

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Síntesis y caracterización de nano esferas de sílice mediante el método sol-gel y sol-gel modificado para ser utilizadas como soporte de trazadores en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano.

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la **Br. Giordana Suárez Hernández** para optar al título de Licenciada en Química

Caracas, octubre de 2015


Hoja de Compromiso

Yo Profesor Carlos China Investigador de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Lic. Dayana Licón Investigadora del laboratorio adscrito a la gerencia de investigación estratégica en yacimientos y exploración (EYIE por sus siglas) de PDVSA-Intevep, certificamos que, el presente Seminario de Investigación, titulado:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANO ESFERAS DE SÍLICE MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL Y SOL-GEL MODIFICADO PARA SER UTILIZADAS COMO SOPORTE DE TRAZADORES EN YACIMIENTOS PETROLÍFEROS DE CRUDO MEDIANO-LIVIANO.”

Que presenta la Br.Giordana Suarez para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el laboratorio adscrito a la gerencia de investigación estratégica en exploración y yacimientos de PDVSA-Intevep (EYIE por sus siglas), bajo nuestra dirección, durante los años 2014 y 2015, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, ____ de octubre de 2015



Tutor
Dr. Carlos China
UCV



Tutor
Lic. Dayana Licón
PDVSA-Intevep

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANO ESFERAS DE SÍLICE MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL Y SOL-GEL MODIFICADO PARA SER UTILIZADAS COMO SOPORTE DE TRAZADORES EN YACIMIENTOS PETROLÍFEROS DE CRUDO MEDIANO-LIVIANO”**, presentado por la Br. Glordana Suárez Hernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dr. Carlos China
Tutor



Lic. Dayana Licón
Tutor



Dr. Vincent Piscitelli
Jurado



Dra. Karla Quintero
Jurado

AGRADECIMIENTOS

A Dios, familia, profesores y amigos.

RESUMEN

Este trabajo resume los resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas de sílice con morfología esférica la cual se llevó a cabo mediante dos procedimientos experimentales vía sol-gel y vía sol-gel modificado, en los cuales se estudiaron 2 parámetros de importancia, la velocidad de agregación del precursor de sílice (gota a gota o en un sólo paso) y el tipo de agitación empleado durante la síntesis (agitación magnética o ultrasonido), lo que permitió evaluar el efecto de estos en el diámetro final de las esferas obtenidas. El primer procedimiento experimental consistió en la síntesis de esferas de sílice vía sol-gel modificado con surfactante como agente templante en la reacción de polimerización del sílice para la obtención final de esferas de óxido de silicio basado en la estabilización de partículas por efectos estéricos, dicha metodología se realizó a pH ácido obteniendo como resultado, al evaluar los parámetros antes mencionados, cuatro sólidos caracterizados mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y área BET.

El diámetro promedio obtenido para estos cuatro sólidos es en el orden de las micras, siendo estos:

Sólido 1 (síntesis bajo agitación magnética y TEOS en un sólo paso): 8 μm .

Sólido 2 (síntesis bajo agitación magnética y TEOS tasa de goteo 0,6 mL/min): 9 μm .

Sólido 3 (síntesis bajo ultrasonido y TEOS en un sólo paso): 5,2 μm .

Sólido 4 (síntesis bajo ultrasonido y TEOS tasa de goteo 0,6 mL/min): 8,5 μm .

Por otra parte, el segundo procedimiento experimental, se basó en la síntesis de esferas vía sol-gel siguiendo la metodología de stober [32], la cual se basa en síntesis a pH básico, en donde el agente responsable de la morfología de las partículas es el amonio, siendo esto asociado a la estabilización de partículas por efectos electrostáticos. En este procedimiento se evaluó un parámetro extra a los evaluados en el procedimiento 1 (la temperatura) por lo que se obtuvo como resultado seis sólidos

caracterizados mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y área BET.

El diámetro promedio obtenido para estos seis sólidos es en el orden de los nanómetros, siendo estos:

Sólido 1 (síntesis bajo agitación magnética y TEOS en un sólo paso): 104 nm.

Sólido 2 (síntesis bajo agitación magnética y TEOS tasa de goteo 0,6 mL/min): 263 nm.

Sólido 3 (síntesis bajo ultrasonido y TEOS en un sólo paso): 43 nm.

Sólido 4 (síntesis bajo ultrasonido y TEOS tasa de goteo 0,6 mL/min): 66 nm.

Sólido 5 (síntesis bajo agitación magnética y TEOS en un sólo paso, T= 50°C): 66 nm.

Sólido 6 (síntesis bajo agitación magnética y TEOS tasa de goteo 0,6 mL/min T= 50°C): 90 nm.

Comparando ambas metodologías empleadas, los sólidos sintetizados via sol-gel modificado arrojaron diámetros mayores que los sintetizados via sol-gel, estos últimos sólidos poseen el diámetro y morfología adecuada para ser el soporte de agentes fluorescentes en investigaciones futuras los cuales deberán ser sometidos a pruebas estáticas y dinámicas para su posterior uso como trazadores en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano.

INDICE

1.INTRODUCCIÓN.....	1
2.REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Sistema petrolífero	4
2.2 Yacimiento	5
2.3 Trazadores y sus características.....	6
2.4 Tipos de trazadores	6
2.4.1 De acuerdo a su naturaleza química:	7
2.4.2 Por su comportamiento en yacimiento:	8
2.4.3 Por su estado de agregación	9
2.5 Tipos de pruebas de trazadores.....	11
2.5.1 Prueba de trazadores en un solo pozo (Single well tracer test, SWTT).....	11
2.5.2 Prueba de trazadores entre pozos (Inter wells tracer test, IWTT)	13
2.6 Aplicabilidad de los trazadores.....	14
2.7 Inyección de trazadores en Venezuela.....	16
2.8 Evolución de los trazadores en el tiempo	17
2.9 Nanociencia y nanotecnología	18
2.10 Nanopartícula	18
2.11 Nanociencia y nanotecnología: Aplicaciones a la industria del petróleo	19
2.11.1 Perforación y producción.....	19
2.11.2 Recuperación mejorada de petróleo (RMH).....	20
2.11.3 Refinación y procesamiento	20
2.11.4 Exploración y caracterización de yacimientos de hidrocarburos	22
2.12 Metodología sol-gel [29]	22
2.13 Etapas de la síntesis de compuestos de sílice vía sol-gel	23
2.13.1 Preparación del sol	23
2.13.2 Gelificación.....	25
2.13.3 Secado.....	26

2.13.4 Tratamiento térmico o calcinación	27
2.14. Síntesis de nanopartículas de sílice	27
2.15 Estabilización de nanopartículas.....	29
2.15.1 Estabilización electrostática	29
2.15.2 Estabilización estérica	30
2.16 Propiedades de las soluciones surfactantes	33
3. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	37
3.1 Hipótesis	37
3.2 Objetivos	37
3.2.1 Objetivos general	37
3.2.2 Objetivos específicos	37
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
4.1 Reactivos	39
4.2 Equipos	39
4.3 Síntesis de nano esferas de sílice.....	40
4.3.1 Método sol-gel modificado con surfactantes pH ácido	40
4.3.2 Método sol-gel pH básico	42
4.4 Análisis y caracterización	44
4.4.1 Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	44
4.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	45
4.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	46
4.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	47
4.4.5 Adsorción de Nitrógeno	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1 Síntesis	53
5.2 Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	56
5.3 Difracción de rayos X.....	59
5.4 Microscopía electrónica de barrido	61
5.5 Adsorción de Nitrógeno	68

6. CONCLUSIONES.....	75
7. RECOMENDACIONES	76
8. BIBLIOGRAFÍA.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Elementos básicos de un sistema petrolero [9].	4
Figura 2. Procesos de migración y acumulación del petróleo [9].	5
Figura 3. Clasificación de trazadores	10
Figura 4. Representación esquemática de pruebas de trazadores de partición en un pozo y su hidrólisis dentro del mismo.	12
Figura 5. Perfil general de producción del trazador primario (éster) y del trazador secundario (alcohol) en una prueba de trazadores en un solo pozo [11].	13
Avance de los Trazadores	14
Período de Producción. Separación de los Trazadores.....	14
Figura 6. Representación esquemática de la prueba de trazadores entre pozos. (tomado de Cooke, 1971)	14
Figura 7. Respuesta a la prueba de trazadores de un yacimiento con tendencia direccional de flujo.....	15
Figura 8. Línea de tiempo uso de trazadores en Venezuela.	16
Figura 9. Clasificación de trazadores de acuerdo a su evolución.	17
Figura 10 Micela: agregado de moléculas de tensoactivo.....	34
Figura 11. Micrografía del producto obtenido al utilizar Pluronic F127 y CTABr. (esferas con superficie lisa) [40].....	35
Figura 12 Esquema experimental para la síntesis y caracterización de nano esferas de sílice a pH ácido.	41
Figura 13 Esquema experimental para la síntesis y caracterización de nano esferas de sílice a pH básico.....	43
4.4 Técnicas de análisis y caracterización.....	44

Figura 14. Espectrofotometro Nicolet modelo Magna IR 760.....	44
Figura 15. Equipo X'PertPRO de PANalytica	45
Figura 16. Microscopio electronico de barrido marca FEI modelo Quanta FEG 250 ubicado en La gerencia de analítica de PDVSA-Intevep.	46
Figura 17. Microscopio electronico de transmisión ubicado en la gerencia de analitica de PDVSA-Intevep.....	48
Figura 18. Representacion esquematica de los seis tipos de isothermas de adsorción. (Webb y Orr, 1997).....	50
Figura 19. Equipo de adsorción a temperatura programada de N ₂ marca Micromeritics.	52
Figura 20. Espectros FTIR s1, AM-1 y TEOS.....	57
Figura 21. Difractogramas sólidos sintetizados vía sol-gel modificado a) AM-1 b) AM-2 c) US-1 d) US-2	59
Figura 22. Difractogramas sólidos sintetizados vía sol-gel.....	60
Figura 23. Micrografías de solidos sintetizados vía sol-gel modificado a) AM-1 b) AM - 2 c) US-1 d) US-2	62
Figura 24. Curvas de distribución de tamaño de sólidos sintetizados bajo metodología experimental 1	62
Figura 25. Micrografia de sólido S1 sintetizado vía sol-gel.....	63
Figura 26. Micrografias de solidos sintetizados vía sol-gel.....	65
Figura 27. Curvas de distribución de tamaño de sólidos sintetizados vía sol-gel	66
Figura 28. Área superficial BET para cada uno de los sólidos sintetizados vía sol-gel modificado.....	69
Figura 29. Distribución de tamaño promedio de poro para las muestras sintetizadas vía sol-gel modificado.....	70
Figura 30. Isothermas de adsorción para los sólidos sintetizados via sol-gel modificado.	71
Figura 31. Área superficial BET para cada uno de los sólidos sintetizados vía sol-gel.	72

Figura 32. Distribución de tamaño promedio de poro para las muestras sintetizadas vía sol-gel.	73
Figura 33. Isotermas de adsorción para los sólidos sintetizados vía sol-gel.	74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de las síntesis de nano esferas de sílice	53
Tabla 2. Principales bandas de vibración del FTIR de la sílice [50].	58
Tabla 3. Resultados de Adsorción de Nitrógeno.	68

ANEXOS

Calculo de rendimiento de la reacción	84
Metodología sol-gel	84
Metodología sol-gel modificada	84
Calculo de relación molar de los reactivos	85
Micrografías de los sólidos sintetizados	86
Tablas de datos de distribución de tamaño de poro	92

1. INTRODUCCIÓN

Un sistema petrolífero es un sistema fisicoquímico dinámico de crudo y gas generado y acumulado, ubicado geológicamente en espacio y tiempo. Para definir un sistema petrolífero se requieren los siguientes elementos: roca madre madura, la expulsión de hidrocarburos, migración secundaria de los hidrocarburos expulsados, la acumulación y retención de los hidrocarburos siendo este último conocido como la formación de un yacimiento [1]

Los yacimientos son una acumulación natural de hidrocarburos en el subsuelo económicamente rentable. Ciertas condiciones fundamentales deben estar presentes para que exista un yacimiento, como son: la porosidad y la permeabilidad de la roca, que representa la facilidad con que los fluidos se desplazan a través del medio poroso [2], la determinación experimental de estos factores permite caracterizarlos y para lograr este objetivo han surgido herramientas como los trazadores.

Un trazador es un compuesto químico disuelto bien sea en agua o en gas, el cual es introducido al yacimiento a través de los pozos inyectoros, junto a los fluidos de inyección, para posteriormente realizar el seguimiento de su migración hacia los pozos productores más cercanos y así identificar la irrupción del trazador para obtener una mejor descripción del yacimiento. Entre las características que permiten detectar las pruebas de trazadores se encuentran: dirección preferencial de flujo, comunicación vertical y horizontal entre los pozos y las arenas productoras, eficiencia de barrido a través de todo el medio poroso, canalización, estratificación, distribución de permeabilidad, existencia de barreras de flujo, saturaciones de crudo residual y heterogeneidades, estimación de velocidades relativas de los fluidos inyectados y

determinación de saturaciones de los fluidos, lo que se engloba en el monitoreo y caracterización de yacimientos.

La técnica de trazadores en la industria petrolera, ha evolucionado en la búsqueda de compuestos y técnicas que involucren límites de detección cada vez más bajos, de fácil acceso en el mercado y de un impacto ambiental cada vez menor [3]. Actualmente está en desarrollo una tecnología basada en nanopartículas.

La nanociencia y nanotecnología implican la miniaturización de los materiales controlados en la escala nanométrica, donde sus propiedades son significativamente diferentes de la de sus respectivos homólogos. El término también se refiere al diseño, producción y la implementación de dispositivos nano estructurados y sistemas a nano escala. En otras palabras, es un área que se centra en la producción de estructuras y materiales con control sobre sus propiedades durante la miniaturización y el uso de tales propiedades para el desarrollo de materiales funcionales mejores y dispositivos inteligentes. El término nanopartículas se utiliza para describir una amplia variedad de materiales con distribución de tamaños de 1 a 100 nm.

De acuerdo con las definiciones del *British Standard Institute* "nanopartículas son las partículas con una o más dimensiones menor a 100 nanómetros (nm)" [4]. La nanotecnología, surgió como una herramienta principalmente aplicada a la medicina, y biotecnología correspondiendo a la liberación de fármacos. Sin embargo, en la industria del petróleo ha sido aplicado en la cementación de pozos, fluidos de perforación y las actuales investigaciones han sido dirigidas a la utilización de nanopartículas para ser empleadas como trazadores en yacimientos petrolíferos.

En Venezuela, la utilización de trazadores ha sido una herramienta que ha permitido caracterizar los yacimientos, sin embargo, a pesar de ser un país rico en

petróleo [5], los análisis de trazadores han sido realizados por empresas internacionales, lo que se traduce en altos costos de contratación para la inyección, detección y análisis de trazadores [6], por lo que es de gran importancia el estudio y producción de nuevos trazadores sintéticos que puedan ser utilizados como herramientas de monitoreo y caracterización de yacimientos petrolíferos con el fin de desarrollar tecnologías avanzadas en el área (autóctonas), lo que se traduce en un mayor conocimiento y mejor aplicación de esta herramienta en los yacimientos venezolanos, en pro del completo desarrollo tecnológico del país. Todo esto se traduce en un aumento en el factor de recobro.

La síntesis de trazadores basados en nanopartículas se fundamenta en las distintas propiedades que estas poseen, dependiendo de su tamaño, forma, estructura, composición química, funcionalidad superficial, entre otras. Las propiedades finales de un material compuesto dependerán en gran medida de ello, lo que significa que la elección de nanopartículas adecuadas para cada sistema es un punto de crucial importancia [7]. De acuerdo a esto, se han realizado estudios para determinar la forma y composición ideal que debería tener el soporte de un trazador basado en nanopartículas para ser inyectado a un yacimiento petrolífero. De esto resalta que las características apropiadas para un soporte de este tipo deben ser de forma esférica y de composición silícea en la mayoría de su composición [8].

En este sentido, esta investigación va dirigida a la síntesis y caracterización de Nanopartículas de sílice (SiO_2) con morfología esférica empleando el método sol-gel y sol-gel modificado, para ser utilizados como soporte de trazadores en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistema petrolífero

Un sistema petrolífero convencional requiere cuatro componentes: roca generadora, roca yacimiento, trampa y sello [2]. y está constituido por dos subsistemas o procesos:

- 1) Un sistema generativo que provee el petróleo. Este subsistema controlado por procesos químicos, que consisten en la transformación bioquímica de la materia orgánica en descomposición a querógeno (diagénesis) y la transformación por temperatura para la generación del crudo y gas (catagénesis).
- 2) Un sistema de migración y entrapamiento que determina la o las direcciones de migración y llenado de los yacimientos, para producir acumulaciones de importancia económica.

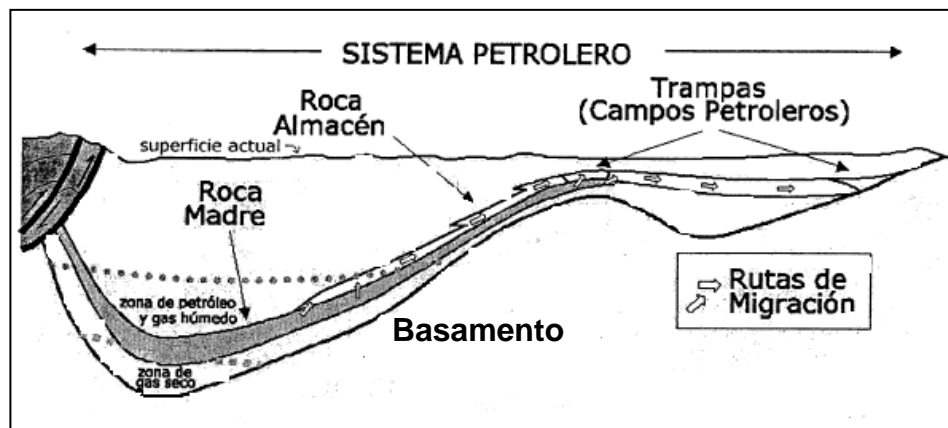


Figura 1. Elementos básicos de un sistema petrolero [9].

2.2 Yacimiento

La sumatoria de eventos que transcurren desde la generación de fluidos orgánicos por parte del querógeno hasta la formación de un yacimiento de crudo o gas, ha sido englobada bajo el nombre genérico de migración. La migración comprende el proceso de transporte del petróleo, desde su roca madre, hasta su lugar de acumulación. En este sentido, la literatura distingue tres tipos de migración: primaria, es el movimiento del bitumen hasta su salida de la roca madre; secundaria, el transporte de petróleo a través de rocas más permeables que la roca fuente, hasta su lugar de acumulación, yacimientos [9] y migración terciaria que se refiere a los hidrocarburos redistribuidos debido a eventos tectónicos como plegamiento, fallamiento o sobrecorrimiento resultando en una nueva acumulación [10].

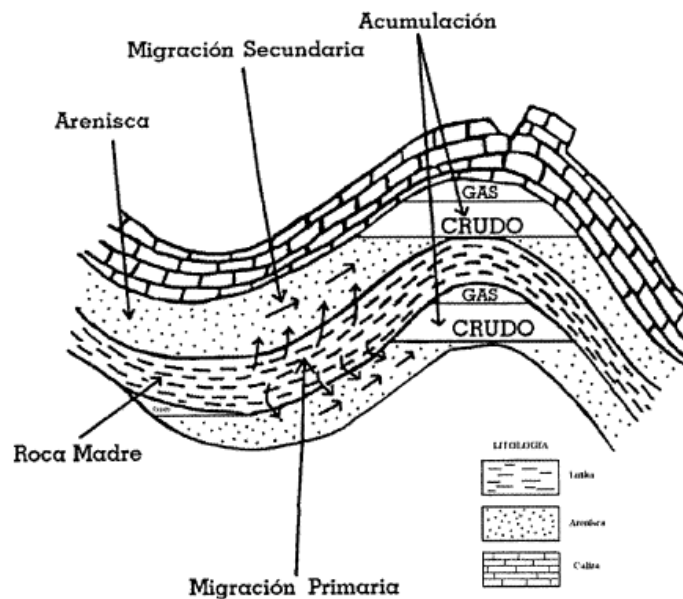


Figura 2. Procesos de migración y acumulación del petróleo [9].

Para que la acumulación de hidrocarburos (formación de yacimiento) tenga lugar, deben estar presentes condiciones fundamentales como lo son, la porosidad y permeabilidad de la roca. La determinación experimental de estos factores permite caracterizarlos y, para lograr este objetivo, han surgido herramientas como los trazadores

2.3 Trazadores y sus características

Un trazador es un compuesto químico disuelto bien sea en agua o en gas. Este es introducido al yacimiento mediante los pozos inyectores, junto a los fluidos inyectados, para posteriormente realizar el seguimiento de su migración hacia los pozos productores más cercanos y, así, poder identificar la irrupción del trazador y obtener una mejor descripción del yacimiento. Para que un trazador pueda ser considerado como candidato en una potencial prueba de trazadores, debe cumplir con ciertas características o propiedades como lo son: ser térmica, química y microbiológicamente estable; alta solubilidad; ser un compuesto químico ajeno al yacimiento; Detectable a bajas concentraciones; amigable con el ambiente; bajo costo y de alta pureza [3].

2.4 Tipos de Trazadores

No existe una clasificación establecida o aceptada por la industria petrolera para los trazadores debido a que cada autor, o investigador, le asigna una clasificación de acuerdo a sus necesidades. Sin embargo, presentamos a continuación, la clasificación establecida por Guerra y colaboradores, 2008 [3].

2.4.1 De acuerdo a su naturaleza química:

Trazadores orgánicos: Son compuestos químicos que contienen carbono, formando enlaces covalentes carbono - carbono o carbono - hidrógeno, exceptuando los carburos, los carbonatos y los óxidos de carbono. En muchos casos contienen oxígeno, nitrógeno, azufre u otros elementos. Dentro de este grupo de trazadores geoquímicos podemos mencionar los alcoholes, los ésteres, los perfluorocarbonos, entre otros [3].

Ejemplos prácticos de experiencias realizadas con este tipo de trazadores han sido citados en el estado del arte de Guerra y colaboradores en el 2008 [3] los cuales pueden ser consultados en los trabajos de los siguientes investigadores: Greenkorn, 1962; Wagner, Beker y Scott, 1974; Wagner, 1977; Gregory y Kocsis, 1984; Causin, 1990 ; Wood, 1990.

Trazadores inorgánicos: Son el resto de los compuestos químicos que no poseen, dentro de su estructura, átomos de carbono e hidrógeno. Dentro de este grupo podemos mencionar las sales de nitratos, haluros, tiocianatos, entre otros [3]. Experiencias realizadas con este tipo de trazadores han sido citados por Guerra y colaboradores [3] destacando los siguientes investigadores: Greenkorn, 1962; Brigham y Smith, 1966; Wagner, Beker y Scott, 1974; Wagner, 1977; Widmyer, 1977; Cooke, 1983.

Trazadores isotópicos: Los trazadores isotópicos están, a su vez, clasificados o subdivididos en isótopos estables y radioactivos. Entre estos el más común en la industria petrolera es el tritio (isótopo radioactivo del hidrógeno). La mayoría de los elementos químicos poseen más de un isótopo. Éstos también pueden formar parte de los trazadores orgánicos e inorgánicos, si se marca con un isótopo en específico alguno de dichos trazadores [3].

Ejemplos prácticos de experiencias realizadas con este tipo de trazadores mencionados por Guerra y colaboradores en el 2008, pueden ser consultadas en los trabajos de los siguientes investigadores: Greenkorn, 1962; Wagner, Beker y Scott, 1974; Wagner, 1977; Cooke, 1983; Causin, 1990; Wood, 1990; Hutchins, 1991.

2.4.2 Por su comportamiento en yacimiento:

Los trazadores pueden presentar, o no, interacciones y reacciones químicas con los fluidos presentes en el yacimiento. De acuerdo a este carácter los trazadores se clasifican en:

Conservativos: También llamados trazadores pasivos, son aquellos que conservan su estructura química desde el momento de la inyección hasta el final de la irrupción. Son compuestos solubles en la fase acuosa, por lo tanto, viajan a la misma velocidad de los fluidos de inyección. Son empleados tanto en pruebas de un sólo pozo, como en pruebas entre pozos para determinar patrones de flujo, canalizaciones, establecer la velocidad del flujo y continuidad entre pozos. También son llamados trazadores pasivos [3].

Activos: Son compuestos muy particulares debido a que reaccionan frente a los fluidos del yacimiento. Son solubles en la fase orgánica y acuosa. Sin embargo, sólo una parte de su estructura permanece inalterada hasta la irrupción, mientras que la otra parte, sufre hidrólisis al entrar en contacto con los fluidos presentes en el yacimiento. Un ejemplo de este tipo de compuestos son los ésteres. Los más comúnmente empleados en la industria petrolera debido a que son térmicamente estables y son los de tipo acetatos: $\text{CH}_3\text{COO-R}$, donde R puede ser cualquier grupo alquílico como por ejemplo el

radical metil $-\text{CH}_3$ o etil $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Al inyectarse al yacimiento el trazador primario sufre una hidrólisis y genera un trazador secundario que es soluble en el fluido de inyección y viajará a su misma velocidad hasta irrumpir en el pozo productor antes que el trazador primario que quedó sin reaccionar. Esto permite caracterizar la movilidad de diferentes fluidos, sea crudo, agua o gas, ya que existe una relación entre la cantidad de los fluidos presentes en el yacimiento, la cantidad de éster que es hidrolizado y el tiempo de irrupción [3].

De Partición: Son aquellos que, de acuerdo a su estructura, son solubles o parcialmente solubles en los distintos fluidos inorgánicos presentes en el yacimiento, pero sí altamente solubles en la fase orgánica del mismo. Esta distribución o partición va a depender del coeficiente de partición que tenga ese trazador en particular con respecto a dos fluidos (por ejemplo entre el crudo y el agua de formación) que puede calcularse, experimentalmente, mediante pruebas de laboratorio determinando la concentración del trazador entre ambas fases. Este coeficiente, además, depende de la temperatura, de la presión promedio y del tipo de crudo presente en el yacimiento. Por esto, es necesario determinar su valor antes de realizar pruebas en campo. Dentro de este grupo de trazadores podemos nombrar los alcoholes a partir de tres carbonos en adelante como el propanol, el butanol y el pentanol en todas sus formas estructurales [3].

2.4.3 Por su estado de agregación

Trazadores gaseosos: Son trazadores que se presentan en estado gaseoso bajo las condiciones de presión y temperatura del yacimiento, aunque puedan presentarse en estado líquido a condiciones estándar. Cabe destacar que deben poseer una temperatura crítica mayor a la temperatura de yacimiento.

El desarrollo de trazadores gaseosos en la industria petrolera ha sido menos acelerado que el de los trazadores acuosos debido, principalmente, a la falta de técnicas analíticas sencillas y sensibles que puedan ser aplicadas a este tipo de compuestos [3].

Trazadores acuosos: Son aquellos compuestos en estado líquido o, en su defecto, sales solubles en agua que son inyectadas al yacimiento junto con los fluidos de inyección. De este tipo de compuestos existe una muy amplia variedad, las más comunes son las sales inorgánicas y algunos compuestos orgánicos como alcoholes y pinturas fluorescentes.

Las pruebas de trazadores acuosos es la herramienta más amplia y potencialmente usada para la descripción y caracterización de yacimientos en cuanto a determinación de anomalías no esperadas en el flujo y verificación de barreras geológicas sospechadas y canales preferenciales de flujo. El flujo, en la mayoría de los yacimientos, es anisotrópico, ya que la estructura dentro de un yacimiento no es ideal y es frecuentemente muy heterogénea. Esto conlleva a variaciones direccionales en el desplazamiento del flujo y la manera en que se mueven los fluidos dentro del yacimiento es difícil de predecir [3].

En resumen, la clasificación de trazadores se esquematiza en la figura 3

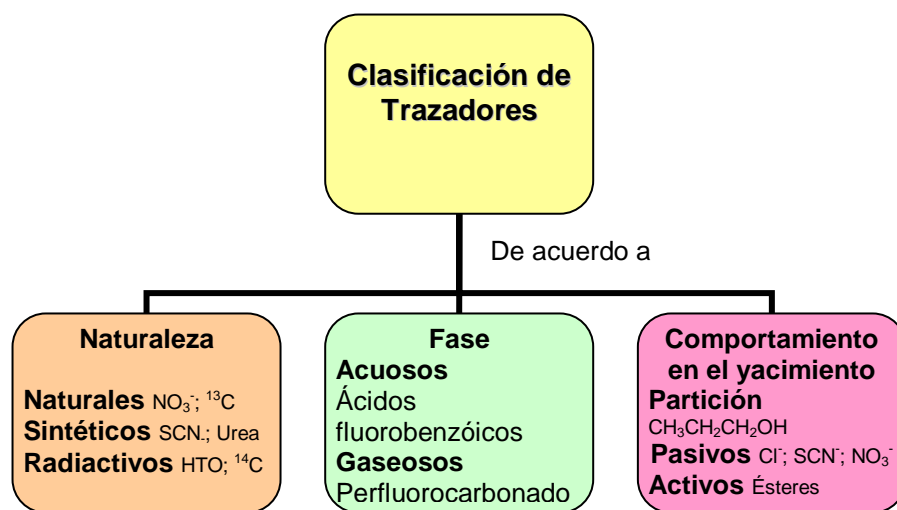


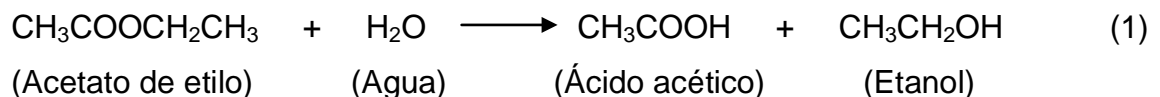
Figura 3. Clasificación de trazadores

2.5 Tipos de pruebas de trazadores

Las pruebas de trazadores se dividen en dos grandes grupos por características operacionales de acuerdo a la distribución de pozos empleados [3], los cuales son:

2.5.1 Prueba de trazadores en un sólo pozo (Single well tracer test, SWTT)

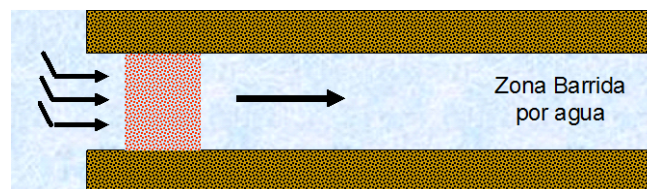
En esta prueba se realiza la inyección de los fluidos junto con el trazador y la producción de los mismos empleando un sólo pozo para todo el proceso. Un ejemplo de este tipo de prueba es la técnica para determinar la saturación de los fluidos en un yacimiento de petróleo que fue patentada por Deans H. A en 1971 [8], consiste en la inyección de un trazador activo de partición (éster) junto con el fluido de inyección. El éster frecuentemente empleado es el acetato de etilo, luego se cierra el pozo por un período de 1 a 10 días para permitir que el éster reaccione con los fluidos presentes en el yacimiento y permita que ocurra la reacción de hidrólisis el cual genera ácido acético y el trazador secundario, como se muestra en la ecuación 1. Este trazador secundario es un alcohol que es soluble solamente en la fase acuosa, el ácido acético es neutralizado por búffer naturales presentes en el agua de formación o por la misma formación.



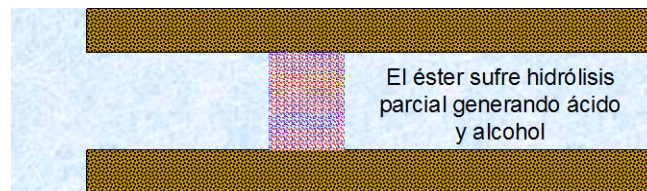
Después de este período de cierre, el pozo es puesto a producir y, durante esta etapa, la producción es periódicamente monitoreada en cuanto al contenido del éster no reactivo, el trazador secundario y el balance de masa.

La distribución del éster no reactivo entre la fase inmóvil (crudo) y la fase móvil (agua) retrasa su producción debido a que presenta un coeficiente de partición mayor respecto al alcohol y está directamente relacionado con la cantidad de crudo residual S_{or} (fase donde es altamente soluble), el trazador secundario regresa al pozo e irrumpe a la misma velocidad del agua. La figura 4 representa en forma esquemática el proceso.

Período de inyección del trazador de partición (éster)



Período de cierre del pozo. Hidrólisis del trazador (éster)



Período de producción. Separación de los trazadores

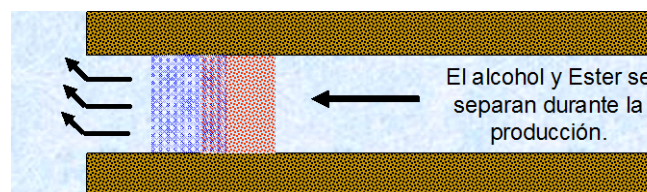


Figura 4. Representación esquemática de pruebas de trazadores de partición en un pozo y su hidrólisis dentro del mismo.

La diferencia en los tiempos de producción de los dos trazadores (primario y secundario) es conocida como efecto de separación cromatográfica el cual es observado en los perfiles de concentración de los trazadores en función del tiempo,

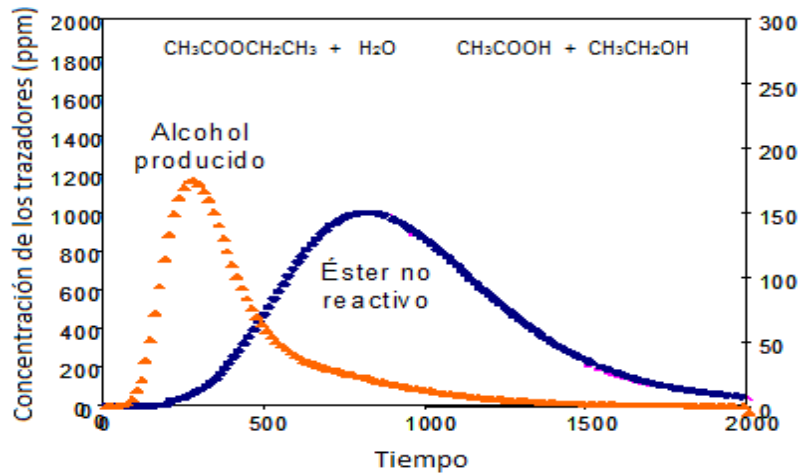


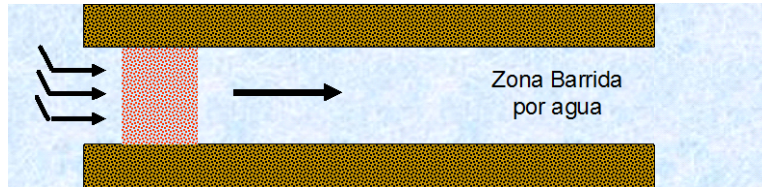
Figura 5. Perfil general de producción del trazador primario (éster) y del trazador secundario (alcohol) en una prueba de trazadores en un solo pozo [11].

2.5.2 Prueba de trazadores entre pozos (Inter wells tracer test, IWTT)

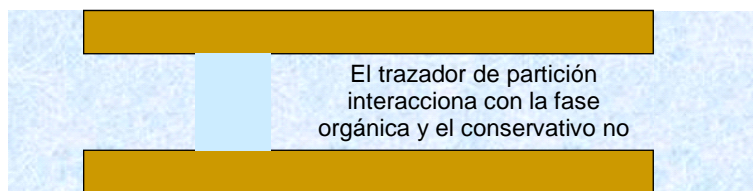
La prueba de trazadores entre pozos involucra no sólo el cotejo histórico de un sólo pozo sino el de un grupo de pozos ordenados espacialmente en una determinada geometría. A manera de ejemplo puede citarse la técnica para determinar saturaciones de fluidos en un yacimiento mediante la prueba de trazadores entre varios pozos, patentada por Claude E. Cooke en 1971 [12]. El método consiste en la inyección de dos o tres trazadores con diferentes coeficientes de partición, generalmente, un trazador conservativo y dos trazadores de partición.

Ésta mezcla, junto con el fluido de inyección, se administra en un pozo inyector y son monitoreados en un pozo productor como se muestra en la figura 6. El fluido de inyección se mueve a través del yacimiento donde uno de los trazadores (el de partición) es más soluble en la fase orgánica que el otro trazador (el conservativo), por lo que permanece más tiempo en esta fase. El trazador conservativo al ser menos soluble, es llevado casi a la misma velocidad que el fluido de arrastre. En la medida en que sus coeficientes de partición sean más altos y diferentes mayor será la solubilidad del trazador de partición en la fase orgánica y su separación dentro del yacimiento.

Período de Inyección de los dos trazadores



Avance de los Trazadores



Período de Producción. Separación de los Trazadores

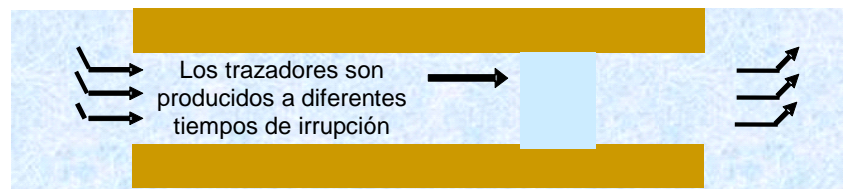


Figura 6. Representación esquemática de la prueba de trazadores entre pozos. (tomado de Cooke, 1971)

La separación de los dos trazadores y la diferencia en los tiempos de llegada, relacionada con la cantidad de crudo presente en el yacimiento, es lo que permite determinar las saturaciones de los fluidos. Los tiempos de llegada y las concentraciones de cada trazador son monitoreados en los pozos productores mediante técnicas cromatográficas.

2.6 Aplicabilidad de los trazadores

Mediante el uso de trazadores pueden ser estudiadas diversas características del yacimiento que están referidas a la manera en cómo los trazadores son inyectados, producidos y analizados. Ello depende de muchos factores como temperatura, presión,

profundidad, variables a determinar en el yacimiento, costos. Estos parámetros deben estar muy bien definidos con anticipación para hacer una adecuada selección de los trazadores a emplear y así obtener los mejores resultados con un mínimo margen de error. Para cualquier prueba de trazadores es necesario cumplir con las siguientes etapas: diseño, aplicación e interpretación de resultados. Éstas son definidas de acuerdo al objetivo de la prueba los cuales pueden ser: tendencia direccional de flujo, identificación de canales de flujo preferencial, delineación de barreras de flujo, determinación de saturación residual de crudo, entre otros [3]. Por ejemplo, la respuesta de trazadores de un yacimiento con tendencia direccional de flujo se puede observar en la figura 7 en donde mediante un arreglo geométrico de pozos, en donde el pozo inyector ≠ pozos productores, el trazador es detectado a poco tiempo de la inyección en los pozos productores 1 y 3 evidenciándose la conectividad del pozo inyector con estos (en donde la irrupción del trazador es inmediata) [13].

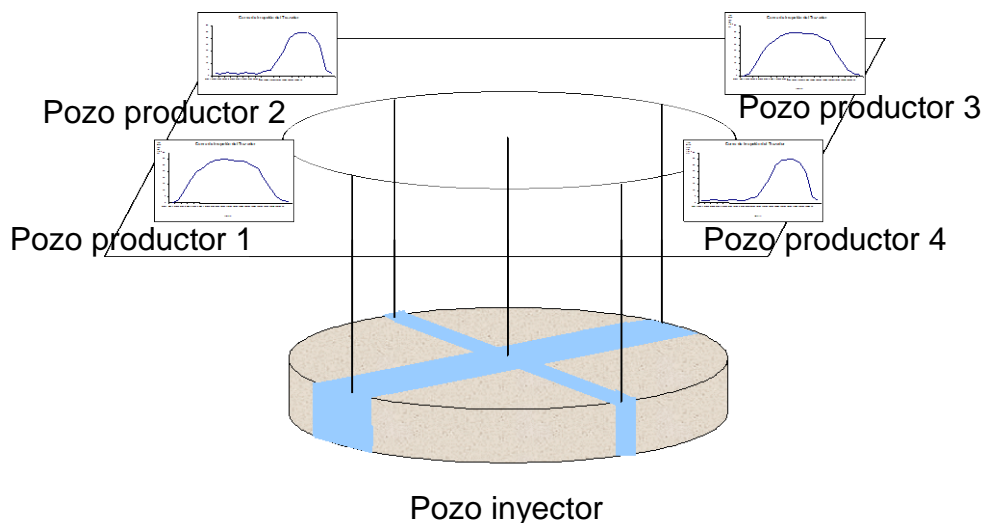


Figura 7. Respuesta a la prueba de trazadores de un yacimiento con tendencia direccional de flujo.

2.7 Inyección de trazadores en Venezuela

De acuerdo a diferentes investigaciones en donde destacan las siguientes: Naumko E, 1988 [14]; Urbina R, 2000 [15]; Muñoz N, 1996 [16]; Licon D y colaboradores, 2010 [17]; Tassoti V y colaboradores, 2000 [18], las cuales reflejan el empleo de trazadores en los yacimientos petrolíferos de Venezuela a lo largo de los años, y donde se hace evidente la importancia del uso de ellos para la descripción de los yacimientos, se resume en la figura 8 el uso de los diferentes trazadores en Venezuela dando una visión del uso de estos en el país, especificando, el tipo de trazador, el año de inyección y el yacimiento en donde fue inyectado.

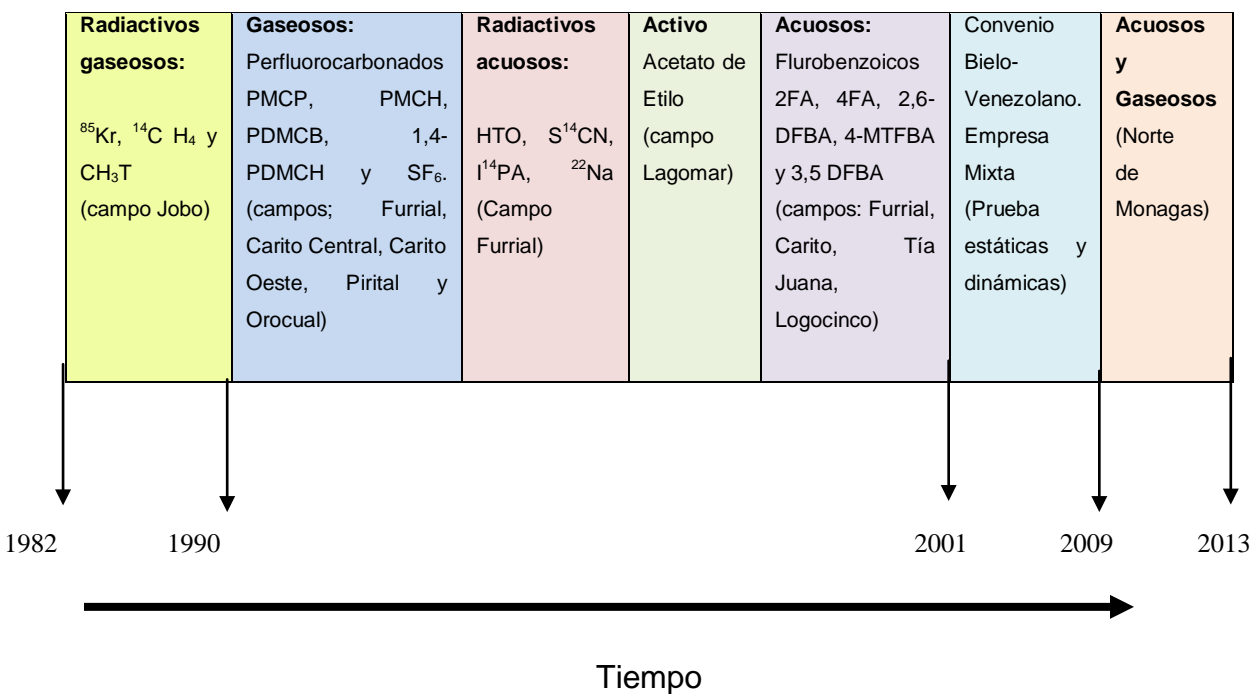


Figura 8. Línea de tiempo uso de trazadores en Venezuela.

El uso de trazadores en Venezuela comenzó desde el año 1982, y ha sido una herramienta de caracterización de yacimientos importante. En la actualidad no hay referencia del uso de trazadores en el país, por lo que la búsqueda de trazadores sintéticos es una alternativa viable que minimiza los costos y dejaría alto valor agregado al país [19].

2.8 Evolución de los trazadores en el tiempo

En una investigación realizada por Barrios Ana y colaboradores en el año 2011 [20] se llegó a una clasificación de trazadores de acuerdo a su evolución en el tiempo en donde se categorizaron por generaciones según su impacto .

En la figura 9 presentamos un esquema de dicha clasificación

Clasificación	Familia
I Generación	Radiactivos
II Generación	Sales, ácidos orgánicos, alcoholes, esteres, colorantes
III Generación	Isótopos estables
IV Generación	Funcionales: nanotrazadores, trazadores encapsulados

Figura 9. Clasificación de trazadores de acuerdo a su evolución.

Este informe mostró los trazadores de IV generación que son funcionales, basados en nanopartículas y con esto comienza la incorporación de la nanotecnología en la caracterización de yacimientos.

2.9 Nanociencia y nanotecnología

En la actualidad, los conceptos de nanociencia y nanotecnología están directamente relacionados con la creación de materiales, dispositivos y sistemas útiles a través del control de sus componentes, a escala nanométrica, con el objetivo de explotar las nuevas propiedades y fenómenos que emergen a dicha escala [21].

En estos momentos es difícil establecer una distinción estricta entre las investigaciones básicas aplicadas y los desarrollos tecnológicos en la ciencia y la tecnología a escala nanométrica. Por tanto, es habitual englobar en el término nanotecnología tanto a la ciencia como a la tecnología, a escala nanométrica [21].

Sin embargo, puede definirse como nanociencia al área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales cuyo tamaño es de cientos de decenas de nanómetros, 1 nanómetro= 1×10^{-9} metros.

La nanotecnología se encarga del estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a este tamaño nanométrico [22].

2.10 Nanopartícula

Según las definiciones de *British Standard Institute* " Nanopartículas son las partículas con una o más dimensiones menor a 100 nanómetros (nm)"[4]. Los tamaños característicos están en el rango entre 10^{-9} y 10^{-7} (1-100nm) y determinan cambios importantes en la estructura y comportamiento del material. Las propiedades que se aprovechan de las nanopartículas son las estructurales, ópticas (luminiscencia y

adsorción en el espectro UV-Visible e infrarrojo), transporte de carga, propiedades magnéticas y mecánico estructurales, entre otras, ya que su aplicación es extensa y en las distintas ramas de la ciencia [23].

2.11 Nanociencia y nanotecnología: Aplicaciones a la industria del petróleo

Aunque muchos aspectos de la nanotecnología aún están en fase de investigación, se espera que en los próximos años tenga lugar un crecimiento rápido en su productividad. Diariamente, numerosos avances y actividades en nanotecnología, son noticia a nivel mundial. A continuación se describen algunos desarrollos y aplicaciones haciendo énfasis en el mundo del petróleo [24].

2.11.1 Perforación y producción

En una investigación realizada por Calderón en el año 2011 [25], se enuncian las actividades en orden jerárquico en la perforación y producción de pozos basadas en nanotecnología, las cuales se citan a continuación:

- 1.-Procesos tratamientos por químicos:
 - a) Modificación de propiedades interfaciales por surfactantes nano estructurados.
 - b) Remoción de asfáltenos: adsorción por nano partículas.
 - c) Tratamientos de fracturamiento hidráulico.
 - d) Incremento viscosidad CO₂, manejo en pozos vapor.
- 2.-Fluidos de perforación base agua: uso de nano aditivos.
- 3.-Inyección de agua: cambio de mojabilidad por nanopartículas.
- 4.-Toma información pozos exploratorios: nanopartículas, mejorando la precisión y sensibilidad de sensores.
- 5.-Producción: separación por membranas nano estructuradas.

6.-Barrenas de perforación: mejoramiento a la abrasión y resistencia a la corrosión por recubrimientos nano estructurados.

7.- Cementaciones: fortalecimiento e incremento de su durabilidad, efectos térmicos.

2.11.2 Recuperación mejorada de petróleo (RMH)

Desde hace años se han empleado técnicas de recuperación secundaria en la industria petrolera para aumentar la producción en los pozos pero, la idea de combinar estas prácticas con la nanotecnología pueden ser la llave para muchísimas mejoras en lo pertinente a la producción de hidrocarburo, y esta puede aumentar por a la implementación de estos métodos constituyendo una manera más económica y sencilla de producir mayor cantidad de petróleo en menor tiempo [26].

En este sentido, destacan trabajos como los enunciados en la revista petróleo y gas [27], en la que se publicó un boletín de novedades en el año 2014, enunciando trabajos como la recuperación mejorada del petróleo (EOR) mediante dispersión de Nanopartículas: Mecanismo subyacente y experimentos de imbibición; Nanopartículas para la recuperación mejorada de petróleo: Influencia del pH en la poliacrilamida parcialmente hidrolizada reticulada con aluminio – Investigación de Reología y RMN.

2.11.3 Refinación y procesamiento

La industria de refinación del petróleo ha estado sometida a cambios sustanciales en los últimos años desde la aparición de los nano catalizadores. Los nano catalizadores se caracterizan por tener una alta área superficial, alta actividad, alta selectividad, bajo consumo de energía y larga vida útil. Las propiedades electrónicas de

la partículas pequeñas dependen de su estructura, forma, tamaño e imperfecciones, por lo que sus propiedades catalíticas también son función de estas variables [28].

La mayoría de las reacciones químicas industriales son catalizadas, en especial la producción de combustibles donde se logra de una manera más amigable con el ambiente, más efectiva, eficiente y a menor costo al emplear nano catalizadores. También se emplean catalizadores, hoy en día, en los convertidores catalíticos de los autos nuevos. El objetivo fundamental de la refinación de hidrocarburos es maximizar la producción de gasolina (el número de octanos de ésta es la medida de su calidad antidetonante), y disminuir los contaminantes presentes en los productos acabados. En casi todos los procesos catalizados por zeolitas se ha explotado tanto la alta densidad y fuerza de sus sitios ácidos como la selectividad a la entrada/salida de reactantes y productos a través del sistema de poros. En la Industria de la refinación, la nanociencia y la nanotecnología han estado presente desde sus inicios [28].

Tanto en los procesos catalíticos como en los de adsorción e intercambio iónico, se emplean sólidos con sistemas de poros de dimensiones nanométricas con el objeto de controlar el acceso a los sitios activos en función del tamaño molecular. En los procesos catalíticos se emplean, también, sólidos donde los sitios activos son nano estructurados. En los casos de hidroisomerización e hidrocraqueo, por ejemplo, la función hidrogenante está constituida por nanopartículas de metales (Pt, Pd, Ni). En el reformado de metano se emplean nanopartículas de NiO soportadas sobre nanopartículas de MgO. En hidrodesulfuración (HDS) se emplean nanopartículas de sulfuros de Mo, Ni, Co, W soportadas sobre diversidad de matrices [28].

2.11.4 Exploración y caracterización de yacimientos de hidrocarburos

Mohammed Alaskar y colaboradores, en el año 2011 [8], realizaron una serie de experimentos con la finalidad de investigar los parámetros que afectan la movilidad de las Nanopartículas a través del medio poroso y del medio poroso fracturado. Estos parámetros incluyen tamaño de partícula, distribución del tamaño promedio de partícula, forma, carga superficial y afinidad con el entorno rocoso, en donde concluyeron que las características apropiadas para un compuesto de este tipo deber ser de forma esférica y la mayoría de su composición debe ser silícea, por lo que basado en esta investigación se busca la síntesis de nano esferas de sílice para ser empleadas como trazadores en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano, y con el fin de sintetizar las mismas, existen distintos tipos de metodologías para obtener materiales nanoestructurados como los son: la síntesis electroquímica, síntesis hidrotérmica, precipitación química, reducción química y proceso sol-gel, el cual ha sido ampliamente utilizado en los últimos años.

2.12 Metodología sol-gel [29]

Este método consiste en la preparación de un sol.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento browniano (las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100nm). En la gelación del sol, mediante varios procesos físicos y químicos, se logra la remoción del solvente para poder formar el sólido. Un gel es un sólido consistente de, al menos, dos fases. En la fase sólida se forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones (10^{-6} m), de modo que pueda atrapar e inmovilizar a la otra fase que es líquida.

Los precursores comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos. Estos reaccionan con agua a través de reacciones de hidrólisis y condensación hasta conducir a un óxido amorfo del elemento en estudio. El alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso.

El producto de las transiciones sol-gel se conoce como alcogel (si el solvente es un alcohol) o hidrogel (si el solvente es agua). Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red. Si se remueve mediante evaporación espontánea, el resultado es un Xerogel. Si se remueve a través de evacuación supercrítica el resultado es un aerogel [30].

La síntesis de compuestos vía sol-gel involucra 4 etapas:

- Preparación del sol
- Gelificación
- Secado
- Tratamiento térmico o calcinación

2.13 Etapas de la síntesis de compuestos de sílice vía sol-gel

2.13.1 Preparación del sol

Existen básicamente dos vías en la preparación de soles de sílice: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales, tanto orgánicas (acetatos) como inorgánicas (nitratos). Estos compuestos se dispersan o disuelven en agua. Los

sistemas orgánicos se obtienen principalmente a partir de alcóxidos disueltos en un solvente orgánico que, generalmente, es un alcohol [30].

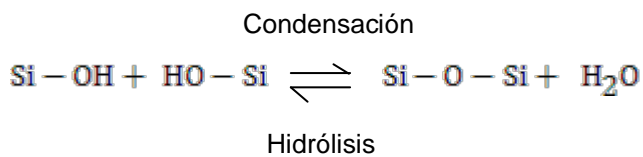
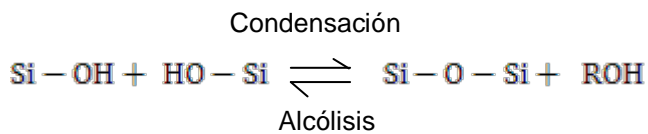
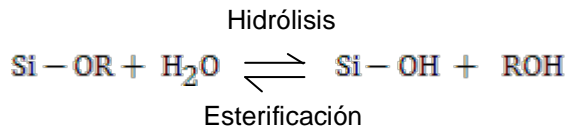
Sistemas acuosos

El precursor más común de estos sistemas es el silicato de sodio, el cual, en medio ácido, forma el ácido silícico.



Sistemas orgánicos

La síntesis de geles de sílice a partir de alcóxidos, se basa en las siguientes reacciones:



Debido a que el agua y los alcóxidos de silicio son inmiscibles, las reacciones se llevan a cabo en un solvente común que, por lo general, es un alcohol. Sin embargo, en estos sistemas, el alcohol no es un simple solvente ya que participa en las reacciones de alcólisis y esterificación. También es posible partir de un sistema bifásico porque éste se produce en la hidrólisis y a medida que esta reacción avanza se va formando un sol homogéneo.

En la preparación de geles de sílice se han utilizado relaciones molares agua/alcóxido desde valores inferiores a 1 hasta 500 y catalizadores tanto ácidos como básicos, lo que permite controlar las reacciones de hidrólisis y condensación.

2.13.2 Gelificación

La formación de partículas de sílice puede ser dividida en dos etapas: nucleación y crecimiento. Generalmente se han empleado dos propuestas diferentes para describir la formación de la partícula y el crecimiento. La primera es vía adición de monómeros hidrolizados a la superficie del núcleo mientras que la segunda es a través de agregación controlada. Esto explica que la nucleación ocurre a través de las reacciones de hidrólisis y condensación. Los núcleos resultantes (partículas primarias) se agregaran para formar partículas grandes (partículas secundarias) [30].

El crecimiento sigue el modelo propuesto por Ller en 1979 citado en la tesis de Cano [31], según el cual la condensación sol-gel ocurre en tres etapas: 1) la condensación del monómero para formar partículas; 2) crecimiento de partículas; 3) entrecruzamiento de las partículas para formar cadenas, luego redes que se extienden a través del líquido y forman el gel.

Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de agregados que se enlazan hasta formar un único agregado gigante llamado gel. En el momento en el que se forma el gel, en el sol habrá presente muchos agregados que se van uniendo entre si, por lo que se podría decir que la gelificación ocurre en el momento en que se forma el último enlace ya que este es el responsable de la formación de una fase sólida continua con la consecuente aparición de la elasticidad [30].

En este proceso, el catalizador (ácido o base), juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice con una influencia directa en la velocidad de condensación [30]. Según pasa el tiempo, tras la gelificación, en sistemas sol-gel convencional, la red sólida inmersa en el líquido, continúa su evolución produciéndose los siguientes cambios químicos y estructurales: polimerización y sinéresis.

La polimerización de los grupos hidróxilo, que no habían reaccionado, aumenta la conectividad de la red. Este proceso sucede en paralelo con un cierto encogimiento de las estructuras. La sinéresis, es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada y es el resultado de la expulsión del líquido de los poros [30].

2.13.3 Secado

La fase líquida constituye la mayor parte (70-90%) del volumen del gel húmedo y cuando se evapora se observa, a escala macroscópica, una contracción acompañada del endurecimiento del gel. Las tensiones que se generan en este proceso conducen generalmente a la fractura del material. En la etapa inicial, el gel es todavía deformable, la contracción es proporcional al volumen del solvente evaporado porque los poros están llenos de líquido. A medida que la estructura se vuelve rígida, los poros comienzan a vaciarse y aparece una interfase líquido-vapor [30].

2.13.4 Tratamiento térmico o calcinación

El cambio físico más notable que experimenta un gel al ser calentado es la contracción. Sin embargo, durante el tratamiento térmico, ocurre una serie de cambios físicos y químicos que pueden ser medidos mediante análisis termogravimétricos. Cambios que implican la pérdida de masa (evaporación del solvente, remoción de radicales orgánicos residuales, y descomposición de sales). También, durante el tratamiento térmico, pueden observarse coalescencia de partículas y transformaciones de fase cristalina [30].

2.14. Síntesis de nanopartículas de sílice

El método para la síntesis de nanopartículas de sílice dispersas y con morfología esférica encontrado en la literatura, es el conocido como método Stöber, el cual fue reportado en 1967 por Stöber y colaboradores [32], en él se fundamentan la mayoría de los estudios y síntesis de este tipo de nano esferas. El método Stöber se basa en la síntesis de esferas en un rango de tamaño de 80nm a 2 μ m con una distribución de tamaño estrecha sintetizadas a partir de un alcóxido de silicio: el tetraetilortosilicato conocido como TEOS por sus siglas, en presencia de amoníaco (catalizador).

En este método se observó que el amoníaco era el causante de la morfología esférica y que el tamaño de partícula dependía del peso molecular del alcohol utilizado, obteniéndose partículas de menor diámetro con alcoholes de menor longitud de cadena. Uno de los trabajos realizados siguiendo la metodología de Stöber que destaca es el siguiente: D. Cornejo-Monroy y colaboradores en el año 2009 [29], obtuvieron nano esferas entre 22 y 300 nm en donde notaron que al disminuir la cantidad de

NH_4OH el diámetro de partículas era menor. Los autores sugieren que para generar esferas mono dispersas de SiO_2 el método de Stöber, a pesar de ser la ruta más sencilla y eficaz, posee deficiencias en el control de diámetro promedio, distribución de tamaño y morfología de las partículas [33].

De acuerdo a esto, siendo el método de Stöber la base para estudios posteriores, dicha metodología ha sido modificada a lo largo de las investigaciones, encontrándose publicaciones en las que, con la adición de otros reactivos o el tomar en cuenta factores como la temperatura y concentración de los reactivos, se ha logrado la optimización de la síntesis de esferas de sílice, lo que ha permitido controlar parámetros como el tamaño, morfología y superficie (lisa, micro o meso porosa) de las nanopartículas.

Entre estos estudios destacan los siguientes: Bogush y Zukoski en 1988 [34] reportaron que la concentración de los reactantes y la temperatura de la reacción eran los parámetros de los cuales dependía la distribución y el tamaño de partícula. Con la optimización de estos parámetros en 2002 Park y col [35], prepararon partículas de sílice de $13,7 \pm 4,5$ nm. Más tarde en 2003 Kim y col [36] obtuvieron tamaño de partícula de 17,5 nm a través de la adición de pequeñas cantidades de NaI durante la síntesis. En 2007 Rahman y col [37] reportaron un tamaño promedio de partícula de 20,5 nm añadiendo una pequeña cantidad de NH_4Br .

Otro tipo de modificación ha sido implementada en la síntesis de nano esferas de sílice, esta radica en la utilización de surfactantes o polímeros en el proceso sol-gel para controlar el tamaño y la uniformidad de las partículas de sílice, donde el tamaño uniforme de partícula es proporcionada por la interacción molecular con el surfactante (estabilización de nanopartículas). Trabajo destacado con uso de surfactantes es el de Suzuki y colaboradores en el año 2003 [38], donde utilizaron un sistema de surfactantes dobles, uno catiónico y uno no-iónico donde obtuvieron partículas de 20-50 nm de

diámetro utilizando, además, HCl concentrado y como precursor de sílice el TEOS a temperatura de laboratorio.

2.15 Estabilización de nanopartículas

Al disminuir el tamaño de las partículas, la energía interna de las mismas aumenta. Estas se hacen más reactivas por lo que, aumenta la tendencia a aglomerarse hasta alcanzar un tamaño con mínima energía. Las partículas en una dispersión coloidal están separadas por distancias muy pequeñas, siendo atraídas entre sí, por lo que se aglomeran buscando estabilidad termodinámica y haciendo la dispersión inestable. Por tal razón, se debe aplicar una fuerza repulsiva que contrarreste la atracción inter partícula permitiendo una dispersión estable. La estabilización es lograda añadiendo agentes estabilizantes al medio, basados estos en principios electrostáticos o estéricos que evitan la aglomeración y, por consiguiente, la precipitación.

2.15.1 Estabilización electrostática

Se basa en la repulsión coulombica entre las partículas causadas por la doble capa eléctrica formada por los iones adsorbidos sobre la superficie de las partículas y los correspondientes contra iones. Esta estabilización electrostática es evidenciada en el trabajo de Kim y col [36] quienes obtuvieron tamaño de partícula de 17,5 nm a través de la adición de pequeñas cantidades de NaI durante la síntesis y en 2007 Rahman y col [37] reportaron un tamaño promedio de partícula de 20,5 nm añadiendo una pequeña cantidad de NH_4Br . En ambos trabajos concluyeron en que, la adición de pequeñas cantidades de un electrolito, reduce el tamaño de las partículas debido al aumento en la carga eléctrica sobre la superficie de estas inhibiendo su crecimiento (evitando la aglomeración)

2.15.2 Estabilización estérica

Esta estabilización es producida cuando las partículas son rodeadas por un material voluminoso. Estas especies forman una barrera estérica que separa las partículas evitando el contacto entre ellas y, por consiguiente, la aglomeración. Los principales compuestos en esta categoría, son los polímeros y los surfactantes.

2.15.2.1 Surfactantes

Las sustancias anfílicas conocidas bajo el nombre de surfactantes, pueden representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipofílica de la molécula (L) es, en general, un radical hidrocarbonado tal como el dodecil benceno o el tridecano. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula que es, en general, un grupo oxigenado.

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos (H= estersulfatos, sulfonato, carboxilato...); catiónicos (H= amonio cuaternario); noiónico (H= polímero de óxido de etileno) o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico [39].

Surfactante aniónico: los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual es, en general, un metal alcalino o un amonio cuaternario.

Surfactante catiónico : son aquellos que se disocian en un catión anfifilo y un anión, generalmente, del tipo halogenuro [39]. Un ejemplo de este tipo de surfactante es el CTABr, el cual ha sido utilizado en la síntesis de nano esferas de sílice. Algunos de las síntesis realizadas con este surfactante son las propuestas por Cano en 2007 [31]; y Rojas y colaboradores en el año 2014 [40].

Surfactante no iónico: en solución acuosa no forman iones ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como alcohol, tiol, éter o éster. Gran parte de estos son alcoholes etoxilados, ésteres de ácidos grasos, y copolímeros bloques.

2.15.2.2. Polímeros

En la naturaleza existen moléculas enormes llamadas macromoléculas. Estas moléculas están formadas por cientos de miles de átomos por lo que sus pesos moleculares son muy elevados.

Los polímeros son un tipo particular de macromolécula que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula. Las pequeñas moléculas que se combinan entre sí mediante un proceso químico, llamado reacción de polimerización, para formar el polímero, se denomina monómero. La unión de todas estas pequeñas moléculas da lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente, a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de unidad constitucional repetitiva o unidad monomérica [41].

Copoímeros y tipos de copolímeros

Cuando se polimerizan, dos o más monómeros diferentes, se obtiene un copolímero. Es decir, un polímero con dos o más tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena. Al proceso de polimerización simultánea de estas mezclas de monómeros se le conoce como copolimerización. Por medio de la copolimerización se pueden obtener materiales con propiedades que difieren, de las

que tendrían ambos homopolímeros por separado. Por otra parte, también se puede obtener una gran variedad de estructuras ya que las unidades de los monómeros pueden distribuirse en diferentes formas, dependiendo de la técnica y los monómeros empleados.

En el caso más simple de copolimerización vía radical, que implica la combinación de dos monómeros, A y B, resultan varias clases de copolímeros, entre las cuales tenemos:

Copolímeros al azar: los dos radicales pueden adicionarse a cualquiera de los monómeros y formar un copolímero con unidades de A y B distribuidas aleatoriamente, es decir, los monómeros pueden seguir cualquier orden, por ejemplo:

-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-B-B-A-

Copolímeros alternantes: el radical libre en crecimiento, que termina en una de las unidades, tiende a adicionarse al monómero opuesto y por ende los monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, por ejemplo:

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Copolímeros en Bloque: en vez de tener una distribución mezclada de las dos unidades, el copolímero puede estar formado por secuencias largas de un monómero unidas a secuencias del segundo y éstas se distribuyen a lo largo de la cadena, formando bloques de diferentes tamaños. Bajo condiciones particulares de polimerización se puede obtener polímeros dibloque A-B, que están formados por un sólo bloque de cada secuencia o tribloques A-B-A o A-B-C formados por dos o tres tipos de monómeros, por ejemplo:

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-

Copolímeros de injerto: Así se denomina cuando a la cadena principal de las macromoléculas que está formada por un tipo de unidad estructural donde se anexan ramificaciones laterales formadas por cadenas que tienen unidades repetitivas del otro tipo. Es decir, aparecen injertadas en la cadena principal [41] Copolímeros en bloque como el Pluronic F127 han sido utilizados como agentes templantes en la síntesis de nano esferas de sílice [38,40].

2.16 Propiedades de las soluciones surfactantes

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales, son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado adsorción y también son capaces de asociarse para formar polímeros de agregación llamado micelas [42].

Adsorción

Es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en una interfase y satisfacer parcial, o totalmente, su doble afinidad. Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase, se dice que se adsorbe.

Micelas

A partir del aumento de la concentración de surfactante en la fase acuosa, se produce la saturación del área superficial y como resultado, cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa y su solubilización ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas [43].

En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y, aún, algunos centenares de moléculas. La dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante [43].

Esta concentración máxima de surfactante, en la fase acuosa, es llamada concentración micelar crítica (CMC) y se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas y no es, en realidad, un valor exacto sino un cierto rango de concentración que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí [42]. Esta formación de micelas se ve ejemplificada en la figura 10 [39].

Estudios recientes determinaron la CMC de surfactante con el fin de asegurar la formación de micelas esféricas que servirían como plantillas de nucleación en la síntesis de nano esferas de sílice [44] arrojando, como resultado, una CMC de 900 ppm para el surfactante no-iónico (copolimero bloque) Pluronic F127 y CMC de 500 ppm para el surfactante catiónico CTABr.

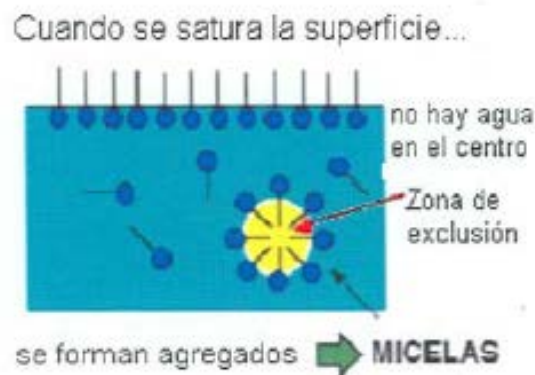


Figura 10 Micela: agregado de moléculas de tensoactivo

Tomando en consideración el efecto de los agentes estabilizantes en la síntesis de nano esferas de sílice, destacan trabajos como el realizado por Cano en el año 2007

[31], en el cual se sintetizaron nano esferas de sílice de 10 a 40 nm empleando un sistema de surfactante catiónico y no-iónico (CTABr y Pluronic F127), además, tomó en consideración, el tiempo de envejecimiento del gel concluyendo que el proceso de sinéresis es completo a los 15 días.

Otro trabajo relevante es el realizado por Licón y colaboradores en 2014, en donde se utilizó un sistema de doble surfactante variando la concentración de los mismos llegando a la conclusión que el surfactante Pluronic F127 enmascara la función del surfactante catiónico (CTABr) pues, se evidenció que el producto poseía morfología esférica, mas no presentó la porosidad esperada al emplear el CTABr [40] como se muestra en la siguiente micrografía figura 11.

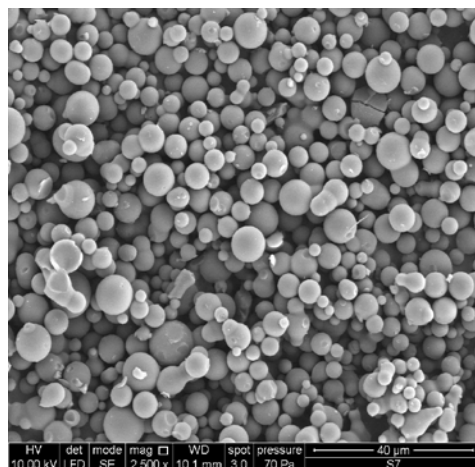


Figura 11. Micrografía del producto obtenido al utilizar Pluronic F127 y CTABr. (esferas con superficie lisa) [40].

Basado en lo antes expuesto, el presente trabajo sugiere la síntesis de nano esferas de sílice mediante el método sol-gel y sol-gel modificado para ser empleadas como soporte de trazadores en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano, tomando en consideración, factores como: tipo de agitación empleada en la síntesis;

uso de surfactantes como método de estabilización de la dispersión de las nano partículas; control del pH; velocidad de goteo del precursor de sílice, con el fin de evaluar 4 variables que permitan evidenciar el efecto en la distribución de tamaño de esferas, en la escala nanométrica, optimizando así, la síntesis de nano esferas de sílice y, además, la caracterización del producto mediante difracción de rayos X (DRX); microscopía electrónica de barrido (MEB); área BET y microscopía electrónica de transmisión (MET).

3. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

Se propone la síntesis y caracterización de nano esferas de sílice por el método sol-gel de acuerdo a la siguiente hipótesis:

3.1 Hipótesis

Es viable sintetizar y caracterizar nano partículas de sílice (SiO_2) con morfología esférica a través de la metodología sol-gel y sol-gel modificado considerando 4 variables que afectan los resultados en dicha síntesis optimizando el control de tamaño promedio de esferas en la escala nanométrica (1-100 nm)

En correspondencia con la hipótesis planteada se enuncian los objetivos formulados para este trabajo:

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nano esferas de sílice mediante la metodología sol-gel para ser utilizadas como soporte de trazadores en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano.

3.2.2 Objetivos específicos

1. Estudiar el efecto del tipo de agitación empleada en la síntesis de nano esferas de sílice.

2. Evaluar el efecto de la velocidad de agregación del precursor de sílice en la síntesis de nano esferas de sílice.
3. Comparar en términos de diámetro y morfología las esferas sintetizadas via sol-gel modificado y via sol-gel.
4. Caracterizar el material obtenido mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido MEB, área BET y microscopia electrónica de transmisión (MET).

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos

- Tetra-etil-orto-silicato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$)₄Si
- Etanol (ETOH)
- Ácido clorhídrico (HCl)
- Hidróxido de Amonio (NH_4OH)
- Pluronic F127 HO-(EO₁₀₀PO₆₅EO₁₀₀)-H

4.2 Equipos

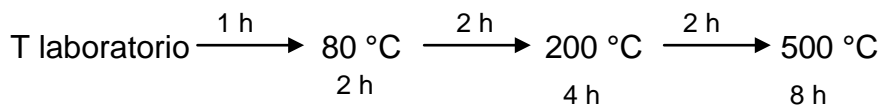
- Beacker de 250mL
- Agitador magnético
- Agitador mecánico
- Plancha de agitación magnética
- Equipo de ultrasonido
- Buretas
- Horno de calentamiento
- Balanza analítica
- Difractómetro de rayos X.
- Equipo de adsorción/desorción de nitrógeno.
- Microscopio electrónico de transmisión.
- Microscopio electrónico de barrido.

4.3 Síntesis de nano esferas de sílice

4.3.1 Método sol-gel modificado con surfactantes pH ácido

Se mezcló en un beacker de 250 mL 1,8 g de surfactante Pluronic F127 en 40 mL de agua. Esta mezcla se dejó en agitación magnética constante o ultrasonido por 15 minutos. A esta solución se le agregaron 9 mL del precursor de silicio tetraetilortosilicato (TEOS) (gota a gota a una tasa de goteo de 1 mL/min en un procedimiento y en otro totalmente) y se dejó en agitación magnética constante, o ultrasonido, por 30 minutos. Finalmente, a esta solución se le agregó gota a gota empleando una bureta y a una tasa de goteo de 1mL/min, una solución de HCl 3M.

Una vez agregada toda la solución de HCl, el gel obtenido se dejó en reposo (envejecimiento) al aire y temperatura del laboratorio durante 24 horas. Luego, el sólido se centrifugó a 3000 rpm por 30 minutos, se redispersó en etanol empleando ultrasonido por 15 minutos y se lavó con fracciones de etanol de 50 ml cada una. Posteriormente, se secó a 80°C por 1 día y calcinó a 500 °C empleando la siguiente rampa de calcinación:



Finalmente, se procedió a la caracterización del mismo por las técnicas difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido MEB, área BET y microscopía electrónica de transmisión (MET).

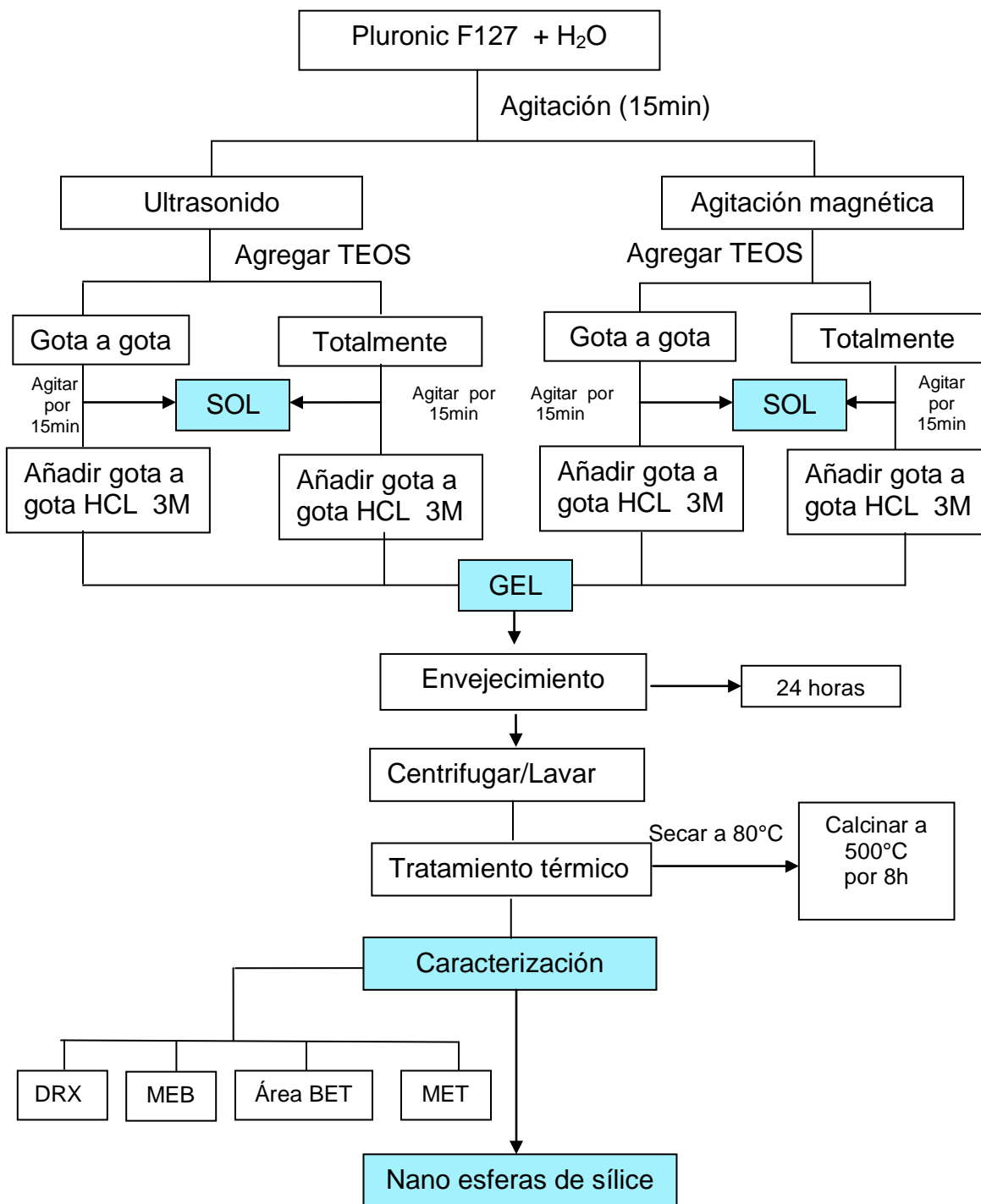


Figura 12 Esquema experimental para la síntesis y caracterización de nano esferas de sílice a pH ácido.

4.3.2 Método sol-gel pH básico

Se mezcló en un beacker de 250 mL etanol con agua. Esta mezcla se dejó en agitación magnética constante por 15 minutos. A esta solución se le agregó 3 mL hidróxido de amonio seguido de 3 mL del precursor de silicio tetraetilortosilicato (TEOS) (gota a gota a una tasa de 1 cc/min en un procedimiento y en otro totalmente) y se dejó en agitación magnética constante o ultrasonido por 1 día o 4 horas respectivamente (envejecimiento)

Luego, el sólido obtenido se centrifugó a 2500 rpm por 30 minutos, se redispersó en etanol empleando ultrasonido por 15 minutos y centrifugó nuevamente por 30 minutos, se lavó con 2 fracciones de etanol de 50 mL cada una. Posteriormente se secó a 80°C por 1 día. Después, se procedió a la caracterización del mismo por las técnicas difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido MEB, área BET y microscopía electrónica de transmisión (MET).

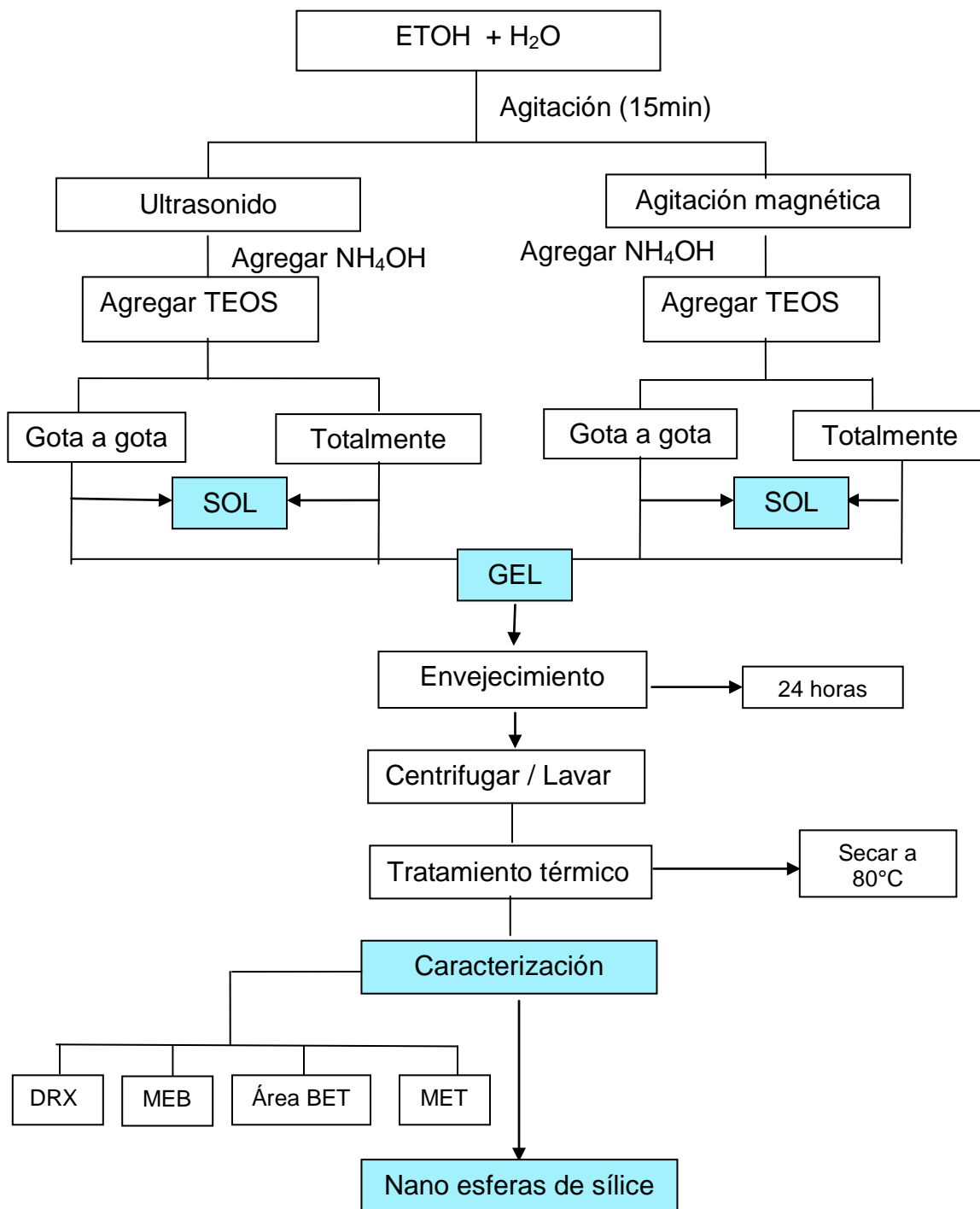


Figura 13 Esquema experimental para la síntesis y caracterización de nano esferas de sílice a pH básico.

4.4 Técnicas de análisis y caracterización

Las nano esferas sintetizadas en este trabajo fueron analizadas y caracterizadas utilizando las siguientes técnicas

4.4.1 Espectroscopía de absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Las mediciones de absorción infrarroja se realizaron con el fin de obtener información acerca del tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura de SiO_2 , utilizando la técnica de transmisión, en la cual, una pequeña cantidad de muestra sólida es mezclada con bromuro de potasio (KBr) y molidos lo más finamente posible.

Los espectros FTIR fueron tomados en un espectrofotómetro Nicolet modelo Magna IR 760 (figura 14) ubicado en la Gerencia de Laboratorios Generales de PDVSA-Intevp.



Figura 14. Espectrofotómetro Nicolet modelo Magna IR 760.

4.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para entender satisfactoriamente las características de cualquier material se hace necesario conocer su arreglo estructural.

A pesar de que existen métodos físicos que pueden proveer información estructural, las técnicas de difracción de rayos X proporciona información detallada y precisa acerca de la red tridimensional de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino [45]. Sin embargo, en la caracterización de nanomateriales esta técnica presenta dificultades cuando se realizan los análisis empleando ángulos mayores a 2θ ya que el resultado obtenido podría evidenciar que se trata de materiales amorfos debido a que el ancho de banda (β) de la señal es inversamente proporcional al tamaño de partícula, por lo que, para partículas muy pequeñas, el ancho de la señal a media altura sería tan grande que fácilmente se podría concluir que el difractograma obtenido corresponde a una sustancia amorfa, mientras que los análisis empleando ángulos menores permiten la caracterización de nanopartículas evidenciando los tamaños obtenidos mediante los difractogramas. La caracterización por DRX se realizó utilizando un difractómetro de rayos X, modelo X'PertPRO de PANalytical (figura 15) ubicado en el laboratorio en la Gerencia de exploración y yacimientos (EYEX) de PDVSA-Intevep.



Figura 15. Equipo X'PertPRO de PANalytica.

4.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de caracterización que permite el análisis de superficies de diversos materiales. El principio de esta técnica se basa en un haz de electrones enfocado por lentes electromagnéticas, a través de una columna con alto vacío, se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios retrodispersados de la muestra. Estos electrones dispersados o emitidos son colectados por unos detectores y proyectados sobre una pantalla que proporciona una imagen tridimensional del objeto en estudio [46].

Para este análisis se utilizó un equipo marca FEI modelo Quanta FEG250 (figura 16) ubicado en La gerencia de analítica de PDVSA-Intevep.

Las muestras se colocan directamente sobre el portamuestra, el cual está cubierto con una cinta adhesiva para fijar las partículas al mismo. Una vez fijadas las muestras, éstas son recubiertas con una delgada película de oro. Este procedimiento es realizado porque las muestras no son conductoras eléctricamente. Finalmente, se introduce el porta muestra al microscopio y se procede a realizar el análisis.

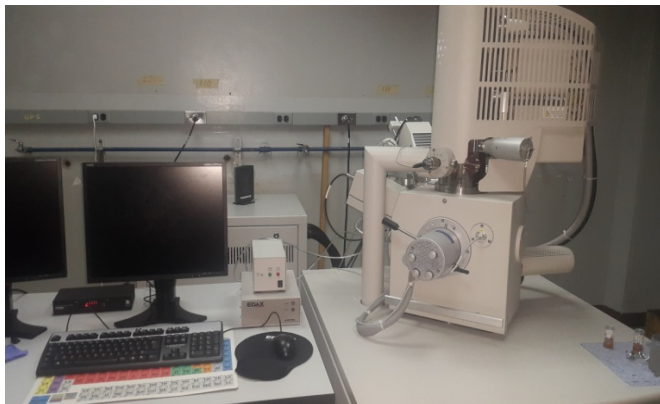


Figura 16. Microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta FEG 250 ubicado en La gerencia de analítica de PDVSA-Intevep.

4.4.4 Microscopia eletrónica de transmisión (MET)

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica de caracterización de gran utilidad para el análisis de materiales a escala nanométrica. Por su gran resolución se puede realizar excelentes magnificaciones sobre la muestra analizada, permitiendo observar tamaño y morfología de las partículas.

En este análisis, un haz de electrones que es manejado a través de lentes electromagnéticos, se proyectan sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible [47].

Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera:

Una pequeña cantidad de muestra seca es suspendida en etanol. De la suspensión resultante se toma una gota del líquido sobrenadante, se coloca sobre una rejilla de cobre previamente recubierta con carbono amorfo y se deja evaporar el etanol. Si este no se evapora completamente, se termina de secar con la ayuda de papel de filtro. Una vez preparadas las rejillas, se colocan sobre el portamuestra del microscopio y se procede a realizar el análisis.

Este análisis se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo JEM 2100 ubicado en PDVSA-Intevep (figura 17).



Figura 17. Microscopio electrónico de transmisión ubicado en la gerencia de analítica de PDVSA-Intevep.

4.4.5 Adsorción de Nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es frecuentemente empleada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado y este se ve atraído por el sólido mediante fuerzas de van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo. La cantidad de gas adsorbido, a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas, se conoce como la isoterma de adsorción [48].

Las isotermas constan de un proceso de adsorción y de desorción. En la mayoría de los casos las isotermas correspondientes no coinciden; este fenómeno se conoce como histéresis.

La forma de la histéresis se relaciona con la diferencia en tamaño que existe entre la entrada al poro y su cavidad; es decir, de la geometría de los poros contenidos en el sólido.

Se pueden distinguir seis tipos de isotermas que se corresponden a seis clases de sólidos diferentes, figura 18. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que puedan tener el sólido con el adsorbato y, por tanto, está relacionada con la porosidad del mismo [48].

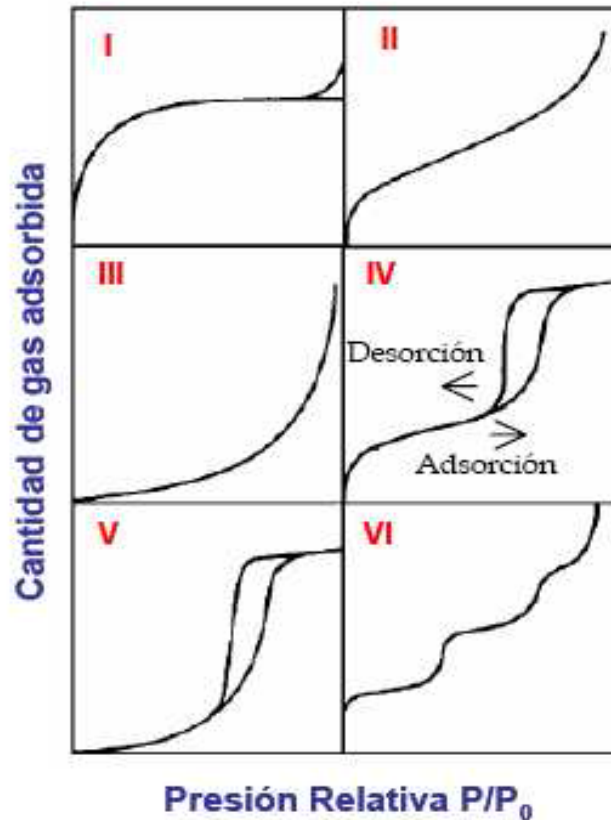


Figura 18. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción. (Webb y Orr, 1997)

La isoterma *tipo I* presenta una alta adsorción a presiones relativas bajas y es característico de sólidos microporosos.

La isoterma *tipo II* es característica de sólidos macroporosos, o no porosos, tales como negros de carbón.

La isoterma *tipo III* ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en carbón grafitizados.

La isoterma *tipo IV* es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas que conlleva a la condensación capilar.

La isoterma *tipo V*, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La isoterma *tipo VI* es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones y ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

Los poros se clasifican en:

Microporo: inferiores a 20 Å en diámetro.

Mesoporo: de 20 a 500 Å en diámetro.

Macroporo: mayores de 500 Å en diámetro.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales se basa en la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET). La teoría de BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones generales de la teoría de BET son:

- La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.
- Las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas.

La medida del área superficial de las partículas se realizó en un equipo de adsorción/desorción de Nitrógeno marca micromeritics modelo tristar 3000 ubicado en la Gerencia de laboratorios generales de PDVSA-Intevep figura 19 .



Figura 19. Equipo de adsorción a temperatura programada de N₂ marca Micromeritics.

El estudio de adsorción se llevó a cabo a (300 °C) con presiones relativas de N₂, comenzando a bajas presiones del orden de 10⁻³ atm hasta presión atmosférica.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis

Las variables empleadas en la síntesis de esferas son esquematizadas en la tabla 1 en donde se evidencian los rendimientos de reacción para cada sólido obtenido tanto para la metodología sol-gel como sol-gel modificado.

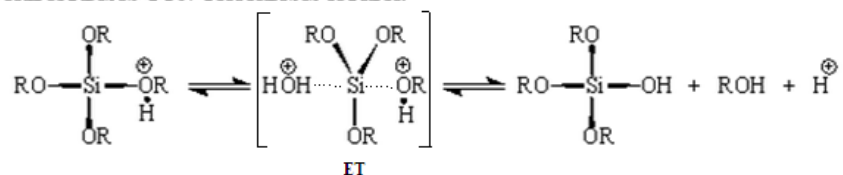
Tabla 1. Características de las síntesis de nano esferas de sílice

	Sólido	T (°C)	pH	Agitación	Velocidad de goteo del TEOS	Gramos obtenidos	% Rendimiento
1	AM1	25	ácido	magnética	Un solo paso	2,352	94
	AM2			magnética	0,6 mL / min	2,369	94,7
	US1			ultra sonido	Un solo paso	2,412	96,4
	US2			ultra sonido	0,6 mL / min	2,435	97,2
2	S1	26	básico	magnética	Un solo paso	0,789	97
	S2	50		magnética	0,6 mL / min	0,811	99
	S3			magnética	Un solo paso	0,412	50,6
	S4	magnética		0,6 mL / min	0,457	56,2	
	USS1	26		ultra sonido	Un solo paso	0,758	93,1
	USS2	ultra sonido		0,6 mL / min	0,806	98	

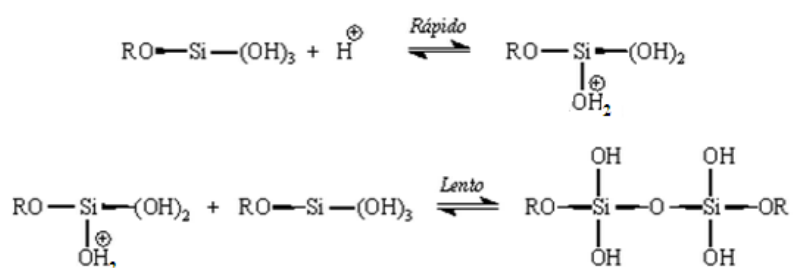
El procedimiento de síntesis 1 o vía sol-gel modificado, se llevó a cabo bajo la presencia de surfactante no-iónico pluronic F127 como agente templante en la síntesis de esferas, promoviendo la formación de partículas con morfología esférica definida en base a la estabilización de partículas por efectos estéricos que el surfactante provee.

Dicha síntesis fue catalizada en medio ácido (HCl) lo que promueve la hidrólisis del precursor de silice bajo la siguiente reacción general

HIDRÓLISIS CON CATÁLISIS ÁCIDA:

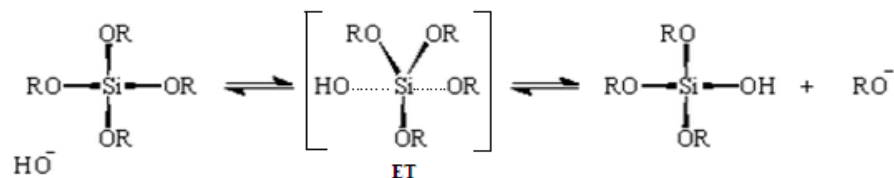


CONDENSACIÓN CON CATÁLISIS ÁCIDA:

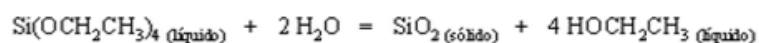
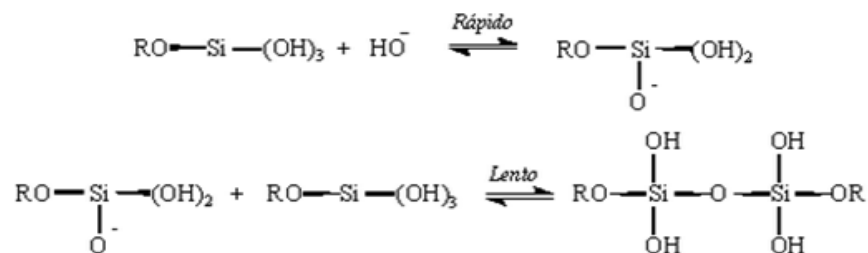


Por otra parte, el procedimiento de síntesis 2, debe la morfología obtenida a la presencia de amonio que actúa como agente estabilizador electrostático, esta síntesis fue catalizada en medio básico siguiendo la reacción general dada a continuación:

HIDRÓLISIS CON CATÁLISIS BÁSICA:



CONDENSACIÓN CON CATÁLISIS BÁSICA:



[49]

En ambas síntesis se obtienen, como resultado, óxido de silicio y las diferencias entre ellas se observan mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas.

La gelación puede realizarse en diferentes condiciones de pH y con varios catalizadores de hidrólisis. Por ejemplo, en condiciones ácidas pueden adicionarse ácidos fuertes como el HCl como es el caso del procedimiento experimental via sol-gel modificado. Boonstra [50] reporta que, en condiciones muy ácidas, la hidrólisis ocurre con mucha rapidez y el tiempo para la formación del gel se incrementa sustancialmente. Andriano [51], por su parte, propone que la reacción de hidrólisis en condiciones ácidas involucra el desplazamiento de los grupos OR por una reacción de sustitución nucleofílica del tipo SN_2 ya que, bajo condiciones ácidas, el grupo alcoxi se protona muy rápidamente en una sola etapa, la densidad electrónica del silicio cambia y se vuelve más electronegativo y más susceptible al ataque del agua, de tal manera que la molécula adquiere una carga parcial positiva. La carga positiva del alcóxido protonado se reduce, y el resultado de esto es un estado de transición en donde la eliminación del grupo OH del alcohol se facilita.

Cuando la hidrólisis ocurre en condiciones básicas la reacción sigue un camino de sustitución nucleofílica biomolecular, se vuelve más lenta y la polimerización se cataliza por la base. Aelion [52] obtuvo las constantes de velocidad de gelación de tetrametóxisilano y tetraetoxisilano en condiciones ácidas y observó que cuando se utiliza HCl como catalizador de hidrólisis la reacción es de primer orden y sus subproductos son alcohol y agua. En cuanto a la hidrólisis a pH básico, con una concentración diluida de una base fuerte como KOH, la reacción es de primer orden. Al emplear bases débiles, como la piridina o el amoníaco, como es el caso estudiado en la síntesis vía solo-gel, la velocidad de reacción se incrementa a altas concentraciones de la base utilizada. El mecanismo de gelación en condiciones básicas se lleva cabo por un ataque nucleofílico de los grupos hidróxilos sobre el metal, y el radical alcoxi es desplazado. El efecto de los diferentes catalizadores ácido-base utilizados en las

reacciones de hidrólisis y condensación, resaltan la importancia de los átomos de hidrógeno y los iones hidróxilo sobre el tiempo de gelación. Bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño, lo que le da a los materiales la propiedad de ser altamente porosos. En una gelación básica, las partículas que se forman inicialmente, tienen un diámetro aproximado de 1 nm, incrementando su tamaño en función del avance de la gelación, en donde el gel resultante tiende a ser microporoso.

Según esto, los resultados obtenidos muestran haber seguido los mecanismos de reacción propuestos por Aelion [52], ya que el tipo de partícula, morfología y superficie obtenidas se asemejan a las reportadas.

En cuanto a los altos rendimientos de reacción obtenidos observados en la tabla 1 (anexo 1) permiten concluir que en ambas metodologías la hidrólisis del precursor de sílice fue completa, considerando la disminución del rendimiento de reacción en las síntesis donde se aumentó la temperatura este efecto es atribuido al proceso de lavado puesto que al obtener partículas de menor tamaño puede haberse perdido muestra al decantar el sólido reflejándose en el rendimiento final.

5.2 Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR fueron realizados a 2 sólidos, evaluando los dos procedimientos experimentales de síntesis empleados, vía sol-gel modificado y vía sol-gel. Para ello se realizó FTIR para las muestras AM-1, S1 y TEOS como referencia. Figura 20.

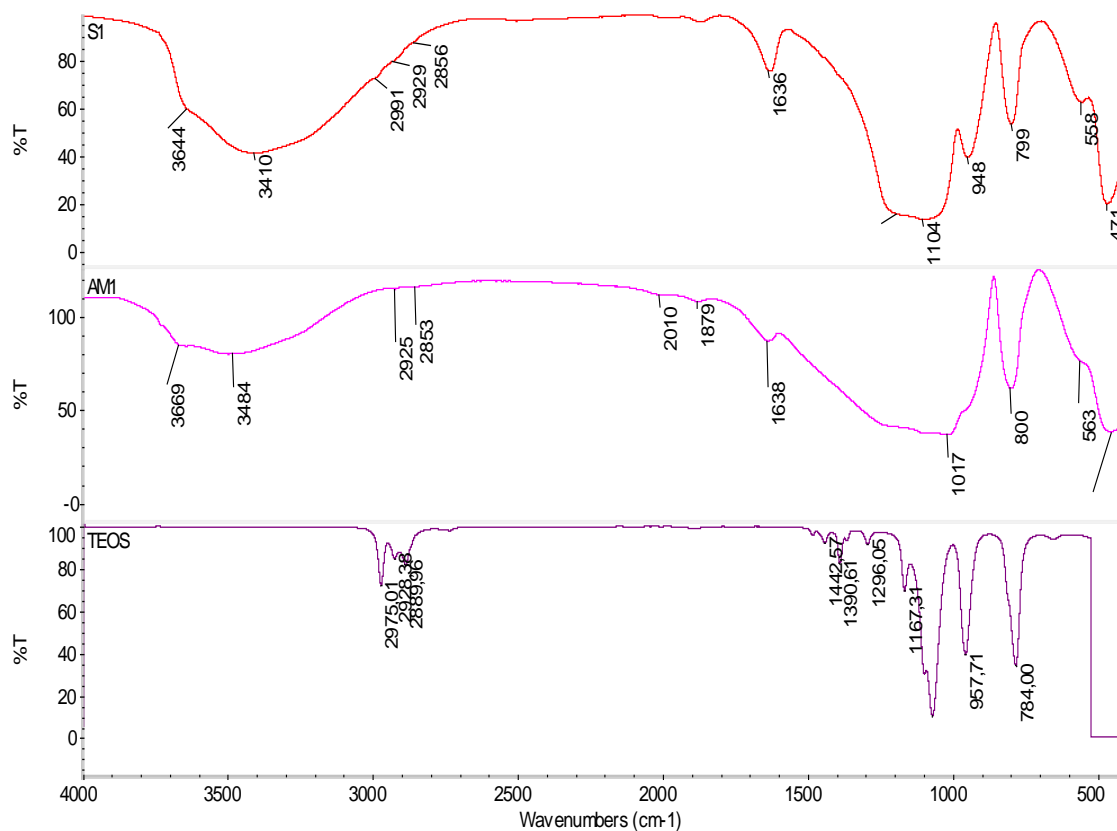


Figura 20. Espectros FTIR s1, AM-1 y TEOS.

En los espectros de ambas muestras se observan dos bandas entre $500-600\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a la formación de anillos siloxanos en las microesferas [53]. Además, se muestran bandas de vibración asimétricas Si-O (entre $1000\text{ y }1150\text{ cm}^{-1}$), vibración

asimétrica de Si-OH (entre 910 y 960 cm^{-1}) y vibración simétrica de Si-O (entre 790 y 810 cm^{-1}). Se observa también un banda ancha entre 3300 y 3600 cm^{-1} asignada al estiramiento de los enlace O-H en el agua presente en la muestra, además de la señal en 1638 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación de tijereteo de la molécula de agua. Las señales en 2975, 2928 cm^{-1} pueden ser utilizadas para identificar la presencia de TEOS sin reaccionar en las partículas de sílice. En los productos obtenidos se observa que estas señales han desaparecido casi en su totalidad, lo que muestra que la hidrólisis ocurrió con un excelente rendimiento.

En la tabla 2 se resumen las posiciones de las principales bandas en el espectro de absorción infrarroja y su asignación correspondiente para las especies químicas características de los siloxanos (Si-O-Si) y los silanoles (Si-OH) encontrados en los sólidos analizados.

Tabla 2. Principales bandas de vibración del FTIR de la sílice [50].

Sólido	Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
AM-1	455	Si-O-Si (Balancin)
AM-1	800	Si-O-Si (Estiramiento Simétrico)
AM-1	1017	Si-O-Si (Estiramiento Asimétrico)
AM-1	3484	O-H (Si-OH)
S1	471	Si-O-Si (Balancin)
S1	799	Si-O-Si (Estiramiento Simétrico)
S1	1104	Si-O-Si (Estiramiento Asimétrico)
S1	3410	O-H (Si-OH)

5.3 Difracción de rayos X

A través del estudio por difracción de rayos X (DRX) se observó que los sólidos no presentan cambios de estructuras de amorfo o semi-amorfo a cristalino. Por otro lado, para todos los sólidos obtenidos bajo ambas metodologías de síntesis, se evidencia una banda ancha característica de materiales amorfos figura 21 y 22. Por lo que, a través de esta técnica no se obtuvieron resultados concluyentes debido a que a este barrido de ángulos no es posible definir si el material obtenido es de tamaño nanométrico. Al realizar un análisis de Rayos X a muestras de tamaño muy pequeño, el rayo incidente puede sufrir diversas reflexiones entre las mismas partículas de la muestra, generando diferentes señales que se traducen en una banda muy ancha

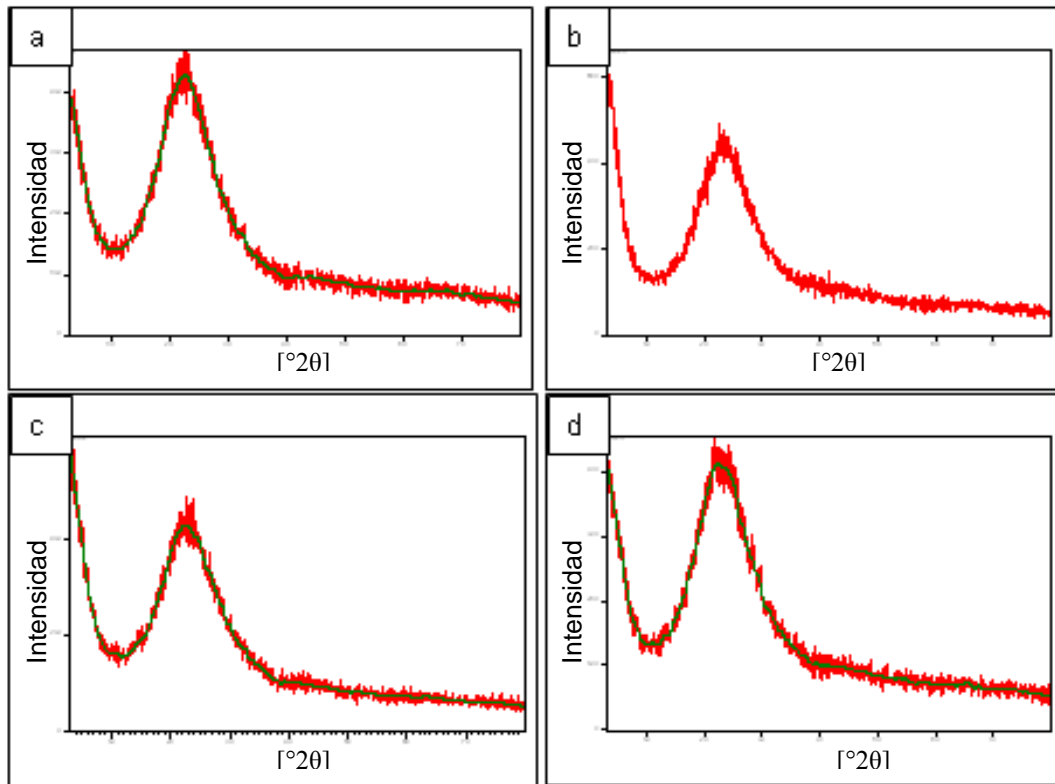


Figura 21. Difractogramas sólidos sintetizados vía sol-gel modificado a) AM-1 b) AM-2 c) US-1 d) US-2

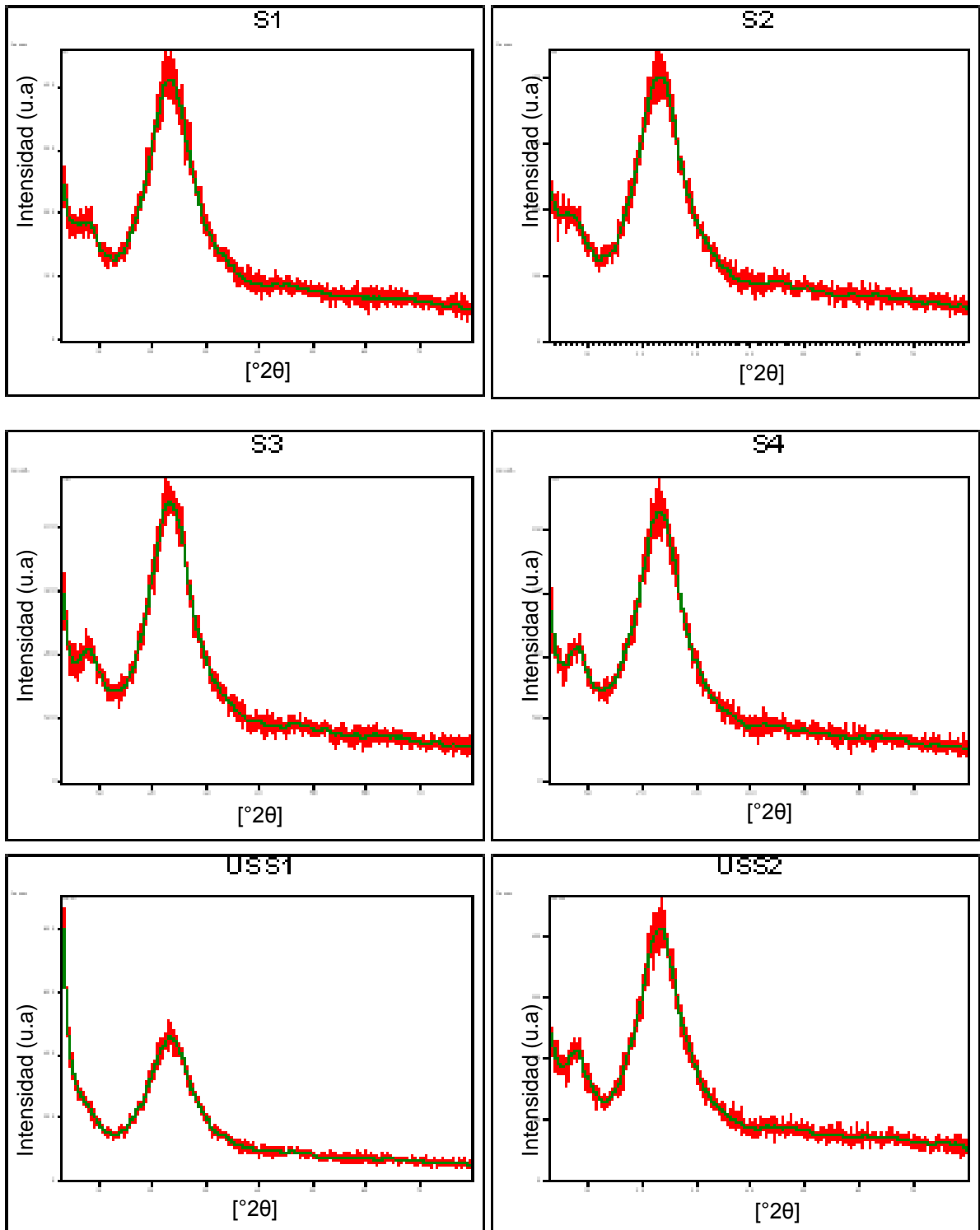


Figura 22. Difractogramas sólidos sintetizados vía sol-gel.

5.4 Microscopía electrónica de barrido

A través de esta técnica se inició la observación del tamaño y morfología de las partículas obtenidas. El análisis fue realizado a muestras sintetizadas bajo las distintas condiciones experimentales planteadas; muestras sintetizadas a pH ácido considerando 2 variables, velocidad de agregación del precursor de silice y tipo de agitación empleada durante la síntesis, siendo estas las muestras AM-1, AM-2, US-1 US-2 las cuales se muestran en la figura 23. En estas micrografías se observan partículas con morfología esférica y una distribución de tamaño amplia evidenciada en los gráficos de la figura 24, el orden de magnitud del tamaño para estas muestras es de micras. Se evidencia diferencias significativas en los tamaños de esferas obtenidos, siendo estos menores cuando se agrega el precursor de silice en un sólo paso con respecto al agregado gota a gota, empleando una tasa de goteo de 0,6 mL/min. En cuanto al tipo de agitación se observa esferas dispersas al emplear agitación magnética mientras que con ultrasonido, a pesar de obtener diámetro promedio menores, existe coalescencia de las partículas, lo que no permite observar las esferas dispersas.

Por otra parte, se realizó el análisis a una muestra sintetizada a pH básico (figura 25) en donde se observó morfología esférica definida, distribución de tamaño estrecha y en el orden de los nanómetros, por lo que los siguientes análisis para las muestras sintetizadas a pH básico fueron realizados empleando microscopía electrónica de transmisión.

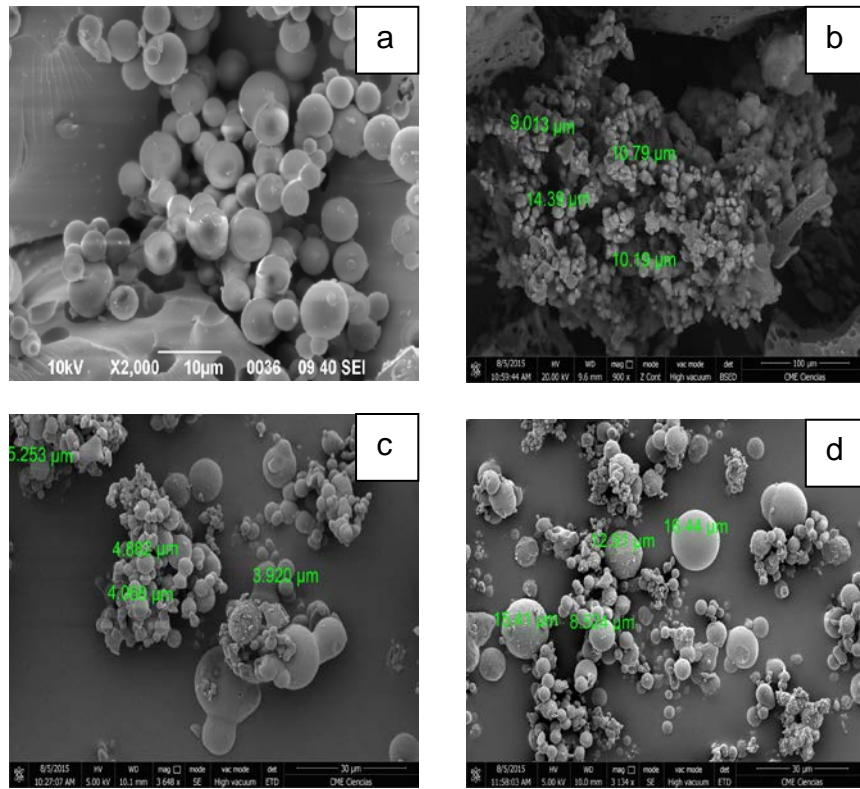


Figura 23. Micrografías de sólidos sintetizados vía sol-gel modificado a) AM-1 b) AM - 2 c) US-1 d) US-2

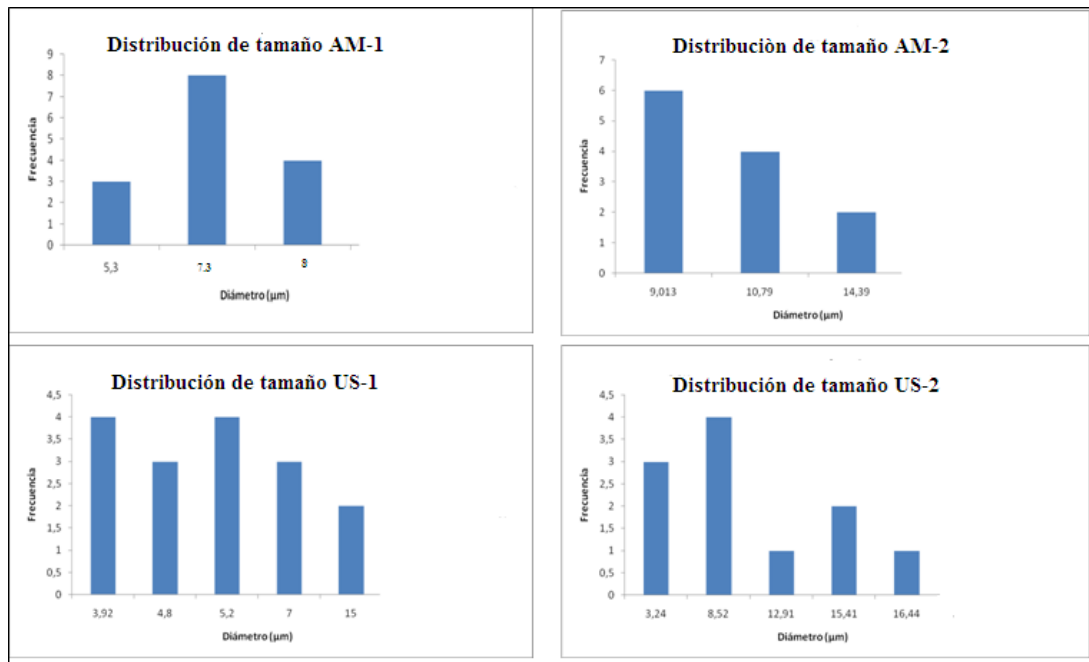


Figura 24. Curvas de distribución de tamaño de sólidos sintetizados bajo metodología experimental 1

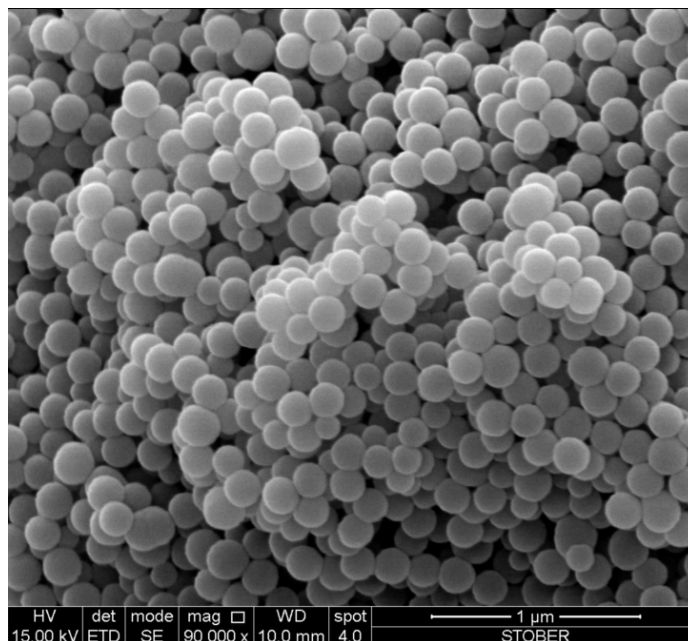


Figura 25. Micrografía de sólido S1 sintetizado vía sol-gel.

5.5 Microscopía electrónica de transmisión

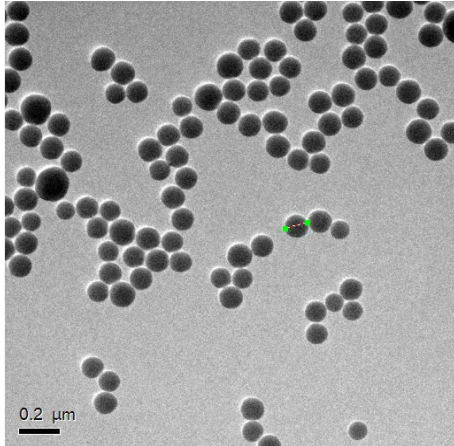
Las micrografías por MET muestran la presencia de partículas para todos los sistemas en estudio cuyo tamaño se encuentran en el orden de los nanómetros y estas se refieren a las muestras sintetizadas bajo el método sol-gel a pH básico razón por la cual no se empleó esta técnica de caracterización para los sólidos sintetizados vía sol-gel modificado puesto que los tamaños están en el orden de los micrómetros.

Los tamaños obtenidos varían de acuerdo a las variables de síntesis tales como el tipo de agitación empleada (agitación magnética o ultrasonido); velocidad de goteo del precursor de sílice (gota a gota o un solo paso), añadiendo un parámetro extra como es la temperatura de reacción (25°C-50°C) siendo estos, los parámetros comparativos del tamaño de partícula para este procedimiento experimental .

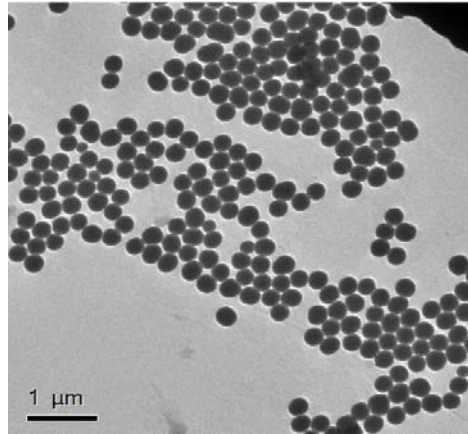
En líneas generales, para las muestras en donde se añadió el reactivo en un sólo paso (S1, S3 y USS1) se observa menor tamaño de partícula en comparación con las muestras en donde el TEOS fue agregado a una tasa de goteo de 0,6 mL/min (S2, S4, USS2) figura 26 y 27. Cuando se compara el tipo de agitación empleada se observa menor diámetro promedio de partícula en aquellas síntesis en donde se utilizó ultrasonido, mientras que las síntesis en donde se empleó agitación magnética se obtuvo diámetros mas grandes, Sin embargo, al emplear ultrasonido se observa coalescencia de partículas lo que concluye que el uso de este tipo de agitación no favorece la formación de partículas dispersas ni promueve la obtención de esferas definidas refutando, de esta manera, la hipótesis planteada por Rahman y colaboradores [54] en donde explican que el uso de agitación magnética durante la síntesis de nanopartículas de sílice vía sol-gel promueve coalescencia de las mismas lo cual es contrario a lo observado.

Tomando en cuenta la temperatura en esta metodología se obtienen partículas de menor tamaño (sólidos S3 y S4) lo que concuerda con la hipótesis en donde se obtienen partículas de menor tamaño al aumentar la temperatura, debido a que la temperatura acelera el periodo de inducción y, por tanto, en la etapa de nucleación se da formación de mayor número de partículas primarias pero de menor tamaño comparado con condiciones de menor temperatura. [55]

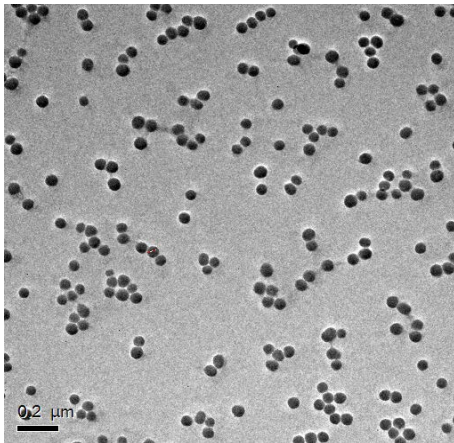
Síntesis S1



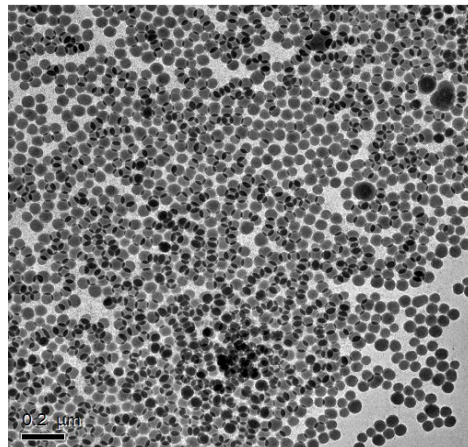
Síntesis S2



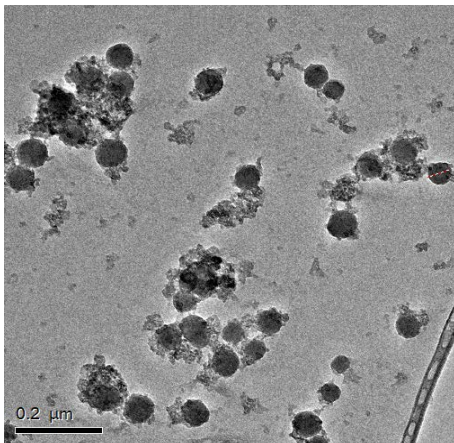
Síntesis S3



Síntesis S4



Síntesis USS1



Síntesis USS2

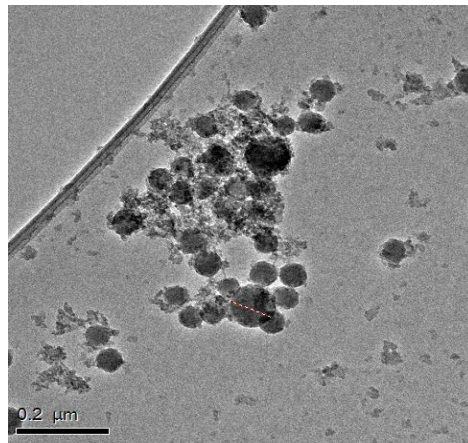


Figura 26. Micrografías de sólidos sintetizados vía sol-gel

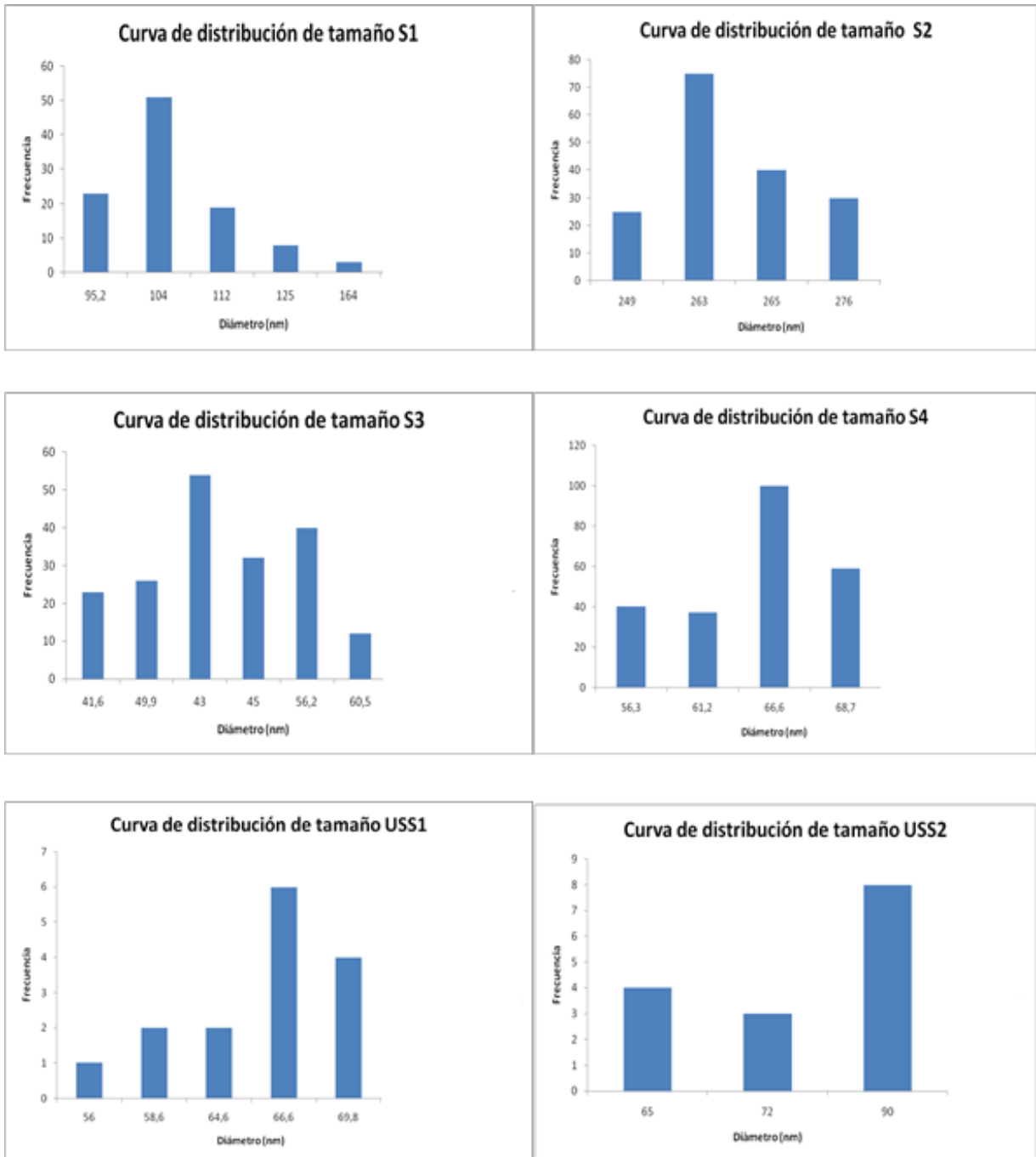


Figura 27. Curvas de distribución de tamaño de sólidos sintetizados vía sol-gel

Comparando los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, y microscopía electrónica de transmisión, es evidente que tanto el diámetro como la morfología de los sólidos sintetizados bajo el procedimiento experimental 2 arrojan mejores resultados que los obtenidos mediante el procedimiento experimental 1 (via sol-gel modificado). Se evidencia que el efecto estabilizador empleado en la síntesis via sol-gel, el cual está basado en los efectos electrostáticos promovidos por el amonio en el medio de reacción, predominan por encima del efecto estabilizador basado en efectos estéricos que promueve el surfactante en el caso de la síntesis via sol-gel modificado o procedimiento experimental 1.

Uno de los resultados interesantes es el hecho de que, mediante el procedimiento 1, se obtienen esferas de menor tamaño cuando se emplea ultrasonido como tipo de agitación en la síntesis. El ultrasonido promueve energía al sistema. Las colisiones que dan lugar a la dispersión también puede ser causantes de la coalescencia de las partículas lo que claramente se evidencia en las micrografías de la figura 23. Sin embargo, a pesar de la coalescencia, la protección micelar causada por el surfactante no permite el aumento del diámetro de las partículas, resultado que coincide con lo observado en los sólidos USS1 y USS2 obtenidos via sol-gel figura 26, en las cuales también existe una reducción de tamaño en las esferas obtenidas al emplear ultrasonido como tipo de agitación siendo, en este caso, originado por la protección electrostática causada por el ión amonio presente en la síntesis.

5.6. Adsorción de Nitrógeno

El análisis por BET fue realizado a todas las síntesis de SiO₂ obtenidas a partir de ambos procedimientos experimentales y los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de Adsorción de Nitrógeno.

Procedimiento experimental	Sólido	Área superficial (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Tipo de Isotherma
1	AM-1	700,27	681,90	85,25	I
	AM-2	296,86	211,60	18,36	
	US-1	705,05	369,92	335,14	
	US-2	380,86	240,66	140,20	
2	S1	70,55	42,27	28,28	
	S2	22,47	10,01	12,46	
	S3	156,35	66,40	89,95	
	S4	127,09	64,41	62,67	
	USS1	445,21	131,79	313,42	
	USS2	309,23	102,33	293,13	

Para el procedimiento 1 vía sol-gel modificado y pH ácido, se obtuvieron los valores de área expresados en la figura 30. En donde se observa que la muestra US-1 fue la que presentó mayor valor de área superficial (705,05 m²/g) de todas las muestras. Esta muestra se sintetizó empleando ultrasonido como tipo de agitación en la reacción y la agregación del precursor de sílice en un sólo paso. Para el caso de la muestra US-2, el área superficial, tuvo un valor de 380,86 m²/g, mucho menor si la comparamos con la

muestra US-1. Esto indica que la velocidad de agregación del precursor de silice tiene un efecto reductor en el área superficial de las muestra sintetizadas ya que en la síntesis del sólido US-2 el TEOS fue agregado a una tasa de 0,6 ml/mim mientras que en la síntesis de US-1 fue agregado en un sólo paso.

Si comparamos la muestra AM-1 y AM-2, en la cual fue empleada agitación magnética como método de agitación, se puede observar una notoria diferencia en el área superficial. AM-2 muestra un área superficial mucho menor que el sólido AM-1. Esto revela que la velocidad de agregación del precursor de silicio si afecta el área del producto final ya que para la muestra AM-1, el precursor de silicio, fue añadido en un solo paso mientras que, para el sólido AM-2, fue añadido empleando una tasa de goteo de 0,6 mL/min. Estos resultados sugieren que es más conveniente agregar el precursor de silicio (TEOS) en un sólo paso, lo que permite obtener un sólido más definido a lo largo de todo el proceso.

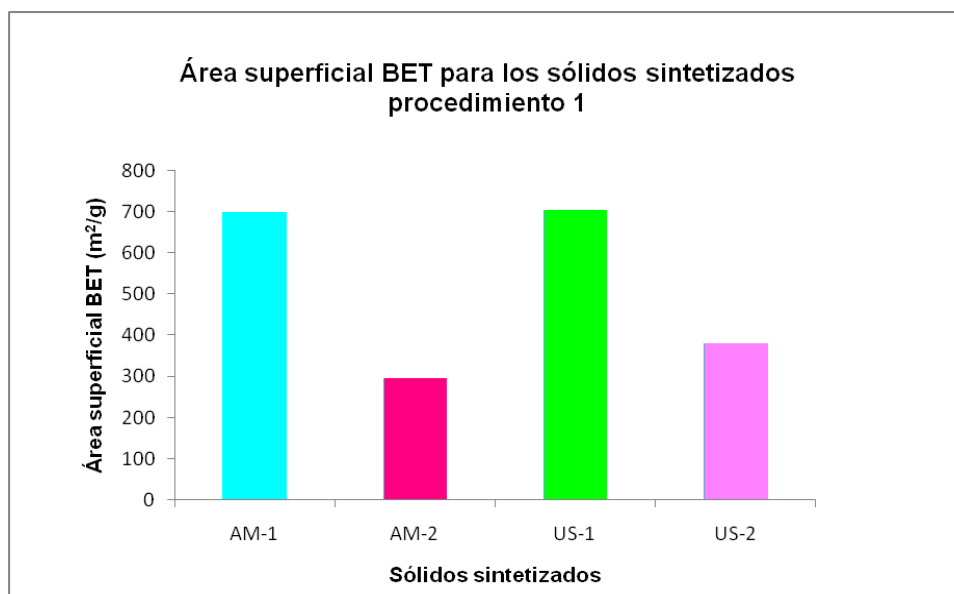


Figura 28. Área superficial BET para cada uno de los sólidos sintetizados vía sol-gel modificado.

El análisis de área BET también aporta información sobre la superficie del sólido, si es poroso o no. En cuanto a esto, en la figura 31 se muestran los resultados obtenidos para la superficie de las muestras sintetizadas vía sol-gel modificado

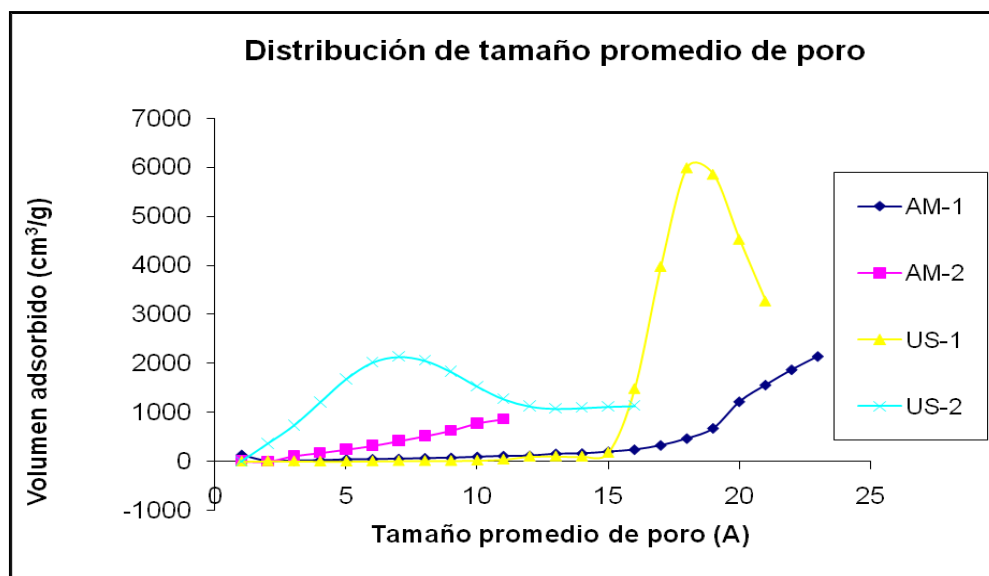


Figura 29. Distribución de tamaño promedio de poro para las muestras sintetizadas vía sol-gel modificado.

Los sólidos obtenidos presentan tamaños promedio de poro variables entre 8 y 20 Å. Esto indica que todas las muestras son microporosas pues el valor observado está en un rango entre 0 y 20 Å. Este resultado da indicio de la superficie del sólido obtenido, para posteriormente realizar estudios en lo que es la funcionalización del mismo, con el fin de anclar un material fluorescente en él y pueda utilizarse como trazador en yacimientos petrolíferos de crudo mediano-liviano.

En la figura 32, se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para los sólidos sintetizados bajo el primer método experimental (pH ácido y surfactante). De acuerdo con la clasificación de isotermas [48], todos los sólidos presentan isotermas

características del tipo I, esta isoterma es conocida con el nombre de langmiur y es común para sólidos microporosos ($\leq 20 \text{ \AA}$), lo cual mantiene relación con el gráfico de distribución de tamaño de poro que señala diámetro promedio de poro entre 0 – 20 \AA . (figura 30).

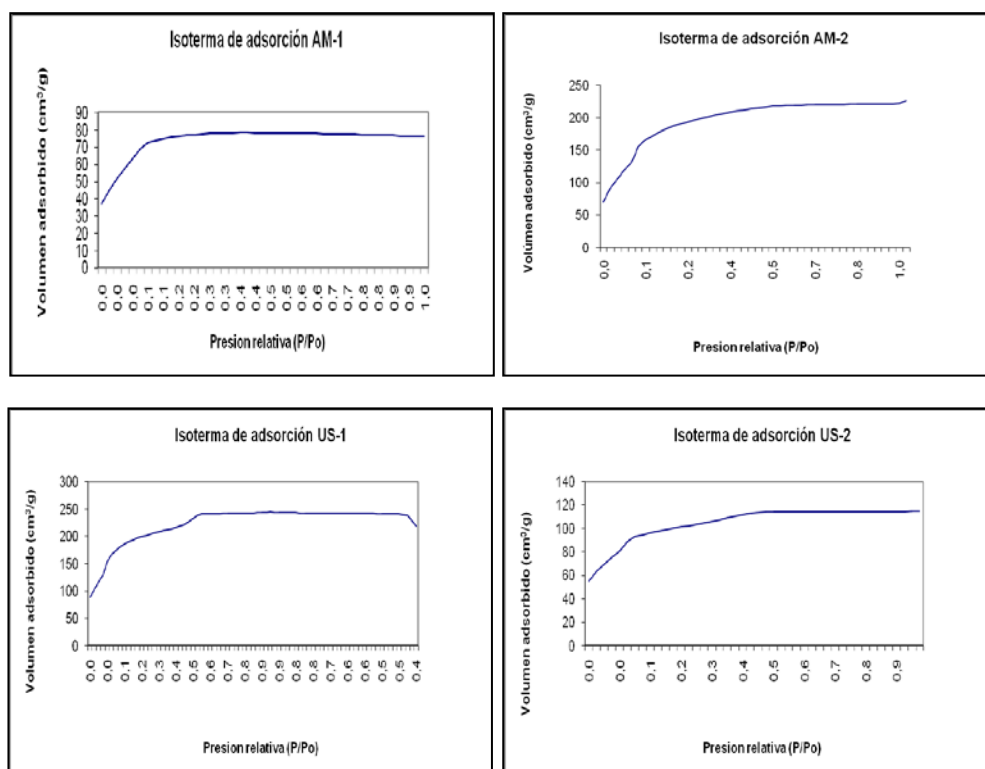


Figura 30. Isotermas de adsorción para los sólidos sintetizados via sol-gel modificado.

En cuanto al procedimiento 2 vía sol-gel, los valores de área obtenidos y expresados en la figura 33, permiten establecer comparaciones entre los sólidos sintetizados, donde se muestra que el sólido USS1 fue la que presentó mayor valor de área superficial ($445,21 \text{ m}^2/\text{g}$) de todas las pruebas. Esta muestra se sintetizó empleando ultrasonido como tipo de agitación en la reacción y la agregación del precursor de sílice en un sólo paso. Para el caso de la muestra USS2, el área superficial tuvo un valor de $309,23 \text{ m}^2/\text{g}$, menor si la comparamos con la muestra USS1.

Esto indica, al igual que en el procedimiento 1, que la velocidad de agregación del precursor de sílice tiene un efecto reductor en el área superficial de las muestra sintetizadas ya que en la síntesis del sólido USS2 el TEOS fue agregado a una tasa de 0,6 ml/mim mientras que, en la síntesis de USS1, fue agregado en un sólo paso.

De igual manera, al comparar las áreas obtenidas para los sólidos sintetizados bajo agitación magnética, y variando la velocidad de agregación del precursor de sílice, se encuentra que S1 (70,55 m²/g) sólido sintetizado mediante la agregación del TEOS, en un sólo paso, presenta mayor área superficial que S2 (22,47 m²/g) el cual fue sintetizado bajo una tasa de goteo de 0,6 ml/min. Esta tendencia se repite para los sólidos S3 (156,35 m²/g) y S4 (127,09 m²/g), por lo que es concluyente que la velocidad de agregación del precursor de sílice es un parámetro determinante en la obtención de sólidos con mayor área superficial, aumentando ésta, a mayor velocidad de agregación, así como también, el tipo de agitación empleada durante la síntesis en donde el ultrasonido promueve a la obtención de sólidos con mayores áreas.

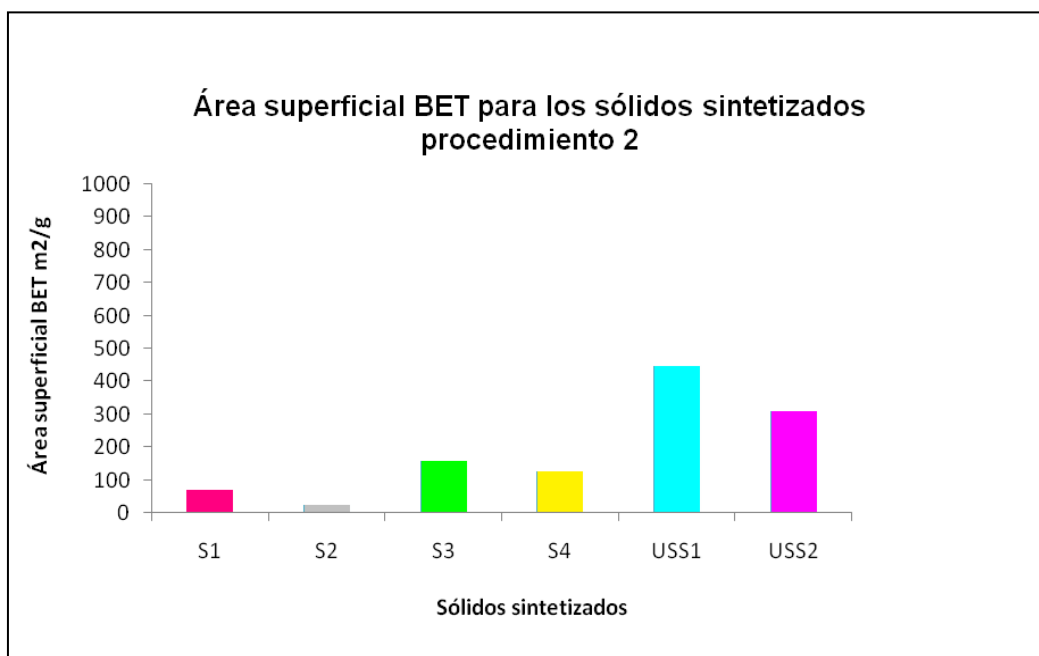


Figura 31. Área superficial BET para cada uno de los sólidos sintetizados vía sol-gel.

En cuanto a la porosidad de los sólidos sintetizados por el procedimiento experimental 2, se obtuvieron tamaños promedio de poro variables entre 4 y 20 Å, indicando superficie microporosa figura 32.

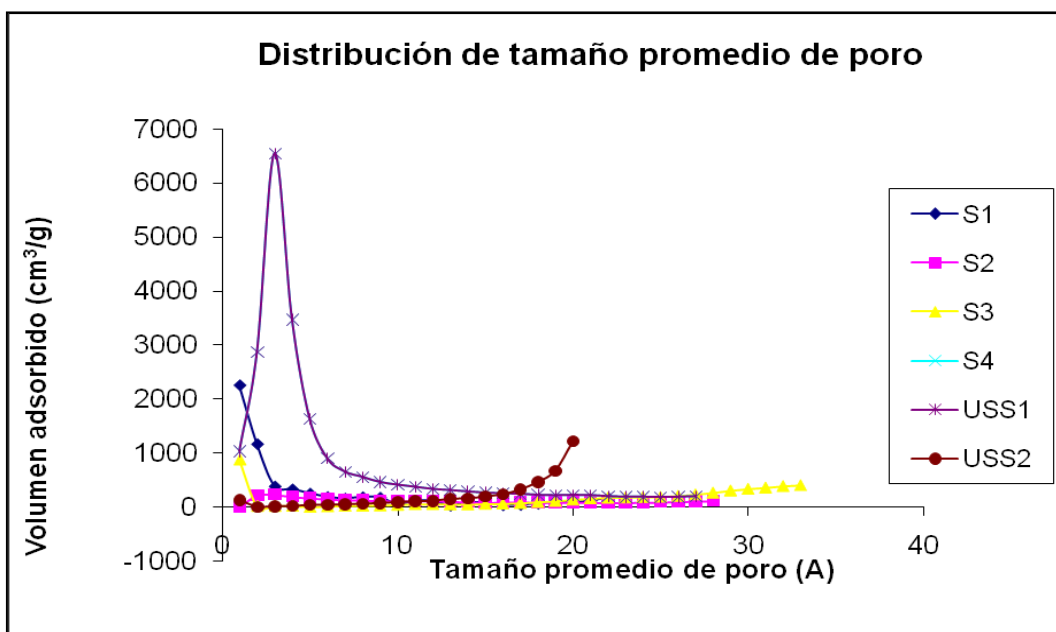


Figura 32. Distribución del tamaño promedio de porosidad para las muestras sintetizadas vía sol-gel.

Por otra parte, las isotermas de adsorción obtenidas para los sólidos sintetizados vía sol-gel, se ven reflejadas en la figura 33, en donde es evidente el mismo comportamiento concluyendo que, mediante ambos métodos de síntesis, se obtienen sólidos con isoterma de adsorción tipo I presentando una alta adsorción a presiones relativas bajas, lo que es característico de sólidos microporosos [48].

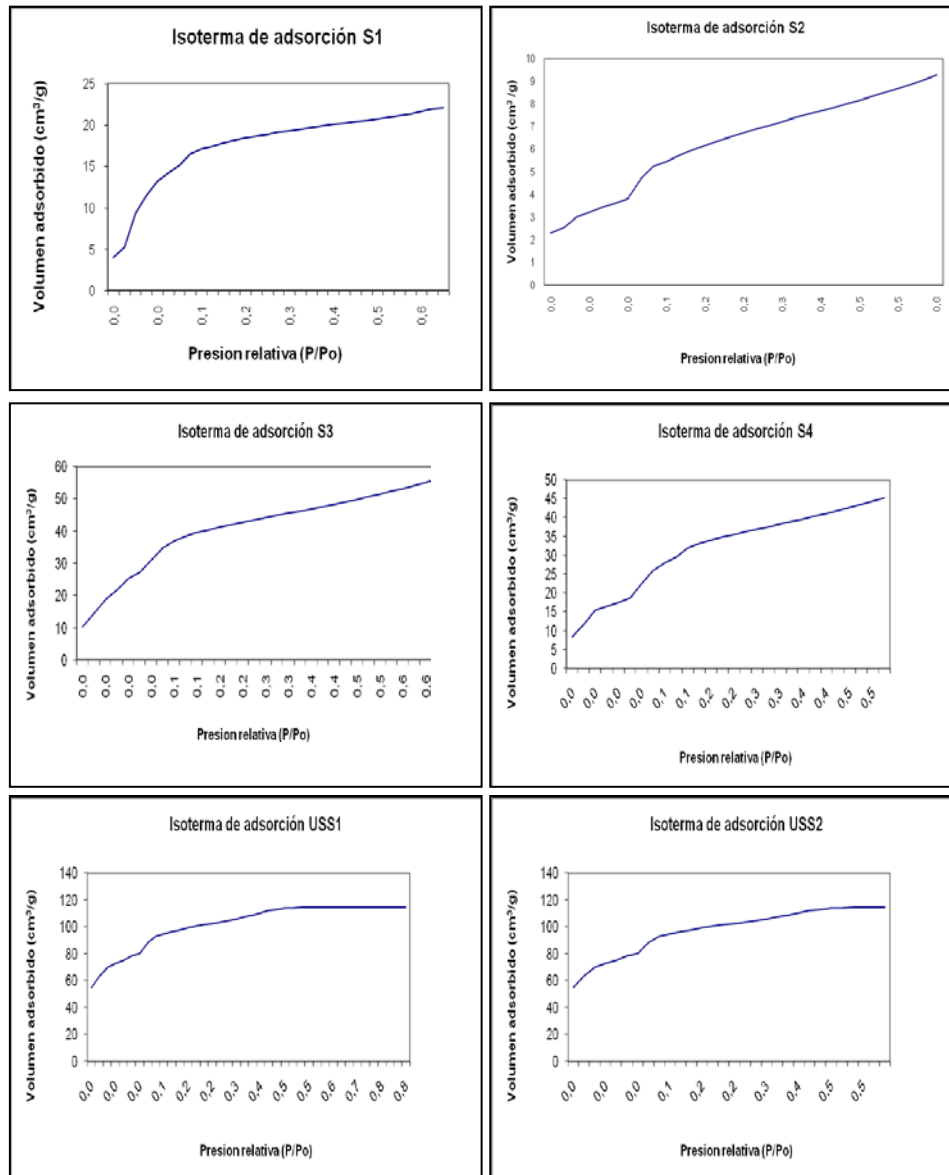


Figura 33. Isotermas de adsorción para los sólidos sintetizados vía sol-gel.

Basado en los resultados obtenidos en área BET, los sólidos sintetizados vía sol-gel modificado contienen mayor área superficial que las sintetizadas vía sol-gel, por lo que la funcionalización de las esferas con un material fluorescente será favorecida, en líneas generales, en aquellos sólidos que posean mayor área superficial.

6. CONCLUSIONES

Luego de sintetizar nano esferas de SiO_2 mediante la metodología sol-gel y sol-gel modificado, se evidenció el efecto del tipo de agitación empleada en la síntesis donde se obtuvieron esferas definidas y dispersas al emplear agitación magnética mientras que el ultrasonido promueve la coalescencia de partículas.

Se evaluó el efecto de la velocidad de agregación del precursor de sílice en donde, al aumentar la velocidad de agregación, se obtienen esferas de menor tamaño.

Al comparar en términos de tamaño y morfología, las esferas sintetizadas via sol-gel modificado y via sol-gel se concluye que, ambas metodologías promueven la formación de partículas con morfología esférica. Sin embargo, en cuanto al diámetro, la metodología sol-gel modificada da como resultado esferas en el orden de las micras mientras que via sol-gel se originan esferas en el orden de los nanómetros.

Se evidenció el efecto de la temperatura en los sólidos sintetizados vía sol-gel en donde un aumento de temperatura promueve la formación de partículas de menor tamaño.

Las isothermas de adsorción obtenidas para la totalidad de los sólidos sintetizados arrojó isothermas tipo I característico de sólidos microporosos.

7. RECOMENDACIONES

- Realizar análisis de difracción de Rayos X a ángulos menos a 2θ para poder distinguir dónde un incremento del ancho de los picos de los patrones de DRX es asociado a nanomateriales.
- Estudiar la relación molar agua/teos y etanol/agua en la síntesis de nanoesferas de sílice.
- Sintetizar nanopartículas de SiO_2 , considerando distintas concentraciones del surfactante no-iónico así como el uso de otros surfactantes que puedan promover la formación de partículas de menor tamaño.
- Realizar la síntesis de nano esferas de sílice via-sol gel modificado a pH básico.
- Realizar estudio interno de las esferas obtenidas para conocer si son huecas o macizas.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Magoon L.B., 1988. "The petroleum system a classification scheme for research, exploration and resource assessment: U.S Geological Survey BULL., no 1830. P. 2-15.
- [2] Barberii, E; 2001 "El pozo ilustrado" PDVSA programa de educación petrolera. Quinta edición Caracas Venezuela. Editorial Binev.
- [3] Guerra, E; Licon, D; Centeno, J; Tassoti, V; 2008 "Tecnología de Trazadores" PDVSA, Estado del Arte SEA-0071,2008 Los teques, Venezuela.
- [4] World Energy Council. (2013). World Energy Resources: 2013 Survey. 468 p. Recuperado de: http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf (Consultado el 4 de febrero del 2015).
- [5] Tassoti V, Presentación de resultados, Inyección de trazadores PDVSA-Intevep 2013
- [6] Suresh, A; 2012. "Metallic Nanocrystalites and their introduction with microbial systems". Chapter 1. Editorial Springer.
- [7] Jeon, I.-Y. and J.-B. Baek, 2010, Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. Materials, paginas. 3654-3674.
- [8] Mohamed, A; 2011, " Nanoparticle and microparticle flow porous and fractured media: An experimental study" One Petro SPE-146752.

[9] Escobar, M; 2008, "Fundamentos de la geoquímica orgánica" XI Congreso latinoamericano de Geoquímica Orgánica. Isla de Margarita, Venezuela.

[10] Tissot, P., y Welte, D. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence* (2 ed.). Springer-Verlag.

[11] Deans, H. A., 1971, " Method of determining fluid saturations in reservoirs", U. S. Patent No. 3623842, Noviembre, 1971.

[12] Cooke, C. E. Jr., 1971, "Method of determining fluid saturations in reservoirs", U. S. Patent No. 3590923.

[13] Tassoti V, "Aplicabilidad e inyección de trazadores. Revisión bibliográfica", PDVSA, Informe Técnico PDVSA Intevap INT-9804, 2008, Los Teques, Venezuela.

[14] Naumko, E., 1988 "Análisis del muestreo de trazadores radioactivos: proyecto inyección continua de vapor campo jobo" PDVSA, Documentación técnica PDVSA LPC.2B-01-86 Maturin Venezuela.

[15] Urbina, R., 2000 "Diseño de la prueba de trazadores gaseosos en el yacimiento San Juan 03, Campo Orocual" PDVSA, Informe Técnico PDVSA INT- 07359,2000 Los Teques Venezuela.

[16] Muñoz, N., 1996 "Fases de diseño e inyección del programa de trazadores radioactivos del campo El Furrial" PDVSA, Informe Técnico PDVSA INT-STE-00356,96 Los Teques Venezuela.

[17] Licon, D; y colaboradores; 2010, "Evaluación de la aplicabilidad de trazadores en el yacimiento C-5 de la U.E lagomedio bloque X de la empresa mixta petrolera Bielo-

Venezolana Ensayos estáticos". PDVSA, Informe técnico PDVSA Intevp INT-13299,2010.

[18] Tassotti, V., 2000, "Inyección de trazadores en el Campo El Furrial, Revisión Bibliográfica", PDVSA, Informe Técnico PDVSA Intevp INT-7101,2000, Los Teques, Venezuela.

[19] Licon, D; 2013 Jornadas de presentación de resultados 2012. Presentacion power point. PDVSA, Intevp Los Teques Venezuela.

[20] Barrios, A; Licon, D; Tassoti, V; 2011 "Trazadores: Una tecnología madura con posibilidades de investigación" PDVSA, Informe Técnico INT-0444,2011, Los teques Venezuela.

[21] Sanchez V, Velzaco Rodriguez J.M , 2005, "Nanociencia y nanotecnología: La tecnología fundamental del siglo XXI" Dpto de Fisica aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

[22]http://www.selectbiosciences.com/conferences/Emtech2005/Speaker_Biographies.aspx Pagina Disponible, fecha visita: 28 Noviembre 2014.

[23] http://www.house.gov/science/smalley_062299.htm Pagina Disponible fecha de visita: 10 Diciembre 2014.

[24]Licon, D., Rojas, I., Tassoti, V., 2012 "Nanociencia y nanotecnología aplicaciones en la industria del petróleo" PDVSA, Estado del Arte SEA-0336,2012. Los Teques Venezuela.

[25] http://www.esiatic.ipn.mx/Documents/Geociencias2011/Presentaciones/RNE14_23nov_Escobedo.pdf "La Tecnología nano aplicada a la perforación y terminación de pozos de petróleo". Escobedo Calderón T., Gerencia de Ingeniería y Tecnología de UPMP 2011. Pagina Disponible, fecha de visita: 10 Diciembre 2014.

[26] www.yacimientos-de-gas.lacomunidadpetrolera.com/2008/12/estudios-sobre-la-aplicacin-de-la.html. Pagina disponible, fecha de visita: 10 diciembre 2014.

[27] <file:///E:/REVISTA%20Petroleo Y GasNano TIC Medioambiente Mayo 2014.pdf>. Pagina disponible, fecha de visita: 10 diciembre 2014.

[28] <http://www.redvnano.org/enano2011/contenido/ahc.html> La Nanociencia en la refinación de hidrocarburos: Hidroisomerización, Hidrocraqueo, Hidrodesulfuración, y reformado de Gas Natural Dr. Freddy Imbert. Pagina disponible, fecha de visita: 15 de enero 2015.

[29] <http://www.textoscientificos.com/quimica/silicio>. Pagina disponible, fecha de Visita: 15 de enero 2015.

[30] Brinker C.J., Scherer G. W., Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing, cap 2,3,5 y 6 Academic Press Inc London, 1990.

[31] Cano, J; (2007) "Síntesis y caracterización de nano partículas de sílice empleando surfactantes vía sol-gel". Trabajo Especial de Grado. Universidad de los Andes. Mérida Venezuela.

[32] Stöber W., Fink A., Bohn E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. J. Coll Interf. Sci. 26 (1967) 62.

[33] Cornejo-Monroy D, Sánchez-Ramírez J.F., Pescador Rojas J.A., Herrera-Pérez J.L., Nanoesferas monodispersas de SiO₂: Síntesis controlada y caracterización. 2009. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN. Legaría 694. Colonia Irrigación, 11500 México D.F., México.

[34] Bogush G.H., Tracy M.A., Zusuki C.F., Preparation of monodisperse silica spheres: control of size and mass fraction. *J. Non-Cryst. Solids* 104 (1998) 95-106.

[35] Park S.K., Kim K.D., Kim H.T., Preparation of silica nanoparticles determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles *Coll. Surf. A.* 197 (2002) 7-17.

[36] Kim S.S., Kim S.G., Kim W.S., 2004, Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nanosilica particles. *Ceram. Int.* 30 171-175.

[37] Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S., Ismail J., Abur Bakar M., Adnan R., Chee C.K., 2007, Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process. *Ceram. Int.* 32 Paginas 691-699.

[38] Suzuki K., Ikari K., Imai H., 2003, Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system. *JACS Communications*.

[39] Salager J-L, 2002, "SURFACTANTES tipos y usos". Cuaderno FIRP S300-A Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela.

[40] Rojas I, Licon D, Tassotti V., 2014, "Síntesis y caracterización de Nanopartículas de sílice empleado diferentes precursores y surfactantes" PDVSA, Informe Técnico INT-120, 2014 Los Teques Venezuela.

[41] Carrasquero Lopez F.,2009, Fundamentos de polimeros. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Mérida Venezuela.

[42] Anton, Ry Salager, J. 1990, "Surfactantes". Cuaderno FIRP #300. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela.

[43] Salager J-L 1993, "SURFACTANTES EN SOLUCIÓN ACUOSA". Cuaderno FIRP S201-A Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela.

[44] Jardim, G., 2014, "Determinación de la concentración micelar crítica de un surfactante ionico y uno no-ionico". PDVSA , Informe de Pasantias Los Teques Venezuela.

[45] Delgado G, Delgado J, Curso de " Técnicas de Rayos X: Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de difracción de rayos X. Una itroducción general". Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Mérida-Venezuela. 2000.

[46] Goldstein J, Sacnning Electron Microscopy an X-ray Microanálisis. Plenum Press. New Cork and London, 1981.

[47] Hall C, Microscopía electrónica. Ediciones URMO. Bilbao-España, 1970. pag 161-166.

[48] Webb. P y Orr. C (1997) *Analytical methods in fine particle technology*, Cap 3 Micromeritics Instrument Corporation. USA

- [49] Rahman I; Vejayakumaran P. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review . Journal of Nanomaterials Volume 2012, Article ID 132424
- [50] A.H. Boonstra, T.N.M. Bernards. Hydrolysis-condensation reactions in the acid step of a two-step silica sol-gel process, investigated with ^{29}Si NMR at -75°C Journal of Non-Crystalline Solids Volume 108, Issue 3, April 1989, Pages 249–259
- [51] K.A. Andriano V. Organic silicon compounds (state scientific publishing house of chemical literature Moscow, 1955, translation 59-11239 U.S. dept. of commerce, Washington, D.C.
- [52] Aelion, R; Loebel, A; Eirich, F.J; Am. Chem Soc. 1950, 72, 124. 5705-5712.
- [53] B.D. Saksena, K.C. Agarwal, G.S. Jauhri, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 276.
- [54] Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S., Ismail J., Abur Bakar M., Adnan R., Chee C.K., 2007 An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles
- [55] Echeverrie M, Giraldo L, López B, Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílice con morfología esférica. Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.

ANEXOS

Calculo de rendimiento de la reacción

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{Gramos Experimentales}}{\text{Gramos teóricos}} \times 100$$

Ejemplo Sólido AM-1 vía sol-gel modificado

$$\text{Gramos teóricos} = \frac{9 \text{ mL} \times 0,940 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{\frac{208,33 \text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1 \text{ mol Dioxido de Silicio}}{1 \text{ mol de TEOS}} \times \frac{60,0843 \text{g}}{\text{mol}} = 2,45 \text{ g}$$

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{2,352 \text{ g}}{2,5} \times 100 = 94 \%$$

Ejemplo sólido S1 vía sol-gel

$$\text{Gramos teóricos} = \frac{3 \text{ mL} \times 0,940 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{\frac{208,33 \text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1 \text{ mol Dioxido de Silicio}}{1 \text{ mol de TEOS}} \times \frac{60,0843 \text{g}}{\text{mol}} = 0,8133 \text{ g}$$

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{0,789 \text{ g}}{0,8133 \text{ g}} \times 100 = 97 \%$$

Calculo de relación molar de los reactivos en la síntesis

$$\text{Moles de TEOS} = \frac{V(\text{TEOS}) \times \rho(\text{TEOS})}{PM \text{ TEOS}}$$

$$\text{Moles de NH}_4\text{OH} = \frac{V(\text{NH}_4\text{OH}) \times \rho(\text{NH}_4\text{OH})}{PM \text{ NH}_4\text{OH}}$$

$$\text{Moles de H}_2\text{O} = \frac{V(\text{H}_2\text{O}) \times \rho(\text{H}_2\text{O})}{PM \text{ H}_2\text{O}}$$

Calculo ejemplo síntesis vía sol-gel

$$\text{Moles de H}_2\text{O} = \frac{1,5 \text{ mL} \times 0,9968 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,08306 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$\text{Moles de NH}_4\text{OH} = \frac{3 \text{ mL} \times 0,880 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{35,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0753 \text{ mol NH}_4\text{OH}$$

$$\text{Moles de ETOH} = \frac{120 \text{ mL} \times 0,789 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{46,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2 \text{ mol ETOH}$$

$$\text{Moles de TEOS} = \frac{3 \text{ mL} \times 0,940 \frac{\text{g}}{\text{ml}}}{208,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0135 \text{ mol TEOS}$$

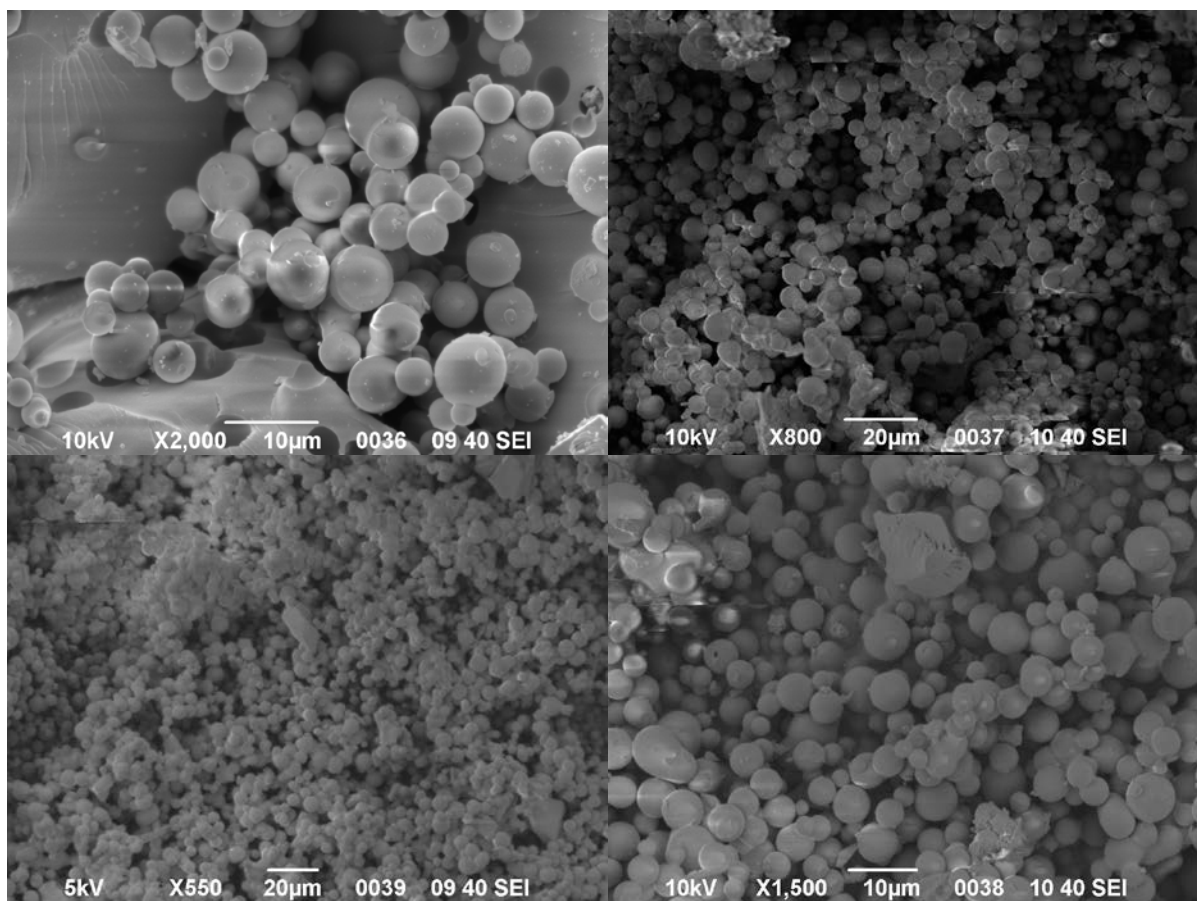
Relación molar respecto al TEOS

$$\frac{\text{Moles de ETOH}}{\text{Moles de TEOS}} = 148 \quad \frac{\text{Moles de NH}_4\text{OH}}{\text{Moles de TEOS}} = 5,5 \quad \frac{\text{Moles de H}_2\text{O}}{\text{Moles de TEOS}} = 6 \quad \frac{\text{Moles de TEOS}}{\text{Moles de TEOS}} = 1$$

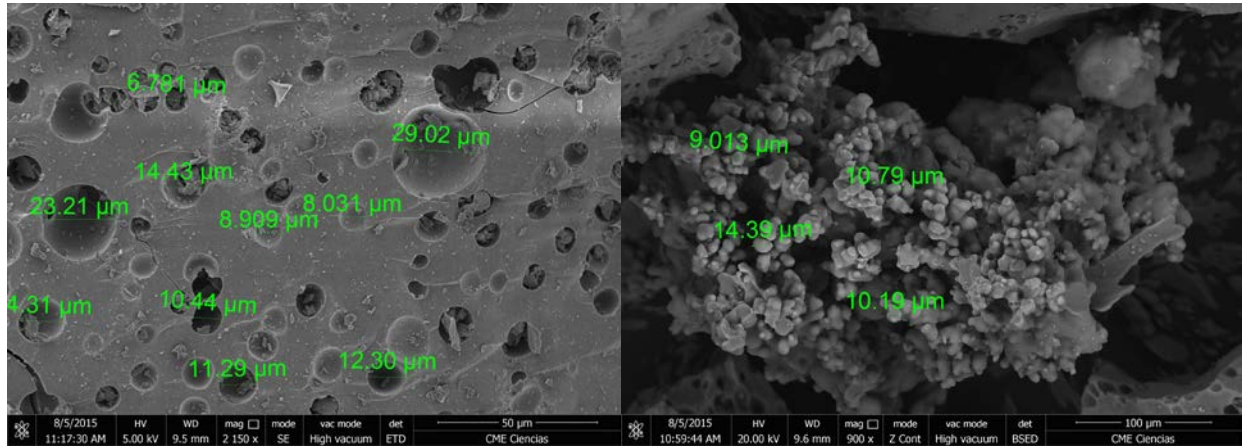
ETOH : NH₄OH : H₂O : TEOS = 148 : 5.5 : 6 : 1

Micrografías de los sólidos

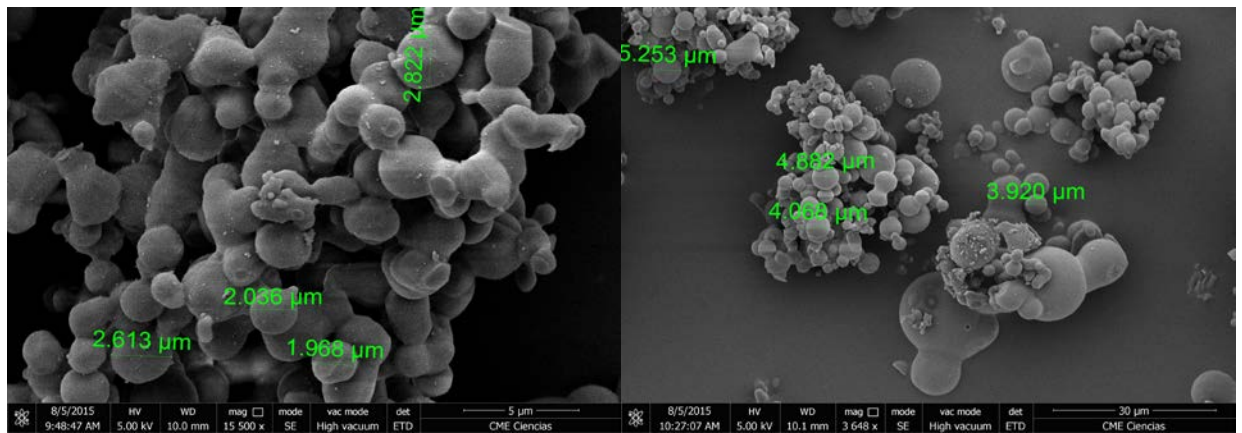
AM-1



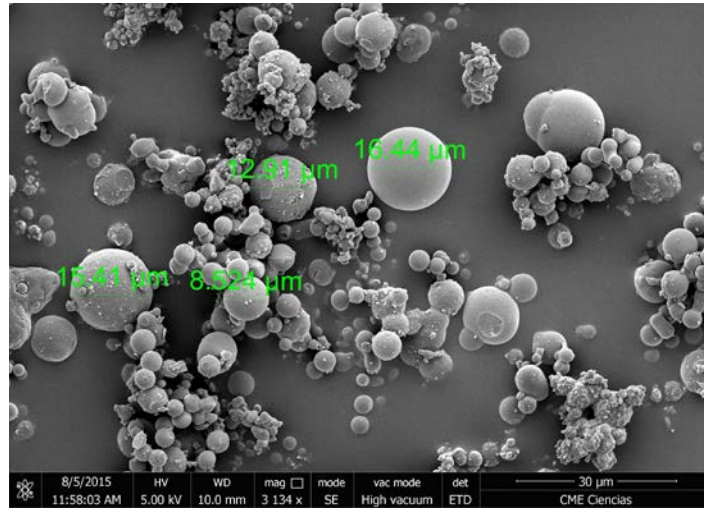
AM-2



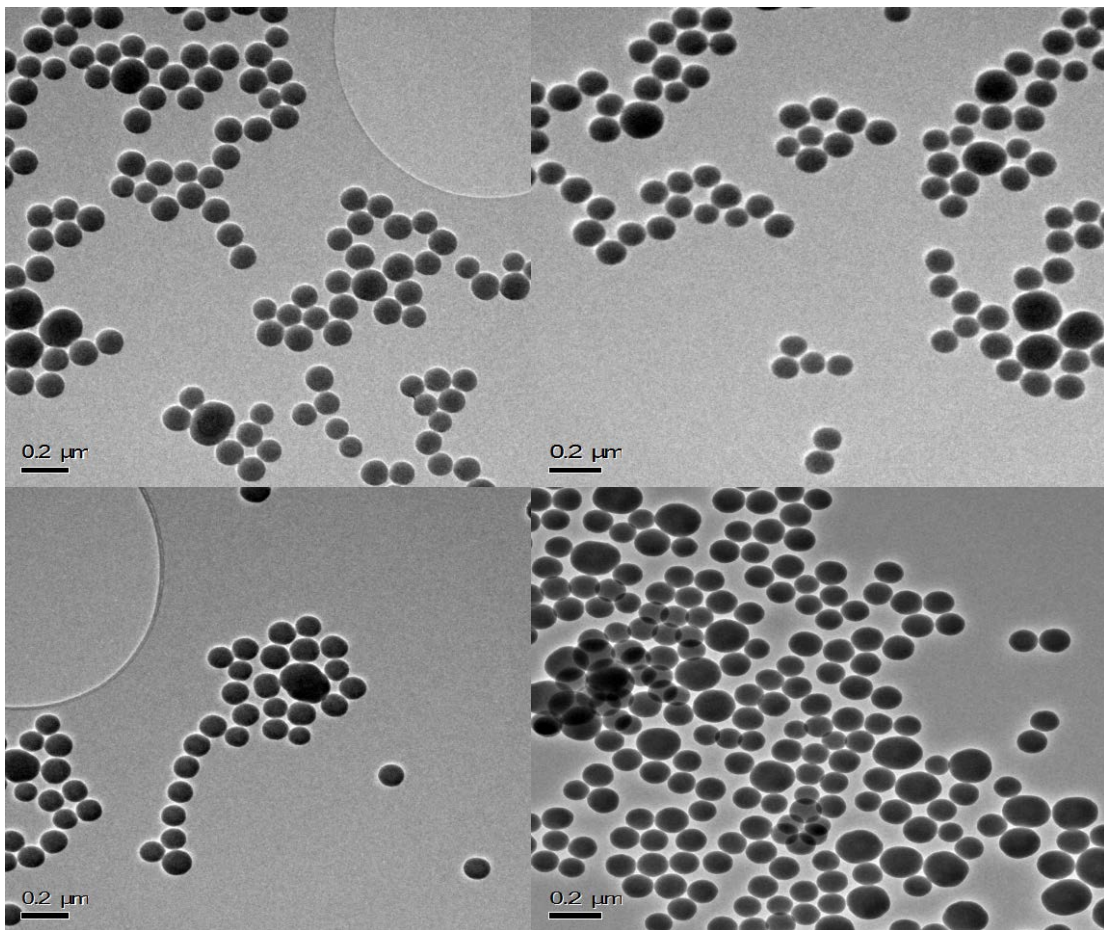
US-1



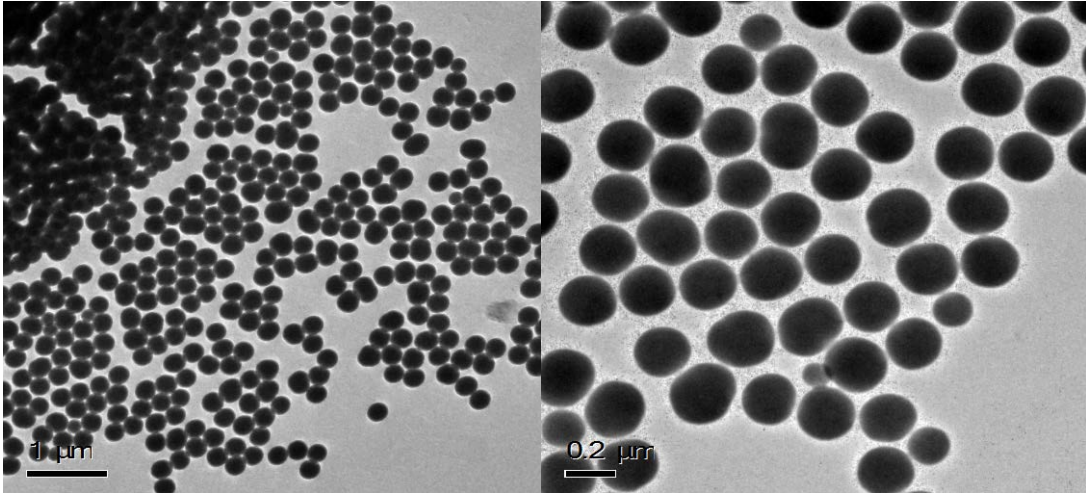
US-2



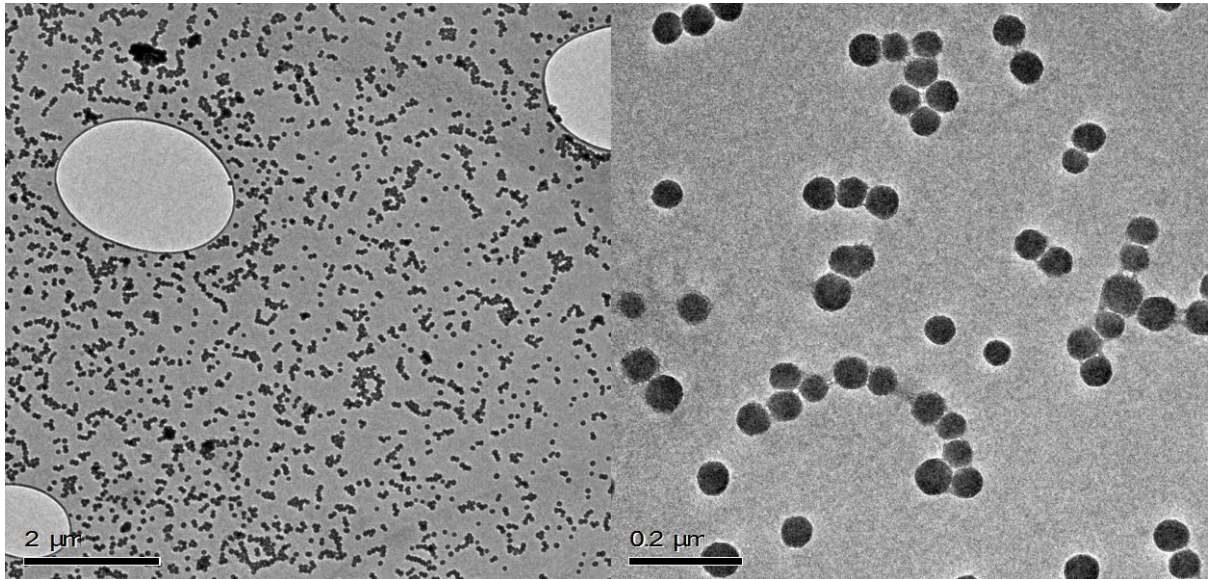
S1



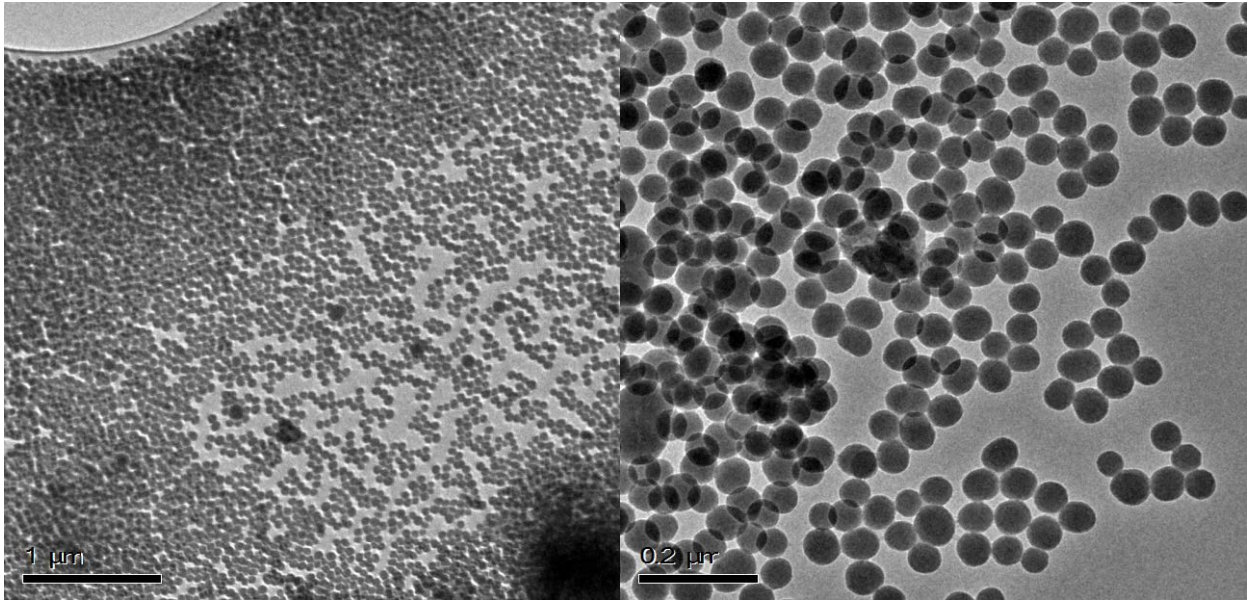
S2



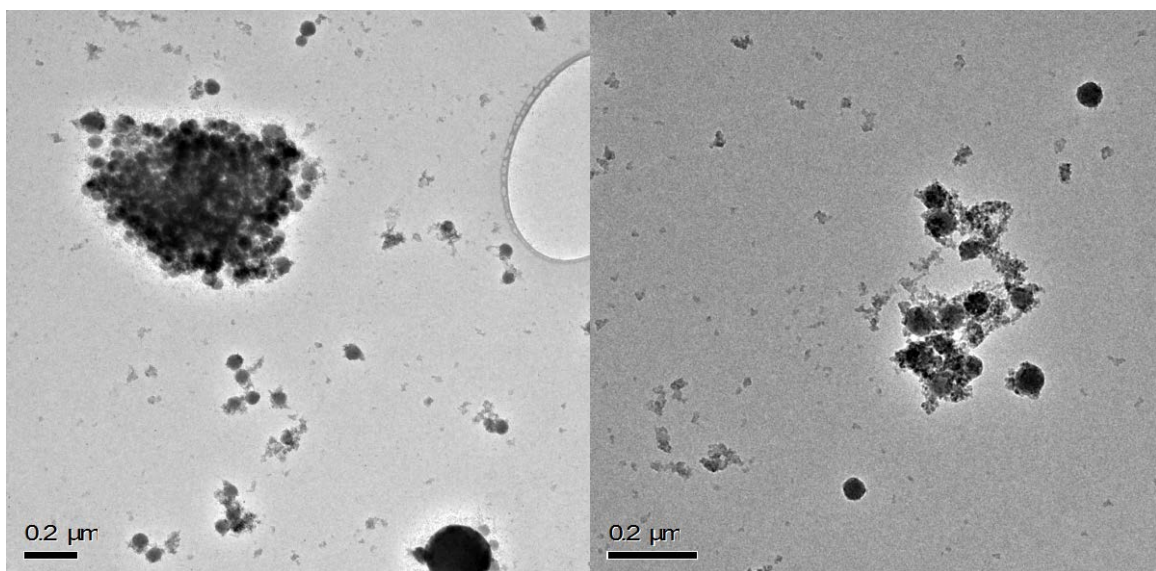
S3



S4



USS1



USS2

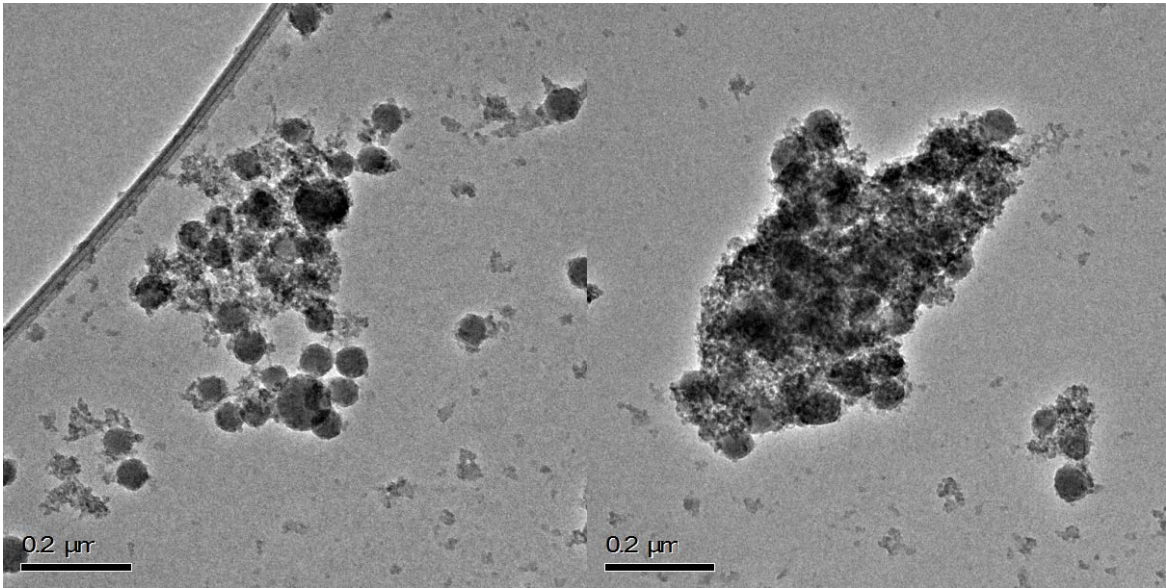


Tabla de datos de distribución de tamaño de poro para cada sólido analizado

AM-1		AM-2		US-1		US-2	
Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)	Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)	Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)	Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)
8,96E+00	1073.6	1,36E+02	661.0	1,03E-01	670.7	1,28E-01	657.1
1,05E+00	531.6	1,10E+01	388.2	7,90E+00	391.8	3,63E+02	40.3
1,13E+02	28.8	1,99E+01	269.9	6,10E+00	271.3	7,32E+02	38.0
1,76E+02	27.2	2,31E+01	206.5	7,79E-01	207.1	1,21E+03	35.9
2,46E+02	25.8	4,13E+01	167.1	8,85E-01	167.4	1,68E+03	33.9
3,20E+02	24.4	4,71E+01	140.1	6,16E+00	140.5	2,02E+03	32.1
4,17E+02	23.0	5,31E+01	120.6	1,12E+01	120.9	2,14E+03	30.4
5,17E+02	21.7	6,72E+01	105.9	1,19E+01	106.4	2,06E+03	28.8
6,30E+02	20.5	7,52E+01	94.3	1,30E+01	99.9	1,83E+03	27.2
7,78E+02	19.2	9,51E+01	84.9	2,19E+01	93.1	1,53E+03	25.8
8,61E+02	18.0	1,12E+02	77.1	4,12E+01	79.9	1,27E+03	24.4
		1,17E+02	70.5	1,01E+02	70.8	1,13E+03	23.0
		1,57E+02	64.9	1,06E+02	67.5	1,08E+03	21.7
		1,64E+02	62.2	1,02E+02	64.3	1,09E+03	20.5
		2,00E+02	59.4	1,82E+02	59.4	1,12E+03	19.2
		2,42E+02	55.2	1,48E+03	53.4	1,13E+03	18.0
		3,31E+02	51.5	3,98E+03	48.8		
		4,70E+02	48.2	6,00E+03	45.6		
		6,79E+02	45.1	5,87E+03	42.8		
		1,22E+03	41.2	4,54E+03	40.3		
		1,56E+03	38.0	3,28E+03	38.0		
		1,88E+03	35.9	2,52E+03	35.9		
		2,15E+03	33.9	2,15E+03	33.9		
		2,43E+03	32.1	2,00E+03	32.1		
		2,74E+03	30.3	1,98E+03	30.4		
		3,01E+03	28.8	2,02E+03	28.8		
		3,23E+03	27.2	2,13E+03	27.2		
		3,43E+03	25.8	2,30E+03	25.8		
		3,61E+03	24.4	2,53E+03	24.4		
		3,77E+03	23.1	2,81E+03	23.1		
		3,94E+03	21.8	3,19E+03	21.8		
		4,10E+03	20.5	3,68E+03	20.5		
		4,34E+03	19.3	4,20E+03	19.3		

S1		S2		S3		S4	
Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)	Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)	Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)	Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)
2,26E+03	636.7	1,31E-01	625.8	8,87E+02	979.3	1,04E+03	1049.5
1,17E+03	382.1	2,14E+02	384.7	1,98E+01	451.3	2,87E+03	265.8
3,88E+02	268.2	2,29E+02	270.1	2,04E+01	448.4	6,55E+03	197.6
3,34E+02	205.6	1,90E+02	206.9	2,09E+01	442.2	3,48E+03	159.9
2,56E+02	166.4	1,66E+02	167.5	9,19E-01	214.5	1,64E+03	136.6
1,93E+02	139.5	1,47E+02	140.6	1,24E+01	56.2	9,08E+02	119.6
1,63E+02	120.3	1,31E+02	121.1	2,12E+01	53.6	6,61E+02	105.5
1,89E+02	105.6	1,26E+02	106.2	2,51E+01	51.1	5,62E+02	94.0
1,81E+02	98.8	1,15E+02	94.5	2,85E+01	48.9	4,68E+02	84.7
5,50E+01	87.4	1,09E+02	85.1	4,05E+01	46.8	4,18E+02	77.0
1,15E+02	76.6	1,14E+02	77.3	5,26E+01	44.8	3,78E+02	70.5
1,15E+02	72.9	1,16E+02	70.7	5,46E+01	43.0	3,39E+02	64.9
3,20E+01	69.1	1,04E+02	65.0	4,92E+01	41.2	3,17E+02	60.0
8,31E+01	55.3	9,19E+01	60.1	4,73E+01	39.7	2,92E+02	55.7
8,33E+01	53.1	8,20E+01	55.8	5,59E+01	38.4	2,70E+02	52.0
3,98E+01	25.7	8,66E+01	52.1	6,10E+01	37.1	2,57E+02	48.6
4,61E+01	24.4	9,01E+01	48.7	7,23E+01	35.9	2,47E+02	45.6
6,82E+01	23.0	8,61E+01	45.6	9,12E+01	34.7	2,29E+02	42.8
9,37E+01	21.7	8,42E+01	42.9	1,11E+02	33.6	2,21E+02	40.3
8,68E+01	20.5	8,54E+01	40.3	1,36E+02	32.6	2,28E+02	38.0
1,22E+02	19.2	8,45E+01	38.0	1,60E+02	31.5	2,25E+02	35.9
1,72E+02	18.0	7,87E+01	35.9	1,72E+02	30.5	2,05E+02	33.9
		8,16E+01	33.9	1,79E+02	29.6	1,93E+02	32.1
		8,42E+01	32.1	1,85E+02	28.6	1,95E+02	30.3
		8,95E+01	30.4	1,90E+02	27.7	1,88E+02	28.7
		9,76E+01	28.7	2,06E+02	26.9	1,93E+02	27.2
		1,07E+02	27.2	2,34E+02	26.0	2,04E+02	25.8
		1,13E+02	25.8	2,68E+02	25.2		
				3,07E+02	24.4		
				3,39E+02	23.6		
				3,62E+02	22.9		
				3,91E+02	22.1		
				4,08E+02	21.4		

USS1		USS2	
Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)	Smoothed dV/dlog(D) Pore Volume (cm ³ /g-A)	Average Diameter (A)
1,04E+03	1049.5	1,36E+02	661.0
2,87E+03	265.8	1,10E+01	388.2
6,55E+03	197.6	1,99E+01	269.9
3,48E+03	159.9	2,31E+01	206.5
1,64E+03	136.6	4,13E+01	167.1
9,08E+02	119.6	4,71E+01	140.1
6,61E+02	105.5	5,31E+01	120.6
5,62E+02	94.0	6,72E+01	105.9
4,68E+02	84.7	7,52E+01	94.3
4,18E+02	77.0	9,51E+01	84.9
3,78E+02	70.5	1,12E+02	77.1
3,39E+02	64.9	1,17E+02	70.5
3,17E+02	60.0	1,57E+02	64.9
2,92E+02	55.7	1,64E+02	62.2
2,70E+02	52.0	2,00E+02	59.4
2,57E+02	48.6	2,42E+02	55.2
2,47E+02	45.6	3,31E+02	51.5
2,29E+02	42.8	4,70E+02	48.2
2,21E+02	40.3	6,79E+02	45.1
2,28E+02	38.0	1,22E+03	41.2
2,25E+02	35.9		
2,05E+02	33.9		
1,93E+02	32.1		
1,95E+02	30.3		
1,88E+02	28.7		
1,93E+02	27.2		
2,04E+02	25.8		

