



**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



TESIS

**“EFECTO DE LAS INTERACCIONES DE NANOPARTÍCULAS DE Co PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE UN CRUDO PESADO”**

Que para obtener el grado de  
Maestro en ciencias en ingeniería química

Presenta  
I.Q. Cintya Magdalena Wall Loya  
G20073008  
1086182

Director de Tesis  
Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre  
48292

Co-director de Tesis  
Dr. Benjamín Portales Martínez

Cd. Madero, Tamaulipas

Marzo 2024

Ciudad Madero, Tamaulipas, **15/diciembre/2023**

Oficio No.: U.158/2023  
Asunto: Autorización de impresión de tesis

**C. CINTYA MAGDALENA WALL LOYA**  
**No. DE CONTROL G20073008**  
**P R E S E N T E**

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

**“EFECTO DE LAS INTERACCIONES DE NANOPARTÍCULAS DE Co PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE UN CRUDO PESADO”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SECRETARIO:	DR.	BENJAMÍN PORTALES MARTÍNEZ
VOCAL:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
CO-DIRECTOR:	DR.	BENJAMÍN PORTALES MARTÍNEZ

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

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*  
*“Por mi patria y por mi bien”®*



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



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



Av. 1º 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](mailto:depi_cdmadero@tecnm.mx)  
[tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [cdmadero.tecnm.mx](http://cdmadero.tecnm.mx)



## **DEDICATORIA**

*A Dios*

*A mis padres:*

*Raquel Zobeida Loya Ruiz*

*Mario Alberto Wall Toral*

*A mis hermanos*

*Raquel Wall Loya*

*Mario Alberto Wall Loya*

## **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. Benjamín Portales Martínez.

A mi comité tutorial integrado por los investigadores: Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dr. Benjamín Portales Martínez, 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, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar, 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 docente y administrativo, 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. 1086182

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

Al Dr. Vicente Garibay Flebes del Instituto Mexicano del Petróleo IMP, quien realizó los análisis por Microscopía Electrónica.

Al Dr. Benjamín Portales Martínez del Laboratorio Nacional de Conversión y Energía del Instituto Politécnico Nacional Legaria, quien me dio el apoyo en Difracción de Rayos X.

## **AGRADECIMIENTOS**

El amor recibido, la dedicación y la paciencia con la que cada día se preocupaban mis padres y familiares por mi avance y desarrollo de esta etapa de mi vida, es simplemente único.

Gracias a mis padres por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas, gracias a mi madre por sus palabras de aliento, que aunque ella piensa que no fueron suficientes, fueron de gran ayuda para mí; gracias a mi padre desear y anhelar siempre lo mejor en mi vida, gracias a mis tíos por cada consejo y por cada una de sus palabras que me guiaron durante mi vida junto a ellos; gracias a mis abuelos que siempre estuvieron al pendiente de mi crecimiento y desarrollo educativo y personal, gracias por todo su amor y apoyo en este gran paso de mi vida.

La vida es hermosa, y una de las principales características de esta es que la podemos compartir y disfrutar con quienes amamos, podemos ayudar y guiar a muchas personas si ellas lo permiten, pero también podemos ser ayudados y guiados durante nuestra vida; por esto mismo, mediante estos agradecimientos, quiero exaltar la labor de todos mis amigos, todos aquellos que estuvieron presentes durante toda o la mayor parte de la realización y el desarrollo de mi investigación, gracias a aquellos que con respeto y decencia realizaron aportes a esta, gracias a todos.

Gracias a mis maestros por su apoyo y conocimiento, quiero agradecerles por cada detalle y momento dedicado para aclarar cualquier tipo de duda que surgiera, agradecerles por la caridad y exactitud con la que se enseñaron en clase, discurso y lección.

Gracias a la vida por este nuevo triunfo, gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en mí.

## ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN.....	10
ABSTRACT .....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
JUSTIFICACIÓN.....	14
OBJETIVOS.....	15
HIPÓTESIS .....	15
1. ANTECEDENTES.....	16
1.1. NANOTECNOLOGÍA .....	16
1.2. NANOPARTÍCULAS Y MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS .....	17
1.2.1. Nanopartículas.....	17
1.2.2. Métodos de síntesis de nanopartículas .....	17
1.2.2.1. Métodos Físicos (Top-Down).....	18
1.2.2.2. Métodos químicos (Bottom-up) .....	19
1.2.3. Descomposición térmica .....	21
1.2.4 Agentes reductores (estabilizadores).....	21
1.2.5 Tensoactivos (Agentes de recubrimiento) y nanopartículas coloidales .....	22
1.2.6 Lavado y secado de nanopartículas .....	22
1.2.7 Teoría de la nucleación y crecimiento.....	22
1.3. CRUDO.....	25
1.3.1 Definición.....	25
1.3.2 Clasificación de crudo.....	26
1.3.2.1. Tipo de hidrocarburos.....	26
1.3.2.2. Contenido de azufre:.....	26
1.3.2.3. Gravedad API (American Petroleum Institute) .....	27
1.3.3. Crudos pesados y extrapesados .....	27
1.3.3.1 Propiedades físicas .....	29
1.3.4. Asfáltenos.....	29
1.4. ESTABILIDAD DEL CRUDO .....	30
1.5. ANTECEDENTES: .....	31
2. METODOLOGÍA .....	36

2.1. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Co.....	37
2.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Co POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.....	37
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS. ....	39
2.3.1. Dispersión de luz dinámica.....	40
2.3.2. Microscopia electrónica de trasmisión.....	40
2.3.3. Difracción de rayos X.....	40
2.3.4. Espectroscopia infrarroja por trasformada de Fourier.....	41
2.4. EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Co EN ADICIÓN A CRUDO PESADO.....	41
2.4.1. Técnicas de Evaluación del crudo.....	41
2.4.1.1. Grados API.....	42
2.4.1.2. Viscosidad.....	42
2.4.1.3. Contenido de asfáltenos.....	42
2.4.1.4. Velocidad de migración de los asfáltenos.....	42
2.4.1.5. Estabilidad del crudo.....	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	44
3.1. RESULTADOS CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA AGT.....	44
3.2. RESULTADOS DE DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA DE LAS NPSCo 0.4 A Y NPSCo 0.6 A	47
3.3.2 Dispersión de luz dinámica.....	47
3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	51
3.4. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Co.....	57
3.5. RESULTADOS DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS EL CRUDO PESADO AGT.....	60
3.6. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SEPARABILIDAD DE NPs. ....	64
4. CONCLUSIONES.....	69
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
ANEXO A TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	80

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación de los métodos de síntesis de nanopartículas .....	18
Figura 1.2 Diagrama de cambio de la concentración de precursores bajo el crecimiento de nanopartículas [52].....	24
Figura 1.3 mecanismo de síntesis por descomposición térmica.....	25
Figura 1.4 Representación de definiciones de crudo Pesado extrapesado [57].....	28
Figura 1.5 Estructura molecular promedio de asfaltenos de crudo aguacate. [45].....	30
Figura 2.1 Diagrama de flujo general de la metodología de experimentación.....	36
Figura 3.1 Difractograma de Nanopartículas de Cobalto sintetizadas con acetilacetato de cobalto 0.4 mmol. ....	45
Figura 3.2 Difractograma de Nanopartículas de Cobalto sintetizadas con Nitrato de cobalto 0.4 mmol. ....	46
Figura 3.3 Distribución de tamaño de partícula por DLS para las NPsCo 0.4 mmol. ....	48
Figura 3.4 Distribución de tamaño de partícula por DLS para las NPsCo 0.6.....	49
Figura 3.5 Distribución de tamaño de partículas por DLS para NpsCo .4N.....	50
Figura 3.6 Distribución de tamaño de partículas por DLS para NpsCo .6N.....	51
Figura 3.7 Micrografía de nanopartículas de Co a) NpsCo.4A b) NpsCo.6A c) NpsCo.4N d) NpsCo.6N.....	52
Figura 3.8 nanopartícula de cobalto NPSCo.4A .....	54
Figura 3.9 Cumulo de Nanopartículas de cobalto NPSCo.6A .....	55
Figura 3.10 Nanopartículas de cobalto NPSCo.4N.....	56
Figura 3.11 Cumulo de nanopartículas de cobalto NPsCo.6N.....	57
Figura 3.12 FTIR de estabilizantes utilizados en la reacción de síntesis a) Oleiamina (OAm) y ácido oleico (AO).....	58
Figura 3.13 FT-IR de nanopartículas de Cobalto a) NpsCo.6A, b)NpsCo.6N, c)NpsCo.4A, d)NpsCo.4N. ....	59
Figura 3.14 FTIR de a) NpsCo.4N, b) NpsCo.4A, c) NpsCo.6N, d)NpsCo.6A .....	60
Figura 3.15 Reogramas comparativos del crudo AGT y AGT-T.....	61
Figura 3.16 Reogramas comparativos de Emulsiones de Crudo/NPsCo a 0.4 y 0.6.....	62
Figura 3.17 Reogramas comparativos de Emulsiones de Crudo/NPsCo a 0.4 y 0.6 sintetizadas a partir de Nitrato de Co.....	63

Figura A- 1 Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8000 ADVANCE .....	81
Figura A- 2 Interacción del haz electrónico con la materia [66]. .....	83
Figura A- 3 Esquema simplificado del Microscopio electrónico de transmisión [67].....	85
Figura A- 4 Funcionamiento del equipo de dispersión de luz dinámica [68].....	88
Figura A- 5 Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia [69] .....	90
Figura A- 6 Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema ATR [69]......	91
Figura A- 7 Procesos de reflexión en un material especular (a) o irregular(b). Fenómeno de reflectancia difusa (c). [69].....	91

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación del crudo por su contenido de azufre .....	26
Tabla 1.2 Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad y grados API .....	27
Tabla 2.1 función de los reactivos utilizados en la síntesis de las nanopartículas. ....	37
Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas del crudo pesado AGT.....	44
Tabla 3.2 Comparativa de tamaños de partícula Ec. De Scherrer, DLS y TEM .....	47
Tabla 3.3 Comparación de tamaños de nanopartículas de cobalto con respecto de los resultados de DLS y TEM.....	53
Tabla 3.4 Número de Separabilidad del crudo AGT y de las NPs de Co de acetil acetato de Cobalto. ....	65
Tabla 3.5 Número de Separabilidad del crudo AGT y de las NPs de Co de nitrato de cobalto .....	66
Tabla 3.6 Análisis de Velocidad de migración de Blanco y Viscosidad (AGT) y las nanopartículas de Cobalto sintetizadas con acetilacetato de cobalto.....	67
Tabla 3.7 Análisis de Velocidad de migración de Blanco y Viscosidad (AGT) y las nanopartículas de Cobalto sintetizadas con nitrato de cobalto .....	68

## NOMENCLATURA

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>
NPs	<i>Nanopartículas</i>
ONCN	<i>oficina nacional de coordinación de la nanotecnología</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
nm	<i>Nanómetros</i>
eV	<i>Electronvoltio</i>
Co	<i>Cobalto</i>
Cr	<i>Cromo</i>
V	<i>Vanadio</i>
N	<i>Nitrógeno</i>
O	<i>Oxígeno</i>
S	<i>Azufre</i>
CH <sub>3</sub> Cl	<i>Cloroformo</i>
ETOH	<i>Etanol</i>
AO	<i>Ácido oleico</i>
OAm	<i>Oleilamina</i>
HC	<i>Hidrocarburo</i>
$\lambda$	<i>Longitud de onda</i>
$\mu$	<i>Viscosidad</i>
$\gamma$	<i>Tasa de corte/velocidad de deformación</i>
ppm	<i>Partes por millón</i>

## RESUMEN

En esta tesis observaremos el desarrollo de la investigación de la síntesis y aplicación de nanopartículas de cobalto adicionadas a un crudo pesado aguacate (AGT). La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo por el método químico de descomposición térmica utilizando como precursores organometálicos acetilacetonato de cobalto y nitrato de cobalto, utilizando como estabilizantes una mezcla de ácido oleico (AO) y oleilamina (OAm). Estas se llevaron a cabo en relaciones molares de 0.4 y 0.6 mmol de ambos precursores dando como resultados de cada síntesis nanopartículas de óxido de cobalto.

Las síntesis fueron caracterizadas por medio de Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (DRX), observando partículas que se encuentran en escala nanométrica entre 3-100 nm, en esta se observó que las partículas de mayor tamaño (70-100 nm) estaban conformadas por nanopartículas de entre 3 y 8 nm.

La aplicación de nanopartículas a crudo pesado aguacate se llevó a cabo con disoluciones en tolueno a 1500 y 1000 ppm de nanopartículas dispersas, en esta parte se estudió la viscosidad, la velocidad de migración de los asfáltenos, y la estabilidad del crudo. Obteniendo resultados favorables para la investigación, con una reducción de la viscosidad de hasta un 99.38 %, una estabilidad alta y una disminución favorable en la velocidad de migración de  $2.23 \text{ E}^{-07}$ .

## ABSTRACT

In this thesis, we will observe the development of research of the synthesis and application on cobalt nanoparticles added to a heavy avocado crude (TFA). The synthesis of nanoparticles was carried out by the chemical method of thermal decomposition using cobalt acetylacetonate and cobalt nitrate as organometallic precursors, using a mixture of oleic acid (AO) and oleylamine (OAm) as stabilizers. These were carried out in molar ratios of 0.4 and 0.6 mmol of both precursors, resulting in cobalt oxide nanoparticles as a result of each synthesis.

The syntheses were characterized using Dynamic Light Scattering (DLS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD), observing particles that are on a nanometer scale between 3-100 nm, in which it was observed that the largest particles (70-100 nm) were made up of nanoparticles between 3 and 8 nm.

The application of nanoparticles to heavy avocado crude oil was carried out with toluene solutions at 1500 and 1000 ppm of dispersed nanoparticles; in this part, the viscosity, the migration rate of the asphaltenes, and the stability of the crude oil were studied. Obtaining favorable results for the research, with a viscosity reduction of up to 99.38%, high stability, and a favorable decrease in the migration rate of  $2.23 \text{ E}^{-07}$ .

## INTRODUCCIÓN

El crudo es la base para la mayoría de los combustibles que alimentan a una gran variedad de medios de transporte, así como la generación de energía, como el gasóleo, la gasolina y el diésel. Además, el crudo tiene usos en el ámbito automotriz además de los combustibles se obtienen aceites y lubricantes, en la construcción se usa como en forma de bitumen para la proteger las construcciones del agua. También se usas para la construcción de carreteras, la generación de energía y en la industria química para la producción de plásticos, la formulación de cosméticos y productos farmacéuticos entre otros.

El total de las reservas de crudo del mundo se dividen en 30 % crudo convencional, 15% crudo pesado, 25 % crudo extrapesado y 30 % arenas petrolíferas y bitumen.[1] Las reservas convencionales de petróleo están en constante agotamiento llevándole a la industria petrolera a la explotación de recursos no convencionales como lo son crudos pesados y extrapesados.

El crudo está compuesto por abundantes hidrocarburos macromoleculares que tienen un peso molecular aproximado de 500 a 1000. En los crudos pesados las proporciones de estos componentes suelen ser más altas que en los convencionales.[2] Además, también contiene una gran cantidad de heteroátomos como: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales como Ni, Fe y V., la presencia de los heteroátomos y su ubicación en la estructura hacen que los asfaltenos sean las moléculas más polares presentes en el crudo, lo que lleva a su auto asociación y a la floculación de grupos asfálticos, provocando un aumento en la viscosidad, que se debe a la formación de la red viscoelástica.[3]

Debido a la creciente demanda de crudo y la declinación las reservas mundiales la industria petrolera se encuentra en una constante búsqueda de nuevos y más eficientes procesos de recuperación de crudos en yacimientos no convencionales. Esto los ha obligado a desarrollar novedosos sistemas con la capacidad de convertir las reservas de crudos pesados y extrapesados, en productos con menores costos de producción y operación, pero con mayor valor agregado. Se han utilizado los avances en nanotecnología como una de las alternativas más actuales para el suministro de energías mediante la introducción de tecnologías más eficientes y ecológicamente racionales.[4]

El crecimiento en el diseño y fabricación de nanomateriales ha sido muy notable durante la última década, específicamente nanopartículas. Existen estudios que demuestran que las características físicas y químicas a tamaños nanométricos tienen aplicaciones de mayor nivel en comparación con la escala micro o macro. Estas características convierten a las nanopartículas en una alternativa prometedora para la optimización de procesos en la industria petrolera.[5]

Las nanopartículas están marcando una gran diferencia en el sector del petróleo y el gas. Las empresas que son capaces de desarrollar y aprovechar la nanotecnología tienen una gran ventaja competitiva. Y es que esta es utilizada en la exploración, perforación y recuperación de los campos petrolíferos y gasísticos.

Debido a la gran demanda de recursos energéticos la industria del petróleo tiene la necesidad de aumentar la recuperación de yacimientos y encontrar soluciones para la extracción de recursos de hidrocarburos no convencionales, la nanotecnología ha presentado avances considerables que abren la posibilidad de ampliar las alternativas para el suministro de energía introduciendo nuevas tecnologías más eficientes. [4]

Uno de las ventajas que presenta la nanotecnología está dada por su tamaño, como las nanopartículas se encuentran a escala nanométrica estas proporcionan un transporte efectivo en la formación, es decir, una alta movilidad en el medio poroso. esto resulta beneficioso para la industria de los hidrocarburos como en procesos de recuperación mejorada de petróleo, obteniendo un mayor porcentaje de aceite residual de los yacimientos actuales, tanto como en operaciones que afectan la formación permitiendo disminuir el daño a causa de la perforación, la migración de los componentes finos y el bloqueo causado por las emulsiones, entre otros. [6]

De todo lo mencionado anteriormente este anteproyecto de investigación planteara el estudio de las interacciones de las nanopartículas de Co para el mejoramiento de crudos pesados, puesto que se ha encontrado evidencia en la literatura, de que estas pueden ayudar a la reducción de la viscosidad, mejorar las propiedades del petróleo crudo, contribuyendo a mejorar características como la densidad, a su vez disminuyendo la velocidad de migración de los asfáltenos facilitando los procesos los procesos de extracción y transporte.

## **Planteamiento del problema**

El desarrollo económico y el crecimiento de la población han supuesto un continuo aumento de la demanda mundial de energía. Este hecho ha impactado directamente en la disponibilidad de recursos petroleros, en especial los recursos de tipo convencionales que han sido ampliamente explotados debido a su alto valor comercial y a métodos de producción técnicamente bien establecidos.[7] Los crudos no convencionales comprenden el crudo pesado, crudo extra pesado y bitumen que representan aproximadamente el 70 % del total de las reservas mundiales de petróleo.[8] Se ha identificado que la clave para la eficaz recuperación de crudos pesados es la reducción de la viscosidad, principalmente por su alto contenido de asfaltenos y resinas que dificultan el procesamiento del crudo desde su extracción hasta su transporte y finalmente en su refinación.[9] Por lo que es de gran importancia para la industria petrolera desarrollar nuevas tecnologías que permitan mejorar las propiedades de crudos pesados.

## **Justificación**

La alta viscosidad que presentan los crudos pesados en su composición, debido principalmente a su alto contenido de componentes polares tales como son las resinas, porfirinas y asfaltenos, lo que dificulta su procesamiento desde la extracción del pozo, su transporte a través de las tuberías (baterías) y finalmente su procesamiento en la refinación. Debido a las características mencionadas anteriormente es importante desarrollar nuevas tecnologías que permitan mejorar las propiedades de los crudos pesados (densidad, viscosidad, etc.). Se ha encontrado literatura que confirma que existen nanopartículas que reducen la viscosidad en crudos, como Taborda y col. Que utilizaron nanopartículas de alúmina y sílice [10], y Patel y col, que utilizaron nanopartículas de óxidos metálicos de Cobre, níquel y hierro [11]. Sin embargo, no se han explorado nanopartículas de metales de transición como el Co para mejorar la viscosidad en crudos pesados, de aquí la importancia de desarrollar nuevas metodologías de síntesis de nanopartículas de metales de transición como el cobalto, por el método de descomposición térmica, de ahí la importancia de estudiar el comportamiento de los fenómenos de interacción de las nanopartículas de cobalto en el crudo pesado.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general:**

Evaluar el efecto de las interacciones de nanopartículas de Co para el mejoramiento de las propiedades reológicas de un crudo pesado.

### **Objetivos específicos:**

- Sintetizar nanopartículas de cobalto por el método de descomposición térmica.
- Caracterizar las nanopartículas de cobalto por las siguientes técnicas: Difracción de rayos x (DRX).
- Dispersión de luz dinámica (DLS).
- Microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Evaluar el crudo, antes y después de la adicción de nanopartículas de cobalto: Grados API, viscosidad, velocidad de migración de los asfáltenos y contenido de asfáltenos.
- Determinar la estabilidad del crudo con y sin nanopartículas conforme al número de separabilidad por el método ASTM D7061.
- Estudiar la velocidad de migración de los asfáltenos del crudo con y sin nanopartículas.
- Realizar pruebas reológicas del crudo con y sin nanopartículas.

### **Hipótesis**

La interacción entre las nanopartículas de cobalto con los agregados de la parte asfaltenica provocaran una reducción en el tamaño promedio de estos, logrando una mejora en su viscosidad y velocidad de migración de los mismos.

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1. Nanotecnología

El prefijo “nano” viene del griego que significa “enano” en la ciencia se refiere a estructuras que equivalen a la mil millonésima parte de un algo [48], la nanotecnología es una ciencia relativamente nueva que encarga del desarrollo, diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras con dimensiones de una milmillonésima parte del metro. De acuerdo la oficina nacional de coordinación de la nanotecnología (ONCN), se define a la nanociencia como “ciencia que involucra la investigación y descubrimiento de nuevas características y propiedades de materiales en la nanoescala, cuyo rango de 1 a 100 nanómetros (nm)”; ya la nanotecnología como “la manera en que los descubrimientos en la nanoescala son puestos a trabajar”. [20,21]

Richard Feynman, uno de los pioneros en el campo de la nanotecnología, en 1959, en un congreso de la sociedad americana de física, pronuncio el discurso “There’s Plenty of Room at the Bottom” en el que describe un proceso en el que se permite manipular moléculas y átomos de forma individual a través de instrumentos de alta precisión, dando a la posibilidad de diseñar y construir sistemas átomo por átomo en la escala nanométrica, durante este discurso Feynman también nos menciona que las propiedades a escala nanométrica serán distintas a las presentes en la escala macro.[46]

En 1986 Eric Drexler en su libro “motores de la creación: La próxima era de la nanotecnología” en la que describe una maquina nanotecnológica con la capacidad de autorreplicarse, en este mismo contexto propuso el término “plaga gris” para referirse a la consecuencia de la creación de un nanobot autorreplicable liberado en el ambiente, otro de los pioneros en la nanotecnología fue el japonés Norio Taniguchi, utilizando por primera vez el termino nanotecnología en el año de 1974, en la que define a la nanotecnología como el procesamiento, separación y manipulación de materiales átomo por átomo.[47]

## **1.2. Nanopartículas y Métodos de síntesis de nanopartículas**

### **1.2.1. Nanopartículas**

La nanotecnología presenta diferentes ramas de desarrollo, una de las conocidas y estudiadas son las nanopartículas (Nps), Estas se encuentran presentes desde tiempos inmemorables como estructuras con tamaños inferiores a 100 nm ( $1 \cdot 10^{-7} \text{m}$ ) que son sintetizadas a partir de diferentes materiales, incluyendo metales. con orígenes inorgánicos, biológicos, geológicos, etc. [46, 48]

Uno de los objetivos principales de la nanociencia es construir estructuras a pequeña escala para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalítica, muchas de las cuales pueden ser elaboradas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material. [22, 49]

Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales, los avances en procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico. [22]

### **1.2.2. Métodos de síntesis de nanopartículas**

Los métodos de síntesis se pueden clasificar en dos categorías, los métodos físicos (top-down) y los métodos químicos (bottom-up) los cuales podemos ver representados en la Figura 1.1.

Los métodos físicos (Top-down) consisten en la división de partículas de sólidos másicos en porciones más pequeñas hasta llegar a escala nanométrica. Este método puede

involucrar molienda o desgaste, métodos químicos y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volátiles.

Los métodos químicos (bottom-up) pertenecen a la nanotecnología molecular. Este método desarrolla estructuras a partir de sus componentes atómicos más simples hasta formar estructuras complejas, siendo un método muy utilizado permitiendo el control preciso de la materia. Este método es llamado bottom-up ya que se forman estructuras de mayor tamaño a base de ensamblaje de estructuras pequeñas. [22]

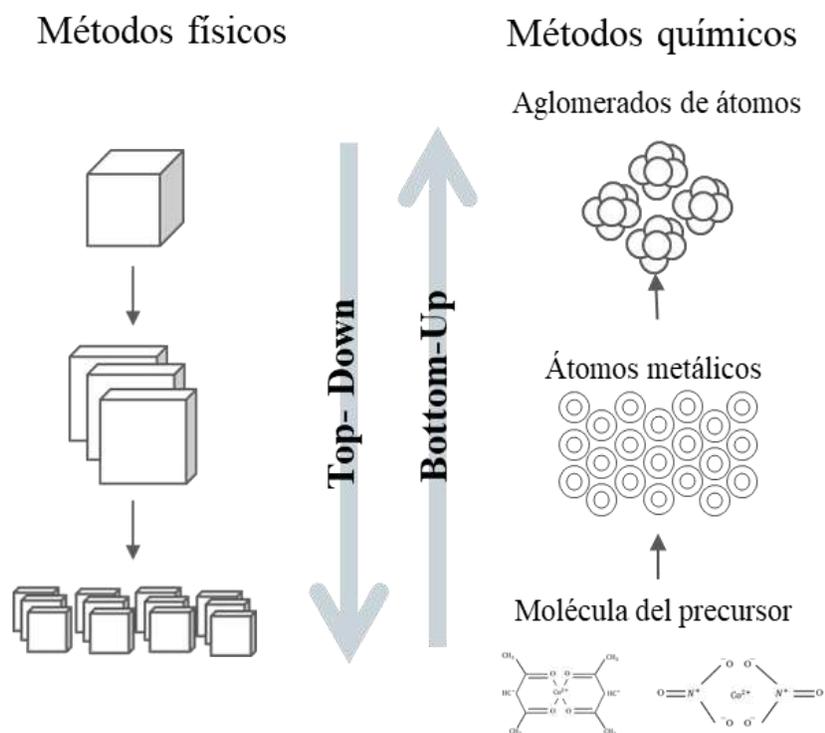


Figura 1.1 Representación de los métodos de síntesis de nanopartículas

### 1.2.2.1. Métodos Físicos (Top-Down)

Los métodos de aproximación de “arriba-abajo” o “Top-Down” tratan de miniaturizar el tamaño de las estructuras obteniendo sistemas funcionales a nanoescala. De manera que

las estructuras pueden romperse y volverse soldar obteniendo una estructura de menor tamaño. Existen varios métodos de síntesis los más representativos son los siguientes

### **Evaporación térmica**

Este método consiste en el calentamiento hasta evaporación de un material que se desea depositar. Se lleva a cabo con un control preciso de las condiciones, se desarrolla en una cámara de vacío, en la que el vapor se condensa sobre una lámina fría, en la que se debe controlar el crecimiento de las nanopartículas para no producir una modificación en la morfología de la capa depositada.[22]

### **Deposito químico en fase vapor**

Este proceso se realiza mediante la descomposición de uno o varios compuestos volátiles en el interior de un reactor (cámara de vacío) cerca de la superficie de un sólido dando lugar a la formación de un material en forma de capa delgada de nanopartículas.[22]

### **Molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico**

Este método se realiza por medio de molinos de alta eficiencia; la recuperación de las partículas, a tamaños nanométricos, se lleva a cabo por métodos físicos. En este método la molienda continua de la materia prima puede inferir en los cambios energéticos de los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio. Lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido.[22]

#### **1.2.2.2. Métodos químicos (Bottom-up)**

Los métodos de síntesis de “abajo hacia arriba” o “bottom-up” más empleados, son aquellos que utilizan procedimientos químicos, el método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. Los métodos más representativos son:

## **Descomposición térmica**

Este método de síntesis está basado en la descomposición de precursores organometálicos a altas temperaturas. Estos precursores se descomponen térmicamente en una mezcla de surfactantes, como lo son el ácido oleico y la Oleilamina, y un disolvente polar.

Este método de síntesis permite la obtención de nanopartículas muy cristalinas y monodispersas. Además de tratarse de una técnica muy versátil, dado que la elección del disolvente de la reacción, el precursor organometálico y la temperatura de la reacción son parámetros clave para el control del tamaño final, la distribución y la forma de las nanopartículas.[24]

## **Irradiación con microondas**

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante. Este último puede jugar un papel de reductor de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controladas variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante. [23, 24]

## **Sol-gel**

El método sol-gel es un proceso químico húmedo ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la producción de nanomateriales. Comienza con una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada compuesta por redes de partículas o polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que se someten a diversas reacciones de hidrólisis y policondensación para formar dispersiones coloidales y polimerizar lentamente antes de formar geles.[22]

### **1.2.3. Descomposición térmica**

La descomposición térmica es uno de los métodos más utilizados en la síntesis de nanopartículas, debidos a que es uno de los métodos más comunes para la obtención de morfologías uniformes y con una distribución de tamaño monodispersa. por lo tanto, este trabajo se centrará en el método de descomposición térmica el cual es un método novedoso y en comparación con método convencionales, es de fácil desarrollo, económico y permite un mayor rendimiento en comparación a otros métodos de síntesis. [10]

Este método responde al mayor desafío de obtener un tamaño y forma nanométricos, para esto es de gran importancia el control de ciertos factores como: el tiempo de la síntesis, la temperatura, las concentraciones de los reactivos y los estabilizantes.[24]

Normalmente, la descomposición térmica utiliza disolventes de alto punto de ebullición como octadeceno, ácido oleico, queroseno, octil éter, polietilenglicol, entre otros. Con temperaturas de 100 a 350 °C. a esas temperaturas los enlaces de carbono se descomponen fácilmente, permitiendo una nucleación homogénea de las partículas oxido metálicas, crecimiento uniforme de nanopartículas. [10, 24, 50]

Normalmente este método de síntesis se debe realizar en un sistema cerrado bajo atmosfera de Argón (Ar) para evitar la oxidación espontánea, sin embargo, para el desarrollo del proyecto se realizará en un sistema abierto, siguiendo la metodología de Maity y col. (11)

### **1.2.4 Agentes reductores (estabilizadores)**

Los agentes reductores son compuestos orgánicos e inorgánicos que son utilizados en la síntesis de nanopartículas metálicas mediante la disminución a cero de los estados de oxidación de los iones metálicos en los compuestos o sales metálicas. También suelen ser utilizados para evitar la aglomeración de nanopartículas metálicas. Los agentes reductores también son conocidos como estabilizadores. [50]

### **1.2.5 Tensoactivos (Agentes de recubrimiento) y nanopartículas coloidales**

Los tensoactivos son agentes protectores y acción superficial que evitan la aglomeración al evitar que las nanopartículas interactúen entre sí. Algunos investigadores también se refieren a ellos como agentes estabilizadores porque estabilizan las nanopartículas formadas por el agente reductor. También llamado agente de recubrimiento. Durante la descomposición térmica, el color de la muestra se vuelve negro después de permanecer un tiempo en un ambiente inerte. Las soluciones negras indican nanopartículas coloidales. [50] En términos de estabilizadores, polímeros y grupos funcionales, las aminas, los ácidos carboxílicos, los hidroxilos y los tioles son excelentes agentes de recubrimiento para una descomposición térmica exitosa. [37, 35]

### **1.2.6 Lavado y secado de nanopartículas**

Después de la síntesis, se enfría el recipiente de reacción a temperatura ambiente en una campana de extracción. Las nanopartículas pueden formar fácilmente precipitados en disolventes polares fríos, como agua desionizada, etanol y metanol. Estos solventes ayudan a eliminar el exceso de reactivos. En el siguiente paso, el precipitado se separa de las nanopartículas coloidales mediante un proceso de centrifugación. También limpia las nanopartículas, pero un excesivo provoca la aglomeración de nanopartículas. Este proceso se completa cuando el sedimento es uniforme. Tiene que redispersarse repetidamente en disolventes no polares como benceno, hexano y tolueno, lo que elimina los precipitados y forma la estructura de núcleo-capa de los tensoactivos de nanopartículas. Las nanopartículas se secan mediante secado con alcohol (extracción química), secado por congelación (sin calor) o secado en un horno de vacío (con calor) a temperaturas inferiores a 100 °C durante el tiempo específico. [50]

### **1.2.7 Teoría de la nucleación y crecimiento**

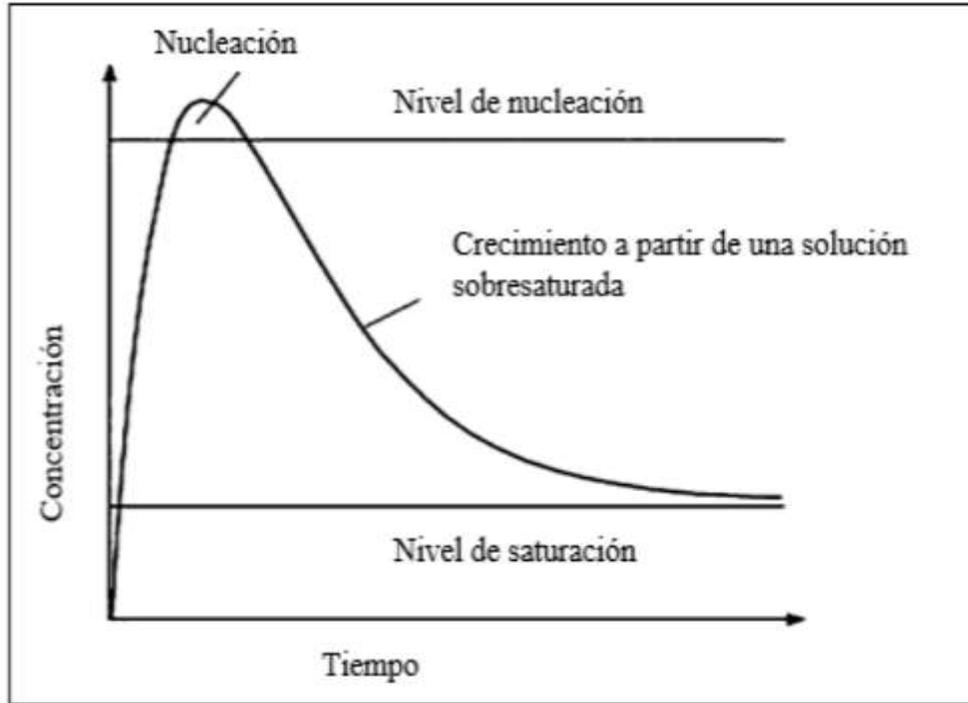
La teoría clásica de la nucleación y crecimiento contemplan la formación de pequeños núcleos estables donde los átomos en fase líquida se combinan y crecen como grupos.

Actualmente, la teoría de nucleación y crecimiento se basa en una parte estática y una parte dinámica. En la primera parte, los cambios en la energía libre están relacionados con la formación de cúmulos, (teoría de Gibbs).

En la segunda parte, la parte dinámica, se analiza y describe la cinética de descomposición de la solución como una distribución predeterminada de microclusters que no interactúan entre sí en términos de tiempo de evolutivo.[51] las limitaciones de esta teoría radican en la consideración de la forma y composición química de núcleo y la energía interfacial de la intercara de la nueva matriz. La nucleación puede ser homogénea o heterogénea. La nucleación homogénea ocurre en sistemas puros y la nucleación heterogénea ocurre en agentes ajenos a la matriz. [52]

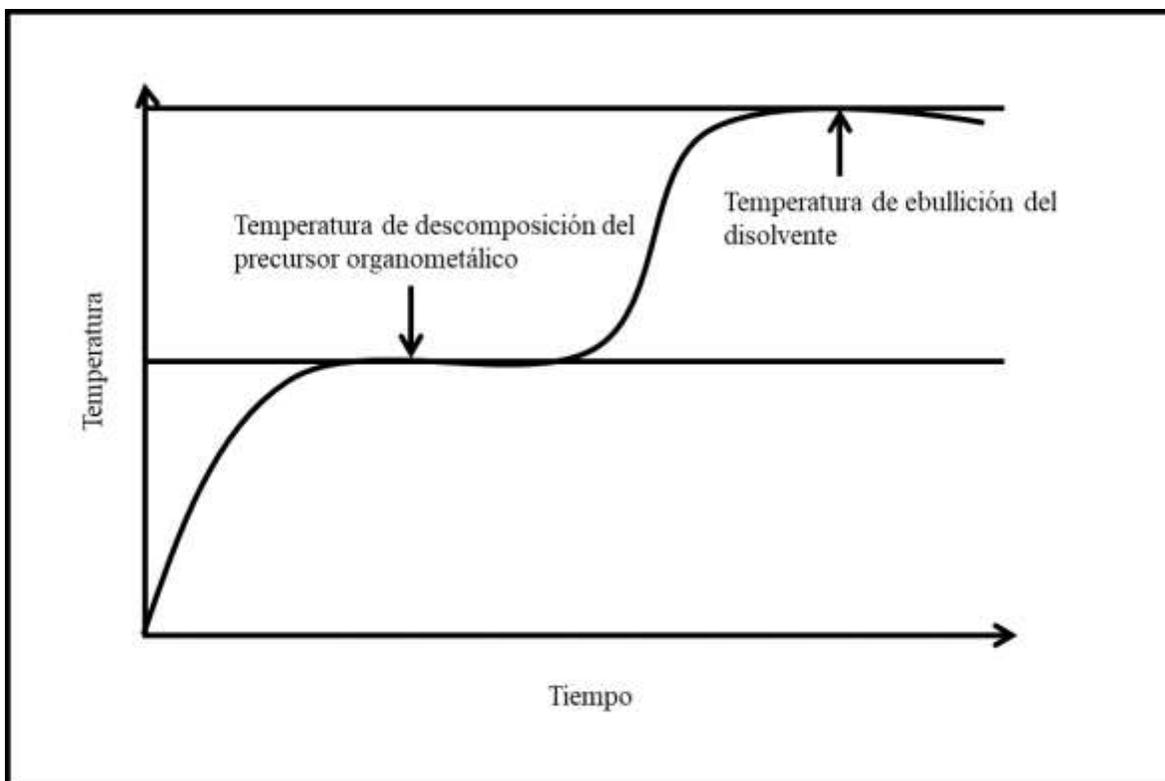
La nucleación característica en la síntesis de nanopartículas monometálicas es de tipo homogénea debido a que los núcleos son formados a partir de la matriz que contiene la sal precursora y no requieren de algún agente nucleante o impureza externa para alcanzar el radio crítico. Para el desarrollo de nanopartículas por nucleación homogénea se debe sobresaturar de las especies en crecimiento.

Este objetivo se puede conseguir por diferentes medios, como por medio de una reducción de la temperatura en una solución saturada que se encuentre en equilibrio o generando una sobresaturación ya sea por medio de reacciones químicas “in situ” que puedan transformar reactivos altamente solubles en otros menos solubles o por la implementación de un ion común para lograr la sobresaturación. (Figura 1.2) A través de la nucleación homogénea, se puede sintetizar nanopartículas en medio líquido, sólido y gas, tomando en cuenta que los fundamentos de la nucleación y el crecimiento son esencialmente los mismos. [52]



*Figura 1.2 Diagrama de cambio de la concentración de precursores bajo el crecimiento de nanopartículas [52]*

El método de síntesis de nanopartículas por descomposición térmica se divide en dos partes o etapas principales: primero la nucleación, en esta parte el disolvente, que contiene los precursores organometálicos, tensoactivos y estabilizantes, se calienta hasta llegar a la temperatura de descomposición del precursor utilizado, aplicando una rampa de calentamiento constante. En la segunda etapa, la etapa de crecimiento, en la cual se eleva la temperatura nuevamente con una rampa de calentamiento a velocidad constante, hasta llegar al punto de ebullición del disolvente. Como se muestra en la Figura 1.3 [19]



*Figura 1.3 mecanismo de síntesis por descomposición térmica.*

## 1.3. Crudo

### 1.3.1 Definición.

Es un aceite mineral de color muy oscuro o negro y de un olor acre característico. Está formado por una mezcla de hidrocarburos acompañados de azufre, oxígeno y nitrógeno en cantidades variables.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener.

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos bien definidos: Saturados, Aromáticos, resinas y asfáltenos, a este conjunto de le conoce como SARA. [25]

### 1.3.2 Clasificación de crudo

#### 1.3.2.1. Tipo de hidrocarburos

**Petróleos parafínicos:** en este tipo predominan los hidrocarburos saturados o parafínicos en un 75 %. Son fluidos de colores claros y bajo peso específico (aproximadamente 0.85 kg/l $\text{t}$ .) tienen un elevado rendimiento en naftas, bajo contenido en azufre y poseen altos puntos de congelación. Son útiles para la producción de gasolina, solventes, entre otros.

**Naftenicos o aromáticos:** tienen un contenido de parafina menos a 45 %, tienen rendimientos elevados de destilados medios, así como bajo contenido en azufre y bajo punto de congelación. Son destilados para elaboración de aceites lubricantes.

**Asfálticos:** tiene un elevado rendimiento en residuos, alto contenido en azufre y metales, alta viscosidad y por destilación producen un alto contenido de asfalto.

**Base mixta:** composición de bases intermedias, formados por toda clase de hidrocarburos: parafínicos, Naftenicos, aromáticos y asfaltenicos. La mayoría de los yacimientos mundiales son de este tipo.[26]

#### 1.3.2.2. Contenido de azufre:

En la Tabla 1.1 que a continuación se presenta podemos observar los diferentes tipos de crudo de acuerdo a su contenido de azufre.

*Tabla 1.1 Clasificación del crudo por su contenido de azufre*

<b>Tipo</b>	<b>% de azufre</b>
<i>Dulce</i>	<0.5%
<i>Medio</i>	>0.5% y <1%
<i>agrio</i>	>1%

### 1.3.2.3. Gravedad API (American Petroleum Institute)

Una clasificación de los crudos es de cuando a su gravedad API (Tabla 1.2), separando lo en convencionales y no convencionales, de la siguiente manera:

- convencionales: súper ligero, ligero y mediano.
- No convencionales: crudo pesado y extrapesado.

Se les llama crudos no convencionales a aquellos que no pueden obtenerse por mera extracción- con o sin ayuda de bombeo- de un reservorio subterráneo.[44]

*Tabla 1.2 Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad y grados API*

<b>Aceite Crudo</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad (Grados API)</b>
<b><i>Extrapesado</i></b>	>1.0	10.0
<b><i>Pesado</i></b>	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
<b><i>Mediano</i></b>	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
<b><i>Ligero</i></b>	0.87 – 0.83	31.1 – 39
<b><i>Súper ligero</i></b>	< 0.83	>39

### 1.3.3. Crudos pesados y extrapesados

Diferentes autores han puesto diferentes nombres y definiciones para el crudo pesado, generalmente, el crudo pesado se refiere a un crudo que presenta alta viscosidad y densidad, que no fluye con facilidad o que no puede fluir dentro de los reservorios de petróleo. Un crudo con una densidad relativa entre 0.934 (20 ° API) y 1.0 (10 ° API) es clasificado como un crudo pesado.[53]

En 1980 en el congreso mundial de petróleo por primera vez se debatió la definición de crudo pesado, esto se llevó a cabo a través de un grupo internacional de las naciones unidas llamado UNITAR, dando como definición de crudo pesado aquel petróleo sin gas cuando su densidad es inferior a 21° API y su viscosidad va de los 100 a los 10,000 Centipoise a

temperatura del yacimiento. El congreso mundial del petróleo en 1987 adoptó la definición del UNITAR. [57]

En México una parte importante de la producción actual de hidrocarburos consiste en crudos pesados y extra-pesados. Concretamente, alrededor del 50 % de la producción total está conformada por aceites cuyas viscosidades pueden oscilar entre 100 a 10,000 cP (de 0.1 a 10 Pa.s), y con gravedades entre 20 ° y 10° API. En algunos casos extremos la viscosidad incluso puede llegar a ser superior a los 106 cP (1,000 Pa.s).[27]

El crudo mexicano se puede definir, de acuerdo a la secretaria de energía (SENER), como un crudo con densidad igual o inferior a 22° API. Dentro de las regiones más importantes productivas de este tipo de petróleo crudo en Pemex se encuentran: Activo Altamira y región Marina Noreste. [56]

La definición de petróleo pesado se adoptó cuando este aun dominaba el mercado mundial. Un crudo con viscosidad por debajo de 1000 cP con gravedad API de 10° a 21° es el crudo pesado convencional y por debajo de 10° es crudo pesado no convencional o también llamado crudo extrapesado. Las definiciones se representan en la Figura 1.4.[57]

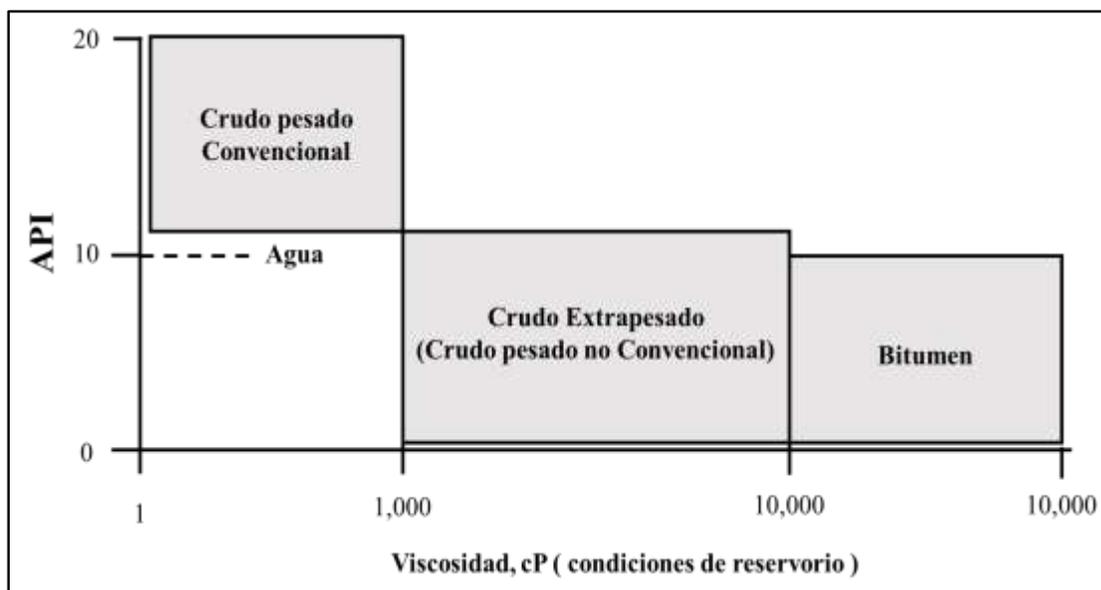


Figura 1.4 Representación de definiciones de crudo Pesado extrapesado [57]

### **1.3.3.1 Propiedades físicas**

El crudo pesado está compuesto principalmente por hidrocarburos con pesos moleculares elevados que dan lugar a punto de ebullición altos. Los átomos de carbono, presentes en la mayoría de estos hidrocarburos, están por encima de los 60. Sus componentes son clasificados como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Los saturados comprenden fracciones no polares que incluyen hidrocarburos saturados lineales, ramificados y cíclicos. Los aromáticos que contiene uno o más anillos aromáticos son relativamente polarizables. Los otros dos componentes que son las resinas y los asfaltenos, son sustancias polares. Principalmente se diferencian puesto que las resinas son miscibles en n-heptano, mientras que los asfaltenos son insolubles en N-heptano y solubles en tolueno.[54]

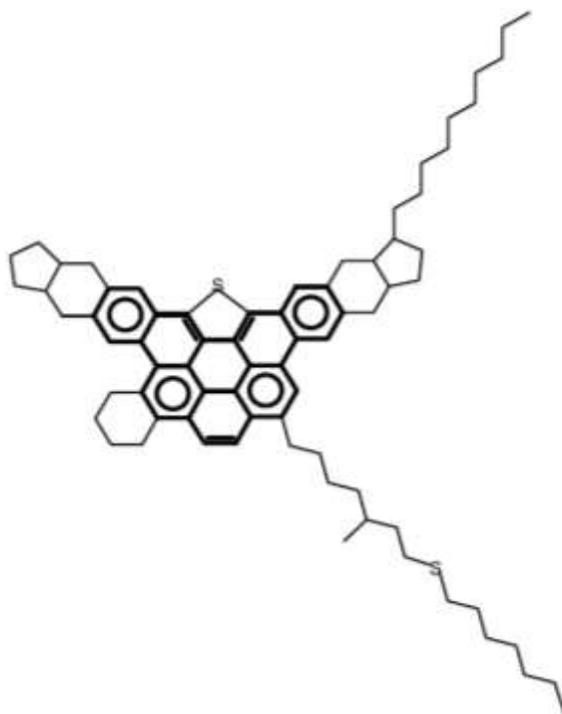
### **1.3.4. Asfaltenos**

En los últimos años el estudio de la fracción más pesada del crudo ha incrementado, esto debido a los problemas que esta representa en los procesos de extracción y conversión.

Los asfaltenos se definen como materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color puede variar desde negro hasta café oscuro, y se obtienen a partir del petróleo crudo, residuos de petróleo o materiales bituminosos. Los asfaltenos son solubles en tolueno (o benceno) y otros solventes aromáticos, como disulfuro de carbono u cloroformo, e insolubles en exceso de n-alcano (pentano o heptano). Están formados principalmente por anillos aromáticos ligados por cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de otros compuestos heterocíclicos que posean N, S y O. [25,28]

Comúnmente los asfaltenos tienen un peso molecular alto, que va desde 1,000 hasta 20,000 y un punto de ebullición alto por arriba de 540 °C. La estructura de los asfaltenos es una lámina que está formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. Las moléculas de los asfaltenos se encuentran estructuradas por varias laminas paralelas que se mantienen juntas por fuerzas fisicoquímicas. Se insinuado que las moléculas de los asfaltenos en solución están asociadas en partículas, las cuales en su movimiento puede formar agregados de mayor tamaño llamados micelas.[28] En la Figura 1.5 podemos observar la

estructura molecular promedio de un asfalteno del crudo aguacate presentada por Yosadara Ruiz y col. [45]



*Figura 1.5 Estructura molecular promedio de asfaltenos de crudo aguacate. [45]*

#### **1.4. Estabilidad del crudo**

Los crudos son mezclas coloidales complejas que contienen productos de alto valor agregado como el combustible, pero también muchos subproductos como agua, minerales, asfaltenos entre otros. Esos pueden causar varios problemas durante la transformación del crudo, pues lo que se adición químicos que ayudan a resolver estos problemas. por lo tanto, es importante conocer la estabilidad que este químico nos proporciona.

La estabilidad del crudo se mide en términos de número de separabilidad, donde un valor bajo de este indica que el crudo posee una alta estabilidad. Cuando este número se encuentra entre 0 y 5 se puede considerar un crudo con una estabilidad alta y los asfaltenos no tienden a flocular. Si el número de separación se encuentra entre 5 y 10 se considera una

estabilidad baja. Sin embargo, los asfaltenos no floculan mientras el crudo no se encuentre en condiciones adecuadas, así como de almacenamiento y calentamiento. [29]

## **1.5. Antecedentes:**

En esta sección se abordarán las investigaciones consultadas en el desarrollo de este protocolo de investigación, en el orden ascendente de acuerdo al año de publicación comenzando con los trabajos referentes a la síntesis de nanopartículas y enseguida con la aplicación de estas en el mejoramiento de la viscosidad de crudos pesados.

### **Síntesis de nanopartículas de cobalto**

Huiping Shao y col., en el 2006, Obtuvieron nanopartículas de cobalto con un diámetro promedio de 8-200 nm, la síntesis se realizó por descomposición térmica del acetato de cobalto tetrahidratado,  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , a 260 °C por 90 min., sin ningún agente reductor. Se utilizó una mezcla de acetato de cobalto y 2-pirrolidinona (p. e.: 245 °C) como precursor, mezclando con trioctilfosfina, oleamina y ácido oleico y se agregó 35 ml de trioctilamina (p. e.: 365-367 °C). para evitar la oxidación durante todo el proceso experimental se introdujo gas de  $\text{N}_2$ . Se agregó etanol para la precipitación de las nanopartículas. Estas se caracterizaron por medio de microscopia electrónica de transmisión, difracción de rayos X y por un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Ellos solo realizaron la síntesis y caracterización de nanopartículas, por lo cual no presentan una aplicación.[10]

Masoud Salavati-Niasari y col., en el 2008, utilizaron Bis(salicilideno)cobalto (II) como precursor para preparar nanopartículas de cobalto de un diámetro de 25 a 35 nm mediante descomposición térmica a una temperatura de 210 °C durante 45 min., precipitadas con etanol y fueron fácilmente dispersadas con solventes orgánicos no polares, como el hexano o el tolueno. Las nanopartículas de Co se caracterizaron por TEM, DRX y VSM. No se presentan aplicación. [37]

Diapk Maity y col., en el 2009, sintetizo nanopartículas de magnetita por descomposición térmica (modificado) libre de solventes a temperaturas de 120 a 300 °C, en intervalos de tiempo de 0.5, 2 y 24 h. Para la síntesis se utilizó ácido oleico como reductor y oleamina como estabilizante y acetilacetato de hierro (III) como precursor organometálico y para la precipitación de las nanopartículas se utilizó etanol.

Estas nanopartículas de caracterizaron por medio de microscopia electrónica de transmisión, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis de termogravimetría (TGA), las propiedades magnéticas se estudiaron por el dispositivo de interferencia cuántica superconductora (SQUID) y por un magnetómetro de muestra vibrante. Los autores no presentan aplicación de sus nanopartículas.[11]

Jaime Vega y col., en el 2013, sintetizaron nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por medio de descomposición térmica en síntesis controlada utilizando trietilenglicol (TREG) a temperaturas de 120 a 280 °C con aumentos de temperatura cada 30 min. Se utilizó acetilacetato de hierro (III) como precursor. Obtuvieron nanopartículas con un tamaño medio de 6.6 y 7.6 nm. Las nanopartículas de magnetita se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (técnica BET), microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico y espectroscopia Mössbauer. Los autores no presentan aplicación de sus nanopartículas.[12]

Rajan Lakra y col. en el 2016, sintetizaron nanopartículas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) con tamaños que oscilan entre los 40 y 350 nm, utilizando nitrato de cobalto como precursor metálico por efecto de precipitación. La síntesis de llevo a cabo mezclando nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y oxalato de amonio en un vaso de precipitado con agitación magnética, el precipitado de esta mezcla se calentó a 400 °C y el resultado se dejó enfriar a temperatura ambiente. Y se caracterizó por DRX y SEM. [58]

Soraia Meghdadi y col. En el 2016, sintetizaron nanopartículas de Co por descomposición térmica de complejos de carboxamida de cobalto (II) obteniendo nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con tamaños de 33 nm. Para estas nanopartículas se sintetizaron los complejos de cobalto los cuales denominaron como  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bqbenzo})]$  y  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bqb})]$  utilizando

acetato de cobalto(II) tetrahidratado como precursores metálicos. La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo en un crisol de cerámica el cual se calentó a 500°C por 2 h en presencia de aire. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente se obtuvieron nanocristales de cobalto color negro y se caracterizaron en FT-IR, DRX y FE-SEM. [59]

Mehdi Rahimi-Nasrabadi y col. en el 2016, sintetizaron nanopartículas de óxido de cobalto a partir de carbonato de cobalto. Se preparó óxido de cobalto por medio de la descomposición térmica del precursor (nitrato de cobalto) a 400°C durante 3 h. Las nanopartículas de carbonato de cobalto ( $\text{CoCO}_3$ ) producidas se utilizaron para el proceso de calcinación y producción de nanopartículas de óxido de cobalto. El proceso de calcinación del precursor se realizó en un horno bajo una atmósfera de aire estática en un crisol de alúmina abierto.[62]

Dimpal Tomar y col., en el 2020, sintetizaron nanopartículas de cobalto utilizando como precursor gliconato de Co-Fe. Obteniendo que la morfología del  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cambia de nanobarras a una fase hexagonal al cambiar la temperatura de síntesis de los gliconatos de Co-Fe de 160 °C a 200 °C, por otro lado, aumentar la cantidad de etilenglicol manteniendo constante la temperatura de síntesis (220 °C) la morfología de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cambian de fase hexagonal a fase octaédrica. Las nanopartículas se obtuvieron calcinando los gliconatos de Co-Fe a 500 °C.

Estas se caracterizaron por medio de difracción de rayos X, termogravimetría, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, difracción electrones (SAED), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), para las pruebas de magnetismo se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.[14]

Dandan Li y col, en el 2021 sintetizaron nanopartículas de cobalto de alto rendimiento y se soportaron en carbono para la descomposición de ozono. El procedimiento es disolver  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3.3 g) en 240 ml de metanol. A continuación, se añadió una solución de metilidazol (7.4 g) a la solución de sal de cobalto en agitación. Se agito durante 48 h a 25 °C,

pasado el tiempo obtuvieron, por medio de centrifugación y lavados con etanol, un sólido que ellos denominaron como ZIF-67 el cual se dejó secar a temperatura ambiente. Esto se calcinó en un rango de temperaturas de 500 a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/ min. por 2 h. De acuerdo a las imágenes de microscopia electrónica de barrido mostradas en el artículo obtuvieron tamaños que van de los 38 a los 150 nm. Obteniendo mejores resultados a los 500 °C. [61]

Al-Wasidi Asma y col., en el 2022 sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) por descomposición térmica de nuevos complejos de bases de Schiff, estudiando sus propiedades biológicas y catalíticas. Primero se sintetizaron complejos de base de Schiff de Zn(II) y Co(II). Después estos se calentaban a 550°C por 5 h para producir nanopartículas de ZnO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Obtuvieron tamaños de diámetro de cristalinidad de 39.64 y 30.38 nm respectivamente.[60]

### **Empleo de nanopartículas para mejoramiento de propiedades reológicas de crudos**

Stephanie Riaza y col., en el 2014, realizaron un estudio sobre el uso de nanopartículas de sílice en crudos provenientes del campo Castilla., se agregaron cuatro diferentes concentraciones de nanopartículas (0, 0.05, 0.2, 0.5 % peso), obteniendo una disminución en el tamaño medio de la gota al aumentar la concentración de nanopartículas. Sin embargo, presenta un incremento en la viscosidad.[15]

Esteban A. Taborda y col., en el 2016, evaluaron los efectos de nanopartículas como reductores de viscosidad para crudos pesados, utilizando nanopartículas de alúmina, sílice y sílice ácida. Evaluando concentración de 0, 10, 1000, 10000, 40000 mg/l, agregando el 4 % en volumen al crudo. Obteniendo mejores resultados en 10000 mg/l, reduciendo un 90 % de la viscosidad del crudo, determinando que a medida que aumentaban la concentración de nanopartículas adicionadas al crudo la viscosidad disminuía.[16]

Harshkumar Patel y col., En el 2018, investigaron la de las nanopartículas como reductores de viscosidad, utilizado tres tipos de nanopartículas de óxidos metálicos (CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiO), se examinó su efecto en crudos pesados utilizando tres concentraciones

diferentes (0.05, 0.1 y 0.5 % peso). Las mediciones reológicas se obtuvieron a cuatro temperaturas diferentes que oscilan entre 27 y 71 °C. sus experimentos presentan una notable reducción de la viscosidad observando de 50 a 70 % de reducción de viscosidad.[17]

Lucia Mateus y col., en el 2021, sintetizaron nanopartículas magnéticas de ferrita de cobre (CFNS) por el método solvotermal dando resultado un tamaño promedio de 150 nm. las cuales se utilizaron para reducir la viscosidad de crudos extras pesados. Las pruebas reológicas se evaluaron a diferentes concentraciones de 300 a 1500 mg/l, la mayor reducción de viscosidad fue del 18 % con una concentración de 500 mg/l.[18]

## 2. METODOLOGÍA

En esta sección se divide en dos etapas en la primera se establecerán los pasos de la síntesis de nanopartículas de cobalto por el método de descomposición térmica, utilizando oleamina y ácido oleico como agente reductor y estabilizante, y sales de cobalto como precursor organometálico, en la segunda etapa de caracterizar el crudo pesado mediante grados API, viscosidad, contenido de asfaltenos, velocidad de migración de los asfaltenos, con el objetivo de estudiar las interacciones de nanopartículas de cobalto en el mejoramiento de un crudo pesado.

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de flujo general de la metodología de experimentación.

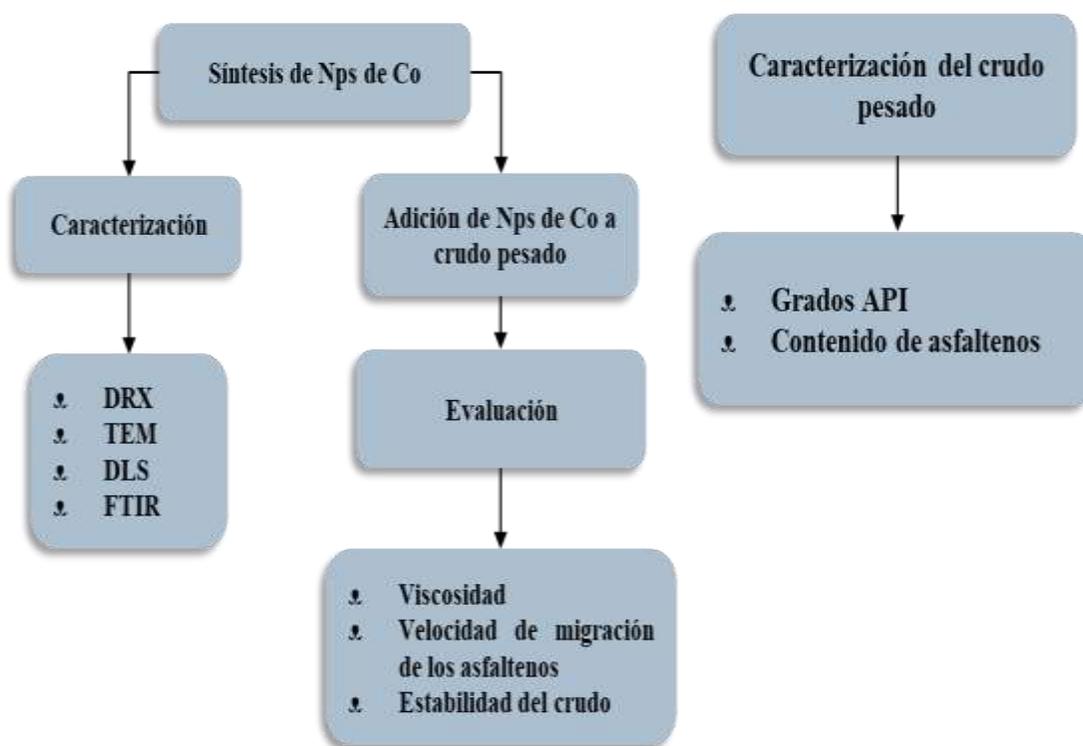


Figura 2.1 Diagrama de flujo general de la metodología de experimentación

## 2.1. Reactivos y equipos utilizados en la síntesis de nanopartículas de Co.

Los reactivos utilizados fueron: Acetilacetato de cobalto (II) ( $C_{10}H_{14}CoO_4$ , Sigma Aldrich,  $\geq 97.0\%$ ), Nitrato de cobalto II ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , sigma aldrich,  $\geq 99\%$ ) Ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ , Sigma Aldrich,  $\geq 90\%$ ) Oleilamina ( $C_{18}H_{37}N$ , Sigma Aldrich,  $\geq 90\%$ ) Etanol ( $C_2H_6O$ , Fermont,  $\geq 96\%$ ), Hexano ( $C_6H_{14}$ , Fermont,  $\geq 95\%$ ).

Tabla 2.1 función de los reactivos utilizados en la síntesis de las nanopartículas.

Clave	Formula	Uso
Co(acet)(II)	$C_{10}H_{14}CoO_4$	Sal precursora
Co(NO <sub>3</sub> )	$(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	Sal precursora
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	Agente reductor y estabilizante
Oleilamina	$C_{18}H_{37}N$	Agente reductor y estabilizante
Etanol	$C_2H_6O$	solvente
Hexano	$C_6H_{14}$	Dispersante

## 2.2. Síntesis de nanopartículas de Co por descomposición térmica

La síntesis de nanopartículas de cobalto se llevó a cabo por el método de descomposición térmica, se mezcló el acetilacetato de cobalto II / nitrato de cobalto II en relación 0.4 y 0.6 mmol, con una mezcla de ácido oleico y Oleilamina, 2 ml y 4 ml respectivamente, esto se calentó de acuerdo a la Tabla 2.2 de temperaturas y tiempos que se presenta a continuación. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente, enseguida se adiciono etanol a la muestra, se precipito vía centrifugación durante 10 min., al terminar el proceso de centrifugación se recolecto el precipitado y se lavó en repetidas ocasiones con n-hexano y etanol para retirar los residuos de la reacción vía centrifuga. Finalmente, el producto disperso en tolueno. En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo experimental que se llevó a cabo para la síntesis de nanopartículas de Co.

Tabla 2.2 de temperaturas y tiempo de reacción.

<i>Temperatura</i>	<b>Tiempo de reacción</b>
100	10 min
150	10 min
200	1 hora
270	30 min

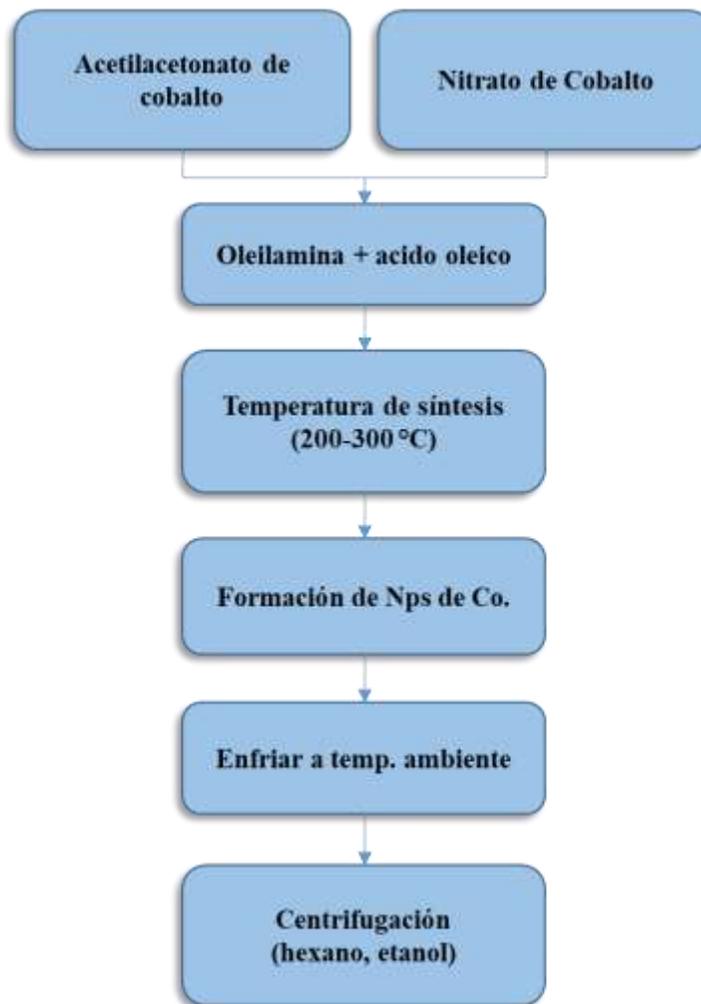


Figura 2.2 Diagrama del método de síntesis de nanopartículas de Co por descomposición térmica.

### 2.3 Técnicas de caracterización de nanopartículas.

Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron mediante diferentes técnicas como: Difracción de rayos x (DRX) por Laboratorio Nacional de Conversión y Energía del Instituto Politécnico Nacional Legaria, Microscopía electrónica de transmisión (TEM) por el Instituto Mexicano del Petróleo, Dispersión de luz dinámica (DLS) y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) por el centro de investigación en petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Técnica de caracterización de nanopartículas e información proporcionada

<i>Técnica utilizada</i>	<b>Propiedad determinada</b>
<i>DLS</i>	Distribución del tamaño promedio de las partículas
<i>TEM</i>	Forma y tamaño de nanopartícula
<i>DRX</i>	Fases cristalinas y/o cristalinidad
<i>FTIR</i>	Información sobre los grupos funcionales presentes

### 2.3.1. Dispersión de luz dinámica

El tamaño y la distribución de partícula se determinó por medio del equipo Zetasizer nano series Malven Instruments. La muestra se preparó disolviendo 0.1 mg por mililitro de solvente. Utilizando un tipo de celda “Glass Cuvettes” modelo PCS1115. La preparación de la muestra se llevó a cabo midiendo 1 mg y disolviéndolo en 10 ml de hexano, se dispersa por medio de ultrasonido e inmediatamente se toma 1.5 ml y se introduce en la celda del equipo y se procede a la medición.

### 2.3.2. Microscopia electrónica de trasmisión

La morfología y el tamaño de las Nanopartículas de Co se determinó empleado un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM2100 operado a 200kV. la preparación de la muestra consistió en tomar una gota de la solución dispersa y se depositó sobre una rejilla de cobre cubierta con carbón, finalmente se secó a temperatura ambiente para ser analizada en el microscopio.

### 2.3.3. Difracción de rayos X

La identificación de fases y estructura cristalina de las nanopartículas de cobalto se llevó a cabo utilizando el equipo D8 Advance de Bruker, empleando radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). Y operando a 45 kV y 40 mA.

El tamaño de las Nps monodispersa se estimó mediante la ecuación de Scherrer [71] (Ecuación 3)

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$d$ [=] tamaño de partículas en nanómetros

$k$ [=] factor de forma (0.7-1.7, normalmente 0.9nm)

$\lambda$ [=] longitud de onda en nanómetros (0.15418 nm)

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

$\theta$ [=] ángulo de Bragg, grados

#### **2.3.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

La espectroscopia FT-IR se utilizó en la identificación de los grupos funcionales de las moléculas de los agentes estabilizantes; además, proporciona información sobre las interacciones entre los enlaces de las moléculas estabilizantes y las nanopartículas. Este análisis se realizó empleando un espectrómetro marca Perkin Elmer Spectrum 100 para confirmar la formación de nanopartículas de Cobalto; La caracterización consistió en depositar una pequeña cantidad de muestra sobre un ATR y se analizó con 12 barridos en un intervalo de 400- 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.4. Efecto de las nanopartículas de Co en adición a crudo pesado**

Basados en el método de Suárez-Domínguez y col. [31] Se formaron grupos por duplicado de muestras de crudo pesado, se dosificaron relaciones de 1, 0.5 y 0.3 ml de una relación de 0, 300, 500, 1000, 1500 ppm de nanopartículas de Co dispersas en tolueno, las mezclas se homogeneizó manualmente por agitación continua aproximadamente a razón de 70 rpm durante 5 min., en nuestro caso se decide no variar la temperatura para observar solo el efecto de las nanopartículas en el crudo. Este procedimiento será utilizado para la evaluación reológica, la estabilidad del crudo y la velocidad de migración de los asfaltenos.[34]

##### **2.4.1. Técnicas de Evaluación del crudo**

El crudo, antes y después de la adición de nanopartículas se evaluó por diferentes técnicas para obtener Viscosidad, velocidad de migración de los asfaltenos y estabilidad del crudo, también se obtuvo su grado API, Densidad y contenido de asfaltenos todo esto por el centro de investigación en petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

#### 2.4.1.1. Grados API

La gravedad API se puede calcular a partir de la gravedad específica utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{grado API} = \frac{141.5}{\text{gravedad específica}} - 131.5 \quad \text{Ecuación 2}$$

Por lo que es necesario conocer la gravedad específica del crudo el cual se puede obtener por el método ASTM D-4052-18A utilizando un densímetro modelo DMA 4200M. [35, 44]

#### 2.4.1.2. Viscosidad

Se realizaron ensayos empleando un reómetro modular compacto Physical MCR 301 de Anton Paar. Se utilizó una geometría PP-50 de platos paralelos y un gap de 1.0 mm. La viscosidad se evaluó a 25 °C variando la tasa de corte en un rango de 1 a 100 s<sup>-1</sup> empleando el software Rheoplus para la interpretación de los datos.

#### 2.4.1.3. Contenido de asfáltenos

Los asfáltenos son materiales sólidos de apariencia como polvo que se obtienen del crudo empleando disolventes parafínicos de bajo peso molecular como lo es el n-pentano y n-heptano. Para la caracterización de estos se siguió la norma estandarizada ASTM D-3279-97 (método de ensayo estándar para insolubles en heptano) [34].

En la cual se adiciona n-heptano al crudo en una relación 60:1 (heptano, crudo) y se mantiene en reflujo durante un intervalo de 15 a 20 min. a condiciones de reflujo de 25°C, transcurrido el tiempo se debe dejar enfriar durante 1 h y posteriormente filtrar al vacío y realizar 3 lavados con 10 ml de heptano y secar a 107 °C durante 15 min.[28]

#### 2.4.1.4. Velocidad de migración de los asfáltenos

Para este análisis se requiere que la muestra se encuentre perfectamente homogeneizada, se toman 7 ml de muestra los cuales se depositan dentro de la celda de

medición de cristal, y se introduce al equipo y se hace incidir un haz de luz láser a toda la altura de la muestra durante aproximadamente 2 h a temperatura ambiente. Estas se llevarán a cabo por el equipo Turbiscan Heavy Fuel y se realizara el cálculo de la velocidad de migración por el software Turbisoft.[43]

#### 2.4.1.5. Estabilidad del crudo

La estabilidad del crudo / nanopartícula se determina calculando el número de separabilidad 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) [36] para este método se mezclan 7 gr de crudo con tolueno, se agregan nanopartículas de Co y se agita magnéticamente por un lapso de tiempo de 1 a 3 h; pasado este tiempo, se toma 1 ml de la mezcla y se adicionan 11.5 ml de heptano agitando manualmente por 30 segundos, enseguida se toman 7 ml de la mezcla resultante y se transfieren a una celda de vidrio que se inserta en el equipo Turbiscan Heavy Fuel y se calcula el número de separabilidad a través del software Turbisoft HF V1.0 en base a la ecuación de la desviación estándar.

$$S_N = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_T)^2}{n-1}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$x_i$ = Transmitancia promedio por minuto de análisis

$x_T$ = Promedio de  $x_i$

$n$ = Total de las mediciones hechas.

Donde:

$0 < S_n < 5$ , el crudo es altamente estable, o bien si

$5 < S_n < 10$ , estabilidad del crudo

$S_n > 10$ , la estabilidad del crudo es muy pobre y los asfáltenos tienden a precipitar fácilmente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. Resultados Caracterización de la materia prima AGT.

En la Tabla 3.1 se presentan las propiedades para el crudo del campo aguacate (AGT) que se empleó durante la experimentación, La muestra de crudo contiene un 15.1 % de asfaltenos, estos fueron determinados con la técnica ASTM D3279-97, una gravedad API de 11.9 a 15.6 °C la cual fue determinada por el método ASTM D-4052-18a, podemos observar que presento una densidad de 0.9857 esta fue determinada mediante un densímetro modelo DMA 4200M de la marca Anton Paar; y presento una viscosidad de 51, 006 cP, esta fue analizada con reómetro modular MCR301 de Anton Paar evaluado en una frecuencia de corte de 1-100 s<sup>-1</sup> a 25°C.

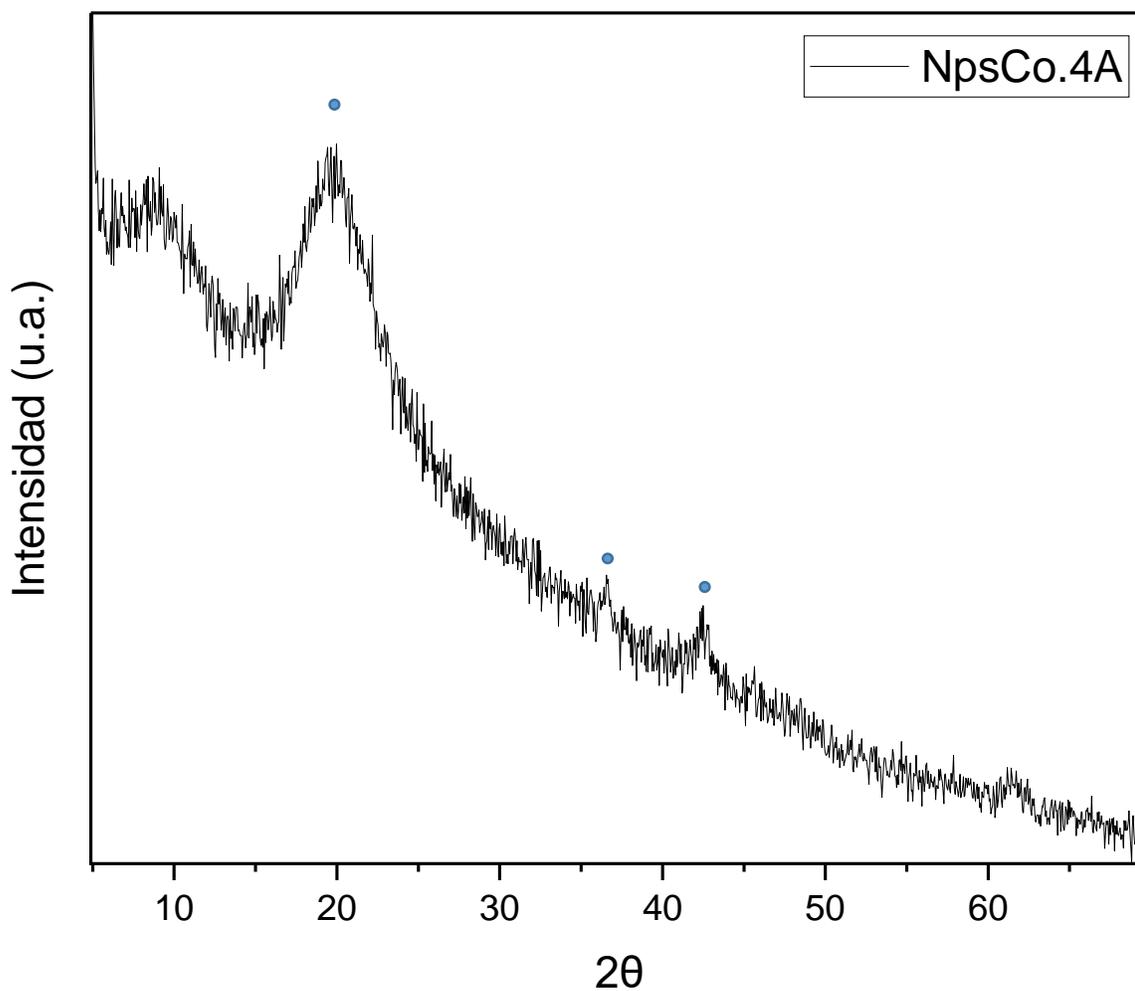
De acuerdo con los valores de la Tabla 3.1, estas características se identifican con los crudos pesados cuya densidad, gravedad API y contenido de asfaltenos oscilan entre 1.0 y 0.92 g·cm<sup>-3</sup>, 10.0 y 22.3 ° API y 11-25 % peso [62] También se obtuvo el número de separabilidad mediante la técnica ASTM D-7061.

*Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas del crudo pesado AGT.*

<i>Muestra</i>	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	API [°]	Viscosidad a 25 °C, 10 s <sup>-1</sup> [cP]	Asfaltenos [% peso]	Número de Separabilidad	Estabilidad
<i>Crudo AGT</i>	0.9857	11.9	51, 006	15.1	5.9	Media

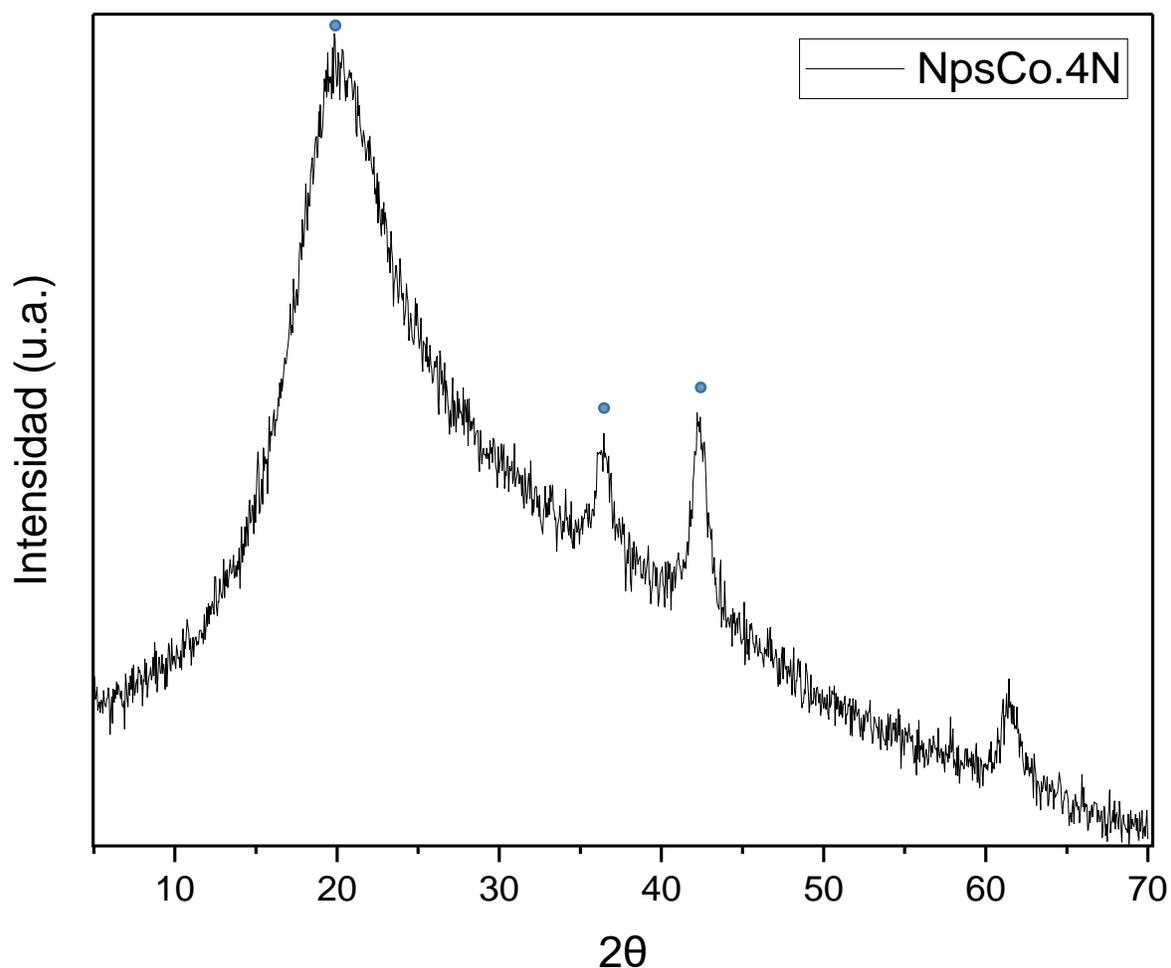
## Resultados de Difracción de Rayos X

La Figura 3.1 muestra el patrón de difracción de Rayos de las Nps de Co sintetizadas a partir del acetilacetonato de cobalto, podemos observar el pico a  $20.93^\circ$  en la escala 2-Theta ( $2\theta$ ) atribuidos a los planos (0 0 1), un pico a los  $36.76^\circ$  atribuido los planos (1 0 0), otro a  $42.681^\circ$  atribuido a los planos (0 0 1), los cuales identifica una estructura hexagonal del oxido de Cobalto  $\text{CoO}_2$ , el cual fue identificado con la tarjeta JCPDS 01-089-8399.



*Figura 3.1 Difractograma de Nanopartículas de Cobalto sintetizadas con acetilacetonato de cobalto 0.4 mmol.*

La Figura 3.2 presenta el patrón de difracción de rayos de las nanopartículas de Co que fueron sintetizadas con la sal precursora de nitrato de cobalto como podemos observar se presenta el mismo el pico a  $20.93^\circ$  en la escala 2-Theta ( $2\theta$ ) atribuidos a los planos (0 0 1), un pico a los  $36.76^\circ$  atribuido los planos (1 0 0), otro a  $42.681^\circ$  atribuido a los planos (0 0 1) asignados a los planos característicos que identifica una estructura hexagonal del oxido de Cobalto  $\text{CoO}_2$ , la cual fue identificado con la tarjeta JCPDS (01-089-8399).



*Figura 3.2 Difractograma de Nanopartículas de Cobalto sintetizadas con Nitrato de cobalto 0.4 mmol.*

El tamaño de cristalito se calculó por medio de la ecuación de Scherrer, esta solo se usará de referencia puesto que no se cumple con las condiciones adecuadas para su correcto uso. Dando como resultado un tamaño promedio para NPSCo.4A de 11.69 nm y para NPSCo.4N un tamaño de 6.36 nm, podemos ver la comparativa con los resultados de DLS y TEM en la Tabla 3.2

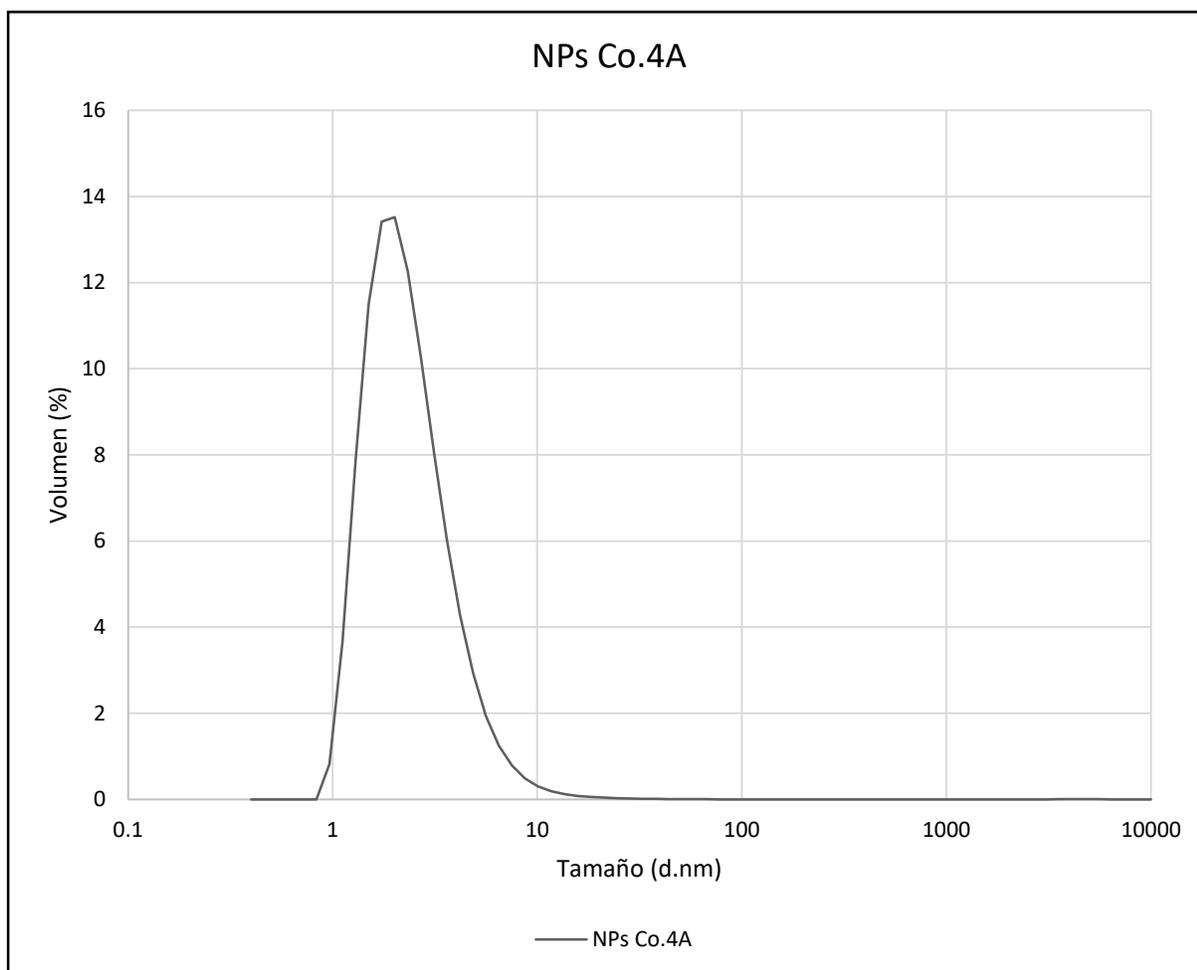
*Tabla 3.2 Comparativa de tamaños de partícula Ec. De Scherrer, DLS y TEM*

<i>Síntesis</i>	<b>Scherrer</b>	<b>DLS</b>	<b>TEM</b>
<i>NPSCo.4A</i>	11.69 nm	3	3
<i>NPSCo.4N</i>	6.36 nm	65	5

### **3.2.Resultados de Dispersión de luz dinámica de las NPSCo 0.4 A y NPSCo 0.6 A**

#### **3.3.2 Dispersión de luz dinámica**

La Figura 3.3 muestra los tamaños de partículas calculado por dispersión de luz dinámica (DLS) para las Nps de óxido de Co dispersadas en hexano y sintetizadas a una concentración de 0.4 de acetilacetonato de cobalto, podemos observar que presenta tamaños de 1 a 10 nm, pero en mayoría del orden de los 3 nm



*Figura 3.3* Distribución de tamaño de partícula por DLS para las NPs<sub>Co</sub> 0.4 mmol.

En la Figura 3.4 se ve claramente que el tamaño de partículas que presentaron las nanopartículas (NP<sub>SCo</sub> 0.6A) sintetizadas a una concentración de 0.6 mmol de acetilacetato de cobalto y dispersadas en hexano, están entre 7- 12 nm, pero el tamaño principal de las partículas es del orden de los 8-9 nm.

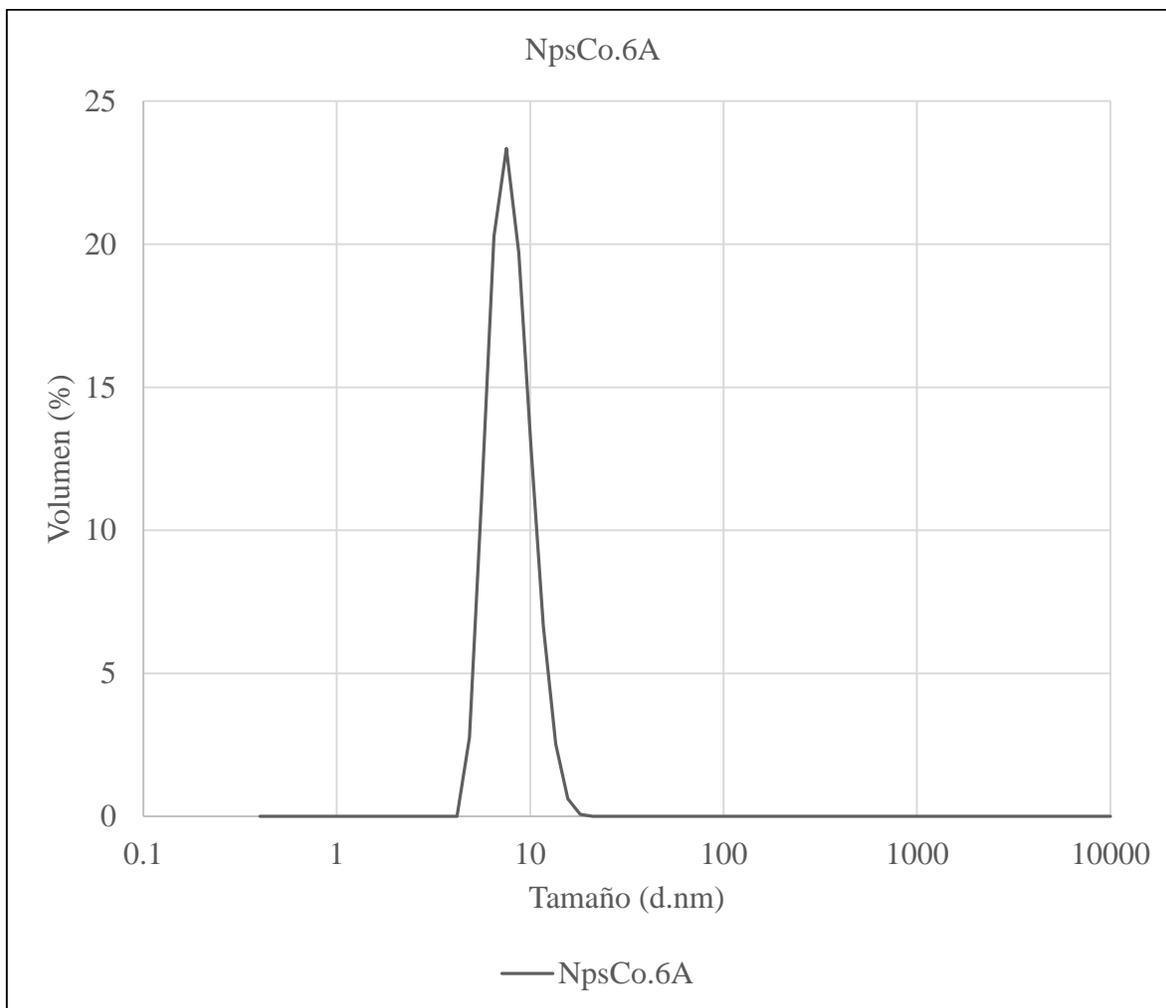


Figura 3.4 Distribución de tamaño de partícula por DLS para las NPsCo 0.6

En la Figura 3.5 muestra los tamaños de las nanopartículas que fueron sintetizadas con nitrato de cobalto como precursor a una concentración de 0.4 mmol NpsCo.4N y dispersadas con hexano, podemos observar que los tamaños de partícula fueron más grandes que la sintetizadas con acetilacetonato de cobalto ya que están entre 50 y 100 nm, siendo el tamaño principal de las partículas es del orden de los 75 nm.

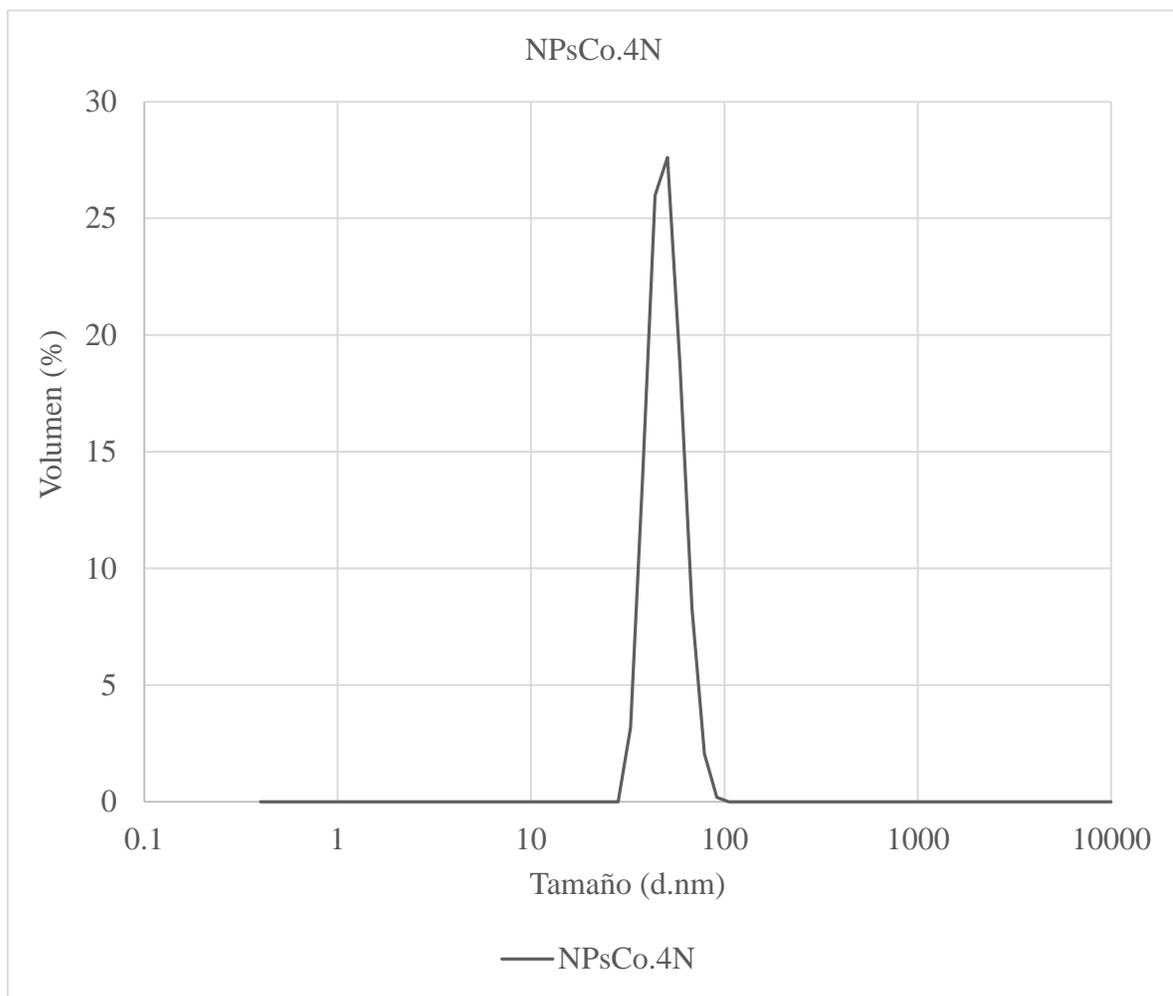
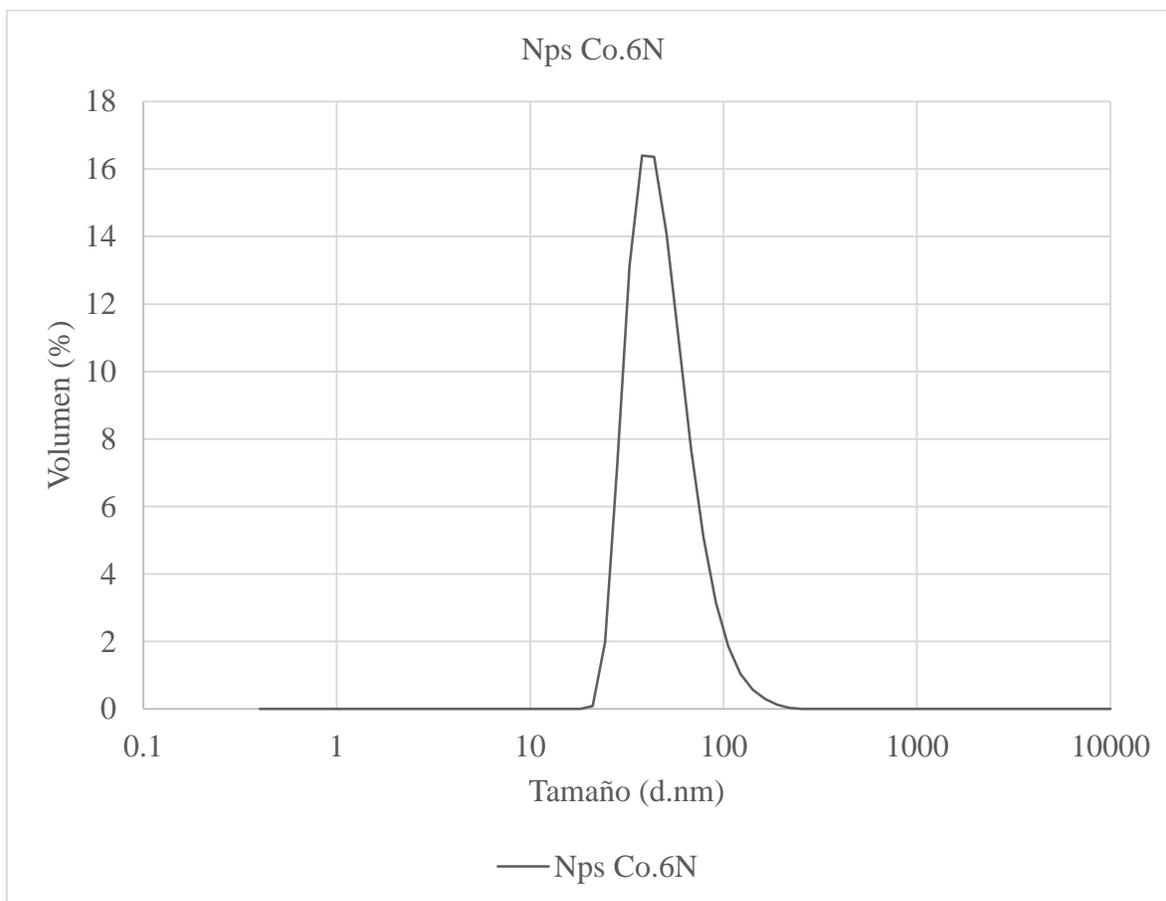


Figura 3.5 Distribución de tamaño de partículas por DLS para NpsCo .4N.

La Figura 3.6 podemos observar los tamaños de las nanopartículas de las muestras que fueron sintetizadas con nitrato de cobalto como precursor a una concentración de 0.6 mmol NpsCo.4N y dispersadas con hexano, podemos observar que los tamaños de partícula fueron más grandes que la sintetizadas con acetilacetonato de cobalto ya que están entre 30 y 100 nm, siendo el tamaño principal de las partículas es del orden de los 60 nm.

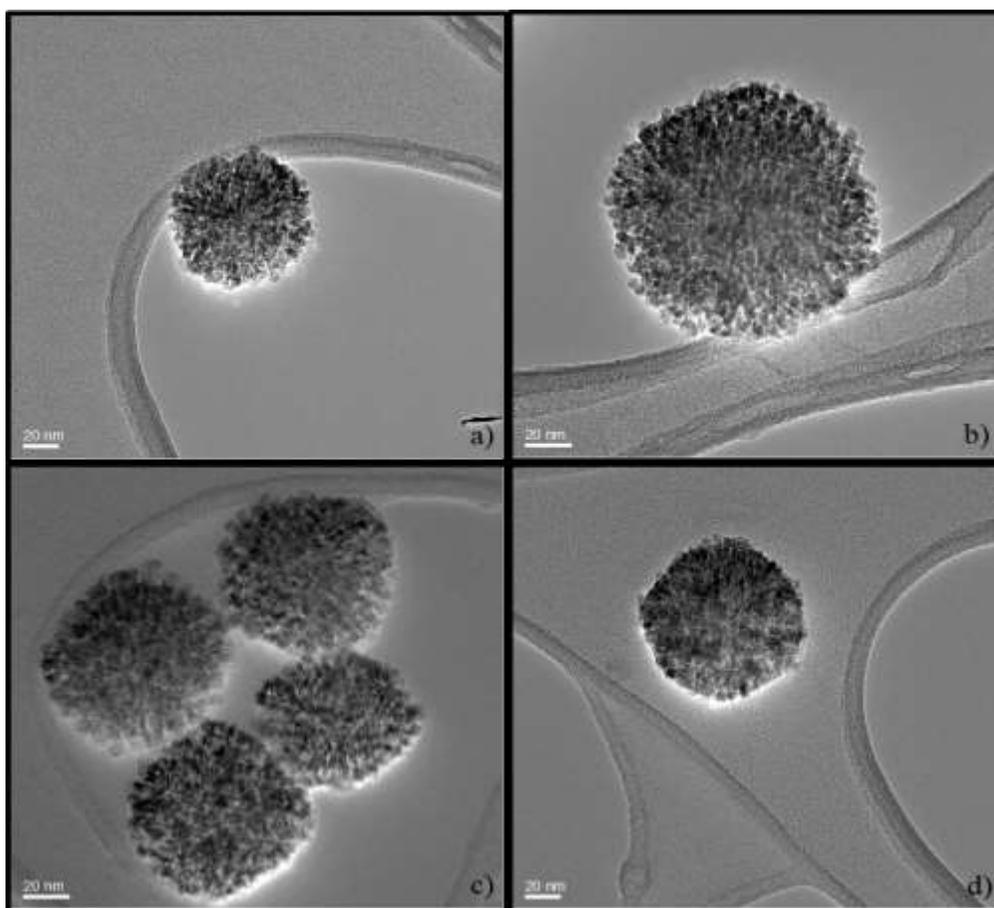


*Figura 3.6 Distribución de tamaño de partículas por DLS para NpsCo .6N*

### **3.3. Microscopía Electrónica de transmisión**

La determinación de la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La micrografía de las nanopartículas de Co se ilustra en la Figura 3.7, en esta se muestran las representativas de cada una de las síntesis realizadas, en las que se puede apreciar conglomerados de tamaños promedios del orden de 70 a 100 nm, además, estas están formadas por partículas más pequeñas con tamaños en el rango de 3 a 5 nm, esto corresponde a lo visto en los resultados presentados en DLS en las Figuras de la 9 a la 12 en las que se obtuvieron tamaños que van desde 1 hasta 100 nm en las distintas síntesis, estos resultados se concentran en la Tabla 3.3.

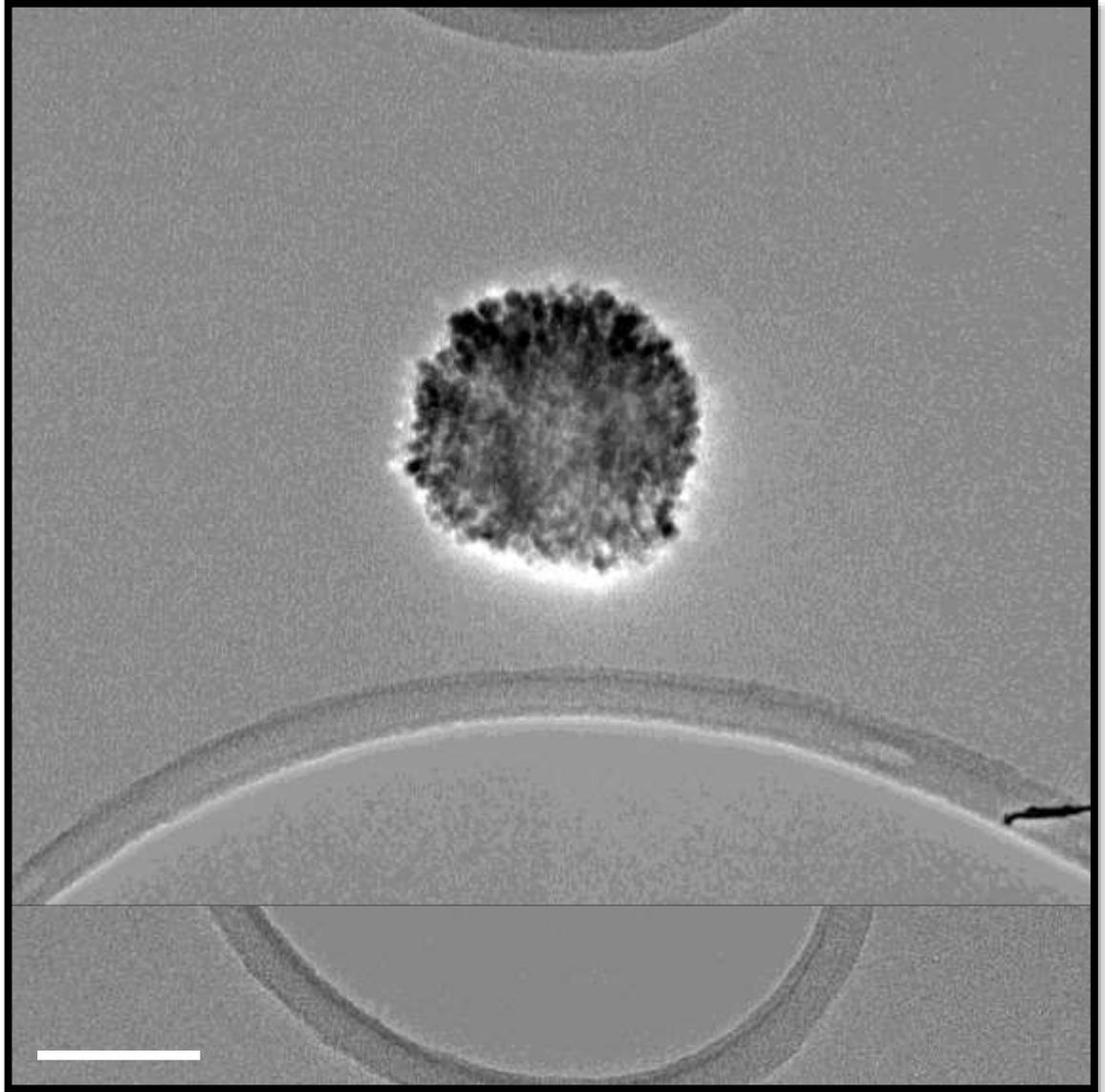


*Figura 3.7 Micrografía de nanopartículas de Co a) NpsCo.4A b) NpsCo.6A c) NpsCo.4N  
d) NpsCo.6N*

*Tabla 3.3 Comparación de tamaños de nanopartículas de cobalto con respecto de los resultados de DLS y TEM.*

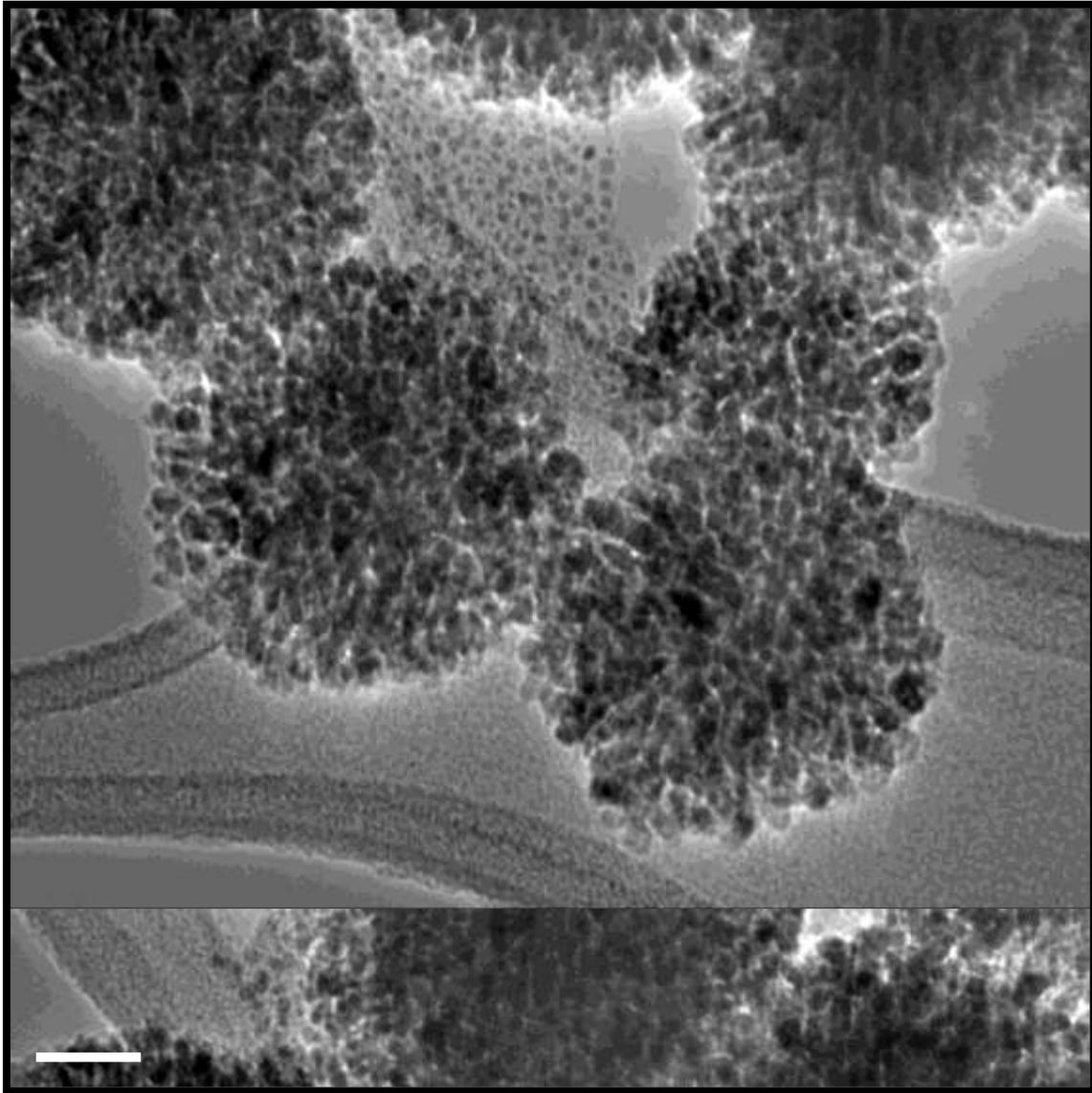
<i>Muestra</i>	<b>Tamaño de partículas en DLS (nm)</b>	<b>Tamaño de Nanopartícula en TEM (nm)</b>	<b>Tamaño de partícula en TEM (nm)</b>
<i>NpsCo.4A</i>	3	3	70
<i>NpsCo.6A</i>	9	8	100
<i>NpsCo.4N</i>	65	5	80
<i>NpsCo.6N</i>	70	5	80

En la síntesis de nanopartículas de cobalto utilizando el acetilacetonato de cobalto en la relación molar de 0.4 encontramos partículas dispersas de tamaños de 70 nm estas están conformados por partículas de menor tamaño de 3 nm lo cual concuerda con lo visto en el análisis por medio de DLS. Como podemos observar en la Figura 3.8



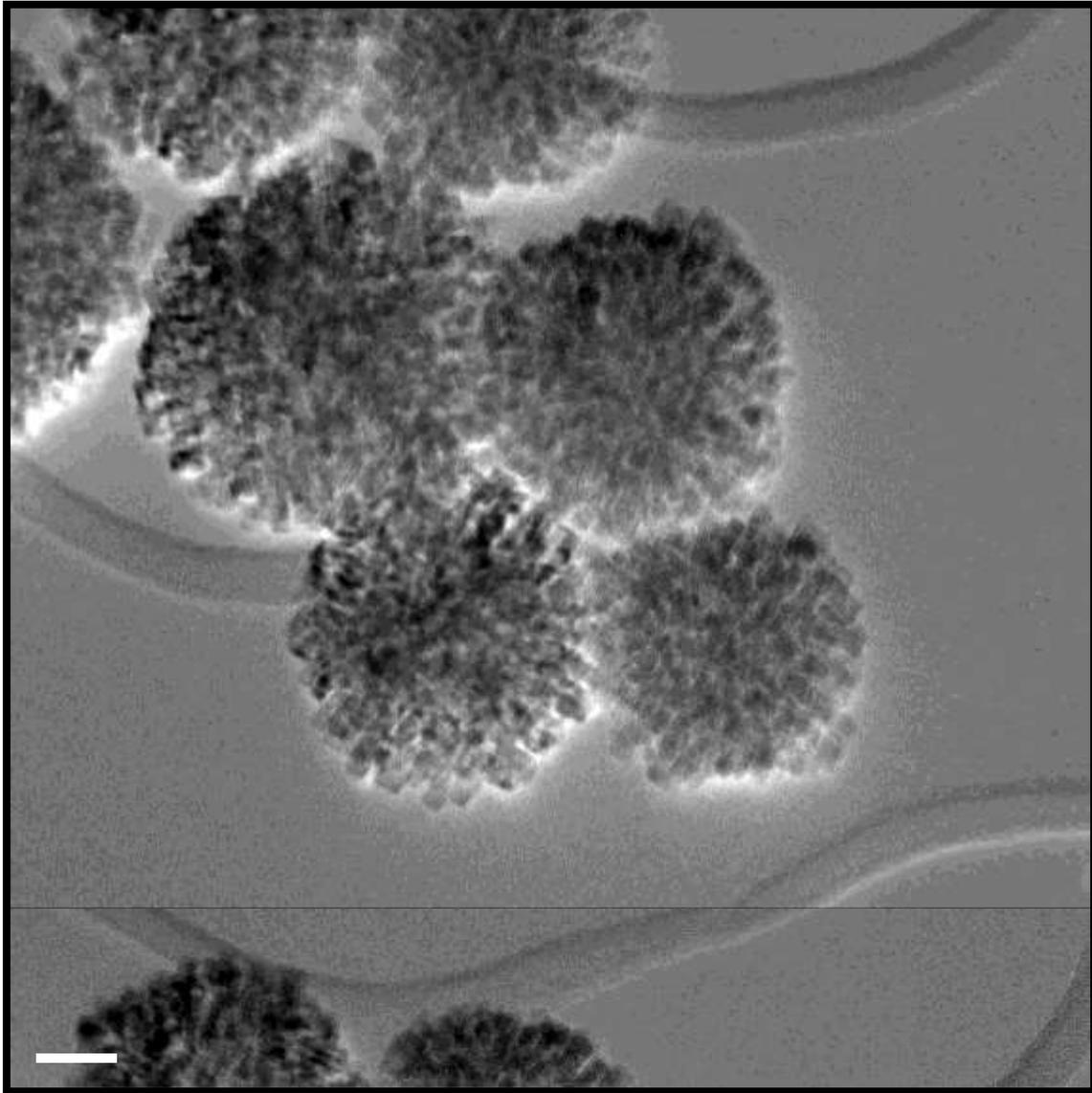
*Figura 3.8 nanopartícula de cobalto NPSCo.4A*

En la Figura 3.9 siguiente podemos ver un cumulo de partículas las cuales fueron sintetizadas usando como precursor organometálico el acetilacetonato de cobalto en la relación molar de 0.6, en esta Figura podemos observar un cumulo de nanopartículas las cuales tienen un tamaño de 100 nm, estas están conformadas por partículas de un tamaño menor las cuales se encuentran entre 5 y 10 nm lo cual coincide con lo visto en DLS donde vimos tamaños de 9 nm.



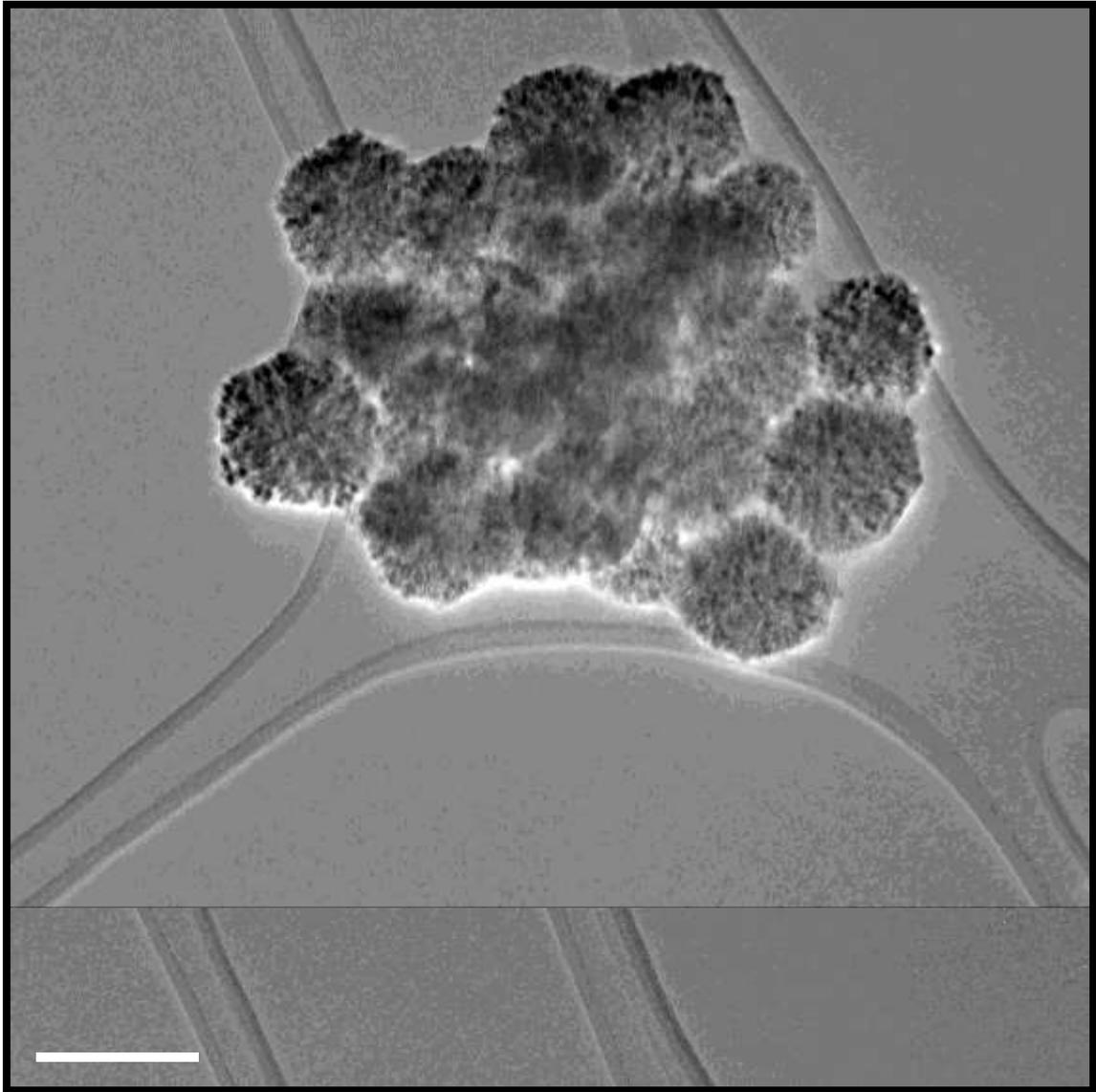
*Figura 3.9 Cumulo de Nanopartículas de cobalto NPSCo.6A*

En la Figura 3.10 podemos observar un cúmulo de partículas de alrededor de 85 nm, estas partículas fueron sintetizadas por el método de descomposición térmica, utilizando como precursor organometálico nitrato de cobalto en una relación molar de 0.4 moles. podemos observar que están compuestas por partículas de menor tamaño de aproximadamente 5 nm, esto concuerda con los resultados obtenidos por DLS.



*Figura 3.10 Nanopartículas de cobalto NPSCo.4N*

En la Figura 3.11 podemos ver una cantidad de partículas de aproximadamente 80 nm, estas partículas fueron sintetizadas por descomposición térmica utilizando como precursor organometálico nitrato de cobalto a una relación molar de 0.6 mol, estas están conformadas de nanopartículas de alrededor de 5 nm de acuerdo a lo visto en el DLS.



*Figura 3.11 Cumulo de nanopartículas de cobalto NPs<sub>Co.6N</sub>*

#### **3.4.Resultados de Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las Nanopartículas de Co**

El ácido oleico (AO) y la oleamina (OAm) son dos de los compuestos que fueron empleados durante la síntesis de NPs de Co, como solventes de alto punto de ebullición, agentes estabilizantes o reductores, estos pueden quedar adsorbidos sobre su superficie, por lo que es de importancia su caracterización por medio de esta técnica.

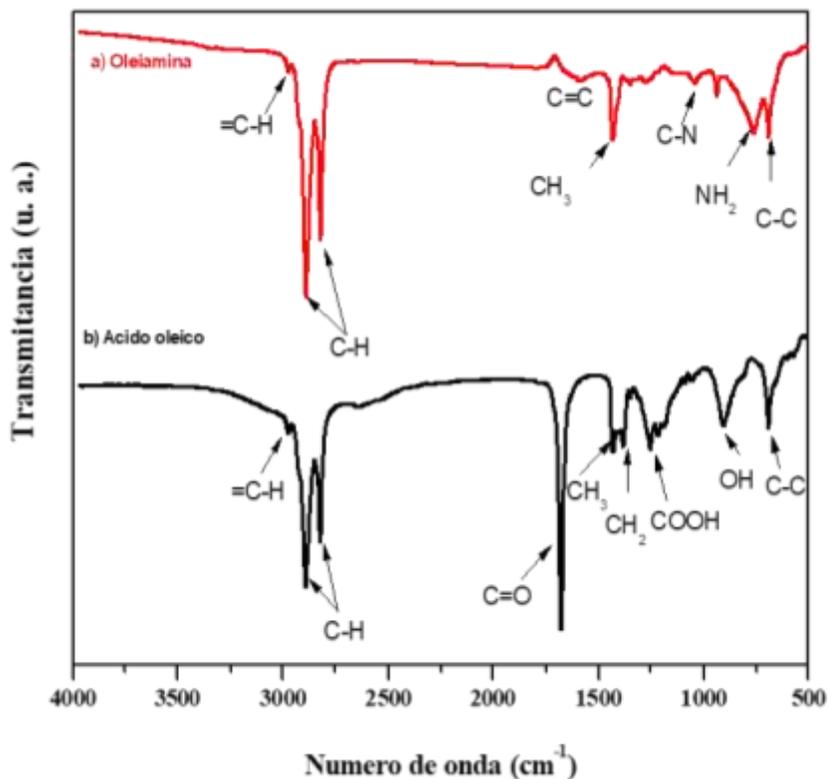


Figura 3.12 FTIR de estabilizantes utilizados en la reaccion de síntesis a) Oleiamina (OAm) y ácido oleico (AO).

La Figura 3.12 a) y b) presentan los espectros de IR del del a) Oleiamina (OAm) y ácido oleico (AO), podemos observar que los espectros 3 bandas características en común, una muy débil a  $3006\text{ cm}^{-1}$  característica a las flexiones ( $\delta$ ) de los grupos ( $=\text{C-H}$ ) y dos bandas a  $2929\text{ cm}^{-1}$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricas ( $v_s$ ) y asimétricas ( $v_{as}$ ) del grupo ( $-\text{C-H}$ ).

Para el espectro de la oleiamina (OAm) del inciso a) podemos observar una banda a  $1648\text{ cm}^{-1}$  con las vibraciones ( $\delta$ ) del grupo ( $-\text{C}=\text{C}$ ), con las  $\delta$  del grupo  $\text{CH}_3$  terminal a  $1465\text{ cm}^{-1}$ , a  $1071\text{ cm}^{-1}$  con las  $\delta$  del grupo ( $\text{C-N}$ ), y las bandas a  $795\text{ cm}^{-1}$  y  $722\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con las flexiones de los grupos ( $\text{NH}_2$ ) y ( $\text{C-C}$ ) respectivamente. [64].

En el espectro del ácido oleico (AO) del inciso b) podemos observar una banda intensa a  $1709\text{ cm}^{-1}$  que es atribuida al estiramiento del enlace (C=O) presente en la molécula, las bandas a  $1643$  y  $1413\text{ cm}^{-1}$  con las vibraciones del grupo  $\text{CH}_3$  terminal y  $\text{CH}_2$ , a  $1284\text{ cm}^{-1}$  con el alargamiento y flexión del grupo  $\text{COOH}$ , y a  $931\text{ cm}^{-1}$  con la deformación del grupo (OH). [65]

La Figura 3.13 presenta las bandas correspondientes a las síntesis de nanopartículas realizadas, en estas también podemos apreciar que presentan bandas características de la Oleilamina y el ácido oleico en  $2929$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  en las reacciones de NPs<sub>Co.6A</sub>, NPs<sub>Co.6N</sub> y NPs<sub>Co.4N</sub>

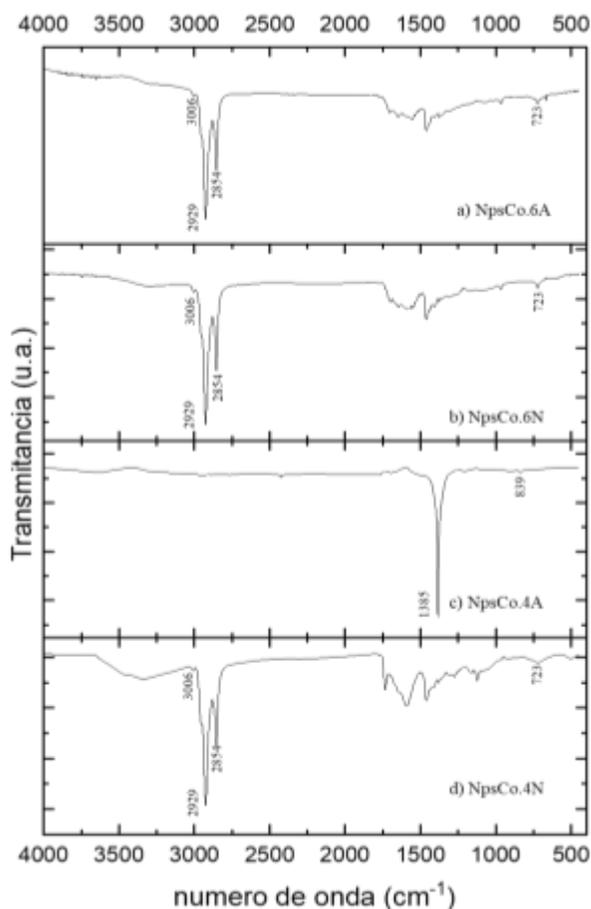


Figura 3.13 FT-IR de nanopartículas de Cobalto a) NpsCo.6A, b)NpsCo.6N, c)NpsCo.4A, d)NpsCo.4N.

En la ampliación de las bandas presentadas en la Figura 3.14 podemos apreciar mejor las bandas que se encuentran entre  $840$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  tomando en cuenta que en estos

números de onda se encuentran los enlaces metal-oxígeno (Co-O) [70], en los incisos a), c) y d) podemos apreciar bandas con número de  $723\text{ cm}^{-1}$  y en el inciso b) está presente a  $839\text{ cm}^{-1}$ .

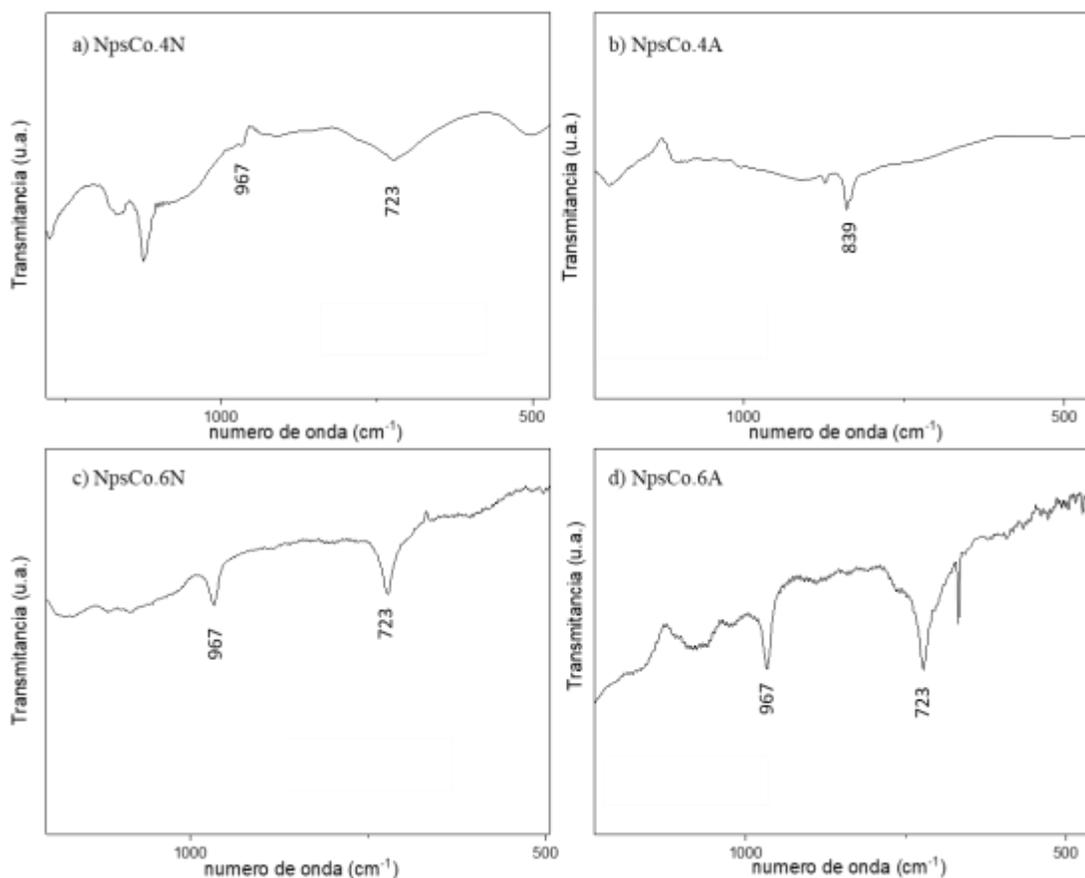


Figura 3.14 FTIR de a) NpsCo.4N, b) NpsCo.4A, c) NpsCo.6N, d)NpsCo.6A

### 3.5.Resultados de la adición de nanopartículas el crudo pesado AGT

Se realizaron análisis del del crudo AGT y AGT/Solvente (Tolueno), esto con la finalidad de tener un punto de referencia y poder hacer una comparación cuando se adicione el agente modificador a las NPs de Co a 1000 y 1500 ppm y de esta manera poder correlacionar los efectos que involucran el crudo/NPs., en este caso se fijó solamente una temperatura de análisis a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para observar el comportamiento Reológico del crudo AGT con las diferentes NPs de Co a 0.4 y 0.6 y estudiar el efecto de la variación de la

concentración de la sal precursora (acetilacetato de Co) que se varió durante la síntesis de estos materiales. Teniendo los datos de cada una de las corridas se realizó un estudio comparativo entre cada una de ellas y de esta manera se obtuvo los porcentajes de reducción de viscosidad que logro el solvente (tolueno) y así se conoció el efecto que causa las NPs en la reducción de viscosidad.

La Figura 3.15 presentan los resultados de viscosidad al adicionarle el solvente (tolueno) al crudo AGT el cuál lo llamaremos (AGT-T), se ve que redujo la viscosidad hasta en un 64 % con respecto al crudo AGT-T, ya que presento una viscosidad de 20,500 cP a en una tasa de corte de  $10 \text{ s}^{-1}$  y continuó disminuyendo hasta bajar a viscosidades que van 14 000 a 12500 cP en el rango de tasa de cortes que oscilan entre  $80 -100 \text{ s}^{-1}$ .

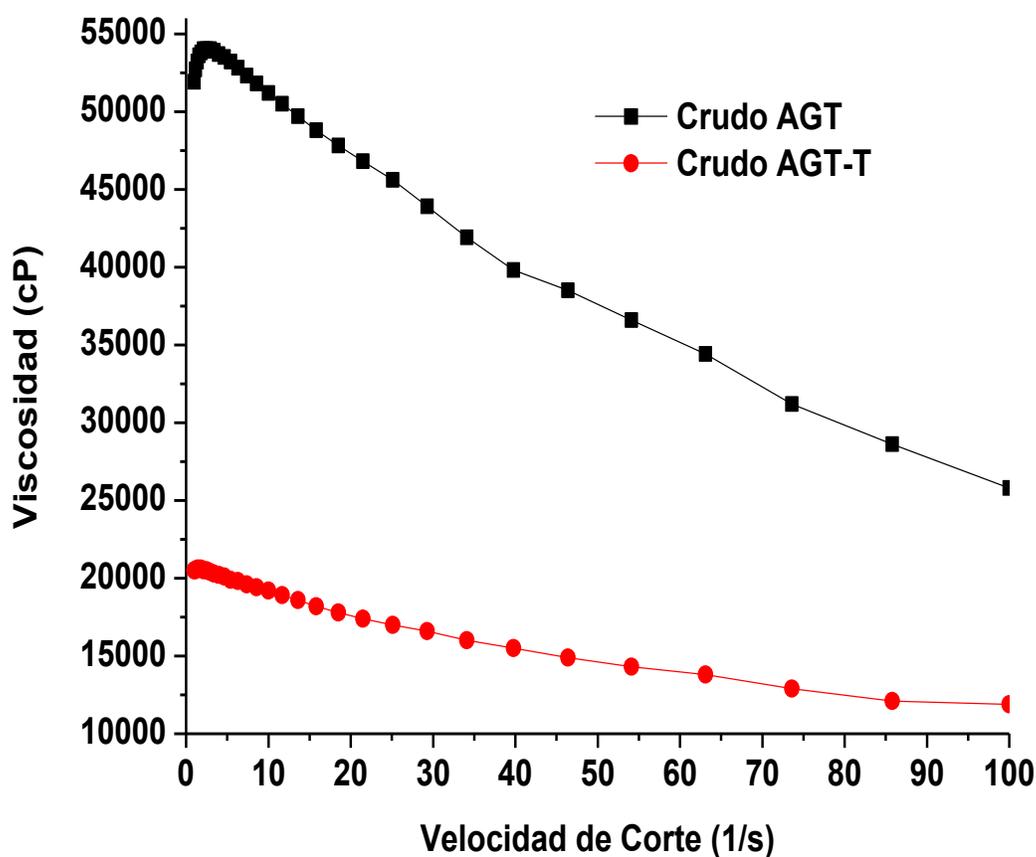


Figura 3.15 Reogramas comparativos del crudo AGT y AGT-T.

La Figura 3.16 presenta los resultados obtenidos de viscosidad de las emulsiones de la familia de NPs de Co a 0.4 y 0.6 a 1000 y 1500 ppm , sintetizadas con acetilacetionato de cobalto, podemos observar que todas las muestras las muestras redujeron la viscosidad con respecto al crudo AGT (Blanco), pero vemos que las que más redujo la viscosidad fueron las emulsiones de Crudo/NPs de Co 0.4 ya que sus viscosidades oscilan entre 500 y 300 cP, mientras que las emulsiones de crudo/NPs de Co 0.6 se encuentran en valores de viscosidad que oscilan entre los 893 y 955 cP a bajas de tasas de corte, hay que destacar que la que mayor viscosidad redujo fue NPsCo0.4 a una concentración de 1500 ppm y presento un comportamiento newtoniano a tasas de corte de  $35 \text{ s}^{-1}$  y una viscosidad de 315.03 cP, es decir bajo un 99.38 % con respecto al crudo pesado AGT.

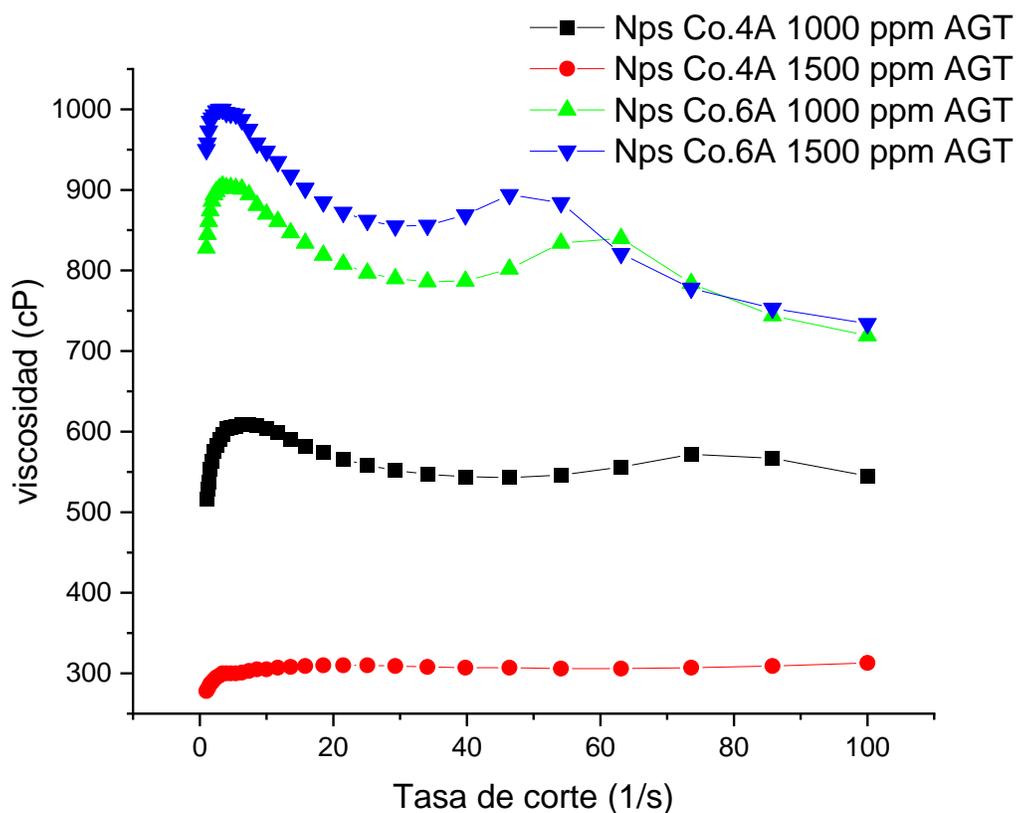


Figura 3.16 Reogramas comparativos de Emulsiones de Crudo/NPsCo a 0.4 y 0.6.

la Figura 3.17 muestra las viscosidades resultantes de las emulsiones de las familias de NPs de Co a 0.4 y 0.6 a 1000 y 1500 ppm sintetizadas a partir de nitrato de cobalto como precursor organometálico, en estas podemos apreciar que las muestras redujeron la viscosidad del crudo AGT, observando que la que más redujo la viscosidad fue la emulsión de crudo/NPs de Co 0.6 ya que sus viscosidades oscilan entre 700 y 800 cP, por otro lado las emulsiones de crudo/ Nps de Co 0.4 presenta una reducción de viscosidad entre 800 y 970 cP a bajas tasas de corte, destacando que las mayor reducción de viscosidad de estas familias fue de NPs<sub>Co</sub>0.6N a 1000 ppm y presento un comportamiento newtoniano a tasas de corte de  $35 \text{ s}^{-1}$  y una viscosidad de 777.17 cp, es decir una reducción del 98.47 % con respecto del crudo pesado AGT..

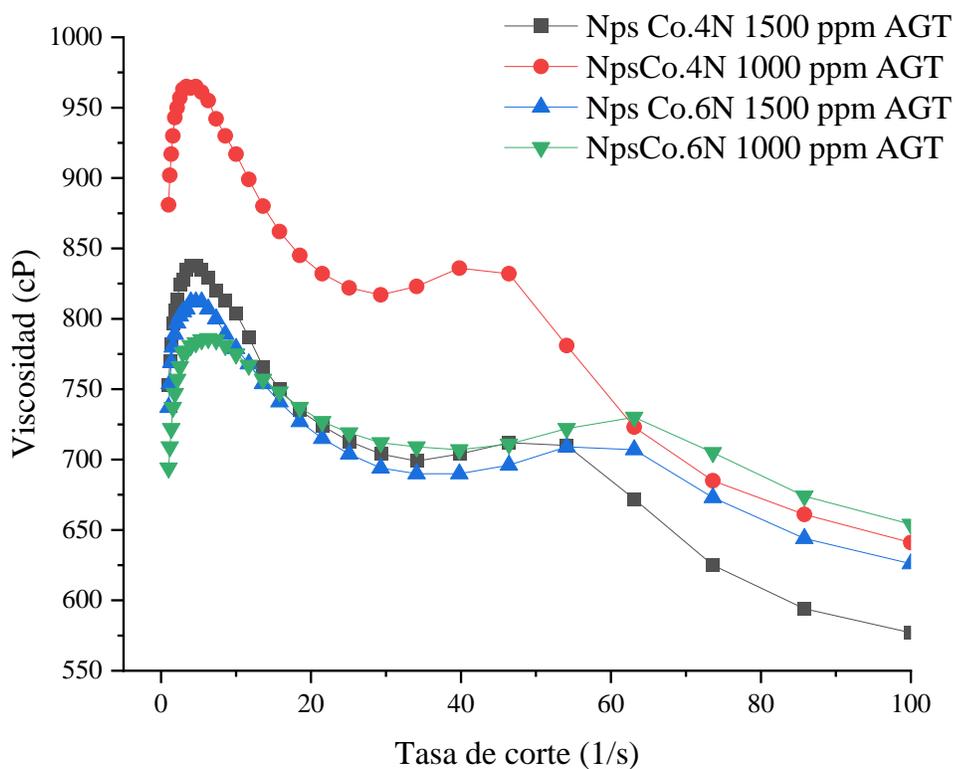


Figura 3.17 Reogramas comparativos de Emulsiones de Crudo/NPsCo a 0.4 y 0.6 sintetizadas a partir de Nitrato de Co.

### **3.6. Determinación del Número de Separabilidad de NPs.**

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 [63].

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

La Tabla 3.4 muestra los resultados obtenidos considerando el criterio establecido por el método ASTM D7061 analizados en el equipo Turbiscan para el número de separabilidad ( $S_n$ ) conforme a la ecuación 2 de las diferentes emulsiones analizados a concentraciones de 1000, 1500 ppm.

Los mejores resultados observados son a 1000 y 1500 ppm con nanopartículas sintetizadas a partir de acetilacetato de Co (II) como precursor a una relación de 0.4 en comparación de la muestra en ausencia de partículas crudo AGT (Blanco). Estos resultados nos indican que todos los materiales presentan alta estabilidad es decir que no van a presentar problemas de precipitación de asfaltenos.

*Tabla 3.4* Número de Separabilidad del crudo AGT y de las NPs de Co de acetyl acetato de Cobalto.

<b>Muestra</b>	<b>N° separabilidad</b>	<b>Estabilidad</b>	<b>Tiempo de análisis</b>
<b>Crudo AGT</b>	5.9	Estabilidad Media	15 min
<b>NpsCo.4A 1000ppm AGT</b>	0.1	Estabilidad Alta	
<b>NpsCo.4A 1500ppm AGT</b>	0.0	Estabilidad Alta	
<b>NPSCo.6A1000ppm AGT</b>	4.8	Estabilidad Alta	
<b>NPSCo.6A1500ppm AGT</b>	2.3	Estabilidad Alta	

En la Tabla 3.5 podemos observar los resultados obtenidos para el número de separabilidad ( $S_n$ ) conforme a la ecuación 2 de las diferentes emulsiones analizados a concentraciones de 1000 y 1500 ppm de nanopartículas de nitrato de cobalto en concentraciones molares de 0.4 y 0.6 moles obteniendo el mejor resultado en la relación molar de 0.4 con una concentración de 1000 ppm con un número de separabilidad de 1.4 obteniendo una estabilidad alta y en la relación molar de 0.6 el mejor resultado en el número de separabilidad es de 2.7 en una concentración de 1500 ppm de igual manera este representa una estabilidad alta.

Tabla 3.5 Número de Separabilidad del crudo AGT y de las NPs de Co de nitrato de cobalto

<b>Muestra</b>	<b>N° de separabilidad</b>	<b>Estabilidad</b>	<b>Tiempo de análisis</b>
<b>NPSCo.4N1500ppm AGT N</b>	3.7	Estabilidad Alta	15 min
<b>NPSCo.6N1500ppm AGT</b>	2.7	Estabilidad Alta	
<b>NPSCo.4N1000ppm AGT N</b>	1.4	Estabilidad Alta	
<b>NPSCo.6N1000ppm AGT</b>	3.6	Estabilidad Alta	

La Tabla 3.6 enlista los resultados obtenidos de las velocidades de migración de emulsiones preparadas con nanopartículas de Co, sintetizadas con acetyl acetato de cobalto, con un crudo pesado (AGT), calculados a partir del software Migration con los datos obtenidos de la zona de backscattering del Turbisoft. Como podemos observar la emulsión que presenta una mejor velocidad de migración es la muestra NpsCo.4A 1500 ppm AGT de  $7.952 \times 10^{-7}$  que también fue la que mayor viscosidad redujo hasta en un 99.38 y que presento una alta estabilidad, no obstante, podemos observar que los valores de las velocidades de migración del resto de muestras son mejores que el obtenido para el crudo pesado AGT.

Tabla 3.6 Análisis de Velocidad de migración de Blanco y Viscosidad (AGT) y las nanopartículas de Cobalto sintetizadas con acetilacetato de cobalto.

	<b>Viscosidad en cP</b>	<b>% de Disminución</b>	<b>Muestra</b>	<b>Velocidad de migración(mm/min)</b>
<b>1</b>	51006.00	---	Crudo AGT-Blanco	5.680 E <sup>-05</sup>
<b>2</b>	580.63	98.86	NpsCo.4A 1000 ppm AGT	9.141E <sup>-06</sup>
<b>3</b>	315.03	99.38	NpsCo.4A 1500 ppm AGT	7.952 E <sup>-07</sup>
<b>4</b>	893.65	98.24	NPSCo.6A1000 ppm AGT	1.902 E <sup>-05</sup>
<b>5</b>	955.93	98.12	NPSCo.6A1500 ppm AGT	1.562 E <sup>-05</sup>

La Tabla 3.7 enlista los resultados obtenidos de las velocidades de migración de emulsiones preparadas con nanopartículas de Co, sintetizadas con nitrato de cobalto, con un crudo pesado (AGT), calculados a partir del software Migration con los datos obtenidos de la zona de backscattering del Turbisoft. Como podemos observar la emulsión que presenta una mejor velocidad de migración es la muestra NpsCo.4N 1500 ppm AGT de 2.23 E-07 presento una disminución de la viscosidad en un 98.31 % y que presento una alta estabilidad, no obstante, podemos observar que los valores de las velocidades de migración del resto de muestras son mejores que el obtenido para el crudo pesado AGT. Por otro lado, podemos ver que en esta síntesis con nitrato de cobalto

Tabla 3.7 Análisis de Velocidad de migración de Blanco y Viscosidad (AGT) y las nanopartículas de Cobalto sintetizadas con nitrato de cobalto

	<b>Viscosidad en cP</b>	<b>% de Disminución</b>	<b>Muestra</b>	<b>Velocidad de migración(mm/min)</b>
<b>1</b>	51006.00	---	Crudo AGT-Blanco	5.680 E <sup>-05</sup>
<b>2</b>	968.58	98.10	NPSCo.4N1000ppm AGT	1.40E-03
<b>3</b>	857.17	98.31	NPSCo.4N1500ppm AGT N	2.23E-07
<b>4</b>	777.53	98.47	NPSCo.6N 1000ppm AGT	9.49E-06
<b>5</b>	781.5	98.46	NPSCo.6N 1500ppm AGT	2.58E-06

## 4. Conclusiones

La descomposición térmica de 0.4 y 0.6 mmol de acetilacetonato de Co (II) permitió obtener NPs óxido de Co con tamaño promedio determinado por TEM de 8 y 10 nm, respectivamente, encontrando que este cambio en la concentración de la sal precursora, para las mismas cantidades (AO) y (OAm) en la síntesis, si influyen de forma importante en el tamaño de las partículas, y esto fue confirmado también por dispersión de luz dinámica (DLS).

También pudimos observar que al cambiar la sal precursora en la síntesis de las Nps de óxido de cobalto por el método de descomposición térmica a partir de una sal precursora como lo es el nitrato de cobalto a una concentración de 0.4 y 0.6 mmol influyo mucho ya que aquí si se observa un cambio significativo en el tamaño de las NPs ya que estas presentaron tamaños del orden entre 30 a 100 nm lo cual se confirmó por DLS.

Por microscopía electrónica de transmisión pudimos observar que dependiendo de la sal del precursor también estas se ven modificadas en cuanto a su tamaño, pero principalmente en cuanto a su producción cuando es sintetizada con la sal de nitrato de cobalto hay mayor producción de Nps de óxido de Cobalto.

Por difracción de rayos X, se confirmó que se obtuvieron nanopartículas de Oxido de Cobalto ( $\text{CoO}_2$ ), que presentan una estructura hexagonal la cual fue identificado con la tarjeta JCPDS (01-089-8399).

Mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) se logró confirmó que las nanopartículas de Co, que fueron sintetizadas mediante el método de descomposición térmica corresponden a óxidos de cobalto, las cuales presentan en su superficie grupos amino, y enlaces Metal-Oxigeno que correspondieron a las bandas entre 840 y 500  $\text{cm}^{-1}$ .

En la evaluación de la viscosidad del crudo pesado tras la adición de las NPs<sub>Co</sub> de 0.4 y 0.6 sintetizadas a partir de acetilacetonato de Co a 1000 y 1500 ppm al crudo pesado

(AGT) se observó que las partículas si producen una significativa reducción en la viscosidad para todas las muestras preparadas y fue la muestra de NpsCo.4A 1500 ppm AGT la que redujo más la viscosidad (99.38 %) con respecto al crudo AGT a 25 °C, y que también presento los mejores resultados de velocidad de migración durante el tiempo en que se realizaron los análisis (30 días).

En cuanto a los resultados de la viscosidad del crudo pesado con la adición de NPsCo a concentraciones de 0.4 y 0,6 mmol que fueron sintetizados a partir de la sal de Nitrato de Cobalto a a 1000 y 1500 ppm al crudo AGT se observó que los valores de la viscosidad anduvieron casi todas en un 98 % con respecto al crudo AGT a 25 ° C y que presentaron buenos resultados de la velocidad de migración durante los 30 días del análisis.

La aportación principal de este trabajo de investigación fue el estudio y la correlación de las propiedades estructurales de las NPs de óxidos de Co en la mejora de un crudo pesado (AGT), el cual se logró ya que al tener NPs de Co de tamaños que oscilan entre 8 a 10 nm en promedio estos influyeron directamente con la fracción asfaltenica del crudo pesado AGT reduciendo los agregados que tienden a formarse debido al carácter altamente polar que presentan en su composición, ya que está comprobado que las NPs inhiben la formación de agregados lo que perturba esta red y conlleva a una reducción de la viscosidad.

Se evaluaron concentración de nanopartículas de 1000 y 1500 ppm de cada una de las síntesis realizadas, la concentración con mejores resultados fue de 1500 ppm de NPSCo.4A reduciendo un 99.38% la viscosidad de crudo AGT, mostrando una reducción en la velocidad de migración de los asfaltenos de  $5.680E-05$  a  $7.952E-07$  mm/min.

También se mejoró la estabilidad y la velocidad de migración del crudo pesado con la adición de la NPs de óxidos de Co y esto es de gran importancia ya que se pudo predecir que no se tendrán problemas de precipitación de asfaltenos y esto facilitara los procesos de transporte y almacenamiento por lo tanto se llega a la conclusión que las NPs de Co pueden ser empleados como reductores de viscosidad en el mejoramiento de crudos pesados.

**Agradecimientos:**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada con número 773715 y al Tecnológico Nacional de México por su apoyo a través del proyecto de investigación con número de registro: 13268.21-P

## 5. Referencias Bibliográficas

- [1] Abarca, A., Guzmán-Beckmann, L., & Castillo, J. (2020). Estudio del Efecto de Reductores de Viscosidad en Crudo Pesado. *Revista Tecnológica-ESPOL*, 32(1), 9-9. Recuperado a partir <http://www.rte.espol.edu.ec/index.php/tecnologica/article/view/739>
- [2] Li, C., Huang, W., Zhou, C., & Chen, Y. (2019). Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil. *Fuel*, 257, 115779.
- [3] Mullins, O. C., Betancourt, S. S., Cribbs, M. E., Dubost, F. X., Creek, J. L., Andrews, A. B., & Venkataramanan, L. (2007). The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs. *Energy & Fuels*, 21(5), 2785-2794.
- [4] Santiago, J. F. C. (2013). *Nanotecnología Aplicada a la Industria Petrolera* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional Autónoma de México).
- [5] Gallo, S. L. (2020). *Nanotecnología. Petrotecnia* ,2,67-85.
- [6] Bennion, D. B. (2002). An overview of formation damage mechanisms causing a reduction in the productivity and injectivity of oil and gas producing formations. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 41(11).
- [7] Santos, R.G., Loh, W., Bannwart, A.C., Trevisan, O.V. (2016). Una visión general de las propiedades de los aceites pesados y sus métodos de recuperación y transporte. *Revista Brasileña de Ingeniería Química*, 31 (3), 571 – 590
- [8] Bayat, A.E., Junin, R., Hejri, S., Fazeli, A., Afsari K. (2015) Aplicación de un proceso de extracción de vapor basado en CO<sub>2</sub> para depósitos de aceite pesado de alta presión y temperatura. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 280 - 290.
- [9] Guo K., Li H., Yu Z. (2016). Recuperación in situ de petróleo pesado y extra pesado: Una revisión. *Fuel*, 185, 886 – 902.

- [10] Shao, H., Huang, Y., Lee, H., Suh, Y. J., & Kim, C. O. (2006). Cobalt nanoparticles synthesis from  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  by thermal decomposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304(1), e28-e30.
- [11] Maity, D., Choo, S. G., Yi, J., Ding, J., & Xue, J. M. (2009). Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(9), 1256-1259.
- [12] Vega, J., Picasso, G., Avilés Félix, L., & López, A. (2013). Influencia de las variables experimentales de preparación en la obtención de nanopartículas de magnetita por el método de descomposición térmica. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 79(4), 331-347.
- [13] Guiral Foz, S., (2015), nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas
- [14] Tomar, D., & Jeevanandam, P. (2020). Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles with different morphologies via thermal decomposition approach and studies on their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 843, 155815.
- [15] Riaza, S., Cortés, F. B., & Otalvaro, J. (2014). Emulsions with heavy crude oil in presence of nanoparticles. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, (36), 55-68.
- [16] Taborda, E. A., Franco, C. A., Lopera, S. H., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2016). Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions. *Fuel*, 184, 222-232.
- [17] Patel, H., Shah, S., Ahmed, R., & Ucan, S. (2018). Effects of nanoparticles and temperature on heavy oil viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167, 819-828.
- [18] Mateus, L., Taborda, E. A., Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2021). Extra-Heavy Crude Oil Viscosity Reduction Using and Reusing Magnetic Copper Ferrite Nanospheres. *Processes*, 9(1), 175.

- [19] Padilla Villalobos, L. E. (2017). Preparación y caracterización de nanopartículas de ferrita de Cu, Ni, con potencial aplicación biomédica. (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- [20] Záyago-Lau, E., & Foladori, G. (2010). La nanotecnología en México: un desarrollo incierto. *Economía, sociedad y territorio*, 10(32), 143-178.
- [21] Aguayo-González, F., Zarzuela Roldán, E., & Lama-Ruiz, J. R. (2011). Nanotecnología y nanoquímica. *Sevilla Técnica*, 36, 28-37.
- [22] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5(1).
- [23] Idiago López, F. J. (2015). Nanopartículas magnéticas alargadas (nanoworms) para transporte y liberación controlada de fármacos a través de la barrera hematoencefálica.
- [24] Palacios-Hernández, T., Hirata-Flores, G. A., Contreras-López, O. E., Mendoza-Sánchez, M. E., Valeriano-Arreola, I., González-Vergara, E., & Méndez-Rojas, M. A. (2012). Synthesis of Cu and Co metal oxide nanoparticles from thermal decomposition of tartrate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 392, 277-282.
- [25] Delgado, J. (2006). Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369-A. Módulo de enseñanza de fenómenos interfaciales. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Mérida, Venezuela.
- [26] Ramírez Laura, clasificación y propiedades del petróleo, 2017, <https://es.slideshare.net/LauraSofiaRamirez/clasificacion-de-crudos-71382214>
- [27] Palacio, A., Rodríguez, A., & Guzmán, E. (2017). Transporte de Crudos Pesados y Extra-Pesados en Conductos. Mexico: UNAM.
- [28] Centeno, G., Trejo, F., Ancheyta, J., & Carlos, A. (2004). Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. *Revista de la Sociedad Química de México*, 48(3), 179-188.

[29] Osiris, C. D. S., Galván, M. Á. H., & Rincón, R. E. Proyecto terminal en ingeniería química. Efecto en la velocidad de precipitación de asfaltenos en 5 crudos mexicanos por la adición de reductores de viscosidad.

[30] I. Aranberri, B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, Artículo: Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. Disponible en línea en: <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/AGO06/aranberri.pdf>

[31] Fundamentos de Reología, Disponible en línea en: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S521C.pdf>

[32] H. Laurencio, Y. Delgado. “Propiedades reológicas de emulsiones de petróleo pesado en agua”. Disponible en: <http://www.scielo.cl/pdf/ingeniare/v16n1/ART14.pdf>

[33] “Reología de fluidos” disponible en línea en: [http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivoz/curzoz/Clase\\_1\\_\\_\\_REOL%D3GICA\\_DE\\_FLUIDOS.pdf](http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivoz/curzoz/Clase_1___REOL%D3GICA_DE_FLUIDOS.pdf)

[34] Suárez-Domínguez, E. J., Manuel-Rivera, R., Coronel-Santillán, A. U., Palacio-Pérez, A., & Izquierdo-Kulich, E. (2015). Estudio de coeficientes reológicos de un crudo extrapesado mezclado con un biorreductor de viscosidad. *Ingeniería Mecánica*, 18(2), 87-92.

[35] Standard, A. S. T. M. (2018). D4052. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. 2011 ASTM Annual Book of Standards.

[36] ASTM Standard D7061–04. (2004). Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004, D02. 14.

[37] Salavati-Niasari, M., Davar, F., Mazaheri, M., & Shaterian, M. (2008). Preparation of cobalt nanoparticles from [bis (salicylidene) cobalt (II)]–oleylamine complex by thermal decomposition. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 320(3-4), 575-578.

- [39] Ramírez Hernández, J. (2017). Evaluación de la estabilidad en emulsiones de un crudo pesado empleando nanopartículas de Co y Mo.
- [40] Jonnathan, M., & Medina, C. J. A. (2015). Estudio del comportamiento reológico de emulsiones de crudos pesados. Editorial Academica Espan.
- [41] American Society For Testing And Materials. (2012). Standard Test Method for N-heptane Insoluble. ASTM International.
- [42] Sandoval, A. (1998). Los crudos mexicanos, sus características. Boletín IIE, 22, 95-98.
- [43] Formulación. Turbiscan Stability Index [en línea]. Disponible en: <https://www.formulacion.com/en/applications-and-library/library> [citado 20 septiembre 2020]
- [44] Pabón, J. A. L. (2013). *Gravedad API* (Doctoral dissertation, Universidad Industrial De Santander).
- [45] Ruiz-Morales, Y., Miranda-Olvera, A. D., Portales-Martínez, B., & Domínguez, J. M. (2020). Experimental and theoretical approach to determine the average asphaltene structure of a crude oil from the Golden Lane (Faja de Oro) of Mexico. *Energy & Fuels*, 34(7), 7985-8006.
- [46] Mendoza Uribe, G., & Rodríguez-López, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles latinoamericanos*, 14(29), 161-186.
- [47] Drexler, K. E. (1986). *Engines of creation*. Anchor books.
- [48] Gómez-Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2).
- [49] Morelos-Santos, O. (2020). Hidrodesintegración catalítica de un crudo pesado empleando nanocatalizadores de ni y fe.

- [50] Odularu, A. T. (2018). Metal nanoparticles: thermal decomposition, biomedical applications to cancer treatment, and future perspectives. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018.
- [51] LaMer, V. K., & Dinegar, R. H. (1950). Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847–4854.
- [52] Alfonso J. Viudez Navarro. Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares. 2011
- [53] Zou, C. (2017). Heavy Oil and Bitumen. *Unconventional Petroleum Geology*, 345–370.
- [54] Guo, K., Li, H., & Yu, Z. (2016). In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. *Fuel*, 185, 886-902.
- [55] Salavati-Niasari, M., Davar, F., & Mazaheri, M. (2008). Synthesis of  $Mn_3O_4$  nanoparticles by thermal decomposition of a [bis (salicylidiminato) manganese (II)] complex. *Polyhedron*, 27(17), 3467-3471.
- [56] Secretaria de energía, (2015), Glosario de términos petroleros, [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/8317/GLOSARIO\\_DE\\_TERMINOS\\_PETROLEROS\\_2015.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/8317/GLOSARIO_DE_TERMINOS_PETROLEROS_2015.pdf)
- [57] Lara Flores A. Situacion y retos para el desarrollo de los crudos pesados y extrapesados de mexico. 2011
- [58] Lakra, R., Kumar, R., Thatoi, D. N., Sahoo, P. K., & Soam, A. (2021). Synthesis and characterization of cobalt oxide ( $Co_3O_4$ ) nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 41, 269-271.
- [59] Meghdadi, S., Amirnasr, M., Zhiani, M., Jallili, F., Jari, M., & Kiani, M. (2017). Facile Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition of Cobalt (II) Carboxamide Complexes: Application as Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst in Alkaline Water Electrolysis. *Electrocatalysis*, 8(2), 122–131.

- [60] Al-Wasidi, A. S., AlZahrani, I. I., Thawibaraka, H. I., & Naglah, A. M. (2022). Facile synthesis of ZnO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by thermal decomposition of novel Schiff base complexes: Studying biological and catalytic properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(2), 103628.
- [61] Li, D., Cen, B., Fang, C., Leng, X., Wang, W., Wang, Y., ... & Luo, M. (2021). High performance cobalt nanoparticle catalysts supported by carbon for ozone decomposition: the effects of the cobalt particle size and hydrophobic carbon support. *New Journal of Chemistry*, 45(2), 561-568.
- [62] Ngoi, K., Wong, J., Chiu, W., Chia, C., Jin, K., Kim, H., Kim, H., Ree, M. Morphological structure details, size distributions and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.*, 95, (2021) 37-50.
- [63] Guzmán, R., Ancheyta, J., Trejo, F., & Rodríguez, S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, 188, (2017) 530-543.
- [64] Mourdikoudis, S., & Liz-Marzán, L. (2013). Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chemistry of materials*, 25, 1465-1476.
- [65] 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.
- [66] Reyes de la Torre A. I. “Desarrollo de catalizadores de carburos de metales de transición en la hidrodesulfuración del tiofeno”, Tesis de Maestría, ITCM, Marzo (2002).
- [67] Reyes de la Torre A. I. “Desarrollo de catalizadores de carburos de metales de transición en la hidrodesulfuración del tiofeno”, Tesis de Maestría, ITCM, Marzo (2002).
- [68] Instruments, M. (2013). Zetasizer nano user manual. Malvern Instruments Ltd., Worcestershire WR14 1XZ, UK.
- [69] Santiago Macho, Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica, Tesis Docotoral, (2002)

[70] Das, D., & Saikia, B. J. (2023). Synthesis, characterization and biological applications of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. *Chemical Physics Impact*, 6, 100137.

[71] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, E. U., (1956), 84, 98-99.

## **Anexo A Técnicas de Caracterización**

La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala industrial de los nanocatalizadores; así como para la optimización de los procesos catalíticos industriales. El propósito principal consiste en correlacionar sus interacciones fisicoquímicas. Aunque existen muchas técnicas para ello, únicamente algunas resultan de interés para este propósito. Las técnicas de caracterización que se utilizarán en la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores que se sintetizan son:

- 1.- Difracción de rayos x (DRX)
- 2.- Microscopía Electrónica de Barrido (BET)
- 3.- Microscopía Electrónica de transmisión (MET)
- 4.- Dispersión de Luz Dinámica (DLS)
- 5.- Espectroscopia de infrarrojo

### **A1 Difracción de Rayos-X (DRX).**

Esta técnica nos permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina, así como el diámetro promedio de los cristales a lo largo de una dirección  $[h, k, l]$ . La técnica de Rayos-X puede ser aplicada tanto al análisis cualitativo como cuantitativo. A través de ésta, es posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material, además permite evaluar la proporción de estos compuestos y determinar la presencia del compuesto de interés se encuentra presente en la muestra.

## A1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Esta técnica nos permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina, así como el diámetro promedio de los cristales a lo largo de una dirección (h, k, l). La técnica de Rayos-X puede ser aplicada tanto al análisis cualitativo como al cuantitativo. A través de ésta, es posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material, además permite evaluar la proporción de estos compuestos y es necesario determinar si el compuesto de interés se encuentra presente en la muestra.

A partir de una fuente de excitación de Rayos-X de  $\text{Cu K}\alpha_1$  (1.5406 Å) obtenida a 35 kV y 25 miliamperes, se hace incidir un haz de Rayos-X sobre la muestra con un intervalo de 4.5 segundos y una velocidad de barrido de  $0.03^\circ$  por minuto en la escala de  $\theta$ . Para ello se utilizó un Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8000 ADVANCE, con un contador de centello y un monocromatizador de haz incidente. Las muestras se analizaron entre 10 y 80 grados en la escala de  $2\theta$  que se muestra en la Figura A1.



Figura A- 1 Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8000 ADVANCE

El arreglo atómico de la muestra da como resultado el diagrama de difracción, siendo distinto y único para cada compuesto químico. Una vez obtenido el difractograma, éste se compara con las tarjetas de la JCPDS (Comité Mixto de Normas de la difracción de polvo) que es un archivo que contiene alrededor de 16,000 diagramas de rayos x clasificados y ordenados, y así poder verificar la fase obtenida.

### **A 1.1 Métodos utilizados en (DRX)**

Para el análisis de una muestra se utiliza generalmente el método de polvos, dicho método consiste en hacer pasar un haz de Rayos-X a una muestra pulverulenta previamente depositada y compactada en un portaobjetos con un espesor homogéneo.

Otra técnica de capas orientadas consiste en dispersar la muestra en un solvente (agua ó acetona), esparciéndola en un portaobjetos, lo cual produce una capa delgada al evaporarse el solvente. Esta técnica permite acentuar ciertas familias de planos cristalinos, ya que los cristalitas se acomodan en orientaciones preferenciales a medida que se evapora el solvente

### **A.4 Microscopía electrónica**

La microscopia electrónica usa electrones de alta energía (100-300 KeV) para formar una imagen de un espécimen. Los modernos microscopios son capaces de revelar las redes estructurales atómicas de metales y más aún la presencia de pesados átomos solitarios. La imagen amplificada (hasta 1, 000,000 X) contiene información estructural muy diversa de gran interés para el desarrollo de nuevos materiales.

En particular, esta técnica es proporciona información sobre la topografía superficial y los cambios producidos por el sinterizado, transiciones de fases y deposición de materiales extraños. Además, permite la determinación directa de la morfología, distribución de tamaño y localización de los componentes específicos: para el caso presente se trata de las estructuras

porosas, partículas metálicas o metales soportados. Generalmente los catalizadores son investigados primeramente por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y luego por la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La técnica de microscopia de barrido es utilizada para analizar la morfología y textura de los sólidos, consiste de un haz electrónico que se enfoca sobre una muestra colocada en el portamuestras mediante una cinta de carbón con un pegamento especial. El haz que interactúa con la muestra crea una emisión de señales de electrones primarios y secundarios, así como corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son capturados por los detectores del microscopio.

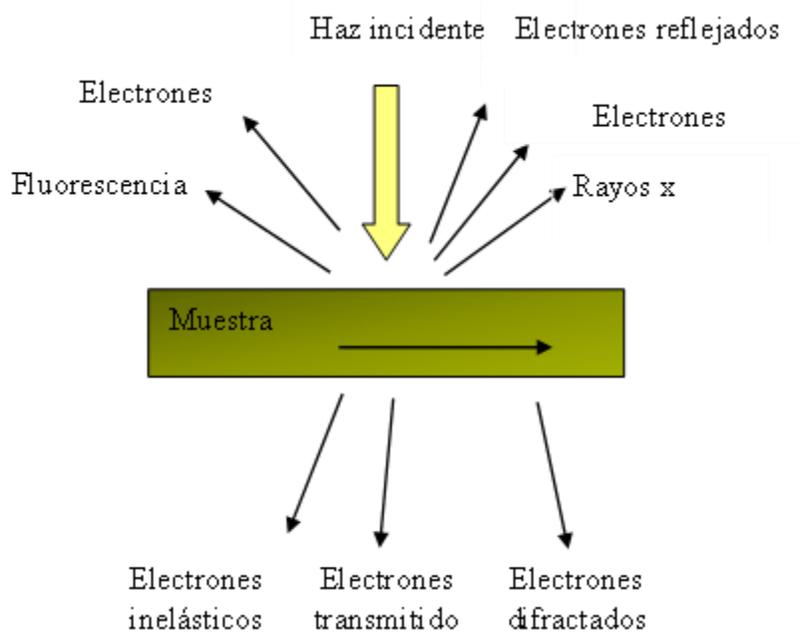


Figura A- 2 Interacción del haz electrónico con la materia [66].

Como se muestra en la Figura anterior, los electrones elásticamente reflejados (sin una pérdida de energía) o reflejados inelásticamente. Producen diferentes señales que son detectadas mediante detectores apropiados; si el espécimen es lo suficientemente delgado, el haz de electrones penetra el material y el sistema de lentes electromagnéticas (objetivo y proyector) forma una imagen de campo claro en el modo de transmisión (TEM).

En el caso de formación de imágenes por la Microscopía de barrido (SEM) son electrones secundarios extraídos del material los que forman la imagen y que llevan información útil del a muestra, por ejemplo. electrones Auger. Usualmente los electrones secundarios son de baja energía ( $E < 10 \text{ KeV}$ ).

Los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión se muestran en la Figura A3 básicamente un microscopio electrónico de transmisión está formado por un cañón termoiónico (o de emisión de campo, FEG) de electrones colocado en la parte superior de la columna; éste cañón está constituido por tres electrodos (cilindro de Whenelt); al aplicar una diferencia de potencial eléctrico negativo de la fuente aceleradora al filamento de tungsteno y éste emite electrones por activación termoiónica (función de trabajo). Los electrones son acelerados por la diferencia de potencial eléctrico (100 Kv) entre el filamento y el ánodo.

El haz de electrones es enfocado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras electromagnéticas, después que atraviesa la muestra pasa a través de una apertura que limita el paso de los electrones dispersados a ángulos grandes, los que se originan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. Más abajo se encuentran las lentes intermedias y proyectoras que reamplifican la imagen y proyectan sobre una pantalla fosforescente (o una cámara CCD) que se localiza en la base de la columna, las que registran la información.

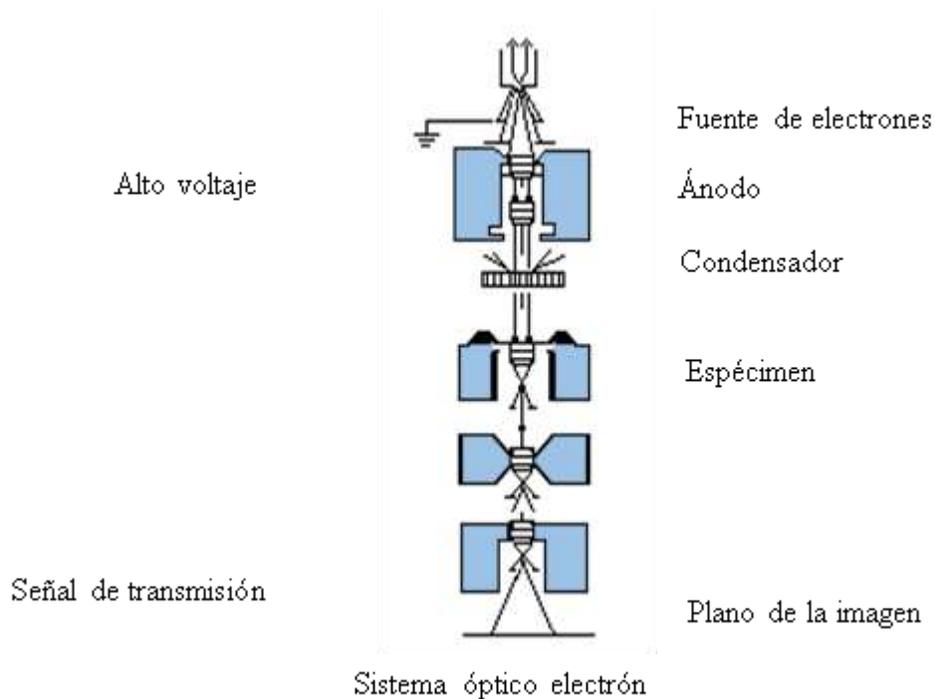


Figura A- 3 Esquema simplificado del Microscopio electrónico de transmisión [67]

La microscopía de transmisión (TEM), es usada para determinar el tamaño de los cristalitos y los cambios en el tamaño, forma y localización en el catalizador

### **Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

La dispersión dinámica de la luz es una técnica bien establecida para medir el tamaño y la distribución de tamaños, normalmente en submicrónicas, de moléculas y partículas que son dispersos o disueltos en un líquido. El movimiento browniano de estas partículas o moléculas hace que la intensidad de la luz que dispersan para fluctuar rápidamente. El análisis de estas fluctuaciones de intensidad a corto plazo produce la velocidad del Movimiento browniano movimiento y, por lo tanto, el tamaño de partícula, utilizando la Relación Stokes-Einstein.

DLS es un método de dimensionamiento altamente flexible que es rápido, preciso y repetible. Solo requiere pequeños volúmenes de la muestra para su análisis, y no es destructivo. DLS es independiente del material y, por lo tanto, ampliamente aplicable.

La dispersión dinámica de la luz (DLS), a veces denominada espectroscopia de correlación de fotones o dispersión de la luz cuasi-elástica, es una técnica utilizada clásicamente para medir el tamaño de partículas dispersas en un líquido, normalmente en la región submicrónica.

La DLS mide el movimiento browniano y lo relaciona con el tamaño de las partículas. El movimiento browniano es el movimiento aleatorio de las partículas debido al bombardeo de las moléculas de disolvente que las rodean. Cuanto mayor sea la partícula o molécula, más lento será el movimiento browniano. Las partículas más pequeñas son "pateadas" más lejos por las moléculas de disolvente y se mueven más rápidamente. Para la DLS es necesario conocer con exactitud la temperatura, ya que se requiere conocer la viscosidad (porque la viscosidad de un líquido está relacionada con su temperatura). La temperatura también debe ser estable, de lo contrario las corrientes de convección en la muestra provocarán movimientos no aleatorios que arruinarán la interpretación correcta del tamaño.

La velocidad del movimiento browniano viene definida por una propiedad conocida como coeficiente de difusión traslacional (normalmente se le da el símbolo, D).

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

Donde:

d(H) = diámetro hidrodinámico

D = coeficiente de difusión traslacional

k = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura absoluta

$\eta$  = viscosidad

Nótese que el diámetro que se mide en DLS es un valor que se refiere a cómo una partícula difunde dentro de un fluido, por lo que se denomina diámetro hidrodinámico. El diámetro que se obtiene mediante esta técnica es el diámetro de una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión traslacional que la partícula.

El coeficiente de difusión traslacional de la partícula dependerá no sólo del tamaño del "núcleo" de la partícula, sino también de cualquier estructura superficial que afecte a la velocidad de difusión, así como de la concentración y el tipo de iones en el medio. Los factores que pueden afectar a la velocidad de difusión se analizan en las secciones siguientes.

### **Fuerza iónica del medio**

Los iones del medio y la concentración iónica total pueden afectar a la velocidad de difusión de las partículas al modificar el espesor de la doble capa eléctrica, denominada longitud de Debye ( $K^{-1}$ ). Así, un medio de baja conductividad producirá una doble capa extendida de iones alrededor de la partícula, reduciendo la velocidad de difusión y dando lugar a un diámetro hidrodinámico aparente mayor. Por el contrario, los medios de mayor conductividad suprimirán la doble capa eléctrica, reduciendo el diámetro hidrodinámico medido.

El rendimiento de un instrumento DLS se verifica normalmente mediante la medición de un estándar de látex de poliestireno adecuado. Si es necesario diluir el estándar antes de la medición, es importante diluirlo en un medio adecuado. La Norma Internacional sobre DLS (ISO22412:2008) dice que la dilución de cualquier estándar de poliestireno debe hacerse en 10mM NaCl. Esta concentración de sal suprimirá la doble capa eléctrica y garantizará que el diámetro hidrodinámico notificado será el mismo que el diámetro hidrodinámico que figura en el certificado o el diámetro esperado. Para un látex

monodisperso de 60 nm, la dispersión en agua desmineralizada en lugar de en NaCl 10 mM puede dar lugar a un tamaño notificado un 15 % superior.

La dispersión de luz dinámica (también conocida como PCS, espectroscopia de correlación de fotones). Primero ilumina las partículas con un láser y analiza las fluctuaciones de intensidad en la luz dispersada, en la Figura A-4 podemos observar el funcionamiento general de un equipo de dispersión de luz dinámica. Se compone principalmente de: 1. láser, 2. celda, 3. detector, 4. atenuador, 5. Correlador y 6. computadora.

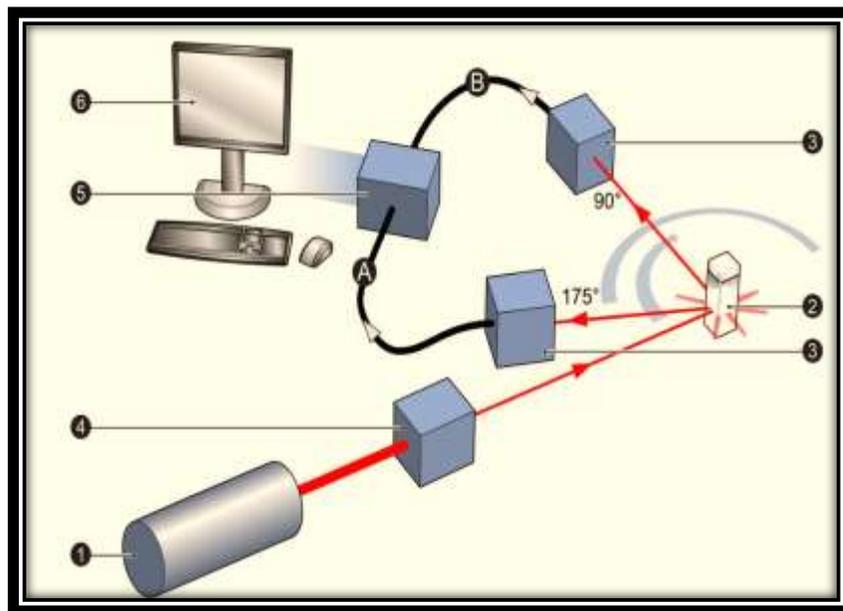


Figura A- 4 Funcionamiento del equipo de dispersión de luz dinámica [68].

## 2. A.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de

onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. La molécula absorbe la radiación infrarroja, cambiando su estado vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional.

Aunque el espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14300  $\text{cm}^{-1}$ , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano, donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, IR medio (MIR o simplemente IR) donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano (near infrared, NIR), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

Tabla A-1 División del espectro IR

Región	Transición característica	Longitud de onda ( $\lambda$ en $\text{\AA}$ )	Numero de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Infrarrojo cercano (NIR)	Sobretonos y combinaciones	700-2500	14300-4000
Infrarrojo medio (IR)	Vibraciones fundamentales	2500- $5 \times 10^4$	4000-200
Infrarrojo lejano	Rotaciones	$5 \times 10^4$ - $10^6$	200-10

*Tipos de medidas en infrarrojo*

Cuando la radiación incide en la muestra (Figura A-5), ésta puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra ( $P_T$ ) es menor que la intensidad incidente ( $P_o$ ). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado ( $P_R$ ), mientras que otra parte ha sido absorbida por la sustancia ( $P_A$ ).

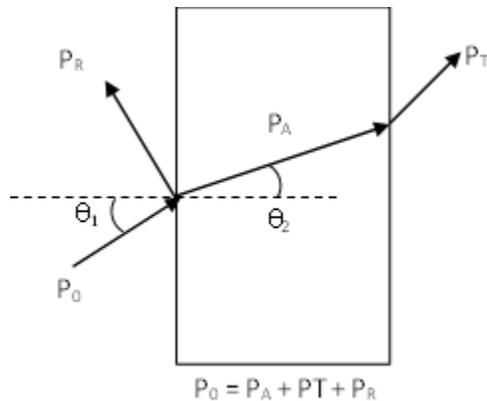


Figura A- 5 Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia [69]

La medida más común en el infrarrojo es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa.

*a) Reflectancia total atenuada*

El principio de esta medida se basa en el fenómeno de reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción (Figura A-6). La radiación penetra unas micras ( $\mu\text{m}$ ) más allá de la superficie de un cristal donde se produce una reflexión total, en forma de onda evanescente. Si el lado exterior del cristal se recubre con un material absorbente (muestra), la luz viaja a través del cristal y se atenúa (de ahí el nombre de la técnica).

El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan sucesivas reflexiones en sus caras internas. El espectro medido tiene una apariencia similar al espectro de transmisión, excepto por variaciones en la intensidad en función de la longitud de onda.

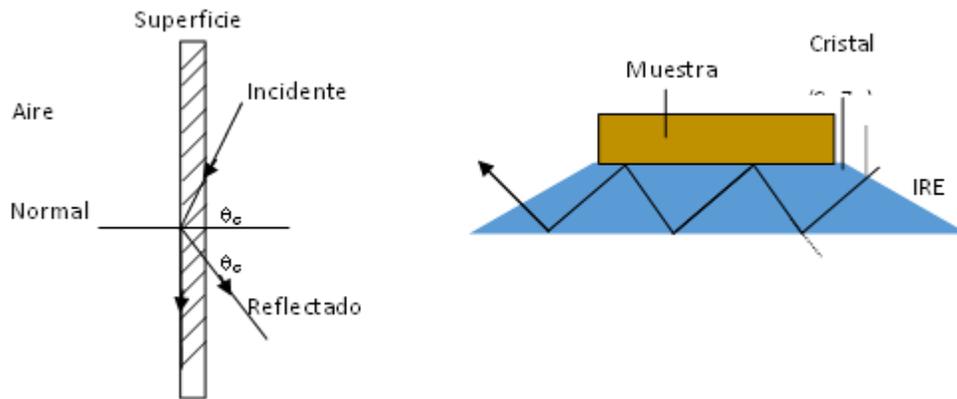


Figura A- 6 Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema ATR [69].

*b) Reflectancia Difusa*

Cuando la luz IR incide sobre una muestra opaca y no absorbente, tiene lugar el fenómeno de la reflexión especular, regido por las ecuaciones de Fresnel. (Figura 2.A.8)

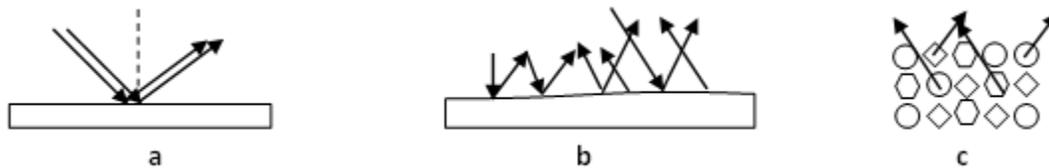


Figura A- 7 Procesos de reflexión en un material especular (a) o irregular(b). Fenómeno de reflectancia difusa (c). [69]

La intensidad reflejada sobre el total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra.