

Proyecto Integrador Profesional

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

Cuevas Stefanía Iveth

Directora: Dra. Laura Gabriela Fernández



Laboratorio de operaciones

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional Del Comahue

Neuquén, Patagonia Argentina

Mayo 2019



AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por el apoyo incondicional, tanto emocional como económico. Porque siempre me alentaron a seguir adelante y nunca bajar los brazos, por haberme enseñado valores y responsabilidades desde muy pequeña, por haberme guiado y siempre haber confiado en mí.

A mis hermanas, que siempre estuvieron alentándome e hicieron de cada tropezón un poco menos doloroso con su compañía y de cada alegría una fiesta.

A los amigos que la universidad me regalo, personas increíbles y maravillosas con las que tuve la suerte de transitar este camino de aprendizaje y crecimiento.

A mi directora de Tesis, la Doctora Laura Gabriel Fernández. Por haberme guiado en la última etapa de mi carrera, por haber dedicado su valioso tiempo en enseñarme con paciencia y dedicación.

A la universidad Nacional del Comahue por permitirme acceder a una educación pública con profesionales de excelencia.



RESUMEN

En la industria del petróleo existen permanentes desafíos asociados a incrementar la producción de petróleo. Las tecnologías a aplicar para cumplir con este objetivo dependen del tipo de yacimiento (convencional o no convencional) pero con tópicos en común, tales como la determinación del crudo en el reservorio, la necesidad de trazadores oleofílicos y la eliminación de contaminantes del agua producida.

El presente trabajo, centra su atención en la funcionalización de partículas magnéticas con el fin de aplicarlas en diferentes tecnologías referidas a la industria del petróleo. Con este objetivo en mente se buscó modificar la naturaleza hidrofílica de dichas partículas, para lo cual se propuso una reacción de silanización con un silano hidrofóbico.

Se utilizaron partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), Magnavis 8 A red, las cuales se disponen a escala comercial.

Se propone una reacción de silanización siguiendo la ruta acuosa para el anclaje covalente de Viniltrimetoxisilano (VTMS), de manera que el grupo vinilo, le brinde el carácter hidrofóbico.

Se emplearon diversas técnicas de caracterización (FTIR, TGA, ángulo de contacto, potencial Z, diámetro hidrodinámico) que garantizaron el éxito del anclaje del grupo vinilo.

Como propiedades funcionales de interés para las aplicaciones futuras específicas, se analizó la aplicación del producto obtenido para la eliminación de contaminantes del agua producida y la existencia de respuesta magnética en la síntesis de un fluido magneto reológico.

Se investigó la afinidad de las partículas hidrofóbicas con un crudo de la región mediante ensayos de adsorción, para lo cual se realizaron experiencias de laboratorio con emulsiones hidrocarburo en agua. Los resultados obtenidos demostraron un grado de separación apreciable.

Otra aplicación de potencial interés es la utilización de partículas magnéticas modificadas para la remoción de poliacrilamidas del agua producida. En esta instancia, nos interesó investigar la afinidad del grupo funcional amino con las poliacrilamidas, para lo cual se utilizó una arcilla como sustrato sobre la cual se ancló el componente aminopropilsilano (APS). Se realizaron ensayos de adsorción empleando una solución



polimérica preparada en el laboratorio y partículas de arcillas funcionalizadas con un grupo APS. Los resultados obtenidos demostraron que el proceso de adsorción es efectivo, los que abren el horizonte para funcionalizar partículas magnéticas con APS para tal aplicación.

Por último se analizó la factibilidad de sintetizar un fluido magneto reológico. Los materiales magneto reológicos (MM), son materiales que responden a la aplicación de un campo magnético con un cambio en su comportamiento reológico y están formados por partículas magnetizables finamente divididas y suspendidas en un líquido portador, tal como aceite mineral, keroseno, etc. o en un sólido portador con elasticidad suficiente para permitir la orientación de los dipolos ante el campo magnético externo. Se estudió la respuesta de dicho fluido ante estímulos magnéticos. En esta instancia nos interesa desarrollar estrategias de monitoreo basadas en la susceptibilidad magnética que las mismas presentan.

Los resultados alcanzados en la ejecución de esta tesis indican que las partículas magnéticas son capaces de ser modificadas por la técnica propuesta en este trabajo y es factible su aplicación en la industria del petróleo.

Palabras claves: Partículas magnéticas, silanización, hidrofobicidad, magneto reología, poliacrilamidas, emulsiones hidrocarburo en agua.



ABSTRACT

In the oil industry there are permanent challenges associated with increasing oil production. The technologies to be applied to meet this objective depend on the type of deposit (conventional or non-conventional) but with common topics, such as the determination of crude oil in the reservoir, the need for oleophilic tracers and the elimination of pollutants from the water produced. The present work focuses on the functionalization of magnetic particles in order to apply them in different technologies related to the petroleum industry. With this objective in mind, we sought to modify the hydrophilic nature of the particles, for which a silanization reaction was proposed with a hydrophobic silane. Iron oxide particles (Fe_2O_3), Magnavis 8 A network, which are available on a commercial scale.

A silanization reaction is proposed following the aqueous route for the covalent attachment of Vinyltrimethoxysilane (VTMS), so that the vinyl group gives it the hydrophobic character.

Several characterization techniques were used (FTIR, TGA, contact angle, Z potential, hydrodynamic diameter) that guaranteed the success of the vinyl group anchoring.

As functional properties of interest for specific future applications, the application of the product obtained for the elimination of pollutants from the produced water and the existence of magnetic response in the synthesis of a magneto-rheological fluid was analyzed.

The affinity of the hydrophobic particles with a crude oil of the region was investigated by adsorption tests, for which laboratory experiments were performed with hydrocarbon emulsions in water. The results obtained showed an appreciable degree of separation.

Another application of potential interest is the use of modified magnetic particles for the removal of polyacrylamides from the water produced. In this point, we were interested in investigating the affinity of the amino functional group with polyacrylamides, for which a clay was used as a substrate on which the aminopropylsilane component (APS)



was anchored. Adsorption tests were performed using a polymer solution prepared in the laboratory and clay particles functionalized with an APS group. The results obtained showed that the adsorption process is effective, those that open the horizon to functionalize magnetic particles with APS for such application.

Finally, the feasibility of synthesizing a magneto-rheological fluid was analyzed. The magneto-rheological materials (MM) are materials that respond to the application of a magnetic field with a change in their rheological behavior and are formed by finely divided magnetizable particles suspended in a carrier liquid, such as mineral oil, kerosene, etc. or in a solid carrier with sufficient elasticity to allow the orientation of the dipoles before the external magnetic field. The response of the fluid to magnetic stimuli was studied. In this instance we are interested in developing monitoring strategies based on the magnetic susceptibility that they present.

The results obtained in the execution of this thesis indicate that the magnetic particles are capable of being modified by the technique proposed in this work and its application in the petroleum industry is feasible.

Key words: Magnetic particles, silanization, hydrophobicity, magneto rheology, polyacrylamides, hydrocarbon emulsions in water.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Fundamentación.....	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivos particulares.....	4
2. MODIFICACIÓN DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	6
2.1 Fundamentación de la modificación	6
2.2 Partículas de óxido de hierro	7
2.3 Modificación superficial por reacción de silanización	7
2.4 Sección experimental	9
2.4.1 Materiales	9
2.5 Método de síntesis	10
2.5.1 Modificación de partículas magnéticas	10
3. CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	13
3.1 Métodos.....	13
3.1.1 Ángulo de contacto	13
3.1.2 Espectroscopía infrarroja.....	14
3.1.3 Análisis Térmico: TGA	15
3.1.5 Dispersión Dinámica de luz.....	16
3.1.6 Potencial Z.....	17
3.2 Resultados	18
3.2.1 Ángulo de contacto: hidrofobicidad superficial.....	18
3.2.2 Espectroscopia infrarrojo: presencia de agentes modificantes	19
3.2.3 Análisis térmico: rendimiento de la modificación	20



3.2.4 DLS	21
3.2.5 Potencial Z.....	23
3.3 Conclusiones parciales	25
4. APLICACIONES DE LAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS MODIFICADAS	27
4.1 Adsorción de Hidrocarburos.....	27
4.1.1 Estudio de adsorción	27
4.2 Emulsiones de hidrocarburos	27
4.3 Síntesis de emulsiones	28
4.3.1 Petróleo empleado en la síntesis de emulsiones	28
4.3.2 Sistema de agitación.....	28
4.3.3 Procedimiento	29
4.4 Determinación del contenido de hidrocarburo de una emulsión	29
4.4.1 Técnica de medición.....	30
4.5 Retención de hidrocarburo emulsionado en operación batch.....	33
4.5.1 Sistema de contacto.....	34
4.5.2 Contacto con emulsiones	34
4.5.3 Regeneración de partículas	38
4.6 Estudio de adsorción de poliacrilamidas.....	38
4.6.1 Retención de poliacrilamidas.....	39
4.6.2 Técnica de medición.....	39
4.6.3 Método de bleach	40
4.6.4 Equipamiento	40
4.6.5 Materiales	40
4.7 Parte experimental	42
4.7.1 Preparación del polímero.....	42



4.7.2 Contactos polímero con arcillas.....	42
4.8 Síntesis de un fluido magneto reológico	46
4.8.1 Reología.....	47
4.8.2 Fluido magneto reológico	47
4.8.3 Síntesis del fluido magneto reológico	48
4.8.4 procedimiento para preparar el fluido magneto reológico	48
4.9 Determinación de respuesta magneto reológica	48
4.9.1 Técnica de determinación.....	49
4.9.2 Equipamiento.....	49
4.9.3 Procedimiento de medición y resultados.....	50
5. CONCLUSIONES.....	55
6. REFERENCIAS	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura química del VTMS.....	7
Figura 2: Reacción de silanización. a) Grupo OH unido a la superficie de la partícula, b) Molécula de VTMS, c) Superficie activada con grupo vinilo, d) Metanol.	8
Figura 3: Equipo empleado para la reacción de silanización en fase acuosa.....	11
Figura 4: Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie sólida.13	
Figura 5: Zetasizer Nano ZS	16
Figura 6: Gota de agua depositada sobre las partículas magnéticas modificadas para evaluar el ángulo de contacto.	19
Figura 7: Espectro infrarrojo del óxido original (PM) y el modificado (PMS).	20
Figura 8: Termogravimetría del óxido original (PM) y el modificado (PMS).	21
Figura 9: Distribución de tamaño de partículas PM en agua destilada con Biosoft 12LA.	22
Figura 10: Distribución de tamaño de partículas PMS en agua destilada con Biosoft 12LA.	23



Figura 11: Potencial Z para distintos pH.	24
Figura 12: Espectrofotómetro UV-Vis Nanocolor MACHEREY-NAGEL.	31
Figura 13: Método de extracción Líquido-Líquido en ampolla de decantación.	32
Figura 14: Curva de calibración de la emulsión.....	33
Figura 15: a) contacto emulsión + PMS, b) contacto emulsión + PMS + etanol.....	36
Figura 16: Remoción de PMS con Magneto.....	37
Figura 17- Representación de la transmisión de la luz a través de una muestra.	30
Figura 18: Representación del vórtice necesario para el agregado de polímero.....	42
Figura 19: Punto isoeléctrico LGF acidificada y sin acidificar.....	43
Figura 20: Estudio de sedimentación de la arcilla funcionalizada con grupo amino.	46
Figura 21: Reómetro Antor Paar MCR 302.....	49
Figura 22: Geometría PP20/MRT/TI acoplado a una celda magneto reológica MRD 70/1T.....	50
Figura 23: Comportamiento reológico de los fluidos portador y los fluidos MMPM y MMPMS.....	51
Figura 24: Disposición de las partículas suspendidas sin y con la aplicación de campo magnético.....	52
Figura 25: Disposición de las partículas PM luego de la medición reológica del MMPM con la aplicación de un campo magnético de 2A.	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Señales características del espectro infrarrojo de las partículas magnéticas silanizadas. 19	
Tabla 2: Parámetros de operación empleados en la síntesis de emulsiones.	29
Tabla 3: Parámetros establecidos en las operaciones de contacto.....	34
Tabla 4: Resultados	35
Tabla 5: Composición de la salmuera.....	41
Tabla 6: Resultados en el proceso de remoción de poliacrilamida de salmuera.	45



Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Fundamentos y Objetivos



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Fundamentación

Luego de haber alcanzado máximos históricos sobre principios de los años 2000's, la producción de hidrocarburos en Argentina se mantiene en continua declinación desde hace varios años, no pudiendo cubrir las necesidades actuales ni garantizar una respuesta a la mayor demanda futura. Los yacimientos se encuentran en una etapa declinante con secundarias maduras, permaneciendo un alto contenido de crudo en el reservorio.

En un futuro inmediato, el aumento en la recuperación de petróleo en los yacimientos convencionales maduros, los cuales son antiguos pero con acumulaciones observadas en sistemas de entrapamiento clásicos y rocas de buenas propiedades petrofísicas, dependen del éxito que alcancen los incipientes proyectos de recuperación mejorada (Enhanced Oil Recovery- EOR)

Estos procesos consisten en la inyección de sustancias que originalmente no están presentes en el reservorio. Las principales compañías han puesto su mirada en la inyección de fluidos especiales tales como polímeros y sus variantes (geles obstruyentes, microgeles, bright water), álcalis, surfactantes o combinación de ellos, estrategia conocida como recuperación mejorada por inyección de químicos (Chemical Enhanced Oil Recovery- CEOR).

La nanotecnología ha demostrado beneficios en los procesos CEOR, Fletcher et al. (2010). Diversos estudios han demostrado que el agregado de partículas inorgánicas en dimensiones nanométricas (generalmente óxidos metálicos, arcillas y carburos) pueden aumentar la recuperación de petróleo, a través de diferentes mecanismos, tales como mejorar las propiedades reológicas de soluciones poliméricas (Ogolo et al., 2012, Claramonte L. y Fernández L. , 2014, Fernández L. y Claramonte L. , 2015, Fernández L. et al.,2017); modificar tensiones interfaciales agua-petróleo en sistemas con surfactantes (Suleimanov et al.,2011) o impactar en la mojabilidad de la roca del reservorio (Ogolo et al., 2012; Miranda et al., 2012; Mohsen et al.,2014).



Sin embargo, los químicos inyectados en algún momento irrumpen en los pozos productores como agua producida y las plantas actuales no están preparadas para su tratamiento. Saebom et al. (2016) presentan un proceso de purificación del agua de producción, por eliminación de poliacrilamidas con partículas magnéticas funcionalizadas.

Por otro lado, la perforación de pozos horizontales requiere de tecnologías de fracturas múltiples en yacimientos no convencionales, Gómez et al. (2014) y la necesidad de nuevos trazadores específicos oleofílicos, que permitan evaluar la producción de crudo en cada fractura, Spencer et al. (2013). También existen desarrollos protegidos por patentes de nanopartículas paramagnéticas hidrofóbicas que son inyectadas junto a un surfactante en el agua en procesos de EOR para ser aplicados como trazadores de crudo durante de fractura.

Es nuestro interés contribuir al desarrollo de tecnologías alternativas en áreas de investigación permanente, tales como en la determinación del crudo residual en el reservorio, desarrollo de partículas hidrofóbicas trazadoras de crudo y desarrollo de tecnologías para purificar el agua de inyección y producción, utilizando como característica común la aplicación de partículas híbridas, constituidas por un centro magnético y funcionalizadas específicamente para cada aplicación tecnológica.

1.3 Objetivos

Modificar químicamente partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) con viniltrimetoxisilano (VTMS) con el objetivo de otorgarles hidrofobicidad. Se estudia la factibilidad de su aplicación en los sistemas de tratamientos de agua producida y en la síntesis de un fluido magneto reológico.



1.3.1 Objetivos particulares

- Síntesis de partículas magnéticas hidrofóbicas por anclaje de silanos.
- Aplicación de técnicas de caracterización del producto obtenido.
- Análisis de los resultados.
- Estudios de adsorción de hidrocarburos.
- Estudio de retención de poliacrilamidas
- Síntesis de fluidos magneto reológicos.



Capítulo II

MODIFICACIÓN DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS



2. MODIFICACIÓN DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

2.1 Fundamentación de la modificación

En los últimos años se ha comenzado a estudiar el empleo de partículas magnéticas en la remoción de contaminantes del agua producida, Saebom et al. (2016).

Las partículas magnéticas presentan un comportamiento hidrofílico por naturaleza, motivo por el cual, son de poca utilidad en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos.

Para desarrollar tecnologías que permitan emplear partículas magnéticas en la remoción de contaminantes orgánicos del agua producida es necesario modificarlas física y químicamente, con el fin de otorgarles características hidrofóbicas.

Durante las pasadas décadas ha habido un creciente interés en la modificación de sustratos inorgánicos, con el fin de alterar sus propiedades físicas y químicas, enfocado principalmente en la síntesis de materiales con nuevas propiedades mecánicas, reológicas, térmicas. La mayoría de tales modificaciones, tienen en común, el empleo de compuestos químicos denominados silanos, los cuales son derivados sustituidos del SiH_4 . Cada uno de los cuatro hidrógenos presentes en esta molécula puede ser sustituido por diferentes grupos funcionales, o combinación de ellos, otorgando al compuesto resultante determinadas características físicas y químicas.

Este método permite manipular las propiedades superficiales del óxido, según sea el silano que se desee injertar. Seleccionando un silano que exponga grupos hidrofóbicos opuestos a su sitio de anclaje, se puede obtener un óxido, que además de su elevada área interfacial, provea un ambiente organofílico adecuado para la interacción con moléculas orgánicas.

2.2 Partículas de óxido de hierro

El óxido de hierro es un compuesto químico formado por oxígeno y hierro. Son sólidos iónicos cristalinos. Este compuesto predomina en la corteza terrestre. Sus estructuras polimórficas y su gran área superficial los convierte en buenos candidatos para la síntesis de partículas con amplias aplicaciones industriales.

Estos sólidos poseen propiedades magnéticas, la magnitud de la propiedad depende de las valencias de hierro y de cómo interactúan los cationes del sólido.

La superficie de los óxidos está parcialmente hidrolizada y en contacto con el agua presenta una carga superficial que depende fundamentalmente del pH de la solución.

La dependencia de la carga superficial con respecto al pH deriva en la existencia de un pH en particular en el cual la carga neta es cero.

Este comportamiento es de potencial interés en el estudio de atracción electrostática, puesto que dependiendo del pH al que el óxido sea sometido, atraerá o repelerá moléculas de interés.

2.3 Modificación superficial por reacción de silanización

La modificación de sustratos por silanización es un método muy conocido que permite la modificación de las propiedades químicas y físicas de sustratos inorgánicos. Para la reacción de silanización se siguió la ruta acuosa de Yoshida y colaboradores (2001), aplicado a superficies de óxidos. Se seleccionó el silano trifuncional viniltrimetoxisilano (VTMS). Este silano se caracteriza por contener tres grupos metoxi y un grupo vinilo que le otorga hidrofobicidad.

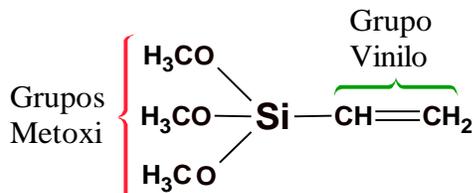


Figura 1: Estructura química del VTMS

Al enlazar covalentemente el VTMS al sustrato inorgánico, se obtiene una superficie que posee propiedades hidrofóbicas; situación completamente diferente a la del sustrato original (hidrofílico).

En la Figura 2 se esquematiza la reacción de silanización sobre la superficie del óxido.

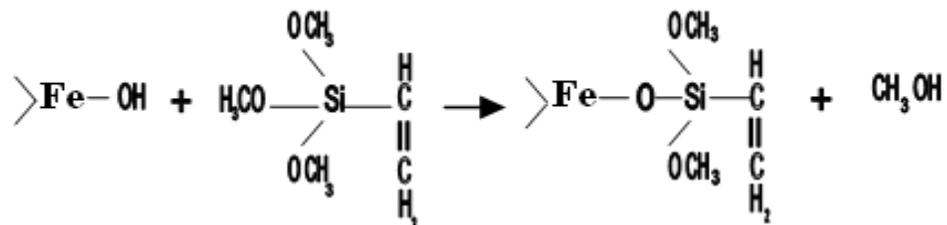


Figura 2: Reacción de silanización. a) Grupo OH unido a la superficie de la partícula, b) Molécula de VTMS, c) Superficie activada con grupo vinilo, d) Metanol.



2.4 Sección experimental

Con el objetivo de otorgarles a las partículas magnéticas carácter hidrofóbico se ensaya la reacción de silanización siguiendo la ruta acuosa de Yoshida y colaboradores (2001).

2.4.1 Materiales

2.4.1.1 Partículas Magnéticas de óxido de hierro

Se trabajó con partículas comerciales de óxido de hierro (Fe_2O_3) Magnavis 8 A red provistas por la firma Magnaflux. Según informa el proveedor en su data sheet son partículas ferromagnéticas coloreadas, no fluorescentes y con diámetro promedio de 80 μm . Mesquida *et al.* (2014) informan que estas partículas presentan gran distribución de tamaño, en un rango entre 25 y 275 μm evaluada a través de imágenes SEM.

2.4.1.2 Químicos

Como agente precursor para la silanización se seleccionó el viniltrimetoxisilano (VTMS) con denominación comercial SILQUEST 172, provisto por la firma Resikem.

2.4.1.3 Equipamiento

Para las reacciones de síntesis se utilizó un reactor sólido-líquido discontinuo tipo batch, asistido por una columna de condensación, con control de agitación y temperatura, empleando para ello un agitador magnético con control de temperatura Velp Científica.

La temperatura del agua empleada como fluido refrigerante en la columna de condensación fue controlada con un baño de recirculación Julabo F12. Las partículas modificadas fueron secadas a temperatura ambiente.

2.5 Método de síntesis

2.5.1 Modificación de partículas magnéticas

En esta etapa del trabajo, se realiza la modificación de las partículas magnéticas mediante la introducción del silano VTMS por reacción química.

El sistema de reacción consistió en un reactor formado por un balón de vidrio de 500 mL sumergido en un baño de silicona y adaptado a un dispositivo de agitación y calentamiento controlado. Para el tratamiento de los vapores de la reacción, ya sean productos no deseados o solventes evaporados, se instaló una columna de condensación en la boca del balón. Una cierta carga de partículas fue introducida en una solución acuosa de VTMS (10 % v/v). La reacción procedió por un período de 8 horas a una temperatura constante próxima al punto de ebullición del líquido. La temperatura del condensador fue mantenida a 70 °C para reflujar los vapores del solvente al reactor y permitir la eliminación de metanol (punto de ebullición del metanol: 65 °C) formado como producto durante la reacción de silanización. Las suspensiones de las partículas modificadas fueron luego lavadas por agitación durante un período de 3 horas con agua fresca, para remover las moléculas de silano adsorbidas que no reaccionaron. Luego de este período la suspensión se mantuvo sin agitación hasta observarse la sedimentación de las partículas. Esta etapa de lavado fue repetida tres veces. Finalmente, las partículas fueron secadas en superficie extendida a temperatura ambiente, molidas y almacenadas.

La Figura 3 representa esquemáticamente el equipo utilizado para llevar a cabo la reacción de silanización.

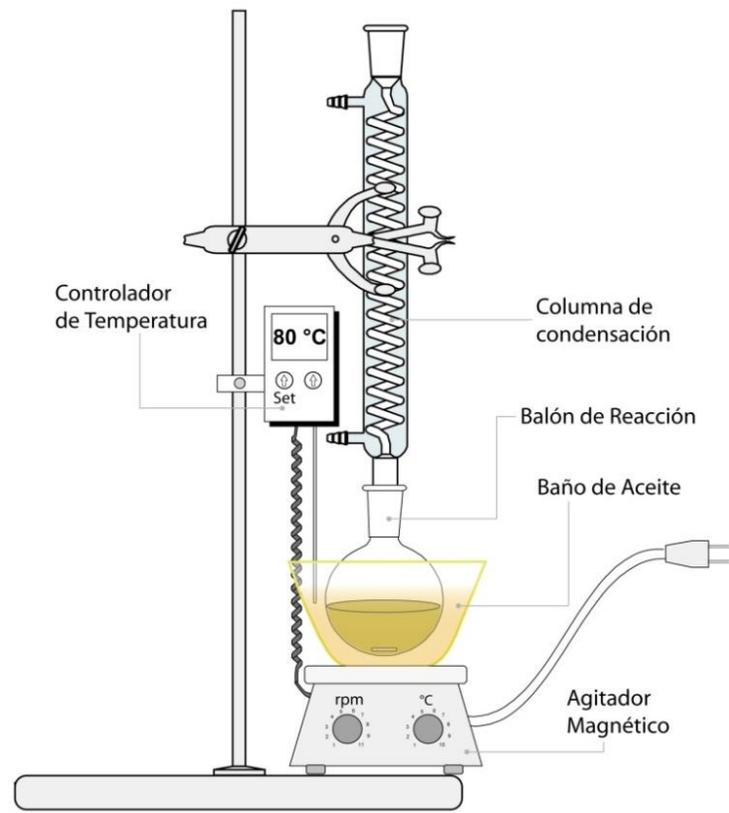


Figura 3: Equipo empleado para la reacción de silanización en fase acuosa.



Capítulo III

CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

3. CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Con el fin de estudiar la modificación realizada sobre las partículas, se desarrolló una etapa de caracterización. La caracterización fue llevada a cabo mediante la aplicación de diferentes técnicas de análisis.

Las técnicas aplicadas en el proceso de caracterización se enfocaron principalmente a detectar la presencia de nuevas moléculas en la estructura de las partículas, observando las variaciones en las propiedades físicas, químicas y estructurales, tanto de las partículas originales como de las modificadas.

La existencia de cambios en las propiedades interfaciales luego de la modificación química, fueron analizados con técnicas de caracterización tales como, ángulo de contacto (φ °), potencial Z (ζ), Espectrofotometría Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetría (TGA) y Distribución de Tamaño de diámetro hidrodinámico (DH) por dispersión dinámica de luz (DLS).

3.1 Métodos

3.1.1 Ángulo de contacto

La hidrofobicidad de una superficie puede ser descripta a través de mediciones de ángulo de contacto. La técnica más comúnmente usada es la denominada “por deposición de gota” y consiste en medir directamente el ángulo φ formado entre la superficie estudiada y la tangente al perfil de una gota de líquido (Figura 4). La interfase sólido – líquido viene caracterizada por dicho ángulo de contacto. Cuanto más afín es el líquido a la superficie, menor es φ .

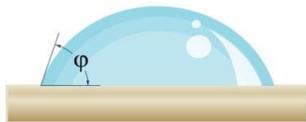


Figura 4: Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie sólida.

El ángulo de contacto puede observarse a simple vista e incluso fotografiar. Este ángulo puede medirse en tiempo real al depositarse la gota o posteriormente tras fotografías, asistidos por un software para la medición.

El mayor problema de éste método es su imprecisión ya que el ángulo de contacto depende del tamaño de gota y éste no es siempre el mismo, aún tratándose de la misma superficie y del mismo líquido (el ángulo de contacto puede aumentar en 7 grados al variar el radio de la gota en 5 mm). Otro factor que influye en la medición es la porosidad del material, debido a que el líquido puede ser absorbido por la superficie.

En el presente trabajo se monitoreó el carácter hidrofóbico de las partículas modificadas empleando el método de deposición de gota. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos sobre las partículas originales. Se deposita una gota de agua destilada sobre polvo de las partículas magnéticas modificadas y se procedió a fotografiar la gota con cámara digital para determinar posteriormente el ángulo de contacto a partir de un software libre MBRuler. Un procedimiento análogo se llevó a cabo para las partículas magnéticas originales.

3.1.2 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de infrarrojo es un método muy utilizado para identificar la presencia de ciertos grupos funcionales en una molécula. Esta técnica aprovecha el hecho que la radiación electromagnética en la región del espectro desde 4000 a 625 cm^{-1} (2.5 a $16\mu\text{m}$), se corresponde con la separación entre las energías de los estados de vibración adyacentes en las moléculas orgánicas. La absorción de un fotón de radiación infrarroja excita a la molécula desde el estado vibracional más bajo, o fundamental, a uno más alto. Estas vibraciones incluyen tensiones, simétricas y asimétricas, y flexiones en el plano y fuera del plano de los enlaces. Una molécula puede tener un gran número de vibraciones en zonas de longitudes de onda distintas, generando un amplio espectro característico de ella.

Para la determinación de grupos funcionales y estructuras químicas en las partículas originales y las modificadas se utilizó un Espectrofotómetro FTIR Infracum modelo FT-08 siguiendo la técnica de pastillas de KBr, midiendo en el rango de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.1.3 Análisis Térmico: TGA

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las cuales se monitorea una propiedad de una muestra en función del tiempo o la temperatura, mientras es programada la temperatura de la muestra en una atmósfera especificada. El programa puede incluir calentamiento o enfriamiento a una velocidad de cambio establecida o mantenimiento constante de la temperatura.

En el análisis TGA se monitorea continuamente la masa de una muestra durante un calentamiento programado, desde temperatura ambiente hasta temperaturas de 1200 °C en una atmósfera controlada, y se registra una curva que describe la pérdida de masa en función de la temperatura. Esta técnica es aplicada en estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de purezas, determinación del contenido de humedad, material volátil, etc. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras.

Wei Shen y colaboradores (2007) consideran este método de análisis como un método simple para medir el contenido de silanos y de agua fisioadsorbida, con la suposición que la deshidratación y las reacciones de dehidroxilación, corresponden a dos pasos discretos de pérdida de masa en las curvas de TGA y que ellos no se superponen mutuamente.

Además de identificar la presencia tanto de agentes silánicos injertados en la estructura del óxido es de interés en este trabajo, cuantificar y distinguir las modificaciones realizadas sobre las partículas. Se intenta con esta técnica poder establecer qué cantidad en masa, con respecto a la totalidad de la muestra, representa la modificación realizada y además, poder estimar el tipo de modificación superficial, tales como injerto del silano sobre la superficie o simplemente adsorción superficial del silano, en el caso de las modificaciones con un componente silánico.

Para el análisis termogravimétrico se utilizó una termobalanza SDT Q600 TA conectada a un ordenador a través de una interfase Analysis TA Instrument. Cada muestra (12 mg) fue calentada en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad constante de 10°C/min hasta 800 °C ya que ha sido demostrado que es una temperatura suficientemente alta para eliminar todos los organosilanos enlazados a la superficie, Zubakova *et al.* (1987).

3.1.5 Dispersión Dinámica de luz

La dispersión de luz dinámica (DLS, por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering), es una técnica no invasiva y bien establecida para medir el tamaño y distribución de tamaño de moléculas y partículas típicamente en la región submicrométrica.

Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein.

Para las mediciones del diámetro hidrodinámico (DH) se utilizó un equipo NanoZetaSizer de Malvern Instrument (Figura 5) con ángulo de detección de 173° . El sistema permite mediciones en función de la temperatura con un rango entre 5 y 80°C . La técnica de DSL utilizada en este trabajo para estimar el diámetro hidrodinámico de las partículas requiere que la dispersión sea estable. El estudio se realizó a 25°C .



Figura 5: Zetasizer Nano ZS

3.1.6 Potencial Z

El potencial Z (ζ) es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales que se sabe que afectan la estabilidad. Su medición aporta información detallada de las causas de la dispersión, agregación o floculación, y se puede aplicar para mejorar la formulación de dispersiones, emulsiones y suspensiones.

Las mediciones de potencial zeta fueron realizadas con un equipo NanoZetaSizer de Malvern Instrument. Este dispositivo determina la movilidad electroforética de las partículas en movimiento debido a un campo eléctrico de alta frecuencia. Para ello analiza el corrimiento Doppler de la luz láser dispersada por las partículas. La movilidad se relaciona con el potencial Zeta mediante la ecuación de Smoluchowsky. Para estos estudios, tanto las partículas originales como las modificadas fueron suspendidas en agua destilada. Debido a la hidrofobicidad de las partículas silanizadas, se adicionó un surfactante no iónico, Biosoft 12LA (1 %), para permitir su suspensión y no modificar su potencial Zeta. Para mantener las mismas condiciones experimentales, las partículas originales también fueron suspendidas en presencia del surfactante con la aplicación de ultrasonido en un equipo MS1 Minishaker IKA.

3.2 Resultados

3.2.1 Ángulo de contacto: hidrofobicidad superficial

Las medidas de ángulo de contacto sobre una superficie porosa están relacionadas con la afinidad del material al líquido y con la capacidad de absorción del material para ese líquido.

Las partículas originales (en adelante llamadas PM) y silanizadas (en adelante llamadas PMS) se dispusieron sobre portaobjetos de vidrio, el líquido polar utilizado para el ensayo fue agua destilada. Las PM presentan un alto carácter hidrofílico ya que el ángulo resultó tan bajo para el solvente polar empleado, que no pudo ser medido ($\varphi \approx 0^\circ$). El ángulo de contacto medido para las PMS fue $\varphi \approx 135$. Lo que nos permite concluir que el proceso de silanización cambia totalmente las características interfaciales de las partículas, produciendo un aumento significativo del ángulo de contacto. Este comportamiento se explica por el enmascaramiento de los hidroxilos superficiales de los minerales con el reactivo VTMS, el cual expone su grupo vinilo no polar y los grupos metilos que no se encuentren comprometidos en una red silánica, otorgándole un fuerte carácter hidrofóbico.

Este comportamiento sugiere que en fase acuosa, ocurre la hidrólisis y posterior condensación de los grupos metoxi del silano en el seno de la fase, conduciendo a la formación de redes de polisilano antes de depositarse sobre la superficie de la partícula. De esta forma, se genera un impedimento estérico que impide a nuevos grupos silánicos acercarse a la superficie y reaccionar con los hidroxilos superficiales.

En la Figura 6 se presenta el aspecto que adopta una gota de agua sobre la superficie de las partículas magnéticas modificadas con VTMS en fase acuosa.



Figura 6: Gota de agua depositada sobre las partículas magnéticas modificadas para evaluar el ángulo de contacto.

3.2.2 Espectroscopia infrarrojo: presencia de agentes modificantes

A continuación se presentan los espectros obtenidos mediante espectroscopia infrarroja, correspondientes a las partículas magnéticas originales y modificadas.

En la Tabla 1 se presentan las longitudes de ondas características a las cuales se aprecian señales importantes para las PMS.

Tabla 1: Señales características del espectro infrarrojo de las partículas magnéticas silanizadas.

Número de onda(cm^{-1})	Enlace
571- 442	Fe-O
4000-3000	Estiramiento de los enlaces C-H
1600-1200	C=C
698	Si=O
767	Si-O

En la Figura 7 se presentan de manera superpuesta, los espectros correspondientes a las partículas magnéticas originales (PM) y a las silanizadas en fase acuosa (PMS).

Los picos principales asociados a las partículas de Fe_2O_3 son observados en la región de $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Las bandas de baja frecuencia en la región $571\text{ y }442\text{ cm}^{-1}$ son asociadas al grupo funcional Fe–O, para las partículas originales y las modificadas.

Luego de la modificación química, en la región de $4000\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$, se aprecian una serie de cuatro picos que aparecen en $3059, 3020, 2986\text{ y }2959\text{ cm}^{-1}$, los cuales

representan el estiramiento resultante de los enlaces C-H de los grupos vinilo y metilos del VTMS. La presencia de señales en 1616, 1412, 1005 y 1280 cm^{-1} son características del enlace C=C, en 698 cm^{-1} se aprecia una señal asociada al enlace Si=O y la señal presente en 767 cm^{-1} es atribuida al enlace Si-O.

Podemos concluir que los espectros FTIR presentados en la Figura 7 confirman la presencia de los grupos funcionales del VTMS sobre la superficie de las partículas modificadas.

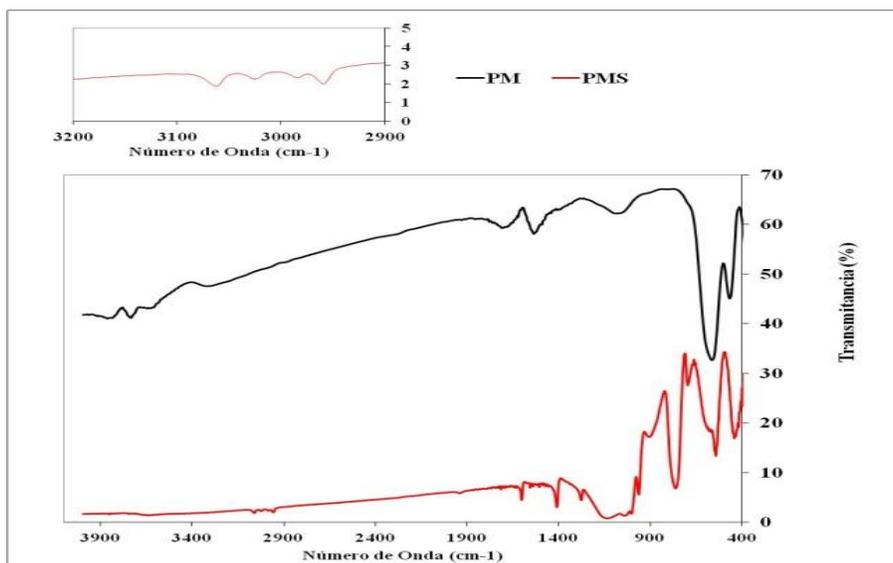


Figura 7: Espectro infrarrojo del óxido original (PM) y el modificado (PMS).

3.2.3 Análisis térmico: rendimiento de la modificación

El ensayo de TGA permite cuantificar el recubrimiento de silano sobre la superficie de las partículas. La Figura 8 presenta los resultados de masas remanentes en cada nivel térmico del estudio, para el rango 50-800°C. Mientras que las partículas originales no sufren una variación apreciable en su peso, las modificadas pierden un 7,51 % en el rango térmico analizado. Puede observarse una pérdida de peso de 1,84 % en el rango 170-450 °C atribuida a materia orgánica adsorbida físicamente y una importante pérdida, 5,67 % en el rango 450-800 °C, atribuida a material enlazado covalentemente.

Considerando que las partículas originales no sufren pérdida de peso en el rango estudiado, toda la variación (7,51 %) se atribuye a la presencia del silano adsorbido físicamente y anclado covalentemente.

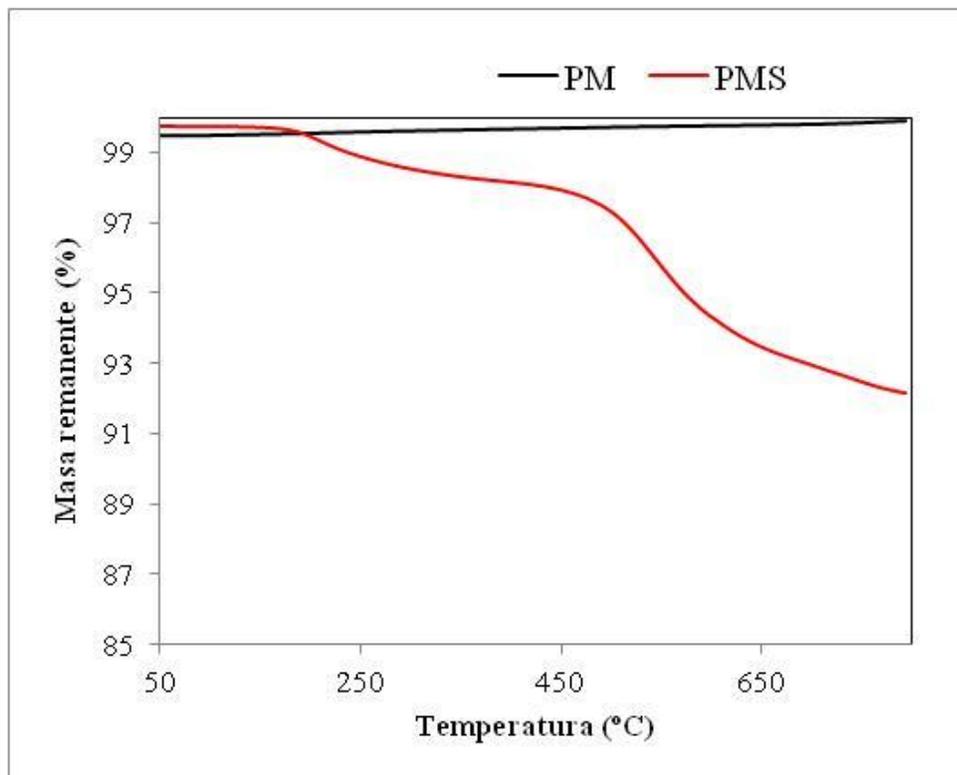


Figura 8: Termogravimetría del óxido original (PM) y el modificado (PMS).

Los resultados obtenidos del análisis Térmico nos permiten concluir que el anclaje de los silanos sobre la superficie de las partículas magnéticas fue exitoso.

3.2.4 DLS

Las partículas de óxido de hierro originales (PM) dispersas en Biosofot 12 LA presentan una amplia distribución de tamaño de diámetros hidrodinámicos (DH) cuando los resultados se expresan en intensidad, correspondiendo a una distribución monomodal centrada en $603,8 \pm 417,3$ nm. La distribución mantiene una única moda pero más estrecha y desplazada a $164,8 \pm 86,4$ nm cuando se expresa en número, Figura 9. El sistema resulta estable y dicha estabilidad puede atribuirse a repulsiones electroestáticas, ya que el

potencial zeta indica que las partículas están cargadas negativamente. Para las partículas silanizadas (PMS) la distribución de tamaño de diámetros hidrodinámicos (DH) expresados en intensidad resulta polimodal, centradas en $942,7 \pm 144,7$ nm, $135,8 \pm 17,1$ nm y $7,5 \pm 0,8$ nm. Por otro lado, la distribución de tamaño expresada en número resulta monomodal, centrada en $6,9 \pm 1,0$ nm, indicando que en suspensión existen muy pocas partículas de mayor diámetro, Figura 10. El sistema no resulta estable, y las partículas sedimentan rápidamente. La silanización disminuye la carga negativa superficial de las partículas predominando la atracción magnética, dando lugar a la formación de agregados que promueven su sedimentación.

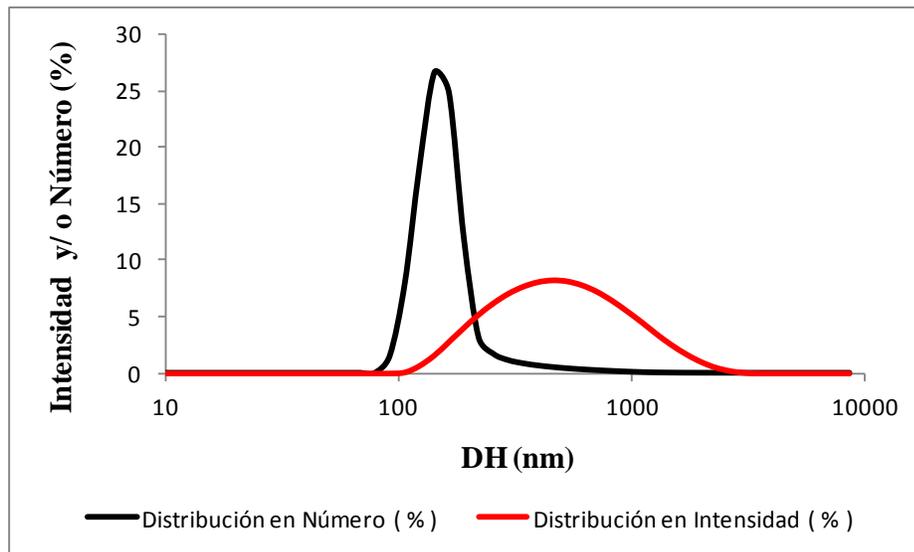


Figura 9: Distribución de tamaño de partículas PM en agua destilada con Biosoft 12LA.

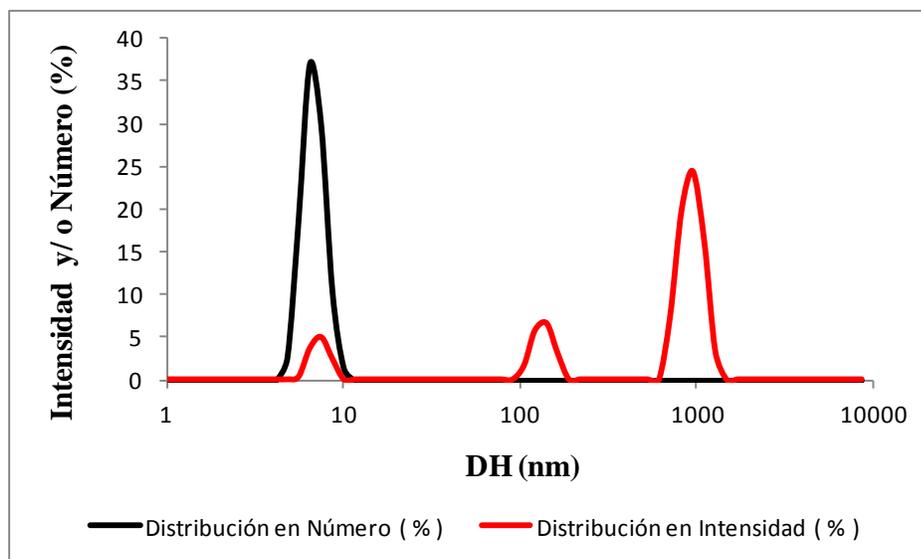


Figura 10: Distribución de tamaño de partículas PMS en agua destilada con Biosoft 12LA.

3.2.5 Potencial Z

Los grupos hidroxilos sobre la superficie de óxidos anfóteros pueden protonarse o desprotonarse dependiendo del pH del medio de dispersión. El valor del potencial zeta da idea de la cantidad de hidroxilos disponibles en la superficie.

Las partículas originales y silanizadas se suspendieron en agua destilada aditivada con el surfactante no iónico Biosoft 12 LA. El pH sin control resultó de 7 para ambas muestras. A 25°C y pH 7 el potencial Zeta para la muestra PM resultó igual a $-67,9 \pm 17,3$ mV, indicando que la superficie de la partícula está desprotonadas.

Las partículas silanizadas muestran cambios en los valores del potencial zeta medidos con respecto a las originales. El potencial aumenta a $-18,7 \pm 6,0$ mV, ya que el VTMS produce un apantallamiento de los hidroxilos disponibles en la superficie.

Tanto a las partículas vírgenes (PM) como a las modificadas (PMS) se les determinó el punto isoeléctrico, para lo cual se tomaron medidas de potencial z para diferentes pH para analizar el efecto sobre el potencial Zeta de los nuevos grupos que aporta el silano (-OH y -OCH₃). Los resultados obtenidos se grafican en la Figura 11.

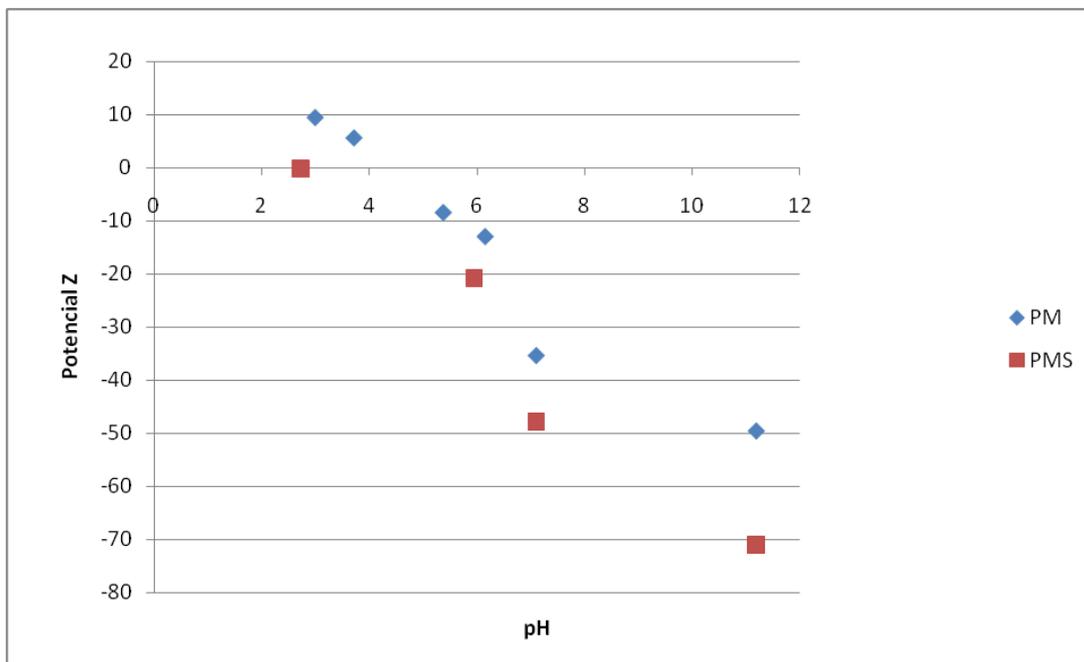


Figura 11: Potencial Z para distintos pH.

Puede observarse en la Figura 11 que las partículas silanizadas (PMS) muestran cambios en los valores del potencial zeta medidos con respecto a las originales (PM).

En el caso de las PM fue posible determinar el punto isoeléctrico, es decir, el valor de pH para el cual las partículas magnéticas originales poseen carga neta nula. El mismo es de 4,37.

Para las PMS no fue posible determinar tal punto. Esto puede deberse a que el VTMS produce un apantallamiento de los hidroxilos disponibles y los nuevos grupos que aporta el silano (-OH y -OCH₃) tienen menos capacidad para estabilizar un protón. Los valores de potencial z negativos pueden deberse a que los grupos -OH unidos al silicio ceden más fácilmente el protón y/o son más numerosos.



3.3 Conclusiones parciales

1. Las partículas magnéticas fueron modificadas con éxito por reacción de silanización.
2. Las técnicas de caracterización empleadas fueron adecuadas y muestran el éxito de la reacción de silanización.



Capítulo IV

APLICACIONES



4. APLICACIONES DE LAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS MODIFICADAS

4.1 Adsorción de Hidrocarburos

4.1.1 Estudio de adsorción

Una vez finalizada la etapa de caracterización de las partículas magnéticas modificadas, centramos nuestro interés en investigar potenciales aplicaciones.

El primer objetivo planteado fue analizar la factibilidad de emplear las PMS en la remoción de hidrocarburos de efluentes acuosos, explotando como fuerza impulsora la existencia de fuerzas hidrofóbicas sólido/hidrocarburo para lograr dicha separación.

Para analizar la afinidad de las partículas silanizadas con los hidrocarburos se realizó un ensayo de adsorción sólido-líquido en modo batch, para lo cual se sintetizó una emulsión de hidrocarburo en agua, con un hidrocarburo de la región. Dicha emulsión fue puesta en contacto con un cierto dosaje de PMS. Se estableció un tiempo de contacto de 1 hora a temperatura ambiente y con agitación permanente para garantizar que las partículas permanecieran en suspensión. La cantidad de hidrocarburo residual fue monitoreada mediante extracción líquido-líquido con cloroformo como fluido extractor.

Los resultados obtenidos permitieron determinar el éxito en la retención de hidrocarburos emulsionados utilizando partículas magnéticas modificadas.

4.2 Emulsiones de hidrocarburos

Una emulsión es una suspensión cuasi-estable de finas gotas de un líquido, dispersas en otro líquido inmiscible. El líquido presente como pequeñas gotas es la fase dispersa o interna, mientras que el líquido presente en forma continua es la fase continua o externa. En general, se pueden distinguir dos tipos de emulsiones asociadas con hidrocarburos: emulsión hidrocarburo en agua (oil /water), en donde la fase continua es el agua y emulsión agua en hidrocarburo (water/oil), donde la fase continua es el petróleo.



Para la formación de una emulsión estable se requiere: 1) existencia de dos líquidos inmiscibles; 2) suficiente agitación para dispersar un líquido en pequeñas gotas; 3) un agente emulsificante para estabilizar las gotas dispersadas.

Las emulsiones son producidas por turbulencia o agitación de la mezcla de petróleo-agua en donde los esfuerzos de corte rompen el líquido dispersándolo en pequeñas gotitas. Sin embargo, dos líquidos inmiscibles no pueden formar por simple agitación una emulsión estable en el tiempo, y es necesaria la presencia de agentes emulsificantes que estabilizan la emulsión. El mismo, reduce la tensión interfasial y disminuye la energía requerida para dividir la fase dispersa en pequeñas gotas.

4.3 Síntesis de emulsiones

4.3.1 Petróleo empleado en la síntesis de emulsiones

Para la síntesis de las emulsiones diagnóstico se empleó petróleo de un yacimiento de la zona provisto por la empresa PlusPetrol S. A. El mismo tiene una densidad de 35° API.

4.3.2 Sistema de agitación

El equipo de agitación utilizado consistió en un tanque cilíndrico con capacidad de 3 litros y un agitador helicoidal, impulsado por un motor marca B. Brawn con un rango de velocidades entre 150 a 1500 rpm.

Es importante destacar que para la síntesis de las emulsiones no se emplearon agentes surfactantes para la estabilización de las mismas. Esta decisión se tomó teniendo en cuenta que la técnica de determinación de hidrocarburo empleada se basa en la determinación colorimétrica de un extracto obtenido al contactar la emulsión con un solvente orgánico, por lo que la presencia de componentes orgánicos provenientes de moléculas de surfactantes, agregados para la estabilización de la emulsión, interferirían en la medición, no pudiéndose establecer cuantitativamente la concentración correspondiente al petróleo emulsionado antes y después del contacto.

Además, como las emulsiones se utilizaron para los contactos inmediatamente después de su síntesis, se consideró que no era necesario el agregado de agentes emulsificantes.

4.3.3 Procedimiento

Para la preparación de las emulsiones, se montó el equipo de agitación y se agregó agua en el tanque de agitación, se procedió a encender el agitador y se reguló la velocidad del mismo. Una vez regulada la velocidad del agitador se agregó un volumen de petróleo determinado y el sistema permaneció en agitación durante una hora para asegurar la dispersión de la emulsión.

Los parámetros manipulados en la síntesis de estas emulsiones fueron la velocidad de agitación, concentración de hidrocarburo en partes por millón en volumen y tiempo de agitación.

Tabla 2: Parámetros de operación empleados en la síntesis de emulsiones.

Velocidad de Agitación (rpm)	900
Concentración de hidrocarburo emulsión I(ppm)	403
Concentración de hidrocarburo emulsión II (ppm)	235
Tiempo de agitación (min)	60

4.4 Determinación del contenido de hidrocarburo de una emulsión

Para la determinación del hidrocarburo contenido en la emulsión inicial (C_0 , ppm) y en el sobrenadante (C , ppm) separado del contacto sólido-líquido, se empleó un método fotométrico extraído de la Norma API RP 45. Esta técnica fue seleccionada debido a su rapidez y por ser suficientemente exacta para la medición de hidrocarburo residual en agua.

4.4.1 Técnica de medición

Para la medición de hidrocarburo se toma la muestra de agua a medir y se realiza una extracción líquido-líquido usando como solvente extractor cloroformo. Luego, mediante el empleo de un espectrofotómetro se realiza la medición del extracto obtenido. Las absorbancias (A) fueron leídas a $\lambda = 400$ nm, correspondiente al cloroformo. La lectura del fotómetro se convierte en partes por millón (ppm) tomando como referencia una curva de calibración determinada previamente para el crudo y el fluido extractor seleccionados.

La espectrofotometría es un método de análisis que se basa en la relación que existe entre la absorción de luz por parte de un compuesto y su concentración, teniendo en cuenta que cada sustancia tiene su propio espectro de absorción.

La Ley de Lambert y Beer es una relación empírica que establece una relación entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la misma, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Su expresión matemática se presenta en la Ecuación 1 y la representación conceptual del fenómeno en la Figura 12:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = a * c * l$$

Ecuación 1 – Ley de Lambert y Beer

En donde I_0 es la intensidad de luz incidente, I la intensidad de luz transmitida, a es la absorptividad, b la longitud o espesor del medio (cubeta) y c la concentración de la solución.

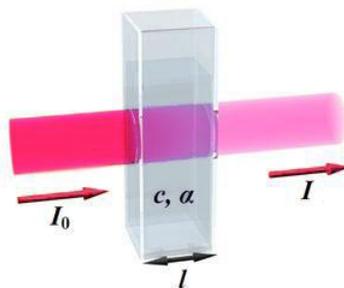


Figura 12: Representación de la transmisión de la luz a través de una muestra

Las mediciones de absorbancia se hacen por comparación entre la muestra a analizar y un estándar arbitrario o referencia. La relación lineal entre absorbancia y concentración que establece la Ecuación 1 está limitada a bajas concentraciones (por debajo de 0,01 M), lo que requerirá diluir las muestras para ingresar al equipo.

4.4.1.1 Equipamiento

Para la determinación de la concentración de hidrocarburo en el extracto se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Nanocolor MACHEREY-NAGEL, Figura 13. Las extracciones líquido-líquido fueron realizadas en ampollas de decantación de 250 mL y el volumen de las muestras fue medido con probetas. Para la manipulación de reactivos y para la preparación de la curva de calibración se emplearon pipetas y matraces aforados de 50 y 100 mL.



Figura 13: Espectrofotómetro UV-Vis Nanocolor MACHEREY-NAGEL.

4.4.1.2 Reactivos

Para la extracción líquido-líquido se seleccionó cloroformo como solvente extractor, para la determinación de la concentración de hidrocarburo de las emulsiones diagnóstico. Para la construcción de la curva de calibración se utilizó el mismo petróleo empleado para la síntesis de estas emulsiones.

4.4.1.3 Procedimiento

La técnica consiste en colocar una muestra de agua con hidrocarburo en una ampolla de decantación. Se agrega agente extractor (cloroformo) y se agita por un período de 2 minutos. Luego, se permite que las fases se separen y se transfiere la fase orgánica a la celda del espectrofotómetro.

Para realizar la lectura en el espectrofotómetro se debe emplear agente extractor puro como patrón de referencia. Finalmente se lee la absorbancia del extracto y se calcula a partir de la curva de calibración la concentración de hidrocarburo en la muestra de agua.



Figura 14: Método de extracción Líquido-Líquido en ampolla de decantación.

4.4.1.4 Curva de calibración

La curva de calibración relaciona concentración con absorbancia. Se construye midiendo la absorbancia de al menos 5 muestras de concentraciones conocidas a una longitud de onda determinada. Luego se determina la función matemática que representa a la recta de calibración a través del tratamiento estadístico de mínimos cuadrados.

Permite realizar la conversión de las lecturas de absorbancia obtenidas con el espectrofotómetro a concentración.

Para la preparación de la curva de calibración, en primer lugar, se preparó una solución stock, midiendo 1 mL de petróleo y llevándolo a 100 mL con agente extractor (cloroformo) en un matraz aforado. Luego, para construir cada uno de los puntos de la

curva, se diluye un volumen medido de la solución stock en 50 mL. del mismo líquido de extracción a utilizar en las extracciones y se mide en cada caso la absorbancia.

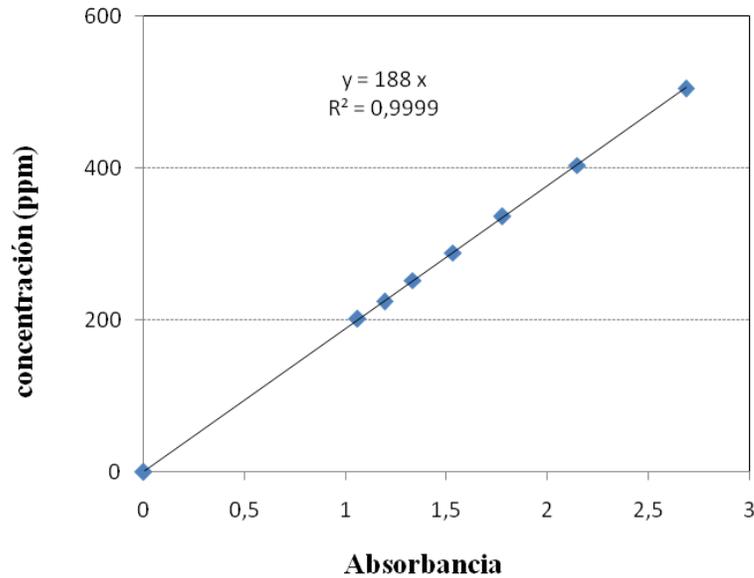


Figura 15: Curva de calibración de la emulsión.

4.5 Retención de hidrocarburo emulsionado en operación batch

Con el fin de estudiar la factibilidad de emplear las PMS en la remoción de hidrocarburos de efluentes acuosos, se realizaron ensayos que consistieron en operaciones de contacto tipo batch de emulsiones oil/ water con partículas magnéticas modificadas.

Esta operación se consideró adecuada para garantizar la dispersión del sólido y el contacto íntimo entre el sólido y las gotas de hidrocarburo emulsionado, de manera de explotar la existencia de fuerzas hidrofóbicas entre las partículas modificadas y el hidrocarburo emulsionado.

En una primera instancia se puso en contacto cierto dosaje de partículas con una emulsión de 406 ppm de hidrocarburo (petróleo regional de 35° API).

En un segundo ensayo cierto dosaje de partículas fueron humedecidas con etanol previo al contacto con una emulsión oil/water de 235 ppm.

Para ambos ensayos se mantuvo constante el tiempo de contacto, dosaje de partículas y tiempo de sedimentación.

4.5.1 Sistema de contacto

El sistema de contacto utilizado está compuesto por un recipiente de vidrio, provisto por un sistema de agitación mecánica, la cual se mantuvo por 60 minutos.

Una vez alcanzado el tiempo de contacto, se permitió un tiempo de sedimentación prudencial, las partículas más finas que no sedimentaron fueron separadas de la emulsión con la ayuda de un magneto.

4.5.2 Contacto con emulsiones

Con el propósito de determinar la performance de las partículas modificadas en la retención de Hidrocarburos se realizaron contactos en los cuales un cierto dosaje de partículas fue suspendido en emulsiones petróleo en agua y fueron sometidos a agitación por un período de tiempo prudencial.

Tabla 3: Parámetros establecidos en las operaciones de contacto.

Dosaje de partículas magnéticas (g/L)	0,635
Tiempo de contacto (min)	60

Durante el primer ensayo de adsorción, pudo observarse cierta dificultad en mantener en suspensión a las partículas PMS debido a su carácter hidrofóbico y su propiedad magnética. Como consecuencia las partículas se agregaban, disminuyendo en forma pronunciada el área interfacial para producir la adsorción del crudo emulsionado en

la fase acuosa. Para la etapa de separación sólido-líquido, la sedimentación fue suficiente para separar las partículas.

Debido a las dificultades encontradas en el primer ensayo para mantener las partículas en suspensión, fue necesario un segundo ensayo, el cual fue realizado humectando las partículas con etanol previo a su suspensión en la fase acuosa, para mejorar su dispersión. Las partículas se mantuvieron sin agregación. Pudo observarse que las partículas no se agregaron, pero fue requerido un proceso de filtración y/o aplicación de campo magnético para separarlas de la fase acuosa.

Posterior al contacto, las partículas fueron separadas de la emulsión con la ayuda de un imán. Finalmente la emulsión remanente se colocó en una ampolla de decantación y se aplicó el método de extracción líquido-líquido antes mencionado con el fin de medir la concentración de petróleo remanente en la emulsión.

Tabla 4: Resultados

Ensayo	Concentración inicial de hidrocarburo en emulsión (ppm)	Concentración final de hidrocarburo en emulsión (ppm)	Capacidad de adsorción mg crudo/g PMS
I	403	145	406
II	235	3	363

Ensayo I:

Luego de 1 hora de tiempo de contacto, la concentración de hidrocarburos en la fase acuosa disminuyó de 403 a 145 ppm, resultando en una capacidad de adsorción de 406 mg de crudo/g sólido, correspondiente a 64%.

Ensayo II:

Luego del tiempo de contacto establecido, la concentración de hidrocarburos disminuyó de 235 a 3 ppm, resultando en una capacidad de adsorción de 364 mg de crudo/g sólido, correspondiente a 98,7 %.

En la Figura 16 se observa el estado de las partículas posterior al contacto con las emulsiones. Es importante destacar que se obtuvieron mejores resultados en el ensayo II. Se aprecia en la imagen que, con el agregado de etanol (derecha), las partículas se mantuvieron

más dispersas y no cambiaron apreciablemente de color. Las partículas de la izquierda se presentan con un apreciable cambio de color debido, a que las mismas se aglomeraron disminuyendo el área de contacto y adsorbiendo el hidrocarburo (HC) en la superficie expuesta. Esto se debe a que las fuerzas de atracción hidrofóbicas y las magnéticas son tan grandes que las partículas magnéticas apolares tienen a agregarse con el fin de disminuir la energía libre del sistema.



Figura 16: a) contacto emulsión + PMS, b) contacto emulsión + PMS + etanol

También cabe destacar que a simple vista se observa en el primer contacto un alto contenido de HC en la emulsión, tornándose en color amarronado. En el segundo contacto (con etanol) se aprecia una emulsión prácticamente transparente, lo que nos da un indicio de que un mayor porcentaje de HC fue adsorbido por las PMS.

En la Figura 17 se puede apreciar la técnica de remoción de las PMS de la emulsión utilizando un magneto.



Figura 17: Remoción de PMS con Magneto.

Las elevadas capacidades de adsorción por unidad de masa de sólido demuestran la afinidad de las partículas por el crudo.

A modo de comparación se analizó la performance con otro sustrato, una arcilla regional, a la cual se le había realizado la misma funcionalización manteniendo los dosajes utilizados. La diferencia principal se basó en el proceso de separación sólido-líquido luego de la adsorción, puesto que en el caso de las partículas magnéticas, al tener las mismas un centro magnético se explotaron fuerzas de atracción electromagnéticas en las mismas para removerlas de la emulsión. En el caso de las arcillas, fue necesario brindarles un mayor tiempo de sedimentación y así poder separar el sobrenadante. Los resultados obtenidos nos permiten concluir que las arcillas tienen una performance mejor que las partículas magnéticas. Esto se debe a que las primeras poseen mayor superficie de contacto que las segundas. En base a los resultados obtenidos nos interesa destacar la importancia de emplear las partículas magnéticas en tecnologías en las que el área de contacto puesta en juego no sea crucial para cumplir con el objetivo planteado.

4.5.3 Regeneración de partículas

La regeneración de las partículas no forma parte del desarrollo de este trabajo, pero es claro que la futura aplicación de dichas partículas en el tratamiento de efluentes contaminados con hidrocarburos, depende fuertemente de la posibilidad que tengan las mismas de ser regeneradas.

4.6 Estudio de adsorción de poliacrilamidas

Una de las técnicas de recuperación mejorada de hidrocarburo muy utilizada en la actualidad es la inundación con polímeros. La técnica consiste en la inyección de soluciones poliméricas en el reservorio con el fin de modificar viscosidad del agua de inyección, lo que permite incrementar la eficiencia de barrido, y por ende la recuperación del petróleo presente en el reservorio.

El inconveniente que se plantea es la remoción de las poliacrilamidas del agua producida. Las poliacrilamidas residuales presentes en el agua producida pueden generar un incremento en la demanda de oxígeno y una viscosidad indeseada en el agua de descarga o de re inyección.

Se planteó como propósito investigar la factibilidad de utilizar partículas magnéticas funcionalizadas para la remoción de poliacrilamidas del agua producida ya que existen antecedentes de esta aplicación. Sin embargo, en estos antecedentes las partículas magnéticas están funcionalizadas con un silano diferente al VTMS, ya que se explota otro principio de separación. La funcionalización se logra injertando un silano con un grupo activo amino, tal como el aminopropilsilano. Dado que en el laboratorio se disponía de arcillas funcionalizadas con este silano, se realizaron ensayos de laboratorio empleando este sustrato, cuya naturaleza química es diferente a la de las partículas magnéticas. Se emplearon partículas de arcillas funcionalizadas con un grupo amino, las cuales fueron estudiadas y caracterizadas por Vergara, 2011. Dicho grupo funcional tiene la cualidad de otorgarle a la molécula un carácter anfotérico, es decir, dependiendo de pH al que sea sometida puede protonarse o desprotonarse. En este punto nos interesó explotar la atracción electrostática entre las partículas funcionalizadas con un grupo amino y la poliacrilamida, la cual posee una carga negativa.

El carácter anfotérico, es de sumo interés, ya que las moléculas de poliacrilamidas adsorbidas sobre la superficie de las partículas podrían ser posteriormente desorbidas al someter a las partículas a un pH, en la cual adquieran cargas positivas. Este comportamiento facilita la regeneración del sustrato.

Dependiendo de los resultados obtenidos, será de interés funcionalizar las partículas magnéticas con el grupo amino.

4.6.1 Retención de poliacrilamidas

La factibilidad de retención de poliacrilamidas del agua producida se estudió a partir de diferentes ensayos, en los cuales se realizaron contactos en operaciones tipo batch de soluciones poliméricas con partículas de arcilla modificadas.

Las partículas de arcilla en estudio fueron suspendidas en la solución polimérica y sometidas a agitación durante un período de tiempo determinado.

Luego de los contactos, las partículas fueron separadas del sobrenadante empleando fuerzas centrifugas, y se determinó la concentración del polímero remanente en el sobrenadante mediante una técnica colorimétrica.

Se realizaron ensayos con diferentes dosajes de arcilla y tiempo de contacto, con el objeto de minimizar estos parámetros en la operación.

4.6.2 Técnica de medición

Para determinar la concentración de polímero tanto inicial como remanente luego del contacto con las arcillas requeridas para el proceso de adsorción, se utilizó el método químico de Bleach según norma API 63, el cual consiste en una medición por espectrofotometría, luego de provocar una reacción química con la muestra y correlacionando a través de una curva de calibración.



4.6.3 Método de bleach

Para el método bleach, API 63, el procedimiento consiste en tomar 2,5 mL de muestra, contactar con 2,25 mL de reactivo y agitar durante 3 minutos mientras se produce la reacción, para después inmediatamente ingresar la muestra al espectrofotómetro y medir la Absorbancia a una longitud de onda de 470 nm.

4.6.4 Equipamiento

Las mediciones de absorbancias fueron realizadas en un espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor, previo a la determinación de la curva de calibración

4.6.5 Materiales

4.6.5.1 FLOPAAM FP 3631s

Son poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas pertenecientes a la serie de polímeros FLOPAAMTM FP de la marca SNF Floerger, específicamente diseñadas para aplicaciones en EOR. Un conjunto de ensayos establecidos por la API 63 son aplicados a las poliacrilamidas para definir si son apropiadas para cada reservorio en particular. La serie ofrece un rango de pesos moleculares, desde 3 a 30 millones de Dalton y un rango de carga aniónica que varía desde 0% a 35 %. Presentan excelente solubilidad y son formulados con aditivos protectores que limitan la degradación. Están disponibles comercialmente en forma de polvo seco o bien en forma de emulsión.

El polímero FP 3631s posee un peso molecular de 20 millones de Dalton y una carga aniónica que ronda el 25% al 30%.

4.6.5.2 Partículas de arcillas

Se emplearon partículas de arcillas sintetizadas y caracterizadas en laboratorio por Vergara, 2011, almacenadas bajo el rótulo LGF industrial.

4.6.5.3 Reactivo Bleach

El reactivo Bleach consiste en:

- 6 g de ácido acético
- 20 g de hipoclorito de sodio (58g/L)
- Llevar a 100 g con agua destilada

4.6.5.4 salmuera

Se empleó salmuera de concentración de sal 6,6 g/L, cuya composición se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5: Composición de la salmuera

Sales	Dosaje (g)
NaCl	11,987
CaCl.2H ₂ O	0,1779
MgCl.6H ₂ O	0,1431

4.7 Parte experimental

4.7.1 Preparación del polímero

La preparación del polímero se llevó a cabo siguiendo lo indicado en la norma API RP 63.

Para preparar el polímero, se adicionó la salmuera a un recipiente colocado sobre un agitador magnético. Se aumentó la velocidad de agitación hasta la formación de un vórtice (Figura 18). Se fue agregando lenta y progresivamente, sobre el hombro del vórtice, el polímero sólido necesario para lograr la concentración deseada. Se disminuyó paulatinamente la velocidad hasta 200 rpm, manteniendo esta condición hasta lograr la disolución.



Figura 18: Representación del vórtice necesario para el agregado de polímero

4.7.2 Contactos polímero con arcillas

4.7.2.1. Estudio del sistema

Basándonos en el principio de atracción electrostática que deseábamos explotar entre las arcilla funcionalizadas y la poliacrilamida, el primer paso fue verificar si efectivamente existía tal fuerza impulsora. Con este objetivo en mente, mediciones de potencial Zeta se llevaron a cabo sobre las arcillas suspendidas en el medio salino antes descripto. Dichas mediciones revelaron que a pH libre, el cual fue de 5,48, el potencial Zeta fue de -4,09 mV. Este resultado, nos permitió concluir que para que ocurra una interacción

exitosa entre el polímero y la arcilla era necesario ajustar el pH, de manera tal que las partículas posean carga neta positiva a los pH ensayados.

Con este propósito las partículas de arcilla fueron humedecidas con HCL 3N y secadas a temperatura ambiente. Mediciones de potencial Zeta confirmaron que posterior a la acidificación las partículas poseían carga neta positiva en el rango de pH de interés.

Con el objetivo de analizar el efecto de la acidificación sobre el potencial Zeta, se determinó el punto isoeléctrico tanto de las arcillas acidificadas como de las arcillas sin acidificar. Para lo cual se realizaron mediciones de potencial Zeta a diferentes pH. Los resultados obtenidos se grafican en la Figura 19.

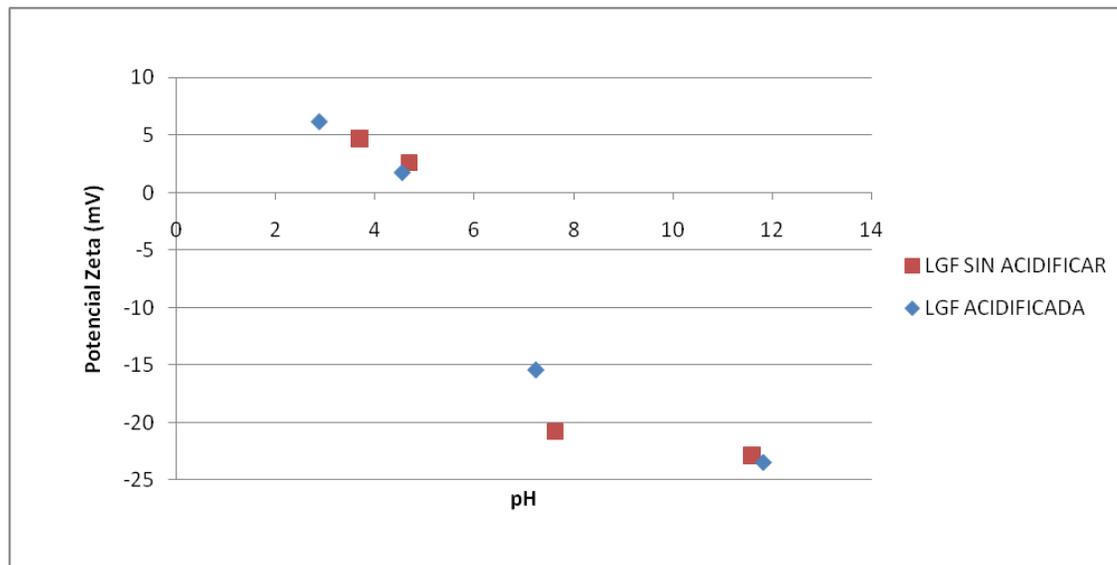


Figura 19: Punto isoeléctrico LGF acidificada y sin acidificar

De la Figura 19, podemos concluir que el proceso de acidificación desplaza el punto isoeléctrico hacia valores más bajos:

- Para LGF sin acidificar el punto isoeléctrico se encuentra en 5,02.
- Para LGF acidificada el punto isoeléctrico se encuentra en 4,82.

Como puede observarse, ambos sistemas presentan rangos con valores de potencial Zeta positivos y negativos. La diferencia principal radica en que LGF acidificada es capaz de desplazar los valores de pH de la salmuera hacia la región de interés, mientras que LGF sin acidificar no.



Queda pendiente, para futuros trabajos de investigación, analizar la diferencia entre acidificar el medio y acidificar la arcilla. Puesto que acidificando el medio no se obtuvieron resultados satisfactorios. Estos resultados dan un indicio de que al acidificar la arcilla, la misma se activa otorgándole al medio propiedades diferentes, que garantizan el éxito de la interacción arcilla-polímero.

4.7.2.2. Contactos

Se realizaron contactos con polímero de 100 ppm y dosajes de arcillas acidificadas de 2 y 3 g/L, ya que en esta instancia nos interesó analizar el efecto del dosaje de arcilla, manteniendo constantes parámetros tales como tiempo de agitación, concentración de polímero y tiempo de sedimentación.

Los resultados obtenidos demostraron un alto grado de retención de poliacrilamida.

Se prepararon 3 muestras de 20 mL de polímero de concentración 100 ppm en vaso de precipitado. En dos de ellos se adicionaron el equivalente de partículas para alcanzar dosajes de 2 y 3 g/L respectivamente, mientras que la tercer muestra no se le agregó arcilla y se utilizó como solución de referencia. Se procedió a agitar en agitador magnético por un periodo de 1 hora. Posteriormente se esperó un tiempo prudencial para la precipitación de las arcillas.

El sobrenadante fue transferido a tubos de ensayos y sometidos a la acción de fuerzas centrífugas por 5 minutos, con el fin de sedimentar las partículas más finas que aún estaban suspendidas en la solución.

Se aplicó el método de Bleach al sobrenadante y se leyeron las Absorbancia con el espectrofotómetro.

El polímero original fue sometido al mismo procedimiento, con el fin de disponer de un estado de referencia fiel, ya que también fue sometido a agitación y centrifugación

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Resultados en el proceso de remoción de poliacrilamida de salmuera.

	pH	Absorbancia	Concentración (ppm)	Porcentaje de Retención
Polímero 3631S	6,75	0,165	110,53	-
LGF (2g/L)	4,65	0,008	5,36	95
LGF (3G/L)	4,33	0,007	4,70	96

Podemos concluir que la arcilla acidificada es capaz de disminuir la concentración de polímero de efluentes acuosos salinos. Al aumentar el dosaje de arcillas la retención de polímero no cambió sustancialmente. Estos resultados indican que debe investigarse la posibilidad de un dosaje óptimo. Adicionalmente se realizaron estudios de sedimentación, con el fin de determinar los tiempos de sedimentación del sustrato luego del proceso de adsorción, y de esta manera analizar la factibilidad de que las mismas sean separadas del sobrenadante sin la necesidad de emplear fuerzas centrifugas.

El estudio consistió en medir la turbidez de una muestra. La turbidez se mide en NTU (unidades nefelométricas de turbidez). El método de medición consiste en medir la intensidad de la luz dispersada a 90° cuando un rayo de luz pasa a través de la muestra.

Se realizaron mediciones de NTU a distintos tiempos, las cuales fueron referidas a un tiempo inicial (NTU0). Las lecturas se realizan con el espectrofotómetro UV/visible Macherey Nagel Nanocolor, operando en modo turbidímetro. Posteriormente se graficó la relación NTU/NTU0 a diferentes tiempos y se obtuvo un gráfico de sedimentación, presentado en la Figura 20.

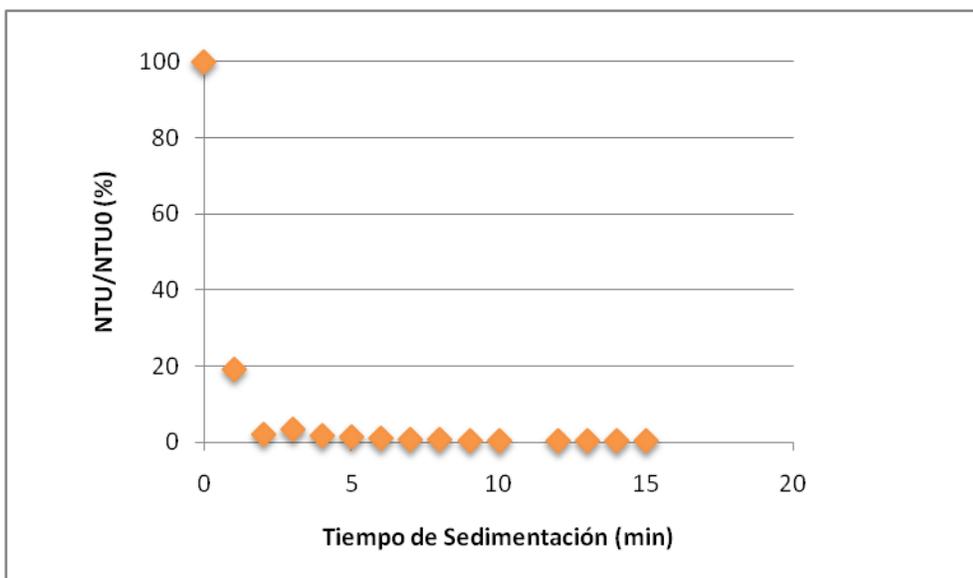


Figura 20: Estudio de sedimentación de la arcilla funcionalizada con grupo amino.

Los resultados obtenidos, demuestran que a los 3 minutos de realizados los contactos, las partículas han sedimentado prácticamente en su totalidad. Este resultado permite concluir que no es necesario utilizar fuerzas centrifugas para sedimentar las partículas de arcilla, fenómeno muy valorado desde el punto de vista industrial.

Las experiencias implementadas, indican que el grupo amino es capaz de interactuar con una poliacrilamida aniónica disuelta en salmuera. Sin embargo, fue necesario activar la arcilla por acidificación previo al contacto para que la separación fuese exitosa. La sedimentación es muy rápida y no se requiere aplicación de fuerzas externas para lograrla.

Queda establecido la necesidad de funcionalizar a las partículas magnéticas con el grupo amino, y analizar la capacidad de adsorción de poliacrilamidas y velocidad de sedimentación para analizar si existe alguna mejora con respecto a la arcilla ensayada en este trabajo. Quedan por explorar factores relevantes que afectan la separación tales como tamaño de partícula, dosificación óptima, tiempo de contacto y concentración de poliacrilamida.

4.8 Síntesis de un fluido magneto reológico

Además de otorgarles hidrofobicidad a las partículas magnéticas, es de nuestro interés analizar su respuesta a campos magnéticos, de manera de establecer en los trabajos

futuros de corto plazo una estrategia para su monitoreo, la cual podría basarse en susceptibilidad magnética. Teniendo este objetivo en mente, en una segunda instancia, se analizó la factibilidad de sintetizar un fluido magneto reológico tanto para las partículas magnéticas originales como para las modificadas, y se estudió la respuesta de ambos frente a campos magnéticos externos.

4.8.1 Reología

La reología es la ciencia que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. El comportamiento reológico se especifica a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. El instrumento utilizado para llevar a cabo ensayos reológicos se llama reómetro. Según el comportamiento reológico, los fluidos pueden clasificarse en tres categorías: Newtonianos, no Newtonianos y viscoelásticos.

En los fluidos Newtonianos existe una proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, por lo que en ellos la viscosidad es constante ($\mu = \eta = \text{cte}$).

Los fluidos no Newtonianos, presentan diversas variaciones en la viscosidad al variar la tasa de corte. Por lo tanto no es una constante.

Según la manera en que se comporta la viscosidad en función de la tasa de corte, se pueden definir tres clases de fluidos: pseudoplásticos, dilatantes y plásticos. Los fluidos pseudoplásticos, son aquellos en los que a medida que aumenta la tasa de corte, la viscosidad disminuye. Los fluidos dilatantes, por el contrario, son aquellos en donde a medida que la tasa de corte aumenta, también lo hace la viscosidad.

Los fluidos viscoelásticos presentan propiedades viscosas y elásticas. Estas sustancias fluyen cuando se les aplica un esfuerzo de corte, pero tienen la particularidad de recuperar parcialmente su estado inicial.

4.8.2 Fluido magneto reológico

Los materiales magneto reológicos (MM), son materiales que responden a la aplicación de un campo magnético con un cambio en su comportamiento reológico. Para la

síntesis del mismo se requiere: 1) partículas magnetizables finamente divididas, 2) agente portador, el cual puede ser líquido, tal como aceite mineral, kerosen, etc. o sólido, siempre y cuando este último tenga la elasticidad suficiente para permitir la orientación de los dipolos ante el campo magnético externo, 3) agente surfactante.

Para la síntesis del mismo el agente portador seleccionado en este trabajo fue líquido.

4.8.3 Síntesis del fluido magneto reológico

Como fue mencionado, se prepararon dos fluidos cuya propiedad magneto reológica será investigada. En uno se utilizaron partículas magnéticas comerciales y en el otro las partículas magnéticas funcionalizadas. Para la síntesis de ambos fluidos se empleó aceite Dow Corning 200 como fluido portador, cuya viscosidad dinámica y densidad a 25,2°C son 215mPa.s y 1075 kg/m³. Al fluido portador se le adicionó las partículas originales (PM) y silanizadas (PMS) en cantidad suficiente para alcanzar 30 g/L y ácido oleico como surfactante.

4.8.4 procedimiento para preparar el fluido magneto reológico

Para la síntesis del fluido magneto reológico, se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Se dispuso de un tubo de ensayo limpio y seco en balanza analítica
- 2) Se pesó un volumen igual a 10 g del fluido portador seleccionado.
- 3) Se adicionaron las partículas vírgenes comerciales y/o modificadas, para alcanzar un dosaje de 30 g/L.
- 4) Se añadió una gota de ácido oleico como agente surfactante.
- 5) La suspensión obtenida fue sometida a esfuerzos vibracionales en un equipo Vortex para asegurar que las partículas se mantengan suspendidas.

4.9 Determinación de respuesta magneto reológica

4.9.1 Técnica de determinación

Se realizaron ensayos rotacionales siguiendo siempre un programa de variación de la tasa de corte $\dot{\gamma}$ en forma incremental, barriendo un rango determinado y utilizando una geometría específica para el ensayo.

Se observó para distintas intensidades de campos magnéticos la respuesta del esfuerzo cortante τ (y, en consecuencia su viscosidad η) al ir variando la tasa de corte. Los resultados obtenidos fueron volcados en gráficos de η en función de $\dot{\gamma}$.

4.9.2 Equipamiento

Para el análisis de respuesta magneto reológica de los fluidos se utilizó un reómetro Anton Paar MC302 (Figura 21), con cámara de termostatación MODELO: P-PTD200/56, geometría PP20/MRT/TI (plato-plato) acoplado a una celda magneto reológica MRD 70/1T MAGNETORHEOLOGICAL DEVICE EXTENDED, con aplicación de campo vertical al sistema de platos hasta 1 Tesla y control de temperatura: 20 a 70°C. El estudio se realizó a 25 °C.



Figura 21: Reómetro Anton Paar MCR 302.



Figura 22: Geometría PP20/MRT/TI acoplado a una celda magneto reológica MRD 70/1T

4.9.3 Procedimiento de medición y resultados

Para la determinación de la respuesta magneto reológica se muestreó 1,5 mL a partir de:

- 1) fluido portador (referente)
- 2) fluido portador aditivado con partículas magnéticas vírgenes suspendido (PM), identificado como **MMPM**
- 3) fluido portador aditivado con partículas magnéticas funcionalizadas suspendidas (PMS), identificado como **MMPMS**

Los tres sistemas fueron medidos en la celda MRD 70/1T del reómetro MC302 Anton Paar, bajo el mismo protocolo. Se realizaron ensayos rotacionales en ausencia y presencia de campos magnéticos, los que fueron originados al aplicar intensidades de corriente de 2 A y 1 A. Los ensayos se realizaron a 25 °C y en un rango de tasas de corte de 0,01 a 10 s⁻¹, con muestras independientes en cada medición, comenzando con un campo

generado por 2 A, luego por 1 A y finalmente desmagnetizando el equipo, ensayo identificado como sin campo.

Las lecturas fueron computarizadas y se obtuvieron datos de viscosidad en función de la tasa de corte, para las distintas intensidades de campos aplicadas. Esto permitió extraer conclusiones acerca del comportamiento de las partículas vírgenes y modificadas frente a un campo magnético externo.

La Figura 23 presenta los resultados del comportamiento reológico obtenido.

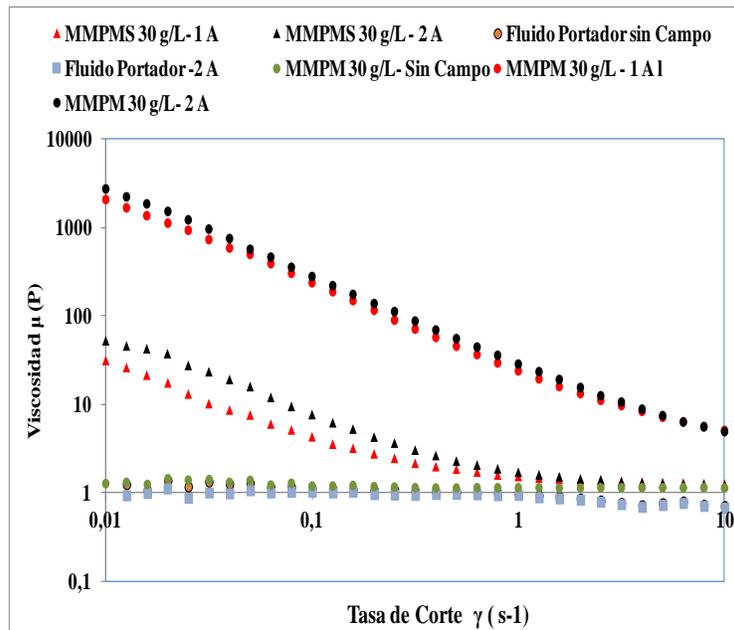


Figura 23: Comportamiento reológico de los fluidos portador y los fluidos MMPM y MMPMS.

De la Figura 23 podemos obtener las siguientes conclusiones:

- El fluido portador muestra un comportamiento Newtoniano ($\mu = 1,3$ P) y no presenta cambios reológicos con la aplicación de campo magnético, para las condiciones estudiadas.
- El fluido constituido por partículas magnéticas originales, en ausencia del campo aplicado, presenta un comportamiento Newtoniano.
- Los fluidos sintetizados tanto con partículas vírgenes como con modificadas, se comportan como materiales magneto reológicos, debido a las variaciones en las

viscosidades para tasas de corte especificadas, cuando son sometidos a campos magnéticos externos.

La respuesta producida en los materiales magneto reológicos, es el resultado de la polarización inducida en las partículas suspendidas mediante la aplicación de un campo externo. La interacción entre los dipolos inducidos resultantes, obliga a las partículas a formar estructuras en forma de columna, paralelas al campo aplicado. Este tipo de estructuras forman una estructura similar a una cadena, la cual restringe el movimiento del fluido dando lugar a un incremento en las características viscosas de la suspensión, Figura 24. La energía mecánica necesaria para producir estas estructuras tipo cadena se incrementa conforme se aumenta el campo aplicado, produciéndose un esfuerzo dependiente del campo.

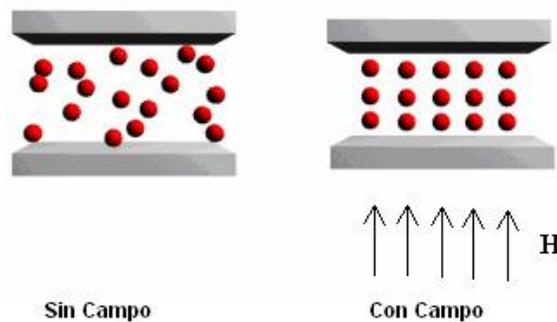


Figura 24: Disposición de las partículas suspendidas sin y con la aplicación de campo magnético.

La Figura 25 es una imagen de la muestra del fluido MMPM dispuesto en la celda del reómetro luego de haber sido sometida al ensayo de rotación con la aplicación de un campo magnético de intensidad 2 A. Se observa que las partículas PM se disponen en forma columnar, tal como lo sugiere el esquema de la Figura 24.



Figura 25: Disposición de las partículas PM luego de la medición reológica del MMPM con la aplicación de un campo magnético de 2A.

Para ambos fluidos la viscosidad aumenta con la magnitud del campo aplicado. Las partículas originales presentan un notable aumento de viscosidad con referencia al fluido portador y un comportamiento pseudoplástico en todo el rango de tasas de corte analizado.

Para la menor tasa de corte, $0,01 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad resulta 2070 P y 2730 P para el campo generado por la corriente de 1 A y 2 A respectivamente. Cuando la tasa de deformación supera el valor de $2,5 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad se independiza del campo, manteniendo el comportamiento pseudoplástico, alcanzado 4,9 P para 10 s^{-1} .

Por otra parte, el fluido constituido por partículas modificadas presenta una respuesta menos marcada en la viscosidad y un comportamiento reológico diferente con referencia al constituido por las originales. Su comportamiento es pseudoplástico hasta una tasa de $1,7 \text{ s}^{-1}$, a partir de la cual se convierte en Newtoniano e independiente del campo aplicado. Para la menor tasa de corte, $0,01 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad resulta 52 P y 31 P para el campo generado por la corriente de 2 A y 1 A respectivamente. Para 10 s^{-1} la viscosidad es la misma que el fluido portador, indicando que la deformación ha roto el arreglo de las partículas dispuestas en columna y el campo magnético deja de afectar la estructura del fluido.

Por lo tanto, el comportamiento magneto reológico del fluido depende fuertemente de las propiedades interfaciales de la partícula con la que se ha conformado, ya que manteniendo el fluido portador y la concentración de las partículas los resultados difieren en forma pronunciada.



Capítulo V

CONCLUSIONES Y BIBLIOGRAFÍA

5. CONCLUSIONES

En vista de los objetivos planteados y basándonos a los resultados obtenidos durante la realización del presente trabajo, es posible concluir que:

- Es factible modificar la naturaleza hidrofílica de las partículas magnéticas mediante reacción química de silanización, obteniéndose un producto hidrofóbico.
- Las técnicas de caracterización aplicadas al producto obtenido, dan cuenta del éxito de la modificación tanto física como química.
- En los ensayos de adsorción de hidrocarburos se obtuvieron altos grados de retención.
- Es viable la aplicación de partículas magnéticas modificadas mediante silanización en el tratamiento de emulsiones oil/water.
- Deben realizarse estudios para analizar la regeneración de las partículas magnéticas.
- El grupo amino es capaz de interactuar con una poliacrilamida aniónica disuelta en salmuera.
- Queda pendiente funcionalizar las partículas magnéticas con el grupo amino, y realizar un análisis comparativo con respecto a la poliacrilamida ensayada.
- Deben explorarse parámetros que afectan la separación tales como tamaño de partícula, dosificación óptima, tiempo de contacto y concentración de poliacrilamida.
- Se sintetizó con éxito un fluido magneto reológico.
- Los fluidos sintetizados tanto con partículas vírgenes como con modificadas, se comportan como materiales magneto reológicos.
- El comportamiento magneto reológico del fluido depende fuertemente de las propiedades interfaciales de la partícula con la que se ha conformado.
- Luego de la silanización, las partículas pierden carácter magnético.



6. REFERENCIAS

1. A. P. I. (API), Recommended Practices for Evaluation of Polymers Used in Enhanced Oil Recovery Operations. API 63. 1990.
2. Claramonte Lucas y Fernández Laura (2014) Modificación de nanopartículas de circonita y síntesis de nanofluidos para su potencial aplicación en la recuperación mejorada de petróleo, Tesis de Grado, Carrera Ingeniería Química Universidad Nacional del Comahue.
3. Fernández, L.; Claramonte, L. (2015) Comportamiento reológico de nanofluidos para la recuperación mejorada de petróleo, Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas CLICAP 2015- San Rafael, Mendoza- Argentina
4. Fernández Laura, González Esteban, Tealdi María, Choque Jessica, Pizarro Agustín (2017), Estudio de inyectividad de un nanofluido para su aplicación en un proceso de recuperación mejorada de petróleo (CEOR), CAIQ2017 - IX Congreso Argentino de Ingeniería Química, Bahía Blanca, Buenos Aires-Argentina, 6 al 9 de Agosto. Resumen: Pág: 69, ISSN: 1850-3500. Trabajo completo, Pág 1-6, ISSN: 1850-3519.
5. Fletcher A.J.P, SPE, Parr Systems Pty. Ltd and Davies J.P, University of Bristol- (2010) How EOR can be transformed by nanotechnology- SPE 129531
6. Gomez, E., Procak, C., Camusso, A., Nuñez, Y., Browne, T., de la Fuente, M.V. y Somaruga, C. (2014), Tracers for Monitoring Multiple Hydraulic Fracturing in Argentina. Tracers and Tracing Methods (Tracer 7), Marruecos, 13-15 de Octubre.



7. Mesquida C., Soria C., Soldati A, Ramos de Debiaggi, S., (2014), Caracterización Magnetoreológica de coloides con base aceite, con partículas magnéticas de Fe y Ni. 99^a Reunión Nacional de la Asociación Física argentina 22 al 25 de septiembre Tandil, Buenos Aires.
8. Miranda C. R., de Lara L. S. and Tonetto B. C. (2012), Stability and Mobility of Functionalized Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications. SPE 157033, presented at the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference held in Noordwijk, The Netherlands.
9. Mohsen Seid Mohammadi, Jamshid Moghadasi, and Saeed Naseri. (2014), An Experimental Investigation of Wettability Alteration in Carbonate Reservoir Using γ -Al₂O₃ Nanoparticles. Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 3, No. 2, pp. 18-26.
10. Ogolo N. A., Olafuyi O.A. and Onyekonwu M. O. (2012), Enhanced Oil Recovery using Nanoparticles, SPE 160847, presented at the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition held in Al-Khobar, Saudi Arabia.
11. Saebom Ko, Hyunjae Lee and Chun Huh, (2016). Efficient removal of EOR Polymer from produced water using magnetic nanoparticles and regeneration/re-use of spent particles. University of Texas at Austin- SPE- 179576-MS.
12. Spencer J., Bucior D., Tracerco Technologies, Catlett R., Lolon E., Marathon Oil company (2013) Evaluation of horizontal wells in the Eagle Ford using oil-based chemical tracer technology to optimize stimulation design. SPE 163846.



13. Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F. (2011), Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 78, 431–437.

14. Vergara Barril Eduardo Raúl, Aplicación tecnológica de Arcillas Regionales Modificadas para el cuidado del Medioambiente y la Salud, tesis Carrera Ingeniería Química, Universidad Nacional del Comahue, 2011.

15. Yoshida Wayne, Castro Robert P., Jou Jeng-Dung, and Cohen Yoram (2001). Multilayer Alkoxysilane of oxide surfaces, *Langmuir* 17 5882-5888.

16. Zubakova L.B, Borisova V.N, Koroleva S.K, Davydox V.Y, Filatova G.N. (1987). *Zh Pri Khim.* 60, 1491.