorción; encontraron que la capacidad de adsorción es específica para cada tipo de óxido conforme al siguiente orden: $\text{CaO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{MgO} > \text{NiO} > \text{TiO}_2$ [14].

S. Riaza y col., en 2014, estudiaron el comportamiento de diferentes emulsiones con crudo pesado en presencia de NPs de sílice (SiO_2) y su capacidad de estabilizar o invertir la emulsión de acuerdo con la cantidad de agua comparando la viscosidad y tamaño de gota; encontraron que a altos cortes de agua ($> 48\%$) la naturaleza hidrófila de las NPs provoca que la emulsión w/o cambie a un sistema múltiple w/o/w mucho menos viscosa [47].

O. Morelos, en 2015, reportó la síntesis de NPs de Ni y óxido de hierro por reducción química coloidal, a partir de nitrato de níquel (II) y nitrato de hierro (III), usando borohidruro de sodio como reductor, y pluronic F-127 o polivinilpirrolidona como surfactantes; las soluciones coloidales de NPs fueron mezcladas (a $25\text{ }^\circ\text{C}$) con crudo Aguacate 20 para evaluar su efecto sobre la viscosidad del crudo, confirmando que la presencia de los nanomateriales reduce la viscosidad aproximadamente un 82% [48].

E. Tabora y col., en 2016, estudiaron el efecto de NPs de SiO₂, Al₂O₃ y SiO₂ ácida en la viscosidad de un crudo pesado, así como el efecto de un nanofluido base agua preparado a partir de las NPs de sílice ácida; la evaluación reológica se llevó a cabo en un rango de temperatura entre 25-50 °C entre 0-100 s⁻¹, observaron que adicionar las NPs hasta 10,000 ppm conduce a una reducción hasta del 90 %. Además, realizaron pruebas de adsorción y agregación mediante UV-vis y DLS, corroborando que las partículas interactúan directamente sobre la parte asfáltica del crudo [6].

E. Tabora y col., en 2017, mediante reología dinámica analizaron los cambios en la red viscoelástica de asfaltenos intrínsecos al petróleo tras adicionar NPs de SiO₂ en diferentes cantidades (100, 1000 y 10000 mg/L). Comprobaron que para todos los casos la adición de NPs conlleva a la reducción de viscosidad (para velocidades de corte entre 0 y 100 s⁻¹) y a un comportamiento no Newtoniano, donde al evaluar la viscosidad (a 15, 25 y 40 °C) del crudo con 1000 mg/L de NPs el grado de reducción fue entre 12 y 45 %; asimismo después de la prueba dinámica los módulos de viscosidad fueron menores en comparación con el crudo sin NPs probando que estas interrumpen la red viscoelástica formada por los agregados de asfaltenos [15].

E. Tabora y col., en 2017, reportaron el uso de diferentes NPs de SiO₂, Fe₃O₄ y Al₂O₃ para la reducción de viscosidad de crudo pesado y extrapesado; estudiaron los efectos de la naturaleza química, tamaño de partícula, acidez superficial y concentración, encontrando que la viscosidad del crudo a 10s⁻¹ disminuyó hasta un 52 % empleando 1000 mg/L de NPs-SiO₂ de 7nm [5].

H. Attari y col., en 2017, estudiaron el efecto de diferentes NPs de TiO₂, NiO, Fe₂O₃, ZnO y WO₃, sobre la viscosidad de un nanofluido a base de crudo; las viscosidades fueron medidas variando la fracción másica entre 0.2-2 % peso y la temperatura entre 40-100 °C, y concluyeron que la forma en que interactúan las NPs con el crudo cambia drásticamente dependiendo de su naturaleza química, reflejándose en los valores de viscosidad relativa, no obstante, para las NPs de TiO₂, Fe₂O₃ y ZnO estos valores eran menores que la viscosidad del crudo a alta temperatura [49].

J. Aristizábal y col., en 2017, emplearon un ferrofluido a base de NPs de Fe_3O_4 y lubricante de motor para reducir la viscosidad de un crudo extrapesado; analizaron el efecto sobre la viscosidad de la temperatura, tasa de corte, concentración de NPs (de 0-50000 mg/L) y del fluido portador (de 0-10 % v/v), y en general se encontró que la viscosidad y esfuerzo cortante del crudo se reducen hasta un 81 y 78 % respectivamente en presencia del ferrofluido [13].

D. Montes y col., en 2019, evaluaron la perdurabilidad de reducción de viscosidad en un crudo extrapesado, modificando su estructura interna a través de un nanofluido a base de NPs de SiO_2 (9, 11 y 66 nm), empleando diferentes diluyentes (xileno, diesel, n-pentano y n-heptano) y dimetilformamida como dispersante; concluyeron que las NPs tuvieron un efecto sinérgico en la reducción de viscosidad e inhibieron la reorganización de la red viscoelástica, además, los datos experimentales se ajustaron a los modelos reológicos de Cross y Carreau [16].

R. Anto y col., en 2020, estudiaron el comportamiento reológico de dos tipos de crudo en presencia de NPs de SiO_2 o Al_2O_3 ; las pruebas reológicas en estado estacionario y dinámico confirmaron que las NPs mejoran la movilidad del crudo, modificando la red viscoelástica, además por espectroscopía IR y fluorescente observaron que las NPs adsorben asfaltenos sobre su superficie [50].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla la metodología empleada para la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro, así como la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión de luz dinámica (DLS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (XRD). Las partículas se aplicaron posteriormente para evaluar su efecto sobre la viscosidad y estabilidad de un crudo pesado; en la figura 2.1 se presenta de forma general el proceso de experimentación.

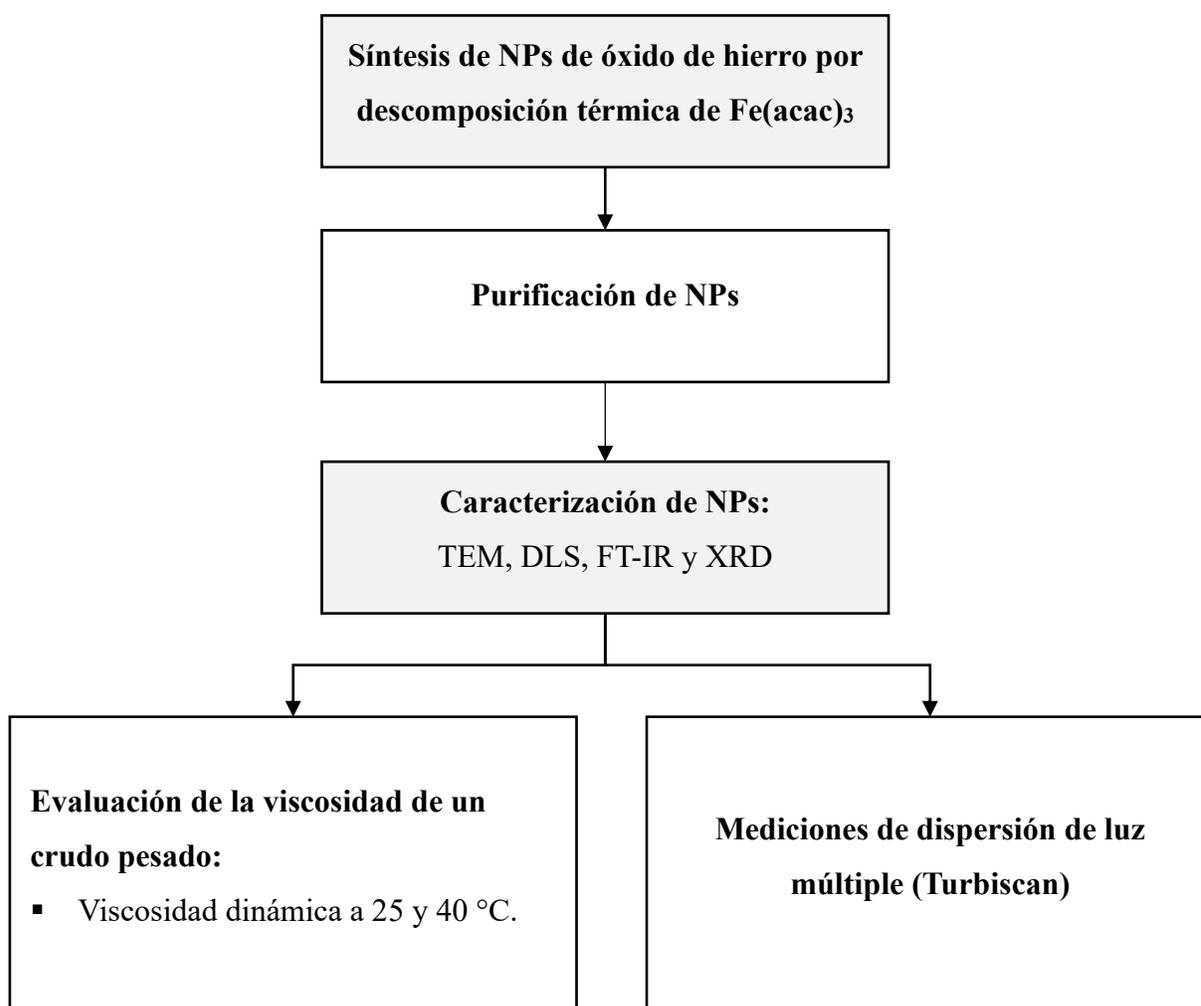


Figura 2.1 Diagrama general de la experimentación.

2.1 Reactivos y equipos empleados durante la experimentación.

Los reactivos empleados para la síntesis y purificación de las NPs de óxido de hierro durante la experimentación fueron acetilacetonato de hierro (III) ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, Sigma Aldrich, 97 %), ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Sigma Aldrich, 90 %), oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$, Sigma Aldrich, 70 %), etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Fermont, 99.9 %) y cloroformo (CH_3Cl , Fermont, 99.9 %); además para las pruebas de estabilidad se empleó tolueno (C_7H_8 , Fermont, 99.9 %) y heptanos (C_7H_{16} , Fermont, 99.9 %). La nomenclatura y función de cada reactivo se especifica en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Nomenclatura y función de los reactivos empleados durante la experimentación.

Clave	Formula molecular	Descripción
Fe(acac)3	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	sal precursora
AO	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	solvente/agente estabilizante
OAm	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$	agente estabilizante/reductor
ETOH	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	solvente
Cloroformo	CH_3Cl	solvente
Tolueno	C_7H_8	solvente
C7	C_7H_{16}	solvente

Los equipos que se utilizaron durante la experimentación fueron: a) parrilla de agitación magnética y calentamiento (VWR, VMS-C10), b) centrifuga (Hettich, EBA 21), c) baño de ultrasonido (CREST, 1200D) y d) horno de convección por gravedad (VWR, Gr Con 2.3CF).

2.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro por descomposición térmica.

La síntesis de las NPs se efectuó por el método de descomposición térmica de compuestos organometálicos. Para esto, una solución color rojo intenso de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ a concentraciones de 0.2 o 0.4 mmol en presencia de AO y OAm se agitó y calentó a 200 °C durante 0.5 h y posteriormente a 265 °C por 0.5 h, la solución resultante de color marrón oscuro se dejó enfriar a temperatura ambiente [10, 27, 41, 45, 46].

A condiciones ambientales se agregó etanol a la muestra, se centrifugó y se recolectó el precipitado de color negro. El precipitado se lavó con hexano y etanol varias veces para retirar los residuos de la reacción, y se secó en un horno a 61 °C. La figura 2.2 representa el diagrama de flujo del proceso de síntesis y purificación de las NPs.

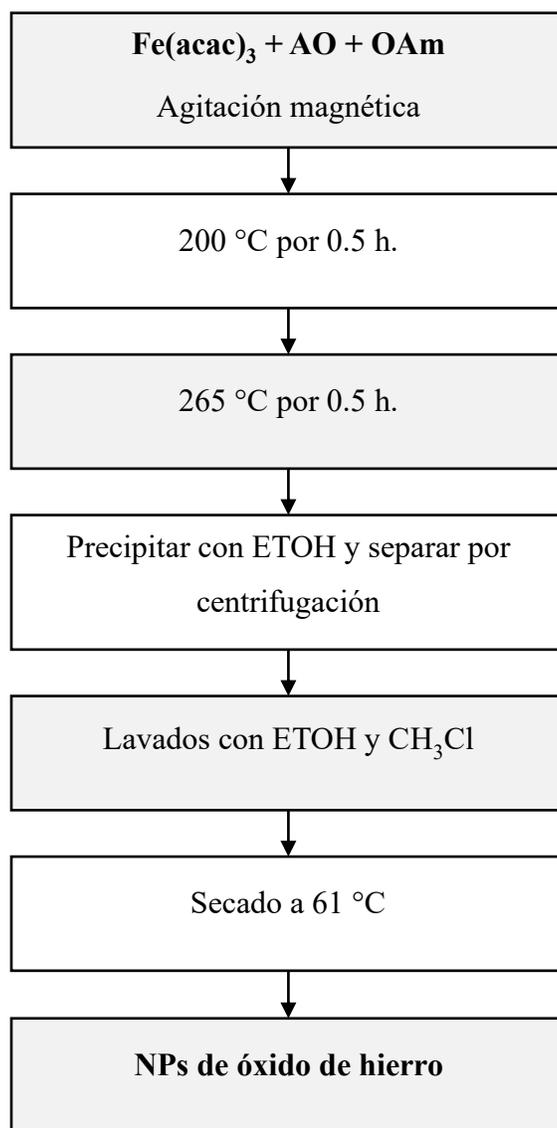


Figura 2.2 Diagrama de flujo para la síntesis y purificación de las NPs de óxido de hierro por descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

2.3 Caracterización de nanopartículas.

Es necesario caracterizar las NPs para tener conocimiento acerca de sus propiedades fisicoquímicas que influyen directamente sobre sus posibles aplicaciones; esto se realizó para las NPs sintetizadas a concentraciones de 0.2 y 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ mediante las siguientes técnicas de caracterización:

- Microscopía electrónica de transmisión (*TEM, por sus siglas en inglés*)
- Dispersión de luz dinámica (*DLS, por sus siglas en inglés*)
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (*FT-IR, por sus siglas en inglés*)
- Difracción de rayos X (*XRD, por sus siglas en inglés*)

En el anexo A se explica detalladamente el fundamento teórico de las técnicas mencionadas anteriormente.

2.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El tamaño y morfología de las NPs de óxido de hierro dispersas en cloroformo (CH_2Cl_2), se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión empleando un microscopio JEOL JEM2100 operando a 200 kV.

La información estadística de las micrografías se procesó empleando el software ImageJ considerando una población de 1000 NPs.

2.3.2 Dispersión de luz dinámica (DLS).

El diámetro hidrodinámico (D_H) de las NPs de óxido de hierro se determinó por dispersión de luz dinámica empleando un analizador de tamaño de partícula Zetasizer nano series Malvern Instruments. La preparación de la muestra consistió en disolver las NPs en CH_2Cl_2 a una concentración de 100 ppm, sonicar la solución levente (para evitar la aglomeración de las partículas), y colocar de 0.85-3 ml en una celda de vidrio; las mediciones se efectuaron a 25 °C,

con un ángulo de dispersión $\theta_s = 173^\circ$ e índice de refracción (n_D) igual a 1.442, este último parámetro se calculó mediante un refractómetro Anton Paar modelo Abbemat.

2.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Se empleó un espectrómetro FT-IR PerkinElmer spectrum 100 para confirmar la formación de las NPs de óxido de hierro entre 4000 y 400 cm^{-1} , impregnando una pastilla de KBr con una solución de NPs dispersas en CH_3Cl . También se obtuvieron los espectros IR por reflectancia total atenuada (ATR) para el AO y OAm, ya que esta técnica proporciona información sobre la interacción entre las partículas y los agentes estabilizantes.

2.3.4 Difracción de rayos X (XRD).

La identificación de las fases y estructuras cristalinas de las NPs se realizó en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 40 mA. Las NPs en forma de polvo se homogeneizaron por molienda en un mortero de ágata y se analizaron en un intervalo 2θ de 20-80 $^\circ$.

Mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2.1) se calculó el tamaño de partícula aproximado para las NPs [51].

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{ecuación 2.1})$$

Donde:

d = tamaño de partícula [nm]

k = factor de forma [adimensional, 0.9 para partículas esféricas]

λ = longitud de los rayos X [nm]

B = ancho del pico a la altura media [radianes]

θ = ángulo de Bragg [$^\circ$]

La indexación de los picos se realizó mediante el software X'Pert HighScore Plus.

2.4 Evaluación de las nanopartículas de óxido de hierro sobre un crudo pesado.

2.4.1 Caracterización de la materia prima.

Se utilizó crudo pesado Batería Buena Vista, el cual se caracterizó determinando su densidad y gravedad API de acuerdo con el método ASTM D4052-18a (*Test Method for density, and API of liquids by digital density meter*), mediante un densímetro modelo DMA 4200M de la marca Anton Paar.

Además, a partir de la ecuación 2.2 se calculó el contenido de asfaltenos conforme al método ASTM D3279-97 (Standard Test Method for n-Heptane Insolubles), para esto en un matraz Erlenmeyer se pesaron 2 g de crudo y se adicionaron 200 ml de heptano (C₇), se puso en agitación magnética y a reflujo a 25 °C por 0.5 h, posteriormente la mezcla la mezcla se filtró y lavó con tres porciones de aproximadamente 10 ml (cada una) de C₇; el papel filtro, embudo y matraz (previamente pesados) se secaron en una estufa a 107 °C por 0.25 h y se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un desecador durante 1 h para finalmente pesarlos.

$$\text{INH} = \left(\frac{A}{B}\right) \cdot 100 \quad (\text{ecuación 2.2})$$

Donde:

INH = insolubles en n-heptano [%]

A = masa total de insolubles

B = masa total de la muestra

2.4.2 Evaluación de la viscosidad de un crudo pesado con nanopartículas de óxido de hierro.

Con el fin de estudiar el efecto de la adición de las NPs sobre la viscosidad, se prepararon mezclas de crudo con 500 y 1000 ppm de NPs sintetizadas a 0.2 o 0.4 mmol de Fe(acac)₃. Las mediciones reológicas se efectuaron mediante un reómetro modular compacto Anton Paar Physica MCR 301, con geometría cono-plato de 25 mm y gap de 0.048 mm. La viscosidad de las muestras

se evaluó a 25 y 40 °C variando la tasa de corte en un rango de 1-100 s⁻¹; el porcentaje de reducción de viscosidad a 10 s⁻¹ se determinó de acuerdo con la ecuación 2.3 [5, 6, 13, 15, 16, 47, 49].

$$GRV = \left(\frac{\mu_{ref} - \mu}{\mu_{ref}} \right) \times 100 \quad (\text{ecuación 2.3})$$

Donde:

GRV = grado de reducción de viscosidad [%]

μ_{ref} = viscosidad de referencia [cP]

μ = viscosidad después del tratamiento [cP]

Adicionalmente, el comportamiento reológico de todas las muestras se aproximó a los modelos teóricos para fluidos no-Newtonianos de Cross y Carreau, que se explican en el anexo B.

2.4.3 Mediciones de dispersión de luz múltiple.

Para evaluar el efecto de las NPs como inhibidores en la formación de agregados de asfaltenos, se utilizó un equipo de dispersión de luz múltiple Turbiscan Classic Heavy Fuel, Formulation smart scientific analysis, equipado con una fuente de luz infrarroja (850 nm) que mide la transmitancia o dispersión de la luz provocada por la velocidad de separación de los asfaltenos.

- **Evaluación de la estabilidad de un crudo pesado con nanopartículas de óxido de hierro mediante el cálculo del número de separabilidad.**

La estabilidad del crudo y del crudo tras la adición de NPs de óxido de hierro a 500 y 1000 ppm, se determinó calculando el número de separabilidad (S_N) de acuerdo con el método 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 consiste en medir la separación de fases inducidas por el C₇ y tolueno sobre los asfaltenos presentes en el crudo. Para esto, 7 g de crudo se mezclan con tolueno y se agitan magnéticamente por un espacio de 0.5 h, posteriormente se agregan las NPs manteniendo la agitación por 2.5 h; pasado este tiempo, se toma 1ml de la mezcla y se adicionan 11.5 ml de C₇ agitando manualmente por 30 s, enseguida 7 ml de la mezcla resultante se transfieren a una celda de vidrio que se inserta en el equipo para su análisis [52-55]. El número de separabilidad se calcula a través del software Turbisoft HF v1.0 en base a la ecuación de la desviación estándar, de acuerdo con la ecuación 2.4:

$$S_N = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_T)^2}{n - 1}} \quad (\text{ecuación 2.4})$$

Donde:

X_i = transmitancia promedio por minuto de análisis

X_T = promedio de x_i

n = total de las mediciones hechas

tal que:

- a) 0 < S_n < 5, el crudo es altamente estable, o bien si
- b) 5 < S_n < 10, estabilidad del crudo baja.
- c) S_n > 10, la estabilidad del crudo es muy pobre y los asfaltenos tienden a precipitar fácilmente.

- **Perfiles de velocidad de migración de asfaltenos.**

Así mismo, a partir del software Turbisoft Classic se estudiaron los perfiles de velocidad de migración de los asfaltenos, tras inducir su separación de las muestras de crudo y crudo con NPs a 500 y 1000 ppm de acuerdo con el procedimiento antes descrito; en este caso las mediciones de transmitancia se recopilaron cada minuto durante un lapso de 15 minutos en total.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de nanopartículas.

3.1.1 Microscopía electrónica de transmisión.

Mediante TEM se determinó la forma y tamaño de las NPs sintetizadas a 0.2 y 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, en las figuras 3.1 y 3.2 se muestran las imágenes TEM para ambos casos. En general se observan partículas cuasi esféricas; las NPs a 0.2 mmol exhiben tamaños entre 4.5-12 nm con diámetro promedio de 7 nm, mientras que a 0.4 mmol los tamaños oscilan entre 5.7-12.8 nm y el diámetro promedio es de 8.2 nm, estos resultados coinciden con lo reportado en literatura para el método de descomposición térmica [10, 27, 45, 46].

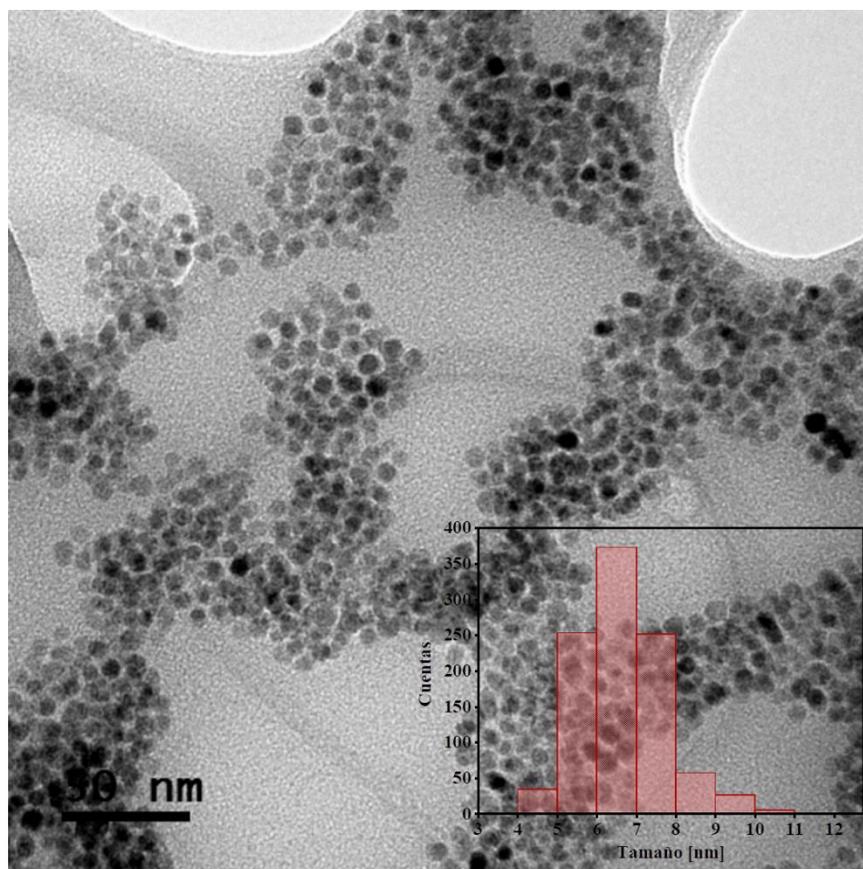


Figura 3.1 Imagen TEM de las NPs de óxido de hierro sintetizadas a 0.2 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

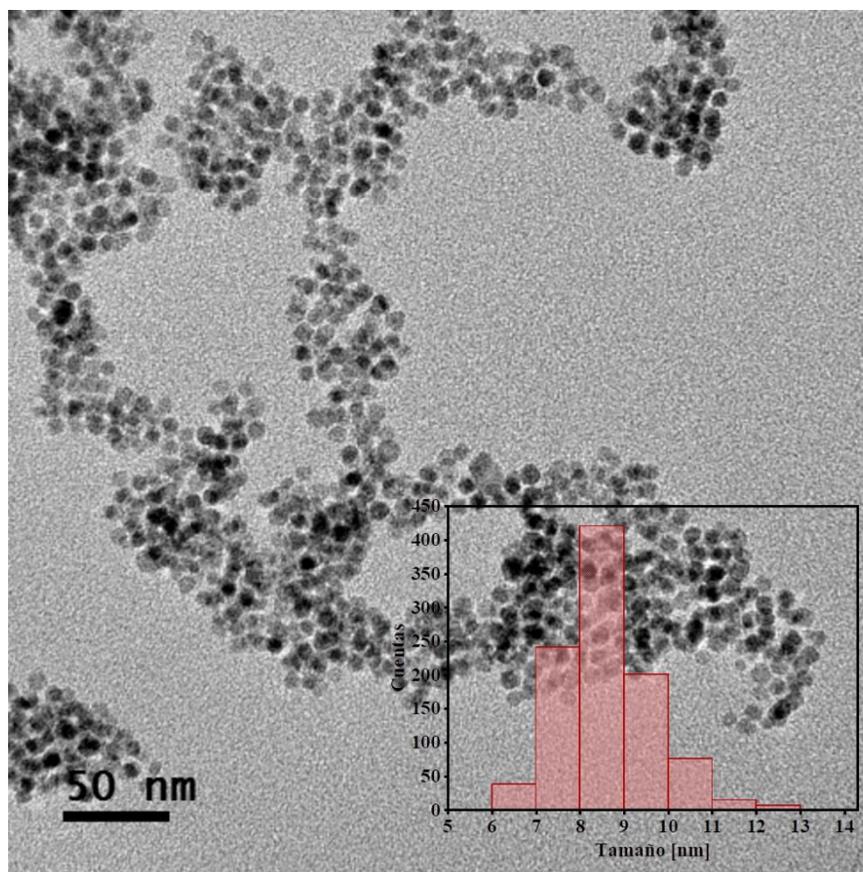


Figura 3.2 Imagen TEM de las NPs de óxido de hierro sintetizadas a 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$

En la tabla 3.1 se presentan los datos estadísticos calculados considerando una población total de 1000 NPs.

Tabla 3.1 Análisis estadístico para las NPs sintetizadas a 0.2 y 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ [mmol]	NPs totales	Media [nm]	Desviación estándar	Mínimo [nm]	Mediana [nm]	Máximo [nm]
0.2	1000	7.0	1.054	4.5	6.96	12.0
0.4	1000	8.2	1.034	5.7	8.08	12.8

La finalidad de variar la concentración del $\text{Fe}(\text{acac})_3$ para las mismas cantidades de AO y OAm era observar si se produce un cambio significativo en el diámetro promedio de partícula, con base a estos resultados se puede apreciar que este incremento no afecta de forma significativa al tamaño de las NPs de óxido de hierro.

3.1.2 Dispersión de luz dinámica.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestra el tamaño de partícula calculado por DLS para las NPs de óxido de hierro dispersadas en CH_3Cl y sintetizadas a 0.2 y 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, respectivamente; en ambos casos se observan NPs con una amplia distribución de tamaño de partícula a diferencia de los tamaños obtenidos por TEM. En la figura 3.3 se tienen tamaños entre 8.5-105.6 nm, donde cada pico exhibe un diámetro hidrodinámico (D_H) promedio de 13.30 y 72.34 nm; mientras que en la figura 3.4 los tamaños están entre 9.96-105.6 nm, y el D_H promedio para cada pico es de 15.57 y 73.86 nm.

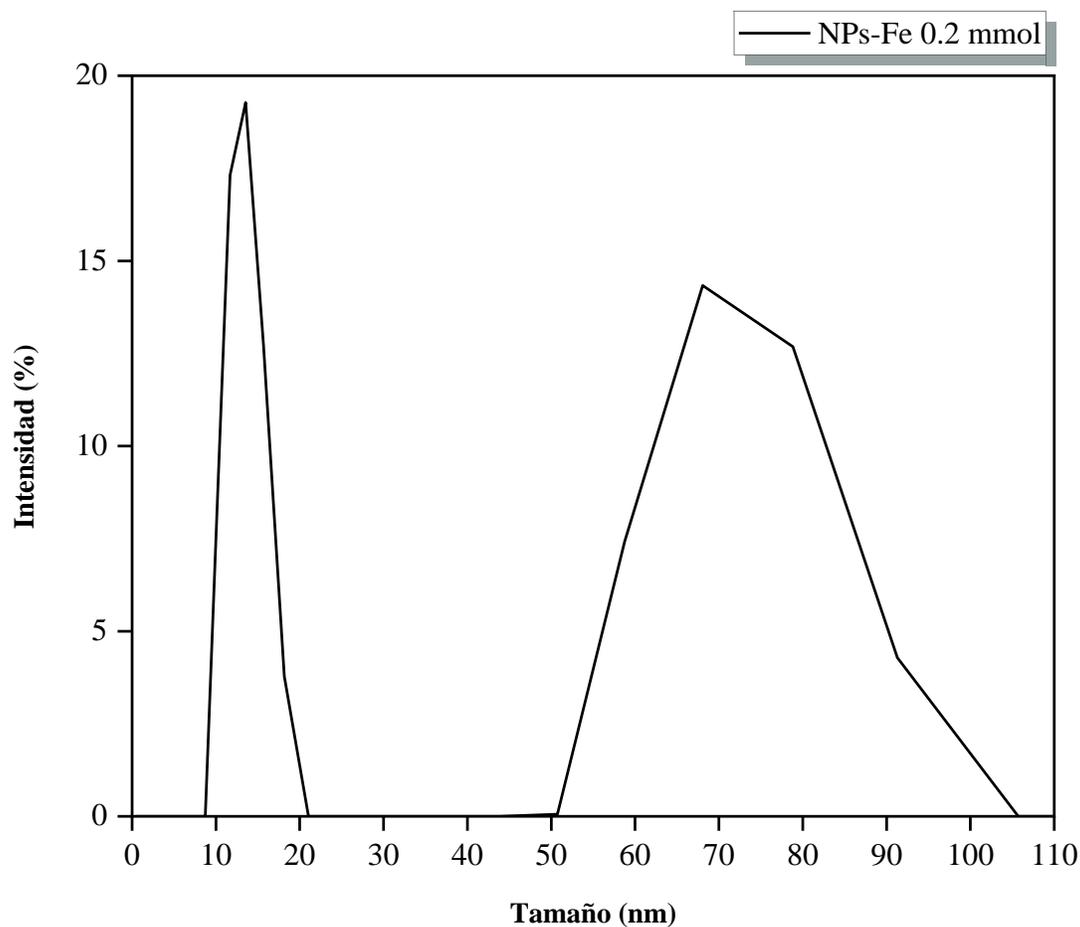


Figura 3.3 Distribución de tamaño de partícula para las NPs de óxido de hierro a 0.2 mmol.

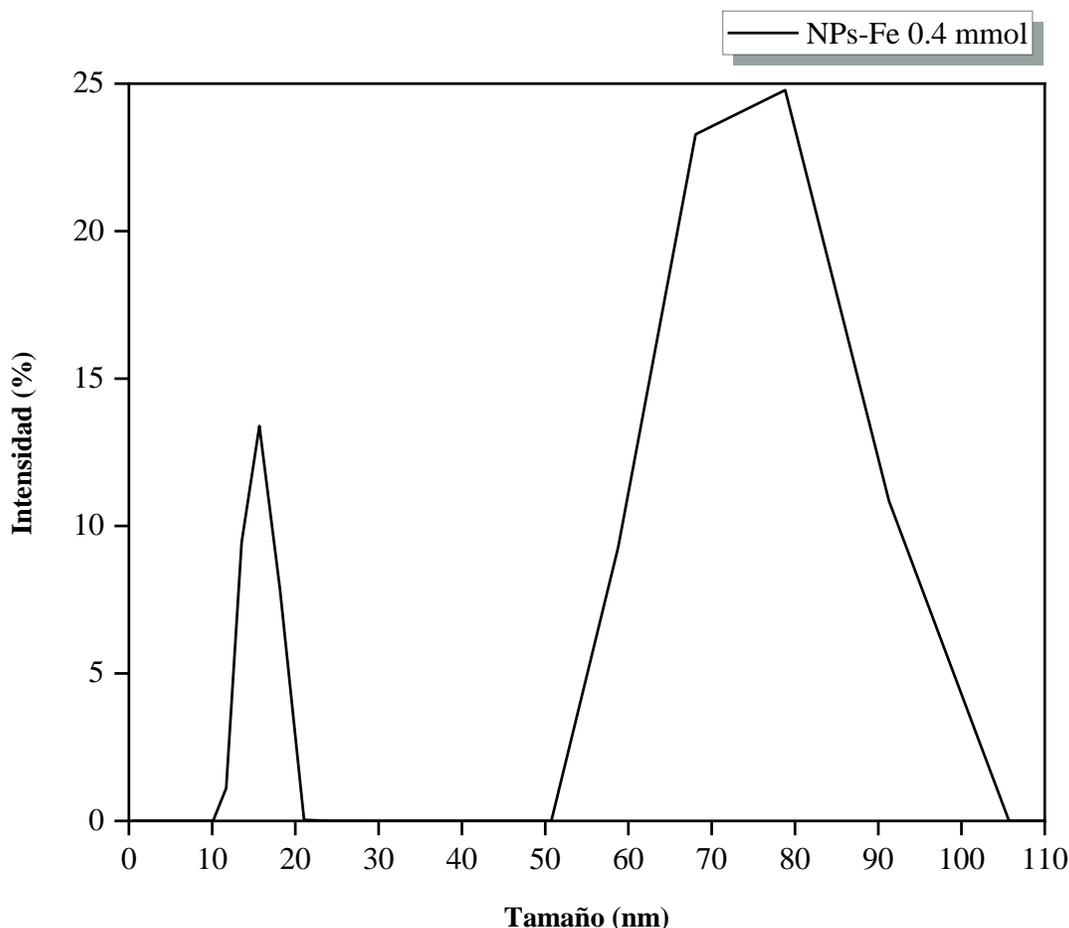


Figura 3.4 Distribución de tamaño de partícula para las NPs de óxido de hierro a 0.4 mmol.

Se debe considerar que la precisión en la determinación del tamaño de partícula mediante DLS se ve afectada por diferentes factores no evaluados como la concentración de la suspensión, el ángulo de dispersión o la anisotropía de las partículas [56]. Incluso, algunas investigaciones reportan que hay una diferencia notable entre el tamaño de partícula obtenido por DLS, en contraste con otras técnicas (ej. TEM) lo que se debe principalmente a dos razones: (1) a macromoléculas adsorbidas como los agentes estabilizantes empleados durante la síntesis, que está estrechamente relacionado al proceso de purificación de las NPs, así como (2) las interacciones magnéticas dipolo-dipolo entre las NPs (ver figura A.3) [57-60]. Por tanto, los diferentes tamaños de partícula pueden ser resultado de la adsorción del AO y OAm sobre la superficie de las NPs, o bien una alta concentración de muestra afectando su movimiento browniano y provocando su agregación.

3.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

El AO y la OAm son compuestos empleados en la síntesis de NPs como solventes de alto punto de ebullición, agentes estabilizantes o reductores que como se mencionó anteriormente pueden quedar adsorbidos sobre su superficie. La figura 3.5 representa los espectros IR del a) AO, b) OAm, las NPs sintetizadas c) a 0.2 mmol y d) a 0.4 mmol de Fe(acac)₃.

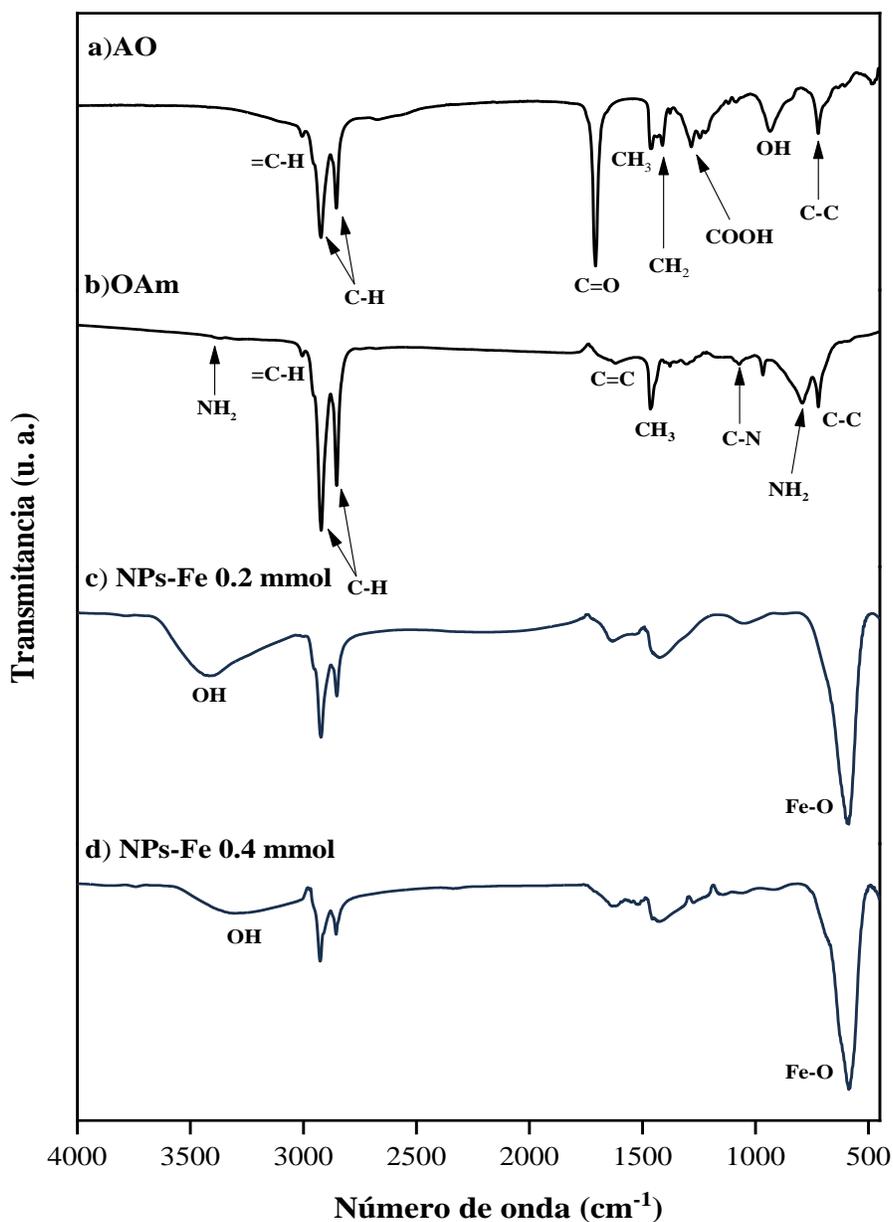


Figura 3.5 Espectro IR de a) ácido oleico, b) oleilamina, c) NPs-Fe 0.2 mmol y d) NPs-Fe 0.4 mmol.

La unión de estos compuestos con la superficie de las NPs de óxido metálico se lleva a cabo a través de sus respectivos grupos funcionales, es decir, el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) y amino ($-\text{NH}_2$), además ambos poseen en su estructura un doble enlace que permite la obtención de NPs uniformes morfológicamente y monodispersas. En la figura 3.5a y b, se observa que los espectros presentan tres bandas en común, una débil a 3006 cm^{-1} característica a las flexiones (δ) de los grupos $=\text{C}-\text{H}$ y dos a 2921 y 2857 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones simétricas (ν_s) y asimétricas (ν_{as}) del grupo $\text{C}-\text{H}$; para el caso del AO, la banda intensa a 1709 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ presente en la molécula, a 1463 y 1413 cm^{-1} con las vibraciones del grupo CH_3 terminal y CH_2 , a 1284 cm^{-1} con el alargamiento y flexión del grupo COOH , y a 931 cm^{-1} con la deformación del grupo OH . Por otro lado, para la OAm las bandas a 3376 y 3300 cm^{-1} se asocian con las ν_s y ν_{as} del grupo NH_2 , a 1620 cm^{-1} con las vibraciones del grupo $\text{C}=\text{C}$, a 1468 cm^{-1} con las δ del grupo CH_3 terminal, a 1067 cm^{-1} con las δ del grupo $\text{C}-\text{N}$, así como a 794 y 722 cm^{-1} se relacionan con las flexiones de los grupos NH_2 y $\text{C}-\text{C}$ respectivamente [61-64].

En los espectros de las NPs de óxido de hierro, figura 3.5c y d, la banda ancha a 585 cm^{-1} se identifica con el estiramiento del grupo $\text{Fe}-\text{O}$, las bandas pronunciadas a 2921 y 2857 cm^{-1} se atribuyen a las ν_s y ν_{as} del grupo $\text{C}-\text{H}$, la desaparición del pico a 1709 cm^{-1} (enlace $\text{C}=\text{O}$) indica la quimisorción del AO sobre la superficie de las NPS como un carboxilato, lo que restringe el tamaño de partícula al rango nanométrico; la ausencia de alguna banda característica al grupo NH_2 a pesar de su alta afinidad por el metal, puede ser debido a la presencia del AO limitando el rol de la OAm principalmente como agente reductor. La banda alrededor de 3400 cm^{-1} se relaciona con las ν_s del grupo OH que se debe a la humedad del medio ambiente absorbida por la pastilla de KBr [65, 66].

3.1.4 Difracción de rayos X.

La información estructural de las nanopartículas se obtuvo mediante análisis de XDR. La figura 3.6 representa los difractogramas de las NPs sintetizadas a a) 0.2 mmol y b) 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Los picos de difracción localizados en $2\theta= 30.1^\circ$, 35.4° , 43.1° , 53.4° , 56.9° , 62.5° y 73.9° corresponden a los planos (220), (311), (400), (422), (511), (440) y (533) de la magnetita (Fe_3O_4) identificada con la tarjeta JCPDS 00-019-0629, que contiene hierro en dos estados de

oxidación (Fe^{2+} y Fe^{3+}) por lo que su estructura es del tipo espinela y cristaliza en el sistema cúbico grupo espacial Fd-3m, no. 227.

El tamaño de partícula promedio estimado mediante de la ecuación de Scherrer al plano (311) para las NPs sintetizadas a 0.2 y 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ fue de 8.4 y 7.7 nm, respectivamente. Estos resultados coinciden con las investigaciones previas donde se utilizaron condiciones de síntesis similares [10, 27, 43, 45, 46].

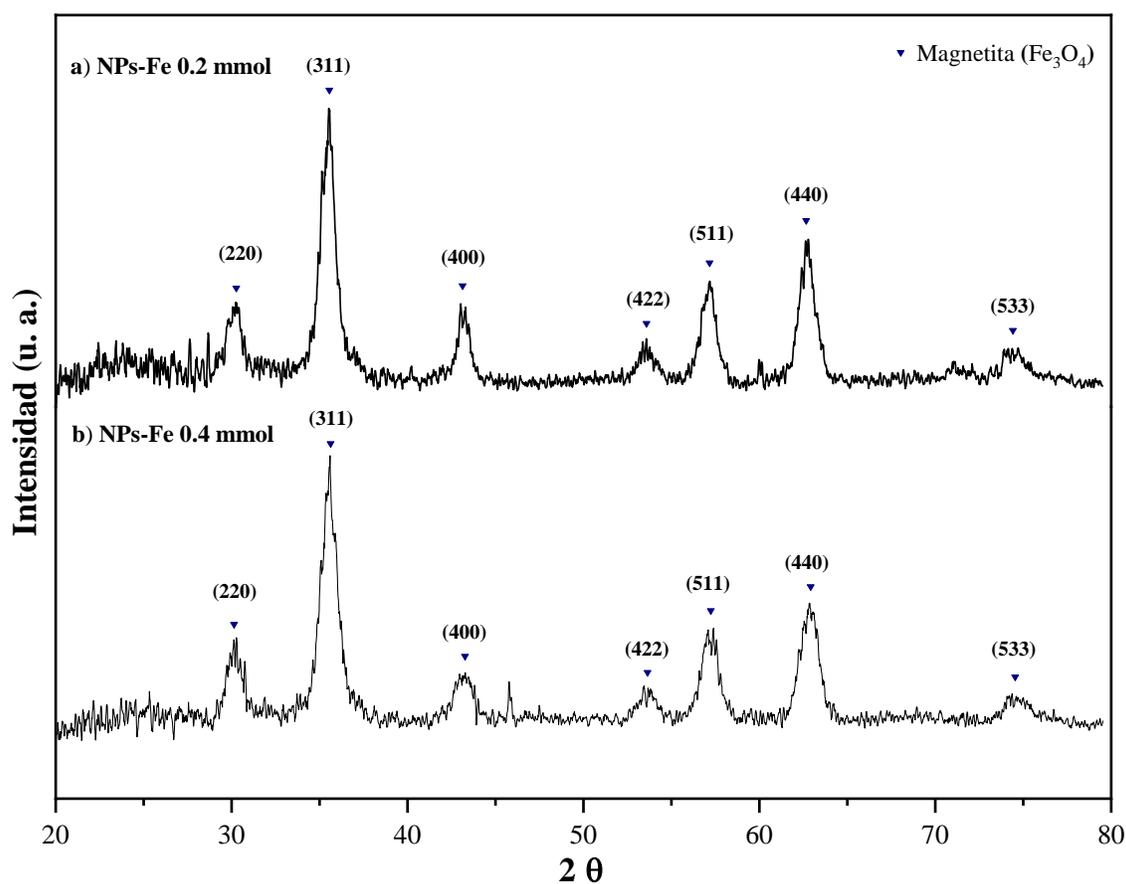


Figura 3.6 Difractogramas de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas a a) 0.2 mmol y b) 0.4 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

3.2 Evaluación de las nanopartículas de Fe₃O₄ sobre un crudo pesado.

3.2.1 Caracterización de la materia prima.

En la tabla 3.2 se presentan las propiedades para el crudo que se empleó durante la experimentación, identificado como Batería Buena Vista, determinadas a partir de los métodos ASTM D4052-18a y ASTM D3279-97. De acuerdo con los valores de las tablas 1.1 y 1.2, estas características se identifican con los crudos pesados cuya densidad, gravedad API y contenido de asfaltenos oscilan entre 1.0-0.92 gcm⁻³, 10.0-22.3 °API y 11-25 % peso [33, 37].

Tabla 3.2 Propiedades fisicoquímicas del crudo.

Crudo Batería buena vista	Densidad [g/cm ³]	API [°]	Viscosidad a 25 °C, 10 s ⁻¹ [cP]	Asfaltenos [% peso]
	0.992	10.28	67.4 x 10 ³	16.9

Como se explicó en el capítulo anterior, para las mediciones de viscosidad y dispersión de luz múltiple se prepararon mezclas adicionando 500 o 1000 ppm de NPs sintetizadas a 0.2 y 0.4 mmol de Fe(acac)₃ con tamaño promedio determinado mediante TEM de 7 y 8.2 nm, respectivamente. En la tabla 3.3 se muestra la nomenclatura que se ocupará de aquí en adelante para la identificación de cada mezcla.

Tabla 3.3 Nomenclatura para cada experimento.

Clave	Descripción
M1	Crudo
M2	Crudo + 500 ppm NPs Fe ₃ O ₄ 7 nm
M3	Crudo + 1000 ppm NPs Fe ₃ O ₄ 7 nm
M4	Crudo + 500 ppm NPs Fe ₃ O ₄ 8.2 nm
M5	Crudo + 1000 ppm NPs Fe ₃ O ₄ 8.2 nm

3.2.2 Evaluación de la viscosidad de un crudo pesado con nanopartículas de Fe₃O₄.

Es importante conocer el comportamiento del crudo a diferentes temperaturas y altas velocidades de agitación, condiciones a las que generalmente se somete debido a la inyección constante de fluidos o a las turbulencias resultantes del bombeo para su transporte [15]; por tanto, la figura 3.7 muestra el comportamiento reológico del crudo a 25 y 40 °C en función de la tasa de corte, así como la aproximación a los datos experimentales mediante los modelos reológicos de Cross y Carreau utilizados para describir el comportamiento cizalle-adelgazante de fluidos no-newtonianos (ver anexo B).

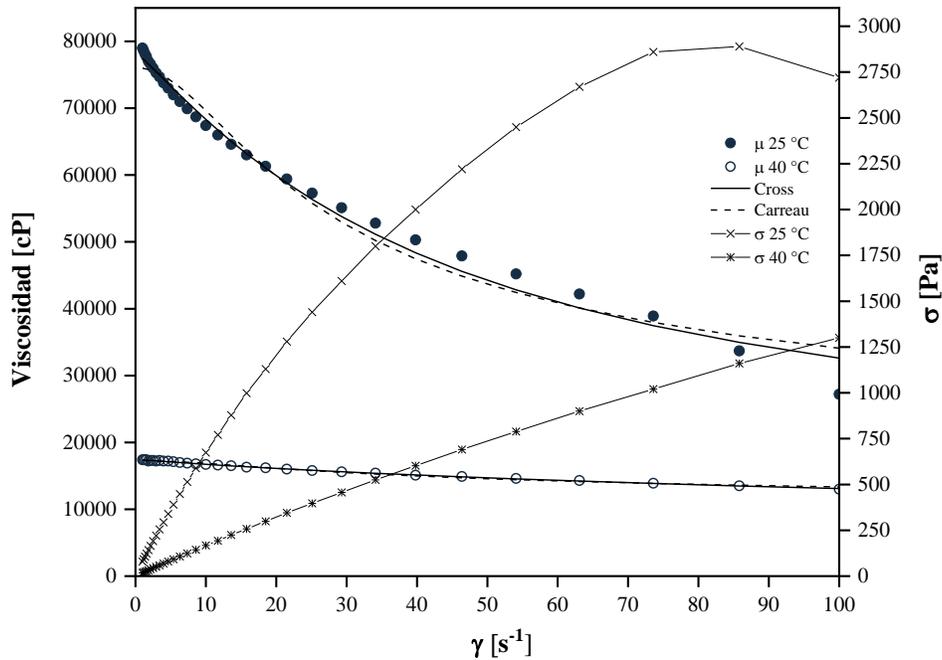


Figura 3.7 Comportamiento reológico del crudo en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C.

Se puede apreciar que a baja temperatura la tendencia de la viscosidad es a disminuir conforme el cizallamiento aumenta, esta conducta se conoce como pseudoplasticidad y es característica a este tipo de fluidos [4-6, 13, 15, 16]. A mayor temperatura la viscosidad disminuye drásticamente como consecuencia de la reducción de las fuerzas de cohesión entre los constituyentes del crudo, y no de un cambio en su estructura interna, ya que también se observa que a mayor temperatura el esfuerzo requerido para que el crudo fluya es menor, lo que concuerda con lo reportado por E. Taborda (2016) [6].

De acuerdo con el reograma las aproximaciones de Cross y Carreau se ajustan correctamente con los datos experimentales. La tabla 3.4 comprende los parámetros de estos modelos calculados por regresión no lineal, para el crudo en ausencia o presencia de NPs a 25 y 40 °C, donde: $\mu_{0,\gamma}$ y $\mu_{\infty,\gamma}$ es la viscosidad a baja y alta tasa de corte, respectivamente, α_c y λ_c el tiempo de relajación característico, m y N constantes y RECM % el error medio cuadrático [6, 13, 16].

Tabla 3.4 Parámetros de Cross y Carreau para el crudo en presencia de NPs a 25 y 40 °C.

Modelo	Parámetro	Condición				
		Crudo	NPs F ₃ O ₄ (7 nm)		NPs F ₃ O ₄ (8.2 nm)	
			500 ppm	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm
[25 °C]						
<i>Cross</i>	$\mu_{0,\gamma}$ [cP]	78,320	76,225	73,752	77,071	74,638
	$\mu_{\infty,\gamma}$ [cP]	14,030	13,100	11,200	13,900	11,800
	α_c	0.0223	0.0219	0.0218	0.2200	0.0219
	m	1.1266	1.1777	1.1572	1.1209	1.1321
	RECM %	3.79	3.84	3.71	3.03	3.03
<i>Carreau</i>	$\mu_{0,\gamma}$ [cP]	76,079	75,116	71,631	74,866	72,464
	$\mu_{\infty,\gamma}$ [cP]	14,220	13,310	13,559	14,180	13,300
	λ_c	0.0669	0.0667	0.0637	0.0673	0.0658
	N	0.2969	0.3053	0.3236	0.2932	0.3052
	RECM %	4.99	5.12	5.21	4.35	4.48
[40 °C]						
<i>Cross</i>	$\mu_{0,\gamma}$ [cP]	17,516	16,165	16,862	16,647	16,576
	$\mu_{\infty,\gamma}$ [cP]	4,995	4,220	4,060	4,205	4,030
	α_c	0.0051	0.0060	0.0051	0.0059	0.0050
	m	0.9096	0.8923	0.9277	0.8067	0.8615
	RECM %	0.32	0.44	0.41	0.27	0.35
<i>Carreau</i>	$\mu_{0,\gamma}$ [cP]	17,277	15,882	16,636	16,214	16,271
	$\mu_{\infty,\gamma}$ [cP]	4,970	4,990	4,990	7,834	4,700
	λ_c	0.0621	0.0601	0.0620	0.0620	0.0615
	N	0.1051	0.1353	0.1127	0.1945	0.1150
	RECM %	0.81	0.92	0.80	0.97	0.74

En general los parámetros exhiben una tendencia lógica a disminuir con la temperatura, de acuerdo con los valores del RECM% el modelo de Cross presento el mejor ajuste en todos los casos; también se puede observar una ligera disminución en los valores de $\mu_{0,\gamma}$, $\mu_{\infty,\gamma}$, α_c y λ_c lo que puede atribuirse al efecto de las NPs [6, 13, 16]. En el anexo B se presentan las curvas reológicas (figs. B.3-B.6) para las muestras de crudo con NPs de Fe_3O_4 en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C, así como los modelos reológicos evaluados.

Las figuras 3.8 y 3.9 muestran el comportamiento reológico en función de la tasa de corte para una matriz de crudo con diferentes concentraciones de NPs de Fe_3O_4 a 25 y 40 °C, respectivamente.

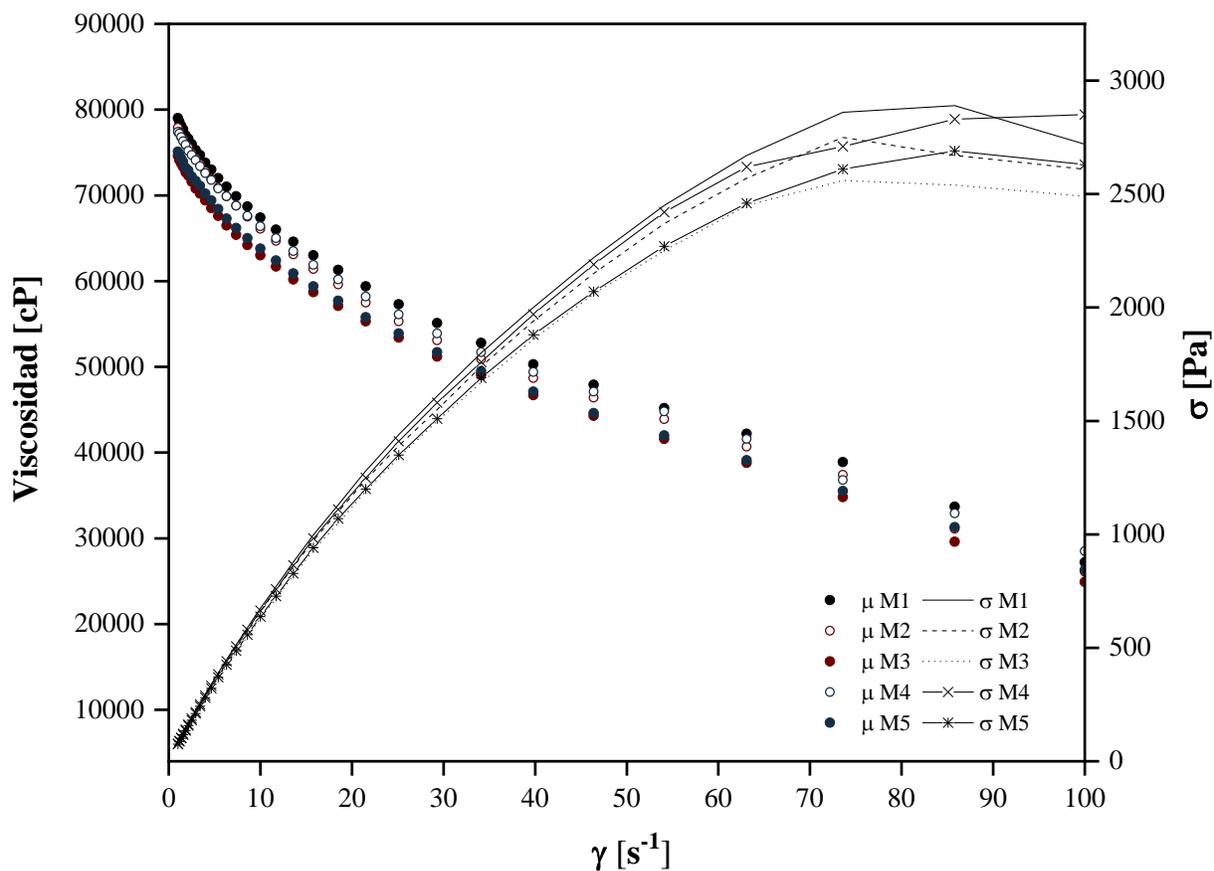


Figura 3.8 Comportamiento reológico del crudo en presencia de NPs Fe_3O_4 a 25 °C en función de la tasa de corte.

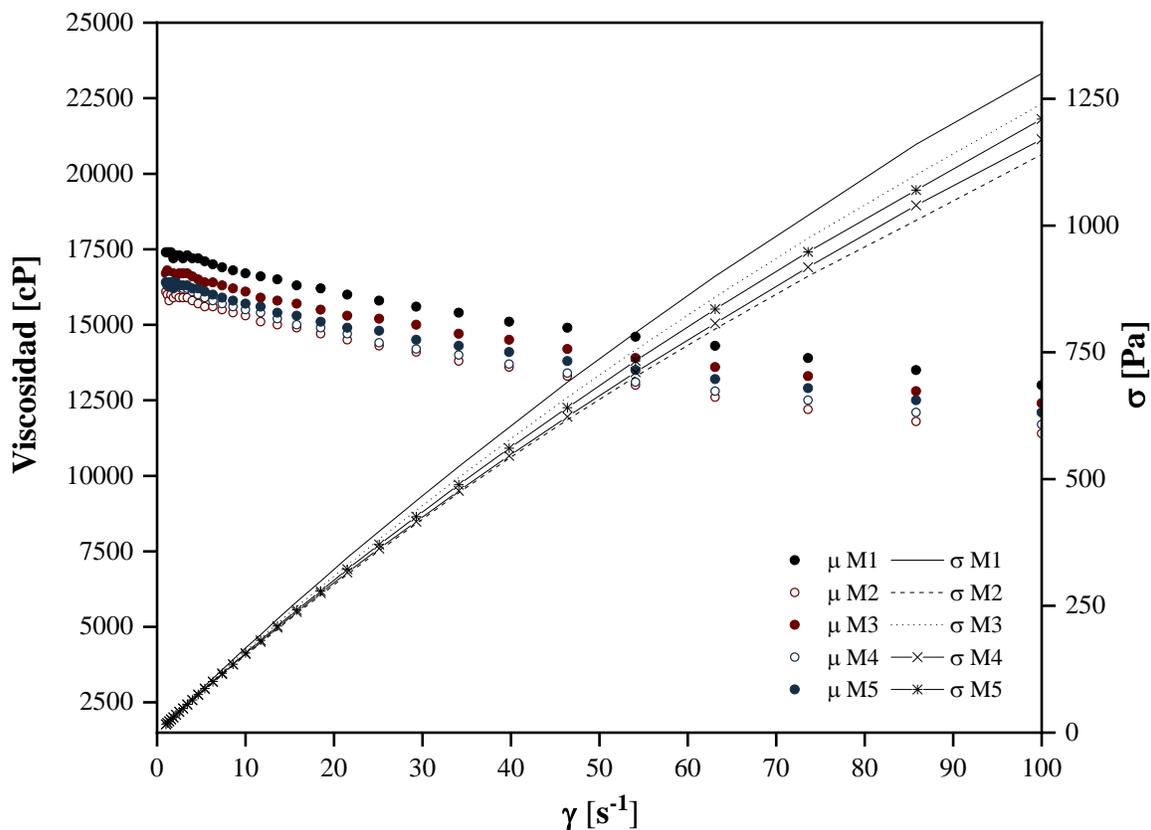


Figura 3.9 Comportamiento reológico del crudo en presencia de NPs Fe₃O₄ a 40 °C en función de la tasa de corte.

En todos los casos la viscosidad se reduce, en la tabla 3.5 se presenta el grado de reducción de viscosidad (GRV) a 10 s⁻¹ calculado para las diferentes muestras a partir de la ecuación 2.3.

Tabla 3.5 Porcentaje de reducción de viscosidad del crudo con NPs de Fe₃O₄ a 25 y 40 °C.

Muestra	$\mu_{10\text{ s}^{-1}}$ [cP]		GRV [%]	
	25 °C	40 °C	25 °C	40 °C
M1	67400	16700	---	---
M2	66100	15300	1.93	8.38
M3	63000	16100	6.53	3.59
M4	66400	15500	1.48	7.19
M5	63800	15700	5.34	6.00

Se aprecia que a 25 °C una mayor concentración de NPs permite obtener valores de viscosidad menores, siendo 6.53 % el mayor porcentaje de reducción que corresponde a la mezcla M3 (Crudo + 1000 ppm NPs Fe₃O₄, 7 nm), mientras que a 40 °C el mayor porcentaje de reducción es 8.38 % para la mezcla M2 (Crudo + 500 ppm NPs F₃O₄, 7 nm). Este fenómeno en parte puede atribuirse al efecto de la temperatura, no obstante, se debe considerar que entre las muchas características de las NPs destaca su selectividad por la adsorción de macromoléculas; como se ha explicado anteriormente, los asfaltenos son precisamente macromoléculas altamente polares debido al gran número de heteroátomos presentes en su estructura, que promueven la formación y crecimiento de agregados responsables de las altas viscosidades del petróleo por la posible formación de una red viscoelástica, y está comprobado que la capacidad de adsorción de asfaltenos que presentan las NPs, inhibe la formación de agregados lo que perturba esta red y conlleva a una reducción de la viscosidad [4, 5, 14-16]. Además, se observa que la adición de las NPs reduce levemente el esfuerzo cortante consistente a lo reportado por E. Taborda (2016) [6].

Todos los resultados reológicos obtenidos tanto teóricos como experimentales, son similares entre las NPs sintetizadas a 0.2 y 0.4 mmol de Fe(acac)₃ para cada concentración de adición a una temperatura determinada, ya que los tamaños de partícula resultantes de cada síntesis son muy semejantes.

3.2.3 Mediciones de dispersión de luz múltiple.

La precipitación de asfaltenos es otro inconveniente que presentan los crudos pesados aunado a los altos valores de viscosidad, que provoca incompatibilidad e inestabilidad entre los constituyentes del crudo complicando su movilidad y procesamiento al obstruir tuberías o equipos como bombas, intercambiadores o separadores [52]. En la tabla 3.6 se muestran los resultados estimados a partir del Turbiscan para el número de separabilidad (Sn) conforme a la ecuación 2.4, para el crudo en presencia de diferentes dosis de NPs de Fe₃O₄.

Tabla 3.6 Numero de separabilidad para las muestras de crudo en presencia de NPs de Fe₃O₄.

Clave	Descripción	Sn
M1	Crudo	3.5
M2	Crudo + 500 ppm NPs Fe ₃ O ₄ (7 nm)	2.5
M3	Crudo + 1000 ppm NPs Fe ₃ O ₄ (7 nm)	3.1
M4	Crudo + 500 ppm NPs Fe ₃ O ₄ (8.2 nm)	2.9
M5	Crudo + 1000 ppm NPs Fe ₃ O ₄ (8.2 nm)	3.1

Considerando el criterio establecido por el método ASTM D7061 todas las muestras son altamente estables; se observa que hubo una leve mejora del Sn para todos los casos donde se adicionaron NPs, a su vez, estos resultados son similares entre sí para cada dosis de adición, ya que los tamaños de partícula resultantes de cada síntesis son muy semejantes. Esta mejora en la estabilidad del crudo concuerda con lo obtenido del análisis reológico, comprobando que, si bien el efecto no es muy significativo, las NPs de Fe₃O₄ actúan directamente con la fracción asfáltica del crudo reduciendo el tamaño de los agregados que tienden a formarse debido a su carácter altamente polar, y por tanto contribuyendo a mejorar algunos aspectos como en este caso su estabilidad y movilidad [4-6].

Para obtener los perfiles de velocidad de migración de asfaltenos de las muestras de crudo se realizaron múltiples mediciones recopiladas por minuto durante periodo de 15 minutos a partir del software Turbisoft Classic. En la figura 3.10 se presentan los perfiles de a) transmitancia y b) retrodispersión, así como c) los asfaltenos precipitados al término del análisis para el crudo (muestra M1), donde el eje “X” corresponde a la altura de la celda, “Y” al porcentaje de transmisión o retrodispersión de luz, cada medición realizada en el intervalo de 15 minutos se representa con un color diferente; los diagramas pueden dividirse en tres zonas principales con respecto al tamaño de la celda, tal que dependiendo la región donde se observe un cambio, se atribuye un fenómeno como sedimentación (zona baja), floculación o coalescencia (zona media), y formación de nata (zona alta) [67, 68].

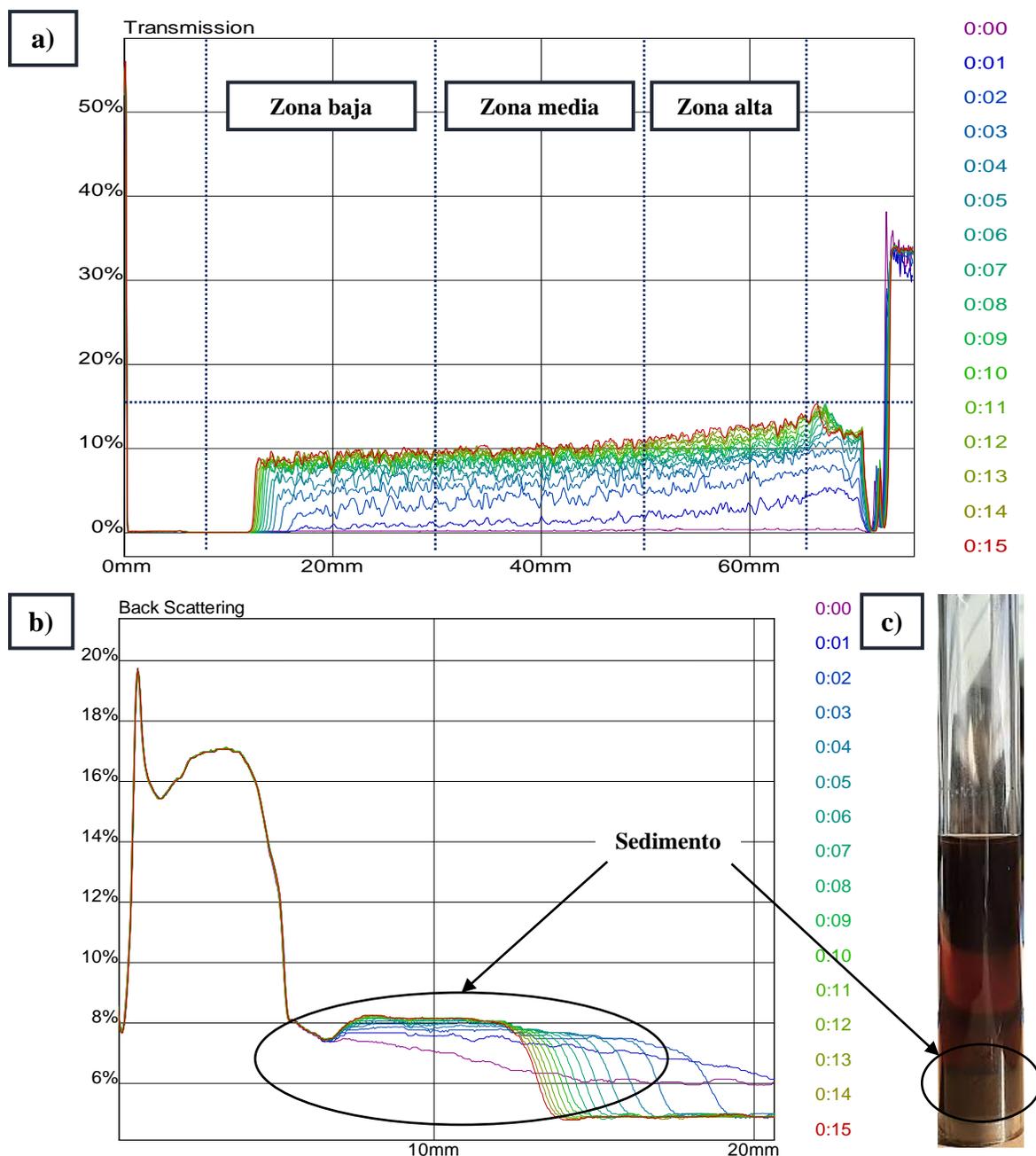


Figura 3.10 Perfiles de velocidad de migración de asfaltenos para el crudo en ausencia de NPs a) % transmisión, b) % retrodispersión y c) asfaltenos precipitados al término del análisis.

Se observa que con el transcurso del tiempo la transmitancia aumenta como consecuencia de la adición en exceso de tolueno y heptano a las muestras de crudo, que aceleran la precipitación y sedimentación de los asfaltenos hacia el fondo, por lo cual el % transmisión incrementa con la altura de la celda, lo que se corrobora mediante la formación de un sedimento que se ve reflejado

en la zona baja del perfil de retrodispersión. Asimismo, las figuras 3.11 y 3.12 representan los perfiles de transmisión para el crudo en presencia de a) 500 ppm y b) 1000 ppm de NPs Fe_3O_4 (muestras M2-M5, respectivamente).

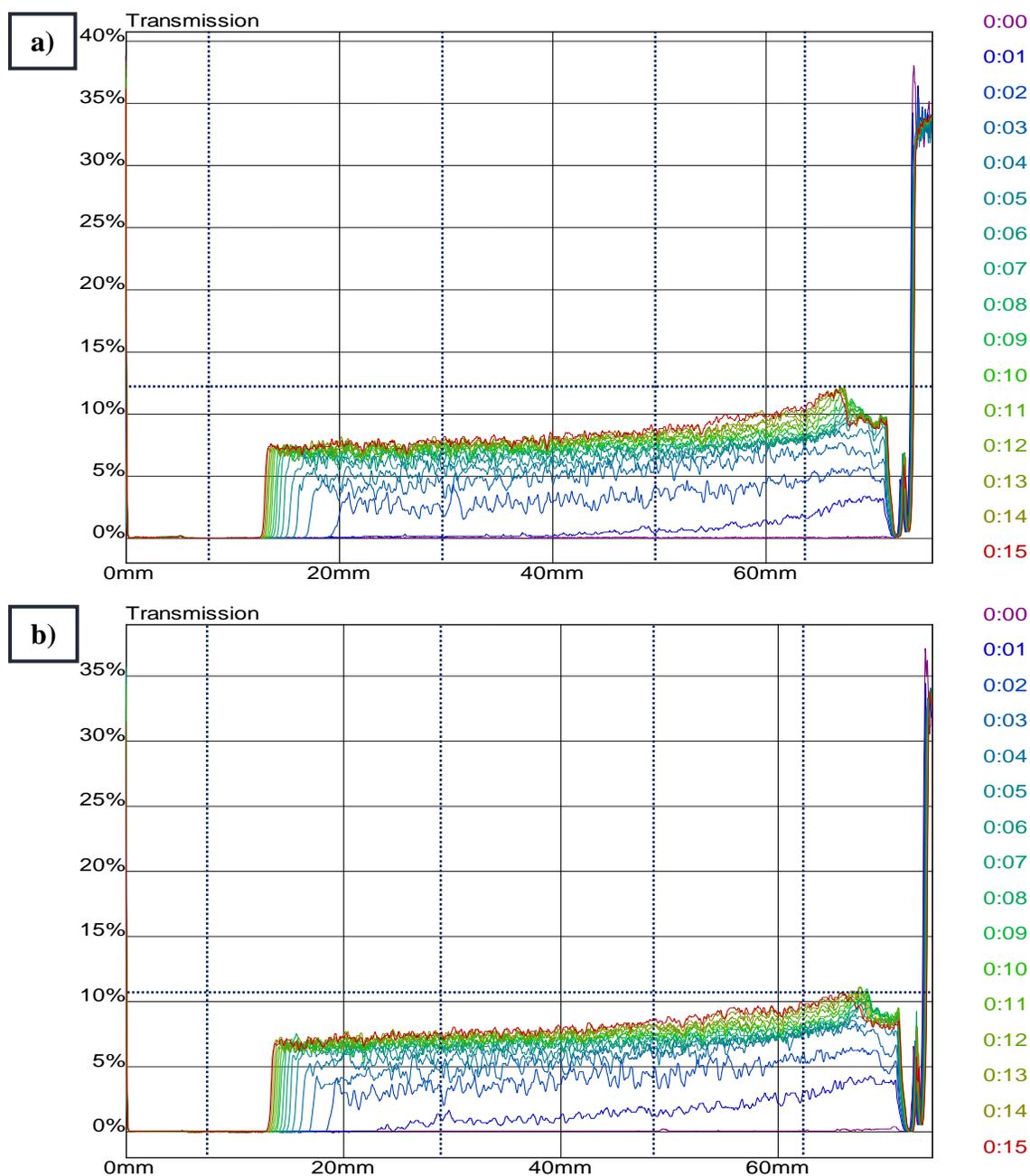


Figura 3.11 Perfiles de velocidad de migración de asfaltenos para el crudo en presencia de a) 500 ppm y b) 1000 ppm de NPs Fe_3O_4 de 7 nm.

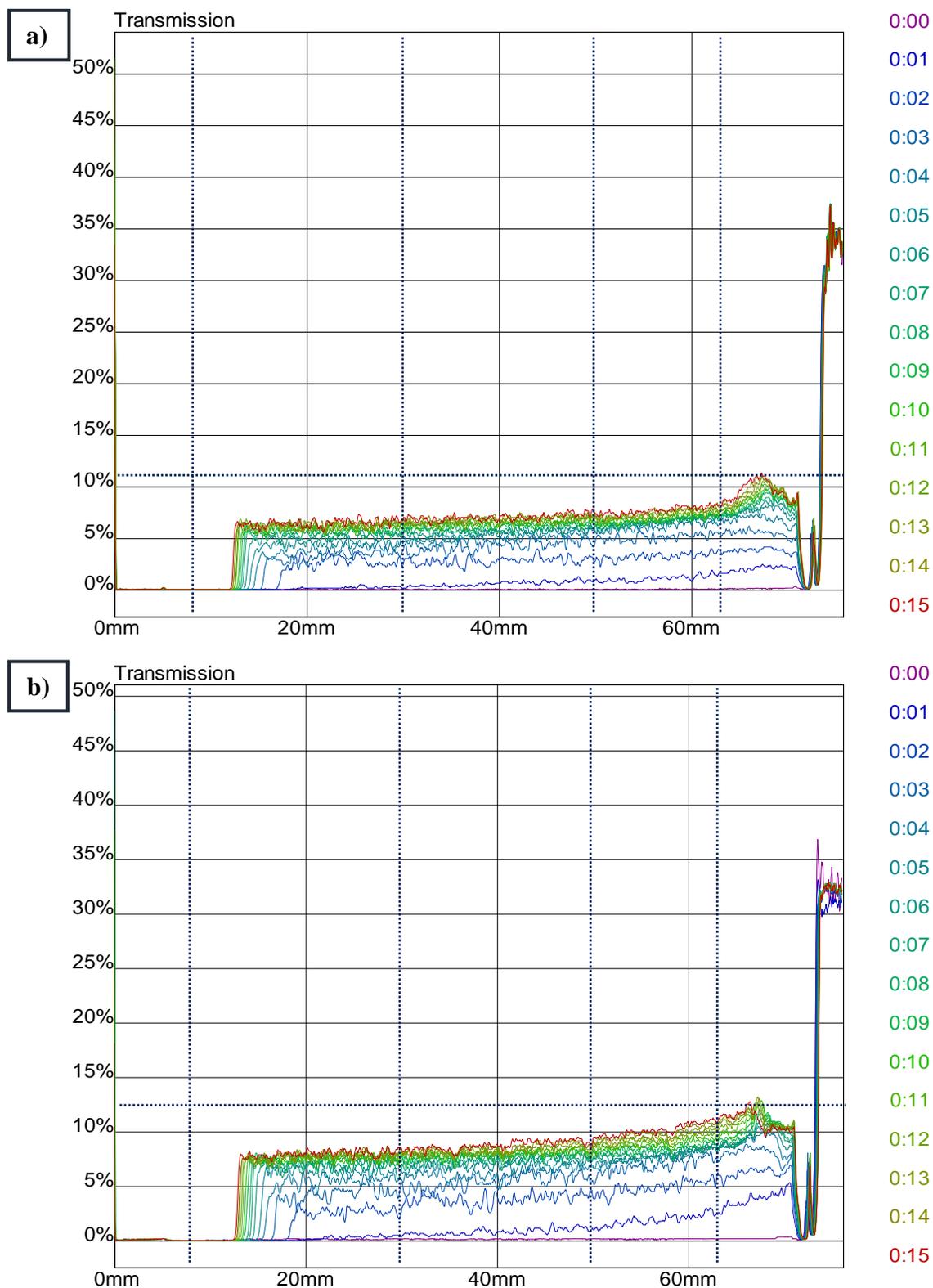


Figura 3.12 Perfiles de velocidad de migración para el crudo en presencia de a) 500 ppm y b) 1000 ppm de NPs Fe_3O_4 de 8.2 nm.

En todos los casos el % transmisión disminuye levemente debido al efecto que provocan las NPs sobre los agregados inhibiendo la floculación y precipitación de las moléculas de asfaltenos [52-55]. Esta disminución se observa más claramente en la figura 3.14 que representa el valor medio de ΔT con respecto al tiempo para una zona seleccionada de cada perfil de transmisión entre 13 y 70 mm; el porcentaje de reducción de ΔT al final del análisis (tiempo 15 min.) se muestra en la tabla 3.7, siendo la muestra M4 (Crudo + 500 ppm NPs Fe_3O_4 (8.2 nm)) la que permitió una mayor reducción de este parámetro.

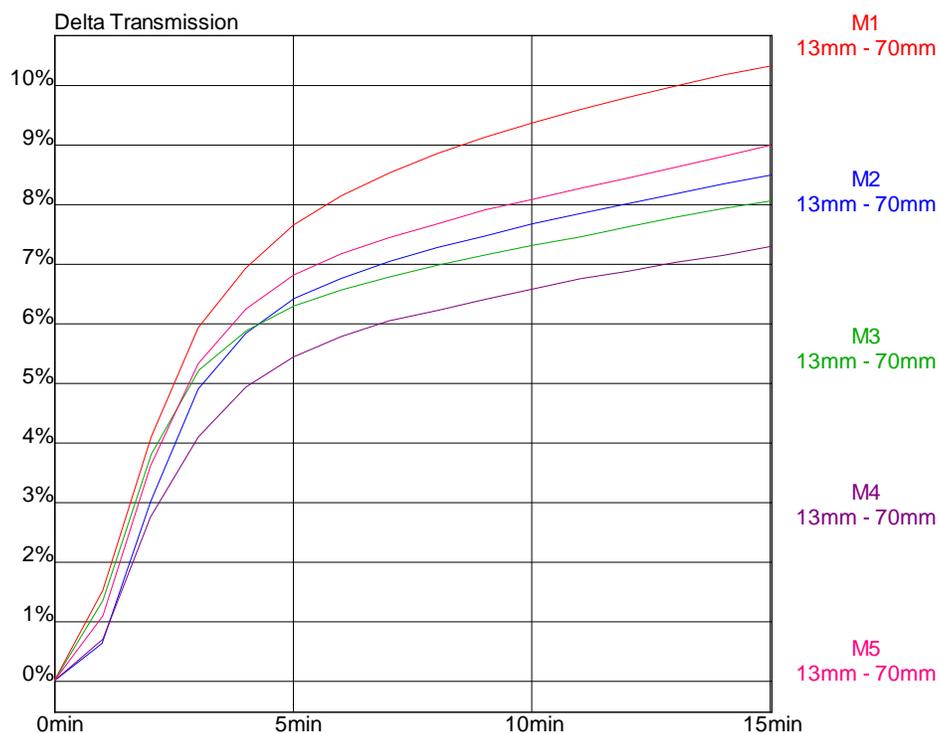


Figura 3.13 Valor Medio de ΔT en función del tiempo para el crudo en presencia y ausencia de NPs de Fe_3O_4 (zona: 13-70 mm).

Tabla 3.7 Porcentaje de reducción de ΔT al final del análisis.

Muestra	ΔT [%]	Reducción ΔT [%]
M1	10.2	---
M2	8.4	16
M3	8.1	19
M4	7.2	28
M5	9	10

4. CONCLUSIONES

La descomposición térmica de 0.2 y 0.4 mmol de acetilacetonato de hierro (III) permitió obtener NPs cuasi esféricas de óxido de hierro con tamaño promedio determinado por TEM de 7 y 8.2 nm, respectivamente, encontrando que este cambio en la concentración del compuesto organometálico para las mismas cantidades de AO y OAm no afecta de forma importante el tamaño de las partículas, lo que también se confirmó por análisis XRD.

Por otro lado, la amplia distribución de tamaño observada por DLS puede atribuirse a la adsorción del AO y OAm sobre la superficie de las NPs, esta interacción superficial limita el tamaño de partícula a valores nanométricos y se corroboró mediante espectroscopía FT-IR.

El análisis XRD mostró que la fase cristalina de la NPs de óxido de hierro era magnetita (Fe_3O_4) cuya estructura es del tipo espinela.

En la evaluación de la viscosidad del crudo pesado tras la adición de las NPs de 7 y 8.2 nm, los cambios se atribuyen en parte al efecto de la temperatura sobre la cohesión entre los constituyentes del crudo, sin embargo, se observó que las partículas si producen una ligera reducción de la viscosidad obteniendo resultados semejantes para todas las mezclas preparadas, siendo el mayor porcentaje de reducción a 25 °C de 6.53 % y a 40 °C de 8.38 % empleando NPs de Fe_3O_4 de 7 nm. Este leve efecto también se apreció en las curvas de σ contra γ , al disminuir el esfuerzo cortante de las muestras de crudo con NPs con respecto al crudo sin tratamiento.

Se encontró que el modelo reológico de mejor ajuste para predecir el comportamiento pseudoplástico de los datos experimentales fue el de Cross con un error promedio de 3.48 % y 0.36 % para las muestras analizadas a 25 y 40 °C.

La evaluación de las partículas sobre la estabilidad del crudo mediante análisis por dispersión de luz múltiple resultó en la disminución del número de separabilidad para todas las mezclas que contenían NPs.

Analizar los perfiles de velocidad de migración de las muestras en un tiempo determinado permitió comprobar que las NPs de Fe_3O_4 inhiben la floculación y posterior sedimentación de las moléculas de asfaltenos lo que conlleva a la disminución de los niveles de transmisión.

Por tanto, se sostiene lo propuesto por otros investigadores referente a que las propiedades excepcionales y únicas de las NPs como su tamaño, dispersabilidad, alta relación superficie-volumen y especialmente su afinidad por la adsorción de macromoléculas, las hace potencialmente atractivas para el sector petrolero aplicadas específicamente a los crudos pesados y extrapesados, cuyas complejas propiedades dificultan en extremo su procesamiento desde el pozo hasta la refinación.

Finalmente, este proyecto aún presenta áreas de oportunidad que pueden ser ampliamente explotadas que incluyen la aplicación de nanopartículas metálicas de diferentes naturalezas u otras caracterizaciones que permitan comprender con mayor detalle la interacción entre las partículas y la red viscoelástica formada por resinas y asfaltenos que conlleva a la reducción de la viscosidad como estudios reológicos más complejos, caracterización mediante espectroscopia FT-IR o fluorescente de las partículas recuperadas e incluso probar o proponer otros modelos reológicos que se acoplen de forma adecuada al comportamiento pseudoplástico de los crudos pesados.

Bibliografía

1. Souas, F., Safri, A., & Benmounah, A. (2020). A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation. *Petroleum research*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2020.11.001>
2. Rezk, M., & Allam, N. (2019). Impact of nanotechnology on enhanced oil recovery: a mini-review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 16287-16295.
3. Petróleos Mexicanos. (2015). PEMEX. Recuperado el 15 de 01 de 2020, de <https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/ReservasHidrocarburos.aspx>.
4. Mateus, L., Taborda, E., Moreno, C., López, M., Franco, C., & Cortés, F. (2021). Extra-heavy crude oil viscosity reduction using and reusing magnetic copper ferrite nanospheres. *Processes*, 9, 175.
5. Taborda, E., Franco, C., Ruiz, M., Alvarado, V., & Cortés, F. (2017). Anomalous heavy-oil rheological thinning behavior upon addition of nanoparticles: departure from Einstein's theory. *Chemical engineering communications*, 204, 648-657.
6. Taborda, E., Franco, C., Lopera, S., Alvarado, V., & Cortés, F. (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.
7. Zhang, J., Chen, X., Zhang, D., Xu, J. (2017). Rheological behavior and viscosity reduction of heavy crude oil and its blends from the Sui-Zhong oilfield in China. *J. Petrol. Sci. Eng.* 156, 563-574.
8. Al-Adwani, H., Al-Mulla, A., (2019). The analysis of drag reduction in Kuwaiti crude oil samples using surfactants and polyacrylamide. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.*, 9, 2235-2245.
9. Umar, A., Saaid, I., Sulaimon, A., & Pilus, R. (2018). A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. *J. Pet. Sci. Eng.*, 165, 673-690.
10. Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., & Li, G. (2004). Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) nanoparticles. *Journal of the american chemical society*, 126, 273-279.
11. Carencó, S., Boissiere, C., Nicole, L., Sanchez, C., Le Floch, P., & Mézailles, N. (2010). Controlled design of size-tunable monodisperse nickel nanoparticles. *Chemistry of materials*, 22, 1340-1349.
12. Chen, Y., Peng, D., Lin, D., & Luo, X. (2007). Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology*, 18, 505703.

13. Aristizábal, 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, 23-45.
14. Nassar, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011). Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *Energy & fuels*, 25, 1017-1023.
15. Taborda, E., Alvarado, V., Franco, C., & Cortés, F. (2017). Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. *Fuel*, 189, 322-333.
16. Montes, D., Orozco, W., Taborda, E., Franco, C., & Cortés, F. (2019). Development of nanofluids for perdurability in viscosity reduction of extra-heavy oils. *Energies*, 12, 1068-1089.
17. Kulkarni, S. K. (2015). *Nanotechnology: principles and practices*. Springer.
18. Poole, C. P., & Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. Wiley interscience.
19. Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials, synthesis, properties & applications*. Imperial college press.
20. Hee Joo, S., & Cheng, F. I. (s.f.). *Nanotechnology for nvironmental remediation*. Springer.
21. Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., & Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol-gel. *Revista politécnica*, 36.
22. Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, M., Dwivedi, R., AlOthman, Z., & Mola, G. (2017). Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A Review. *J. King Saud Univ. Sci.*, 31, 257-269.
23. Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo nano*, 5, 69-81.
24. Kelsall, R. W., Hamley, I. W., & Geoghegan, M. (2005). *Nanoscale science and technology*. John Wiley & Sons Ltd.
25. Toshima, N., & Yonezawa, T. (1998). Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New journal of chemistry*, 22, 1179-1201.
26. Lu, A., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte chemie*, 46, 1222-1244.
27. Cano, L. A., Cagnoli, M. V., Stewart, S. J., Cabanillas, E. D., Romero, E. L., & S., G. M. (2009). Synthesis and characterization of supermagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *LACAME*, 275-280.

28. Goto, Y., Taniguchi, K., Omata, T., Otsuka-Yao-Matsuo, S., Ohashi, N., Ueda, S., Yoshikawa, H., Yamashita, Y., Ohashi, H., Kobayashi, K. (2008). Formation of Ni₃C nanocrystals by thermolysis of nickel acetylacetonate in oleylamine: characterization using hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemistry of materials*, 20, 4156-4160.
29. Ahmadvand, H., Salamati, H., Kameli, P., & Razavi, F. S. (2010). Magnetic and structural properties of Ni/NiO nanoparticles prepared using nickel acetate and polyvinyl acetate precursor. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 23, 1467-1471.
30. Pinkas, J., Reichlova, V., Zboril, R., Moravec, Z., Bezdicka, P., & Matejkova, J. (2008). Sonochemical synthesis of amorphous nanoscopic iron(III) oxide from Fe(acac)₃. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 257-264.
31. Feng, J., Mao, J., Wen, X., & Tu, M. (2011). Ultrasonic-assisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of alloys and compounds*, 509, 9093-9097.
32. Alvarado, R., Solera, F., & Vega, J. (2014). Síntesis sonoquímica de nanopartículas de óxido de cinc y de plata estabilizadas con quitosano. Evaluación de su actividad antimicrobiana. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15, 134-148.
33. Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. S. (2009). *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils*. CRC press.
34. Speight, J. G. (2011). *The refinery of the future*. Gulf professional publishing.
35. Mayer Ludwig . (1987). *Métodos de la industria química en esquemas de flujo (parte 2a: orgánica)*. Barcelona: Reverté S.A.
36. Wauquier, J. P. (2004). *El refinado del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Ediciones Díaz de Santos.
37. Comisión nacional de hidrocarburos. (2017). *CNH*. Recuperado el 15 de 01 de 2020, de <https://cnh.gob.mx/regulacion/regulacion/?pnl=4788>.
38. Jones, D. S., & Pujadó, P. R. (2006). *Handbook of petroleum processing*. Springer.
39. Velásquez, I., & Pereira, J. C. (2014). Emulsiones de agua en crudo. Aspectos generales. *Revista Ingeniería UC*, 21, 45-54.
40. Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J. A., Tenorio, E., & Torres, A. (2002). Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy & fuels*, 16, 1121-1127.

41. Roca, A., Marco, J., Morales, M., & Serna, C. J. (2007). Effect of nature and particle size on properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles. *Journal of physical chemistry*, 111, 18577-18584.
42. Cavelius, C., Moh, K., & Mathur, S. (2012). Chemically designed growth of monodisperse iron oxide nanocrystals. *Cryst. Growth Des.*, 12, 5948-5955.
43. Vuong, T., Tran, D., Le, T., Pham, D., Pham, H., Ngo, T., Do, H., Nguyen, X. (2015). Synthesis of high-magnetization and monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles via thermal decomposition. *Materials chemistry and physics*, 163, 537-544.
44. Ngoi, K., Wong, J., Chiu, W., Chia, C., Jin, K., Kim, H., Kim, H., Ree, M. (2021). Morphological structure details, size distributions and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.*, 95, 37-50.
45. Morelos, O., Reyes, A., Schacht, P., Portales, B., Soto, I., Mendoza, A., Mendoza, R., Velázquez, J., Yacamán, M. (2021). NiFe₂O₄ nanocatalyst for heavy crude oil upgrading in low hydrogen/feedstock ratio. *Catalysis today*, 360, 20-26.
46. Morelos, O., Reyes, A., Melo, J., Schacht, P., Portales, B., Soto, I., & Yacamán, M. (2021). A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles. *Catalysis today*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.024>.
47. Riaza, S., Cortés, F., & Ojalvaro, J. (2014). Emulsions with heavy crude oil in presence of nanoparticles. *Boletín de ciencias de la tierra*, 36, 55-68.
48. Morelos, O. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ni-Fe a partir de surfactantes poliméricos (tesis de maestría). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
49. Attari, H., Derakhshanfard, F., & Darvanjooghi, M. H. (2017). Effect of temperature and mass fraction on viscosity of crude oil-based nanofluids containing oxide nanoparticles. *International communications in heat and mass transfer*, 82, 103-113.
50. Anto, R., Deshmukh, S., Sanyal, S., & Bhui, U. (2020). Nanoparticles as flow improver of petroleum crudes: Study on temperature-dependent steady-state and dynamic rheological behavior of crude oils. *Fuel*, 275, 117873.
51. Ladd, M., & Palmer, R. (1997). *Structure determination by X-ray crystallography*. New York: Springer.
52. Guzmán, R., Ancheyta, J., Trejo, F., & Rodríguez, S. (2017). Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, 188, 530-543.

53. Dufour, J., Calles, J., Marugán, J., Giménez-Aguirre, R., Peña, J., & Merino-García, D. (2010). Influence of hydrocarbon distribution in crude oil and residues on asphaltene stability. *Energy Fuels*, 24, 2281-2286.
54. Kang, W., Xu, B., Wang, Y., Li, Y., Shan, X., An, F., & Liu, J. (2011). Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384, 555-560.
55. Juyal, P., Ho, V., Yen, A., & Allenson, S. (2012). Reversibility of asphaltene flocculation with chemicals. *Energy Fuels*, 26, 2631-2640.
56. Lim, J., Yeap, S., Che, H., & Low, S. (2013). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale research letters*. doi: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-381>.
57. Patsula, V., Kosinová, L., Lovrić, M., Hamzić, L. F., Rabyk, M., Konefal, R., Paruzel, A., Šlouf, M., Herynek, V., Gajović, S., Horák, D. (2016). Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: synthesis by thermal decomposition of Iron(III) glucuronate and application in magnetic resonance imaging. *Applied materials and interfaces*, 8, 7238-7247.
58. Jain, T., Morales, M., Sahoo, S., Leslie-Pelecky, D., & Labhasetwar, V. (2005). Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents. *Molecular pharmaceutics*, 2, 194-205.
59. Palma, S., Marciello, M., Carvalho, A., Veintemillas-Verdaguer, S., Morales, M., & Roque, A. (2015). Effects of phase transfer ligands on monodisperse iron oxide magnetic nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 437, 147-155.
60. Fazio, E., Santoro, M., Lentini, G., Franco, D., Guglielmino, S., & Neri, F. (2016). Iron oxide nanoparticles prepared by laser ablation: synthesis, structural properties and antimicrobial activity. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 98-103.
61. Willis, A., Turro, N., & O'Brien, S. (2005). Spectroscopic characterization of the surface of iron oxide nanocrystals. *Chem. Mater.*, 17, 5970-5975.
62. Mourdikoudis, S., & Liz-Marzán, L. (2013). Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chemistry of materials*, 25, 1465-1476.
63. 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.
64. 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.

65. Baaziz, W., Pichon, B., Fleutot, S., Liu, Y., Lefevre, C., Greneche, J., Toumi, M., Mhiri, T., Begin-Colin, S. (2014). Magnetic iron oxide nanoparticles: reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting. *Journal of physical chemistry C*, 118, 3795-3810.
66. Harris, R., Shumbula, P., & Van der Walt, H. (2015). Analysis of the interaction of surfactants oleic acid and oleylamine with iron oxide nanoparticles through molecular mechanics modeling. *Langmuir*, 31, 3934-3943.
67. Balsamo, V., Nguyen, D., & Phan, J. (2014). Non-conventional techniques to characterize complex SAGD emulsions and dilution effects on emulsion stabilization. *Journal of petroleum science and engineering*, 122, 331-345.
68. Tian, S., Gao, W., Liu, Y., & Kang, W. (2019). Study on the stability of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by two different hydrophobic amphiphilic polymers. *Colloids and surfaces A*, 572, 299-306.
69. Egerton, R. (2005). *Physical principles of electron microscopy*. Springer.
70. Williams, D., & Carter, C. (2009). *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Springer.
71. Fultz, B., & Howe, J. (2008). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer.
72. Berne, B., & Pecora, R. (1976). *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics*. John Wiley & sons, inc.
73. Ryczkowski, J. (2001). IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today*, 68, 263-381.
74. Smith, B. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC Press Taylor & Francis group.
75. Gómez, R., & Murillo, R. (2006). *Espectroscopía infrarroja*. Universidad Nacional Autónoma de Mexico.
76. Petkov, V. (2008). Nanostructure by highenergy X-ray diffraction. *Materials today*, 11, 28-38.
77. Suryanarayana, C., & Norton, M. (1998). *X-Ray diffraction a practical approach*. Springer.
78. 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.

79. Al-Zahrani, S. (1997). A generalized rheological model for shear thinning fluids. *J. Pet. Sci. Eng.*, 17, 211-215.
80. Barnes, H., Hutton, J., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology*. Elsevier Science Publishers B. V.
81. Bustamante, R. (1999). *Reología de suspensiones: Viscosidad de suspensiones minerales bajo una aproximación termodinámica*. Facultad de Minas.
82. Rojas, O., Briceño, M., & Avendaño, J. (2012). *Fundamentos de reología. Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos*.

Anexo A. Técnicas de caracterización.

A.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía comprende el estudio de los objetos que son demasiado pequeños ($\mu\text{m} = \times 10^{-6} \text{ m}$ y $\text{nm} = \times 10^{-9} \text{ m}$) para examinarse a simple vista. El microscopio electrónico de transmisión (TEM), es un instrumento capaz de generar imágenes amplificadas a partir de los electrones que atraviesan una muestra ultrafina, así como patrones de difracción de electrones útiles para estudiar las propiedades de una muestra cristalina; fueron los trabajos realizados durante el siglo XX por investigadores como L. de Broglie, Davisson y Germer, G. Thomson, entre otros, acerca del carácter ondulatorio de los electrones, lo que sirvió como base para la obtención de la primera imagen de transmisión por Ruska en 1931 [69].

A.1 Principio.

Los electrones son radiación del tipo ionizante, que al interactuar con la muestra produce una amplia gama de señales secundarias, figura A.1, que se recaban mediante diferentes detectores dependiendo la información que se deseé conocer.

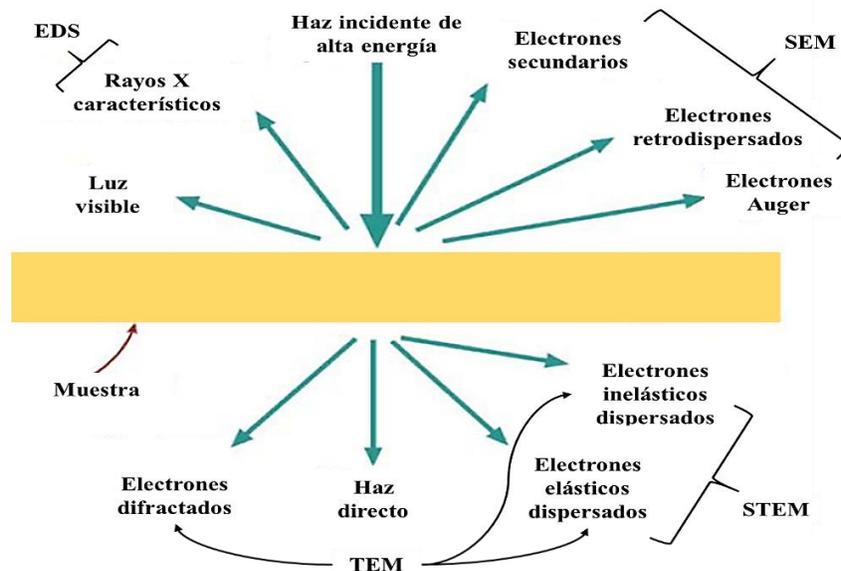


Figura A.1 Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con una muestra delgada.^[70]

Los fenómenos de dispersión y difracción son una parte indispensable del TEM que permiten conocer información sobre la estructura cristalina (especialmente defectos cristalinos), tamaño y composición química de un material. La dispersión es el proceso de desviación de los electrones del haz incidente como resultado de su colisión con la muestra, y se divide en dispersión elástica e inelástica, que se refieren respectivamente a la dispersión que resulta sin ninguna pérdida de energía o viceversa; asimismo se entiende por difracción a la desviación en la dirección de una onda en el borde de un obstáculo sobre su camino [70].

El TEM se compone por tres elementos principales [71]:

1. El *sistema de iluminación*, que comprende un cañón de electrones junto con varios lentes condensadores que enfocan los electrones sobre la muestra, cuyo diseño y funcionamiento determinan el diámetro del haz de electrones en la muestra y el nivel de intensidad en la imagen TEM resultante.
2. La *plataforma de muestra*, que mantiene las muestras fijas, factor crucial que determina la resolución espacial de la imagen.
3. El *sistema de imagen*, que contiene al menos tres lentes para la generación de una imagen ampliada o patrón de difracción de la muestra, en una pantalla fluorescente, película fotográfica o pantalla de una cámara electrónica; la operación de este sistema determina el aumento de la imagen, y el diseño de las lentes determina en gran medida la resolución espacial que se puede obtener del microscopio.

A.2 Dispersión de luz dinámica (DLS).

La dispersión de luz dinámica (DLS) o espectroscopía de correlación de fotones, es una de las técnicas más populares para determinar el tamaño de las NPs, y consiste en exponer una suspensión de NPs a un haz de luz electromagnético, cuya dirección e intensidad se alteran al traspasarla como resultado del fenómeno de dispersión; el arreglo experimental típico para este análisis se muestra en la figura A.2.

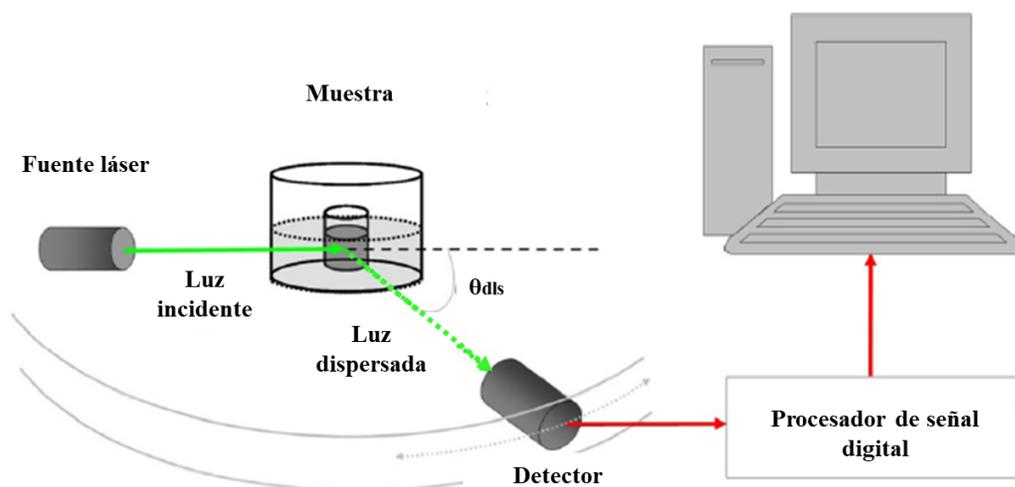


Figura A.2 Configuración típica para el análisis por dispersión de luz dinámica.^[53]

A.2.1 Principio.

El movimiento constante de las NPs en suspensión brinda información útil para determinar el coeficiente de difusión, y dependiendo de su forma (ej. Esférica) se calcula el radio hidrodinámico a partir de la ecn. A.1, conocida como ecuación de Stokes-Einstein [72].

$$D_f = \frac{K_B T}{6\pi n R_H} \quad (\text{ecuación A.1})$$

Donde:

D_f = coeficiente de difusión

K_B = constante de Boltzmann

T = temperatura de la suspensión

n = viscosidad del disolvente

R_H = radio hidrodinámico

En contraste con otras técnicas como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) que permite conocer el “radio real” de una muestra, DLS permite conocer el R_H que se relaciona estrechamente con el movimiento de las partículas, y se entiende como el radio de una esfera que tiene el mismo D_f dentro del mismo ambiente viscoso de las partículas en cuestión., ver figura A.3.

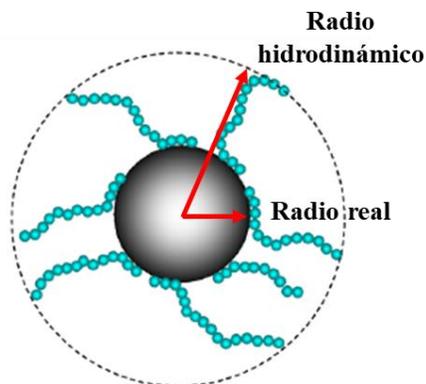


Figura A.3 Radio hidrodinámico determinado mediante DLS y radio real de una nanopartícula recubierta por macromoléculas.^[53]

A.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Se conoce como espectroscopía al estudio de las interacciones de la luz o radiación electromagnética con la materia; específicamente, la espectroscopía infrarroja (IR) se enfoca en como la luz IR interactúa con la materia, siendo el método espectroscópico más efectivo y ampliamente usado para conocer información cualitativa y cuantitativa acerca de las moléculas presentes en un material determinado [73].

A.3.1 Principio

Un espectro IR es un gráfico que muestra la intensidad de la luz infrarroja medida (eje “Y”) frente a una propiedad de la luz (eje “X”); en general, la luz se compone por ondas identificadas como vectores eléctrico y magnético; cuando el vector eléctrico interactúa con la materia se produce la absorbancia, que relaciona la intensidad de la luz transmitida con la intensidad incidente, ecuación A.2 [73].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{ecuación A.2})$$

Donde:

A = absorbancia

I_0 = intensidad de la luz antes de entrar a la muestra

I = intensidad de la luz con longitud de onda específica tras haber atravesado la muestra

Ésta también se relaciona con la concentración de las moléculas mediante la ley de Beer, ecuación A.3 [74].

$$A = \epsilon lc \quad (\text{ecuación A.3})$$

Donde:

A = absorbancia

ϵ = absortividadad

l = es la longitud atravesada por la luz en el medio

c = concentración

Así mismo, el eje “Y” de un espectro IR puede obtenerse en términos del porcentaje de transmitancia, ecuación A.4 [74].

$$\%T = 100 \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{ecuación A.4})$$

Donde:

%T = porcentaje de transmitancia

I_0 = intensidad de la luz antes de entrar a la muestra

I = intensidad de la luz con longitud de onda específica tras haber atravesado la muestra

Los espectrómetros IR pueden ser del tipo dispersivos o de transformada de Fourier, este último consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector, ver figura A.4.

Funciona de tal forma que un haz colimado proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor que separa el haz perpendicularmente en dos partes, una directo a un espejo móvil y la otra sobre uno fijo, que se reflejan y luego se recombinan en el divisor; el haz resultante pasa a través de la muestra, donde sucede una absorción selectiva, para posteriormente llegar al detector. La información leída por el detector se utiliza para obtener el interferograma, que finalmente se digitaliza y mediante una computadora se realiza un cálculo aproximado de su transformada de Fourier [75].

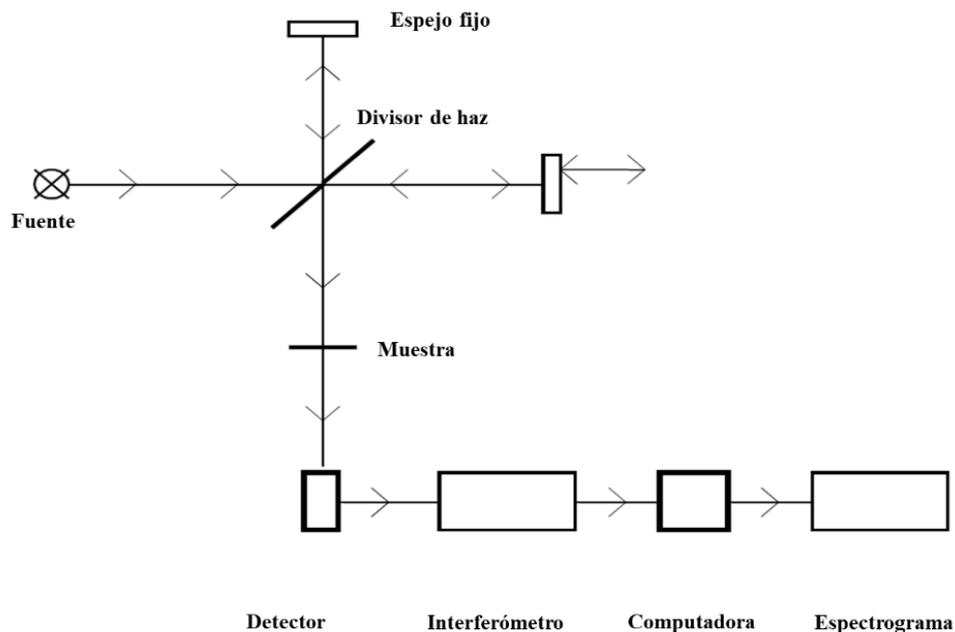


Figura A.4 Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.^[75]

A.4 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es una técnica crucial en el campo de la caracterización de materiales, que permite obtener información a escala atómica de especies cristalinas o amorfas. Está basada en el hecho de que la longitud de onda de los rayos X es comparable a las distancias entre átomos en la materia condensada, tal que, al irradiar un material que exhibe un orden atómico periódico de largo alcance, este actúa como una rejilla extendida y bien definida, generando un patrón de difracción con numerosos puntos nítidos llamados picos de difracción de Bragg [76].

A partir de las investigaciones de Max Von Laue quien en 1912 descubrió la difracción de rayos X mediante cristales, y de W. L. Bragg que junto a su padre W.H Bragg en 1913 aplicaron este fenómeno en la determinación de estructuras, esta técnica ha sido exitosamente usada en el estudio de estructuras cristalinas de metales, aleaciones, minerales, compuestos orgánicos e inorgánicos, polímeros, etc.; además de otras propiedades como tamaño de cristalito, deformación reticular, composición química, estado de pedido, etc., [77].

A.4.1 Principio

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía (entre 200 eV a 1 MeV), y se generan a partir de un tubo de rayos X (figura A.5), compuesto por dos electrodos metálicos encerrados en una cámara de vacío, donde los electrones se producen al calentar un cátodo de filamento de W que tiene un potencial negativo alto, que acelera los electrones hacia el ánodo normalmente con potencial de tierra; así, los electrones de muy alta velocidad chocan con el ánodo enfriado por agua, y la pérdida de energía debido al impacto con el ánodo se manifiesta en forma de rayos X.

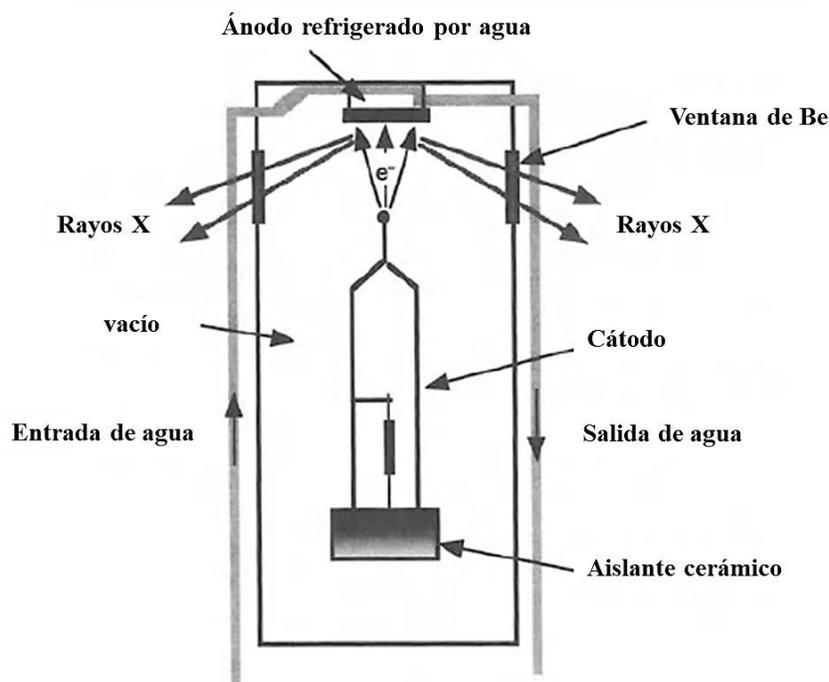


Figura A.5 Componentes esenciales de un tubo de rayos X de ventana de berilio.^[76]

La difracción es un fenómeno que implica la dispersión de rayos X por los átomos de un cristal y el refuerzo de los rayos dispersos en direcciones definidas que se alejan del cristal; este refuerzo de los rayos dispersos está relacionado cuantitativamente con la distancia de separación de los planos atómicos según la ley de Bragg, ecuación A.5 [50].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ecuación A.5})$$

Donde:

n = número entero

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre los planos de la red cristalina

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

De tal forma que cuando un haz colimado de rayos X monocromáticos de longitud de onda “ λ ” golpea un cristal, los rayos penetran y se dispersan parcialmente desde muchos planos sucesivos dentro del cristal, así mismo, para un espaciado interplanar “ d ”, habrá un ángulo crítico “ θ ” en el que los rayos dispersos desde planos sucesivos estarán en fase a lo largo de un frente cuando abandonen el cristal, como se muestra en la figura A.6 [78].

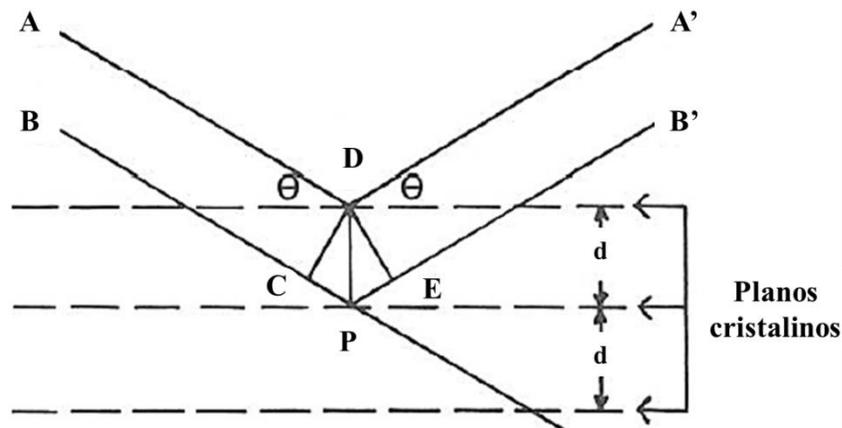


Figura A.6 Difracción de planos cristalinos según la ley de Bragg.^[78]

Anexo B. Modelos reológicos.

El comportamiento de los fluidos puede clasificarse dependiendo de cómo varía su viscosidad con respecto a la tasa de corte en Newtoniano y no-Newtoniano; los fluidos Newtonianos exhiben una relación directamente proporcional entre el esfuerzo cortante (σ) y la tasa de corte (γ), mientras que en los no-Newtonianos esta relación no es lineal, estos últimos se subdividen en:

- *Fluidos reofluidizantes*. También conocidos como pseudoplásticos, donde la viscosidad aparente disminuye con respecto γ ,
- *Fluidos reoespesantes*. también conocidos como dilatantes, donde la viscosidad aparente aumenta con respecto a γ , y
- Fluidos plásticos/viscoplásticos: exhiben un esfuerzo umbral o de cedencia, es decir, se requiere aplicar cierto esfuerzo para que fluyan [79, 80].

Los modelos reológicos son ecuaciones empíricas que relaciona σ y γ , siendo la ley de Newton de la viscosidad el más sencillo; en el caso de los fluidos no-Newtonianos, sus curvas de flujo normalmente presentan tres regiones, dos de comportamiento Newtoniano (viscosidad constante e independiente de γ):

- 1) la viscosidad reducida es constante a $\gamma \approx 0$, denominada viscosidad Newtoniana a baja tasa de corte ($\mu_{0,\gamma}$).
- 2) la viscosidad reducida es constante a $\gamma \approx \infty$, denominada viscosidad Newtoniana a alta tasa de corte ($\mu_{\infty,\gamma}$)

y otra región intermedia de comportamiento cizalle-adelgazante o pseudoplástico. En general, los modelos que se han desarrollados hasta ahora asumen como conocidas μ_0 y μ_∞ , por lo que el problema es desarrollar algoritmos capaces de predecir el comportamiento pseudoplástico entre estas dos regiones [81, 82].

B.1 Modelo de la viscosidad de Cross.

En 1965 Cross propuso una ecuación de la forma [6, 13, 16]:

$$\mu = \mu_{\infty,\gamma} + \frac{\mu_{0,\gamma} - \mu_{\infty,\gamma}}{1 + (\alpha_c \gamma)^m} \quad (\text{ecuación A.6})$$

Donde:

μ = viscosidad empírica

$\mu_{0,\gamma}$ = 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

B.2 Modelo de la viscosidad Carreau.

Un modelo similar es el propuesto por Carreau [6, 13, 16]:

$$\mu = \mu_{\infty,\gamma} + \frac{\mu_{0,\gamma} - \mu_{\infty,\gamma}}{(1 + (\lambda_c \gamma)^2)^N} \quad (\text{ecuación A.7})$$

Donde:

μ = viscosidad empírica

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

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

γ = tasa de corte

λ_c = tiempo de relajación característico

N = constante

Todos los parámetros de cada modelo pueden ser estimados mediante un análisis de regresión considerando que conforme a la ley de potencia las viscosidades Newtonianas a baja y alta tasa de corte son $\mu_{\infty,\gamma} \ll \mu \ll \mu_{0,\gamma}$ [81], y que para determinar su proximidad a los datos experimentales se utiliza la definición del error cuadrático medio (RECM%), ecuación A.8.

$$\text{RECM}\% = 100 \sqrt{\frac{1}{k} \left[\sum_1^k \left(\frac{\mu_{exp} - \mu_{cal}}{\mu_{cal}} \right)^2 \right]} \quad (\text{ecuación A.8})$$

Donde:

RECM% = error medio cuadrático [%]

μ_{exp} = viscosidad experimental

μ_{cal} = viscosidad calculada

k = número de puntos experimentales

B.3 Calculo de los parámetros reológicos.

La estimación de los parámetros reológicos de Cross y Carreau se realizó a partir de una regresión del tipo no lineal empleando la herramienta Solver de Microsoft Excel. A continuación, se expone detalladamente de cómo se llevó a cabo este proceso tomando como ejemplo los datos experimentales correspondientes a la muestra M1 (crudo).

En una hoja de cálculo se ordenan en columnas los datos experimentales de velocidad de deformación (γ) y viscosidad (μ_{exp}), en este caso para el crudo a 25 °C, se disponen celdas para cada incógnita (esto es: $\mu_{0,\gamma}$, $\mu_{\infty,\gamma}$, α_c o λ_c , m o N) a las cuales se les asignan valores arbitrarios y otra columna se nombra como μ_{cal} que se programa dependiendo la ecuación del modelo reológico (ecuaciones A.6 o A.7). Este arreglo se muestra en la tabla B.1.

Tabla B.1 Arreglo para la determinación de los parámetros reológicos de Cross.

VALORES ARBITRARIOS

γ [s ⁻¹]	μ_{exp} [cP]	$\mu_{\infty,\gamma}$	$\mu_{0,\gamma}$	α_c	m	μ_{cal}
1	79,000	1	1	1	1	
1.17	78,600					
1.36	78,100					
1.58	77,700					
1.85	77,000					
2.15	76,600					
2.51	76,000					
2.93	75,300					
3.41	74,700					
3.98	73,800					
4.64	73,000					
5.41	72,000					
6.31	71,000					
7.36	69,900					
8.58	68,700					
10	67,400					
11.7	66,000					
13.6	64,600					
15.8	63,000					
18.5	61,300					
21.5	59,400					
25.1	57,300					
29.3	55,100					
34.1	52,800					
39.8	50,300					
46.4	47,900					
54.1	45,200					
63.1	42,200					
73.6	38,900					
85.8	33,700					
100	27,200					

CELDA PROGRAMADA

Posteriormente se crea un gráfico de dispersión para la μ_{exp} y μ_{cal} , como se muestra en la figura B.1, donde se aprecia que la línea continua correspondiente a la viscosidad teórica según el modelo Cross no se ajusta a los datos experimentales.

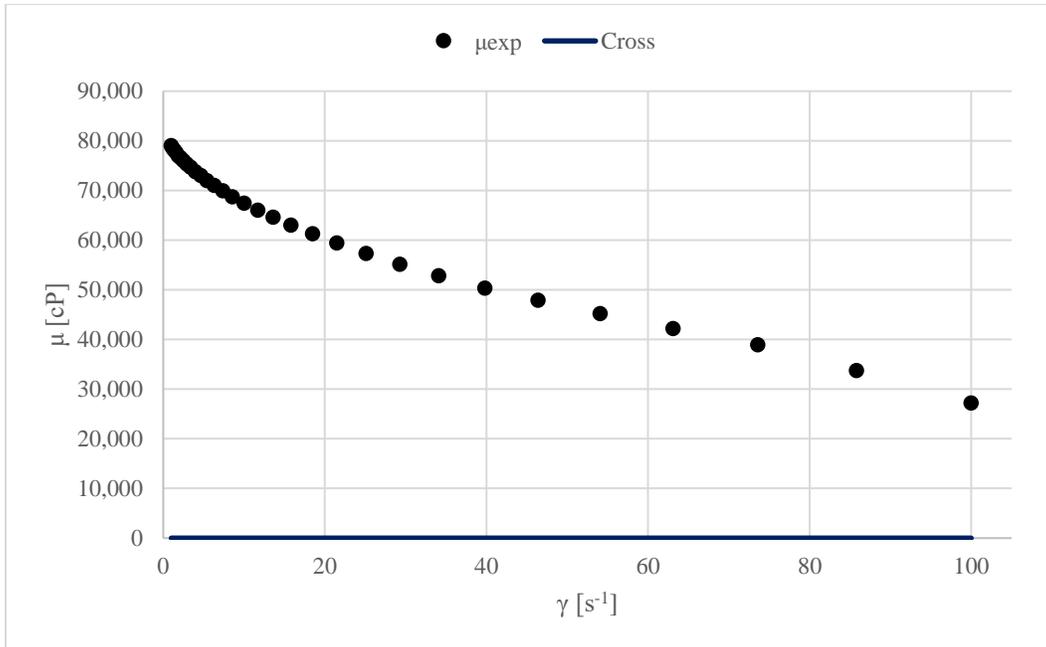


Figura B.1 Gráfico de dispersión para la viscosidad experimental y teórica.

Por tanto, se crea una columna identificada como “diferencia²” alimentada con la ecuación A.9 y se calcula su sumatoria.

$$\text{diferencia}^2 = (\mu_{\text{cal}} - \mu_{\text{exp}})^2 \quad (\text{ecuación A.9})$$

Además, para garantizar un mejor ajuste de los modelos a los datos experimentales una columna adicional se programa para calcular RECM% según la ecuación A.8.

Finalmente, para la estimación de los parámetros reológicos se abre la herramienta Solver fijando como celda objetivo la correspondiente a la sumatoria de la columna diferencia², buscando obtener siempre su valor mínimo al variar las celdas: $\mu_{0,\gamma}$, $\mu_{\infty,\gamma}$, α_c y m , considerando el criterio establecido por la ley de potencia $\mu_{\infty,\gamma} \ll \mu \ll \mu_{0,\gamma}$. Automáticamente los valores arbitrarios establecidos al principio se corrigen dando lugar a los reales (ver tabla B.2) y la línea continua se aproxima a los datos experimentales de acuerdo con el error calculado (ver figura B.2).

Tabla B.2 Valores reales estimados para el modelo reológico de Cross.

γ [s ⁻¹]	μ_{exp} [cP]	$\mu_{\infty,\gamma}$	$\mu_{0,\gamma}$	α_c	m	μ_{cal}	diferencia ²	RSME%
1	79,000	14030	78320	0.0223	1.1266	77448.28	2,407,834	3.789
1.17	78,600	14030	78319.88	0.0223	1.1266	77282.36	1,736,187	
1.36	78,100	14030	78319.88	0.0223	1.1266	77094.32	1,011,383	
1.58	77,700	14030	78319.88	0.0223	1.1266	76873.86	682,511	
1.85	77,000	14030	78319.88	0.0223	1.1266	76600.12	159,906	
2.15	76,600	14030	78319.88	0.0223	1.1266	76292.85	94,343	
2.51	76,000	14030	78319.88	0.0223	1.1266	75921.01	6,240	
2.93	75,300	14030	78319.88	0.0223	1.1266	75484.35	33,986	
3.41	74,700	14030	78319.88	0.0223	1.1266	74983.26	80,236	
3.98	73,800	14030	78319.88	0.0223	1.1266	74387.39	345,022	
4.64	73,000	14030	78319.88	0.0223	1.1266	73698.67	488,141	
5.41	72,000	14030	78319.88	0.0223	1.1266	72899.6	809,277	
6.31	71,000	14030	78319.88	0.0223	1.1266	71974.78	950,188	
7.36	69,900	14030	78319.88	0.0223	1.1266	70911.74	1,023,610	
8.58	68,700	14030	78319.88	0.0223	1.1266	69701.73	1,003,460	
10	67,400	14030	78319.88	0.0223	1.1266	68330.92	866,606	
11.7	66,000	14030	78319.88	0.0223	1.1266	66746.1	556,661	
13.6	64,600	14030	78319.88	0.0223	1.1266	65049.2	201,783	
15.8	63,000	14030	78319.88	0.0223	1.1266	63182.05	33,140	
18.5	61,300	14030	78319.88	0.0223	1.1266	61029.5	73,172	
21.5	59,400	14030	78319.88	0.0223	1.1266	58807.78	350,725	
25.1	57,300	14030	78319.88	0.0223	1.1266	56359.75	884,078	
29.3	55,100	14030	78319.88	0.0223	1.1266	53774.57	1,756,752	
34.1	52,800	14030	78319.88	0.0223	1.1266	51134.13	2,775,139	
39.8	50,300	14030	78319.88	0.0223	1.1266	48371.76	3,718,106	
46.4	47,900	14030	78319.88	0.0223	1.1266	45596.99	5,303,855	
54.1	45,200	14030	78319.88	0.0223	1.1266	42828.98	5,621,745	
63.1	42,200	14030	78319.88	0.0223	1.1266	40104.09	4,392,826	
73.6	38,900	14030	78319.88	0.0223	1.1266	37466.14	2,055,948	
85.8	33,700	14030	78319.88	0.0223	1.1266	34957.74	1,581,900	
100	27,200	14030	78319.88	0.0223	1.1266	32599.11	29,150,433	
$\Sigma=$							70,155,196	

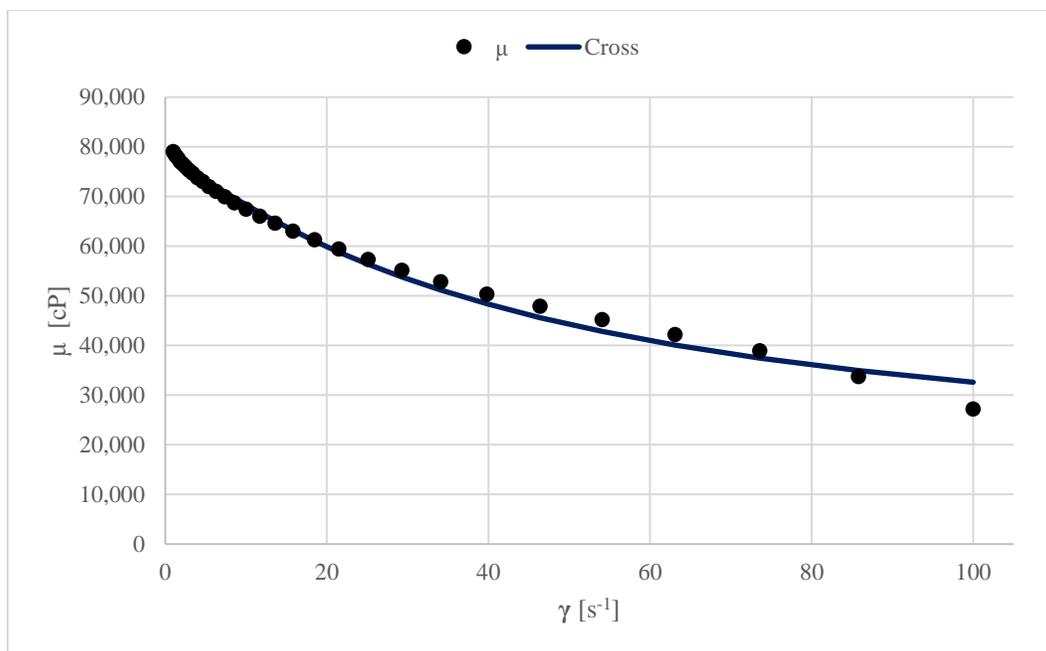


Figura B.2 Modelo de Cross ajustado los valores de viscosidad del crudo a 25 °C.

B.4 Reogramas.

Las figuras B.3-B.6 representan las curvas reológicas para las muestras de crudo con NPs de Fe₃O₄ (muestras: M2-M5) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C, así como los modelos reológicos evaluados empleando los parámetros de la tabla 3.3.

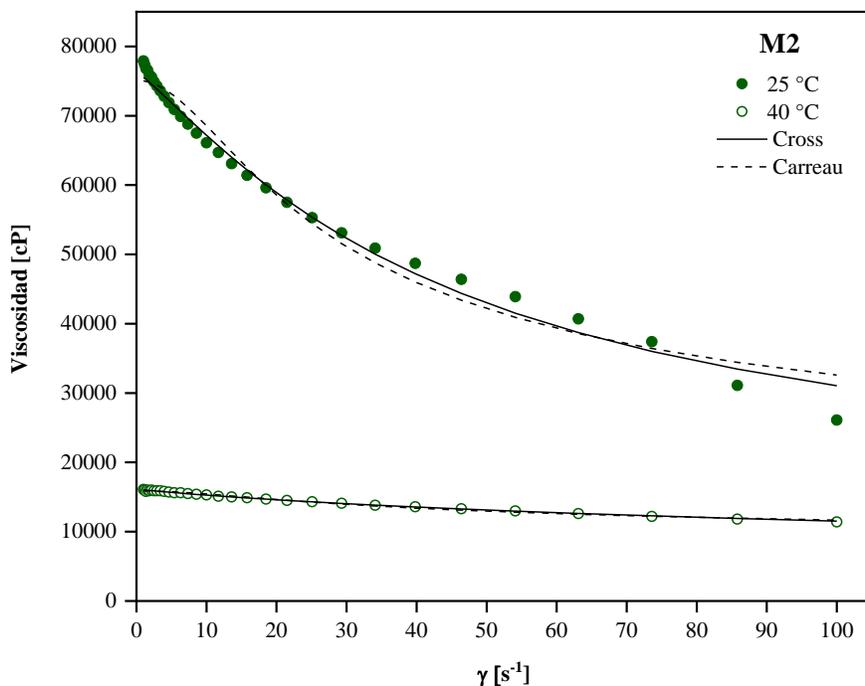


Figura B.3 Viscosidad de la muestra M2 (Crudo + 500 ppm NPs F₃O₄ 7nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C.

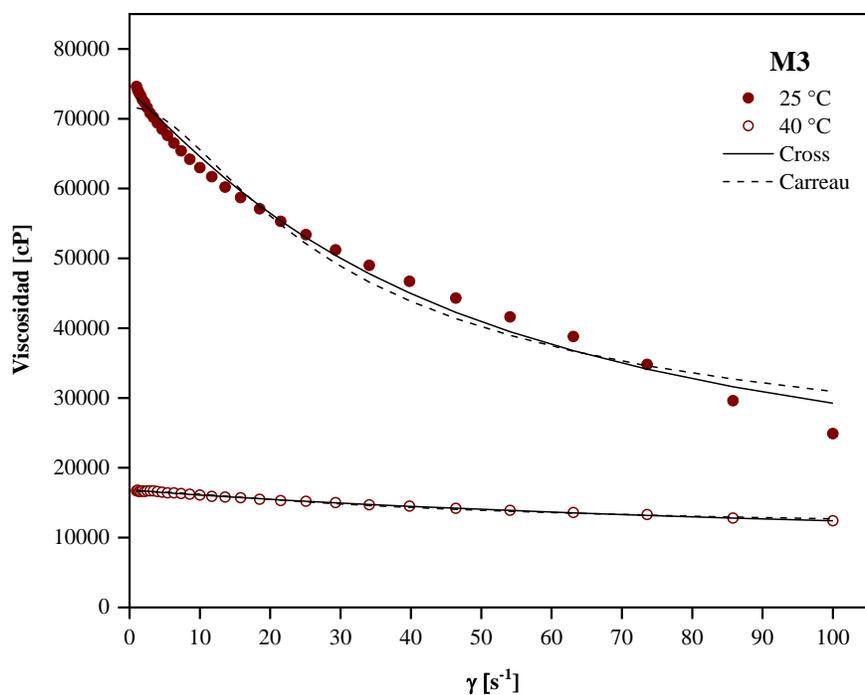


Figura B.4 Viscosidad de la muestra M3 (Crudo + 1000 ppm NPs F₃O₄ 7 nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C.

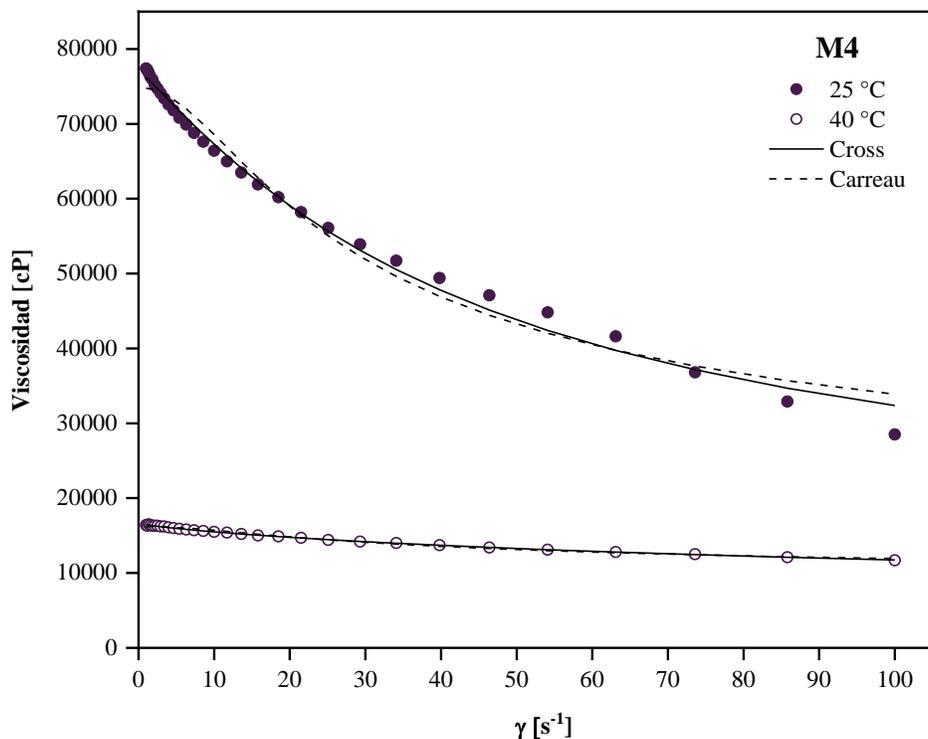


Figura B.5 Viscosidad de la muestra M4 (Crudo + 500 ppm NPs F₃O₄ 8.2 nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C.

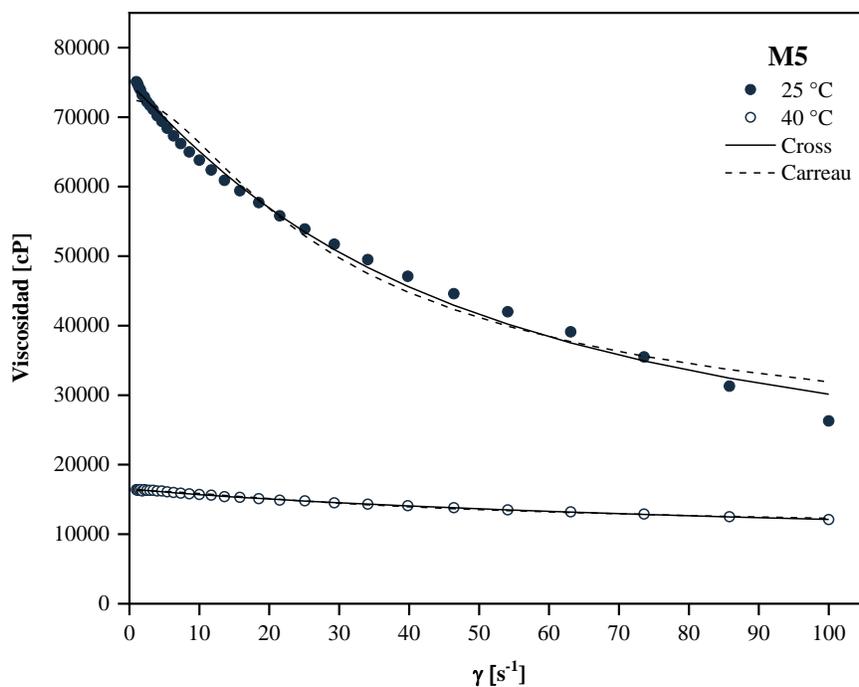


Figura B.6 Viscosidad de la muestra M5 (Crudo + 1000 ppm NPs F₃O₄ 8.2 nm) en función de la tasa de corte a 25 y 40 °C.