

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ASFALTENOS EN NANOPARTÍCULAS DE
HIERRO MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN EN SUS PROPIEDADES
ÓPTICAS”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br.
Laura Adelaida Ordoñez
García, para optar al título
De LICENCIADA EN
QUIMICA

Caracas, Octubre 2014

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ASFALTENOS EN NANOPARTÍCULAS DE HIERRO MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN EN SUS PROPIEDADES ÓPTICAS". Presentado por el Br. Laura Adelaida Ordoñez García, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Jimmy Castillo
(Tutor)

Dr. Socrates Acevedo
(Jurado)

Dr. Lorenzo Echevarría
(Jurado)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la adsorción de asfaltenos sobre nanopartículas de hierro por medio de la variación en sus propiedades ópticas, debido a que las nanopartículas metálicas contienen un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño, y esto les confiere la propiedad de la resonancia de plasmón superficial, además los asfaltenos presentan características de fluoróforo debido a su alto carácter aromático. Para llevar a cabo la investigación se utilizó asfaltano proveniente del crudo furrial y nanopartículas de hierro generadas por el método físico de ablación láser.

Se realizaron soluciones de asfaltenos en tolueno con concentraciones entre 2 y 10 ppm; las nanopartículas de hierro se generaron empleando un láser Nd: YAG con una λ de 1064 nm y una energía de 25 mJ, el cual incidía sobre una placa de hierro que se encontraba inmersa en tolueno en la cámara de ablación, con un tiempo de ablación total de 20 minutos. Las soluciones generadas se caracterizaron por espectrofotometría UV-Vis, fluorescencia, por dispersión dinámica de luz y por microscopia de fuerza atómica (AFM).

Los resultados obtenidos demuestran que si ocurre la adsorción de los asfaltenos sobre las Nps Fe, debido al cambio observado en los espectros. Siendo corroborado por los métodos de dispersión dinámica de luz y AFM debido a que las partículas presentes en las soluciones con nanopartículas en contacto con asfaltenos poseían un tamaño mayor a las nanopartículas solas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a Dios y a la Virgen, ya que sin ellos nada de esto hubiera sido posible, gracias por darme la sabiduría y fortaleza para alcanzar esta meta tan importante en mi vida.

A mis padres por su apoyo, consejos, comprensión, amor y ayuda en los momentos difíciles y a mis hermanos por estar siempre presentes, acompañándome y apoyándome.

A Adolfo Cuquejo, por todo el apoyo brindado desde el primer momento de la carrera, por su amor, comprensión y paciencia, gracias infinitas por darme ánimo en los momentos difíciles, por siempre creer en mí y en que lo lograría. Este triunfo es de los dos.

A la casa que vence las sombras, mi querida UCV, al centro de química analítica y al laboratorio de espectroscopia láser, mil gracias por permitirme ser parte de esa gran familia ucevista.

A mi tutor de tesis, Dr. Jimmy Castillo por su esfuerzo y dedicación, y por compartir conmigo sus conocimientos y su experiencia.

A todos los profesores que conocí durante toda mi carrera, porque todos aportaron un granito de arena en mi formación, especialmente quiero agradecerles a los profesores del CQA José Chirinos, Luis Gómez y Gustavo Pérez.

A todas las personas que de una u otra manera formaron parte de mi vida profesional, les agradezco su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía. En especial quiero agradecerles a mis amigas de carrera Ariday, Carmela, Verónica y Leidy, quien a lo largo de estos años siempre estuvieron presentes apoyándome.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Asfaltenos	2
1.1.1 Propiedades ópticas de los asfaltenos.....	4
1.2 Nanopartículas (Nps)	10
1.2.1 Propiedades ópticas de las nanopartículas	11
1.2.2 Generación de nanopartículas.....	13
1.3 Adsorción de asfaltenos en nanopartículas	15
1.4 Propiedades ópticas de los asfaltenos adsorbidos en nanopartículas de hierro ...	15
1.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	16
1.5.1 Microscopia de fuerzas atómicas en el modo de espectroscopia de fuerzas .	18
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Antecedentes	20
2.2. Justificación.....	27
3. OBJETIVOS	28
3.1 Objetivo general	28
3.2 Objetivos específicos	28
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
4.1 Solventes y reactivos	29
4.2 Materiales	29
4.3 Equipos	29
4.4 Procedimiento experimental.....	30

4.4.1 Generación de Nps de hierro:.....	30
4.4.2 Adsorción de los asfaltenos sobre las Nps de hierro	31
4.4.3 Caracterización de las soluciones en estudio	32
4.4.3.1 Medida de los espectros de absorbancia y fluorescencia.....	33
4.4.3.2 Medida de la distribución de tamaño	34
4.4.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	35
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	37
5.1 Generación de Nps Fe	37
5.1.1 Espectros de absorbancia y fluorescencia de las Nps Fe.....	38
5.1.2 Concentración de las Nps Fe.....	39
5.1.3 Morfología y tamaño de Nps Fe por AFM	41
5.2 Adsorción de los asfaltenos sobre Nps Fe.....	43
5.2.1 Caracterización mediante los espectros de absorbancia.....	43
5.2.2 Caracterización mediante los espectros de fluorescencia	47
5.3 Distribución de tamaño	50
5.4 Morfología y tamaño de partícula por AFM.....	52
5.5 Curvas de fuerza.....	63
6. CONCLUSIONES.....	66
7. BIBLIOGRAFÍA	67
8. APENDICE	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de las posibles estructuras de una molécula de asfalteno	4
Figura 2. Diagrama de niveles de energía de Jablonski.....	5
Figura 3. Esquema del mecanismo de nucleación de asfaltenos en presencia de partículas sólidas	9
Figura 4. Modelo de Interacción de Radiación electromagnética (REM) con una nanopartícula metálica.	12
Figura 5. Representación de las cuatro principales etapas involucradas en la síntesis de nanopartículas metálicas vía ablación láser	14
Figura 6. Interacciones predominantes en función de la distancia punta-muestra.	17
Figura 7. Ejemplo de curva de fuerza con sus zonas características.	19
Figura 8. Montaje experimental para la generación de Nps Fe por AL	30
Figura 9. Esquema experimental de la mezcla de Nps Fe con las soluciones de asfalteno.....	32
Figura 10. Montaje experimental empleado para la obtención de espectros de absorción UV-Vis (1) Lámpara stellar net inc. Deuterio-halógeno (2) porta muestra (3) espectrómetro UV-Vis USB 2000 Ocean Optics Inc., (4) computadora para la adquisición de datos.....	33
Figura 11. Montaje experimental empleado para la obtención de espectros de fluorescencia (1) Láser de 405 nm Thor blas (2) porta muestra (3) espectrómetro UV-Vis USB 2000 Ocean Optics Inc., (4) computadora para la adquisición de datos.	33

Figura 12. Esquema del equipo de Dispersión Dinámica de Luz empleado para la obtención de la distribución de las Nps Fe y el diámetro medio de dicha distribución. ...	34
Figura 13. Equipo de microscopia de fuerza atómica “The Dimension Edge”	35
Figura 14. Representación grafica de la distribución de tamaño de las Nps Fe.....	38
Figura 15. (a) Espectro de absorbancia (b) Espectro de fluorescencia de las Nps Fe dispersas en tolueno.	39
Figura 16. Curva de calibración de Fe	40
Figura 17. Micrografía de las Nps Fe Modo tapping amplitud AFM.....	41
Figura 18. Micrografía de las Nps Fe (Sensor de altura y tamaño)	42
Figura 19. Perfil del desplazamiento de una punta de AFM sobre una NP al escanear un sustrato. La anchura medida es mayor que el tamaño de la NP, mientras la altura es igual al diámetro de la NP.	43
Figura 20. Comparación entre los espectros de absorbancia de Nps Fe, asfaltenos y Nps Fe + asfalteno.	45
Figura 21. Comparación de los espectros de absorbancia día 1 y 2 de las soluciones de Nps Fe + asfalteno.	46
Figura 22. Comparación espectros de fluorescencia de Nps Fe, asfaltenos y Nps Fe + asfalteno.....	48
Figura 23. Comparación de los espectros de fluorescencia día 1 y 2 de las soluciones de Nps Fe + asfalteno.	49

Figura 24. Comparación distribución de tamaño día 1 y 2 de a) Nps Fe b) Nps Fe + asf 2 ppm c) Nps Fe + asf 4 ppm d) Nps + asf 6 ppm e) Nps Fe + asf 8 ppm f) Nps Fe + asf 10 ppm.	51
Figura 25. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 2 ppm Modo tapping amplitud AFM ..	52
Figura 26. Micrografía de las Nps Fe + asf 2 ppm (Sensor de altura y tamaño)	53
Figura 27. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 4 ppm Modo tapping amplitud AFM ..	54
Figura 28. Micrografía de las Nps Fe + asf 4 ppm (Sensor de altura y tamaño)	55
Figura 29. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 6 ppm Modo tapping amplitud AFM ..	56
Figura 30. Micrografía de las Nps Fe + asf 6 ppm (Sensor de altura y tamaño)	57
Figura 31. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 8 ppm Modo tapping amplitud AFM ..	58
Figura 32. Micrografía de las Nps Fe + asf 8 ppm (Sensor de altura y tamaño)	59
Figura 33. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 10 ppm Modo tapping amplitud AFM	60
Figura 34. Micrografía de las Nps Fe + asf 10 ppm (Sensor de altura y tamaño)	61
Figura 35. Relación entre la altura promedio de las Nps Fe recubiertas con asfalteno en función de la concentración de los asfaltenos	63
Figura 36. Curvas de fuerza de Nps Fe con (a) asf 2 ppm (b) asf 4 ppm (c) asf 6 ppm (d) asf 8 ppm.	64
Figura 37. Comparación de las curvas de fuerza (retract) para las soluciones iniciales y las soluciones finales en estudio.	65

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es una de las fuentes de energía más importante en la actualidad y representa el principal medio de ingreso en nuestro país. Por otra parte, las reservas probadas de petróleo venezolano se han incrementado en 282%, hecho que lo ubica como el país con mayor reserva en el mundo. Por esta razón, es tan importante el estudio de los factores que pueden afectar su producción, siendo uno de ellos la adsorción y deposición de los asfaltenos en las tuberías o depósitos, que pueden causar el taponamiento en pozos. Por lo anterior, se plantea estudiar la adsorción de asfaltenos en nanopartículas de hierro, con el fin de comprender mejor este fenómeno y establecer las bases para futuras investigaciones que se orienten a la reducción de la adsorción y precipitación de estos compuestos, que generan un gran impacto negativo en la industria petrolera.

En términos generales, el petróleo se encuentra constituido por una fase gaseosa (gas natural) y una fase líquida (crudo) [1]. El crudo se define como una mezcla de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y de compuestos orgánicos heteroatómicos, poliaromáticos y de estructuras complejas (resinas y asfaltenos). Las características físicas y químicas del crudo dependen de la concentración que tenga de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [2].

1.1 Asfaltenos

Los asfaltenos constituyen los componentes de mayor polaridad, aromaticidad y peso molecular promedio del crudo. Son conocidos como una mezcla de alta complejidad molecular y elevada polidispersidad. De forma operacional los asfaltenos se definen en base a su solubilidad en solventes orgánicos, y se establece que son la fracción del crudo insoluble en un solvente de cadena lineal de bajo peso molecular, como el n-pentano o n-heptano, y soluble en tolueno [3].

La estructura de sus moléculas muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales, y partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40 % y 60 %, con una relación atómica H/C de 1 a 1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas [4]. Éstos también poseen una tendencia a formar agregados y esta disposición a la auto-agregación los distingue de otros constituyentes del crudo [5].

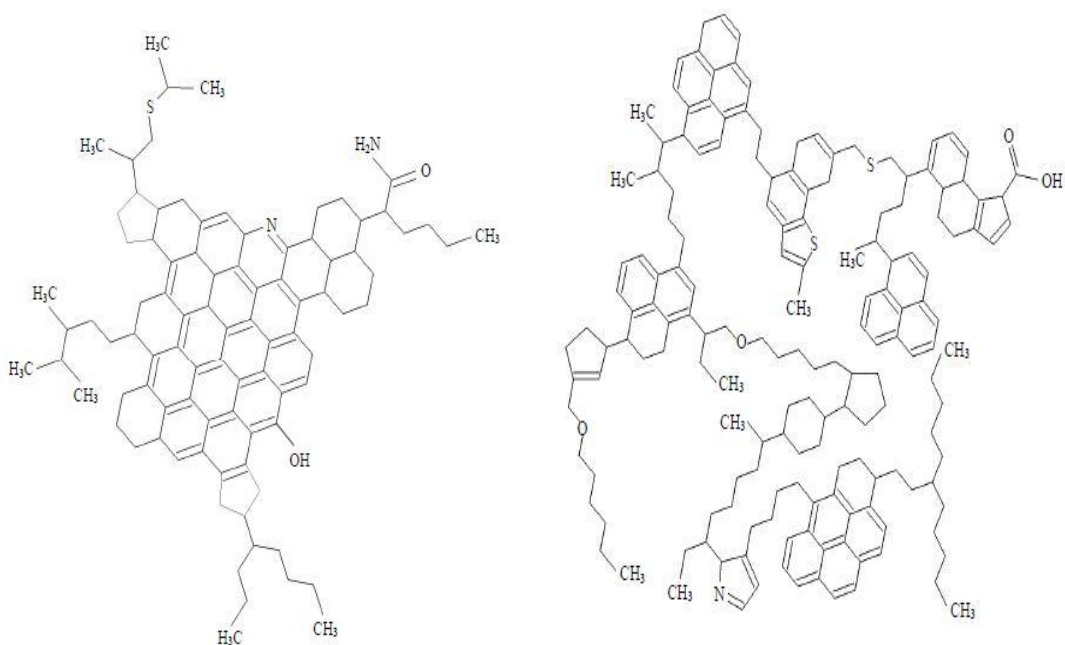
Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las partículas de asfaltenos se aglomeran incluso en soluciones diluidas [6]; por esta razón, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Sin embargo, estudios realizados empleando la técnica de despolarización de fluorescencia con resolución temporal (TRFD) en la cual un haz de láser excita y polariza las moléculas individuales de asfaltenos disueltos en tolueno, las cuales con el tiempo experimentan

difusión rotacional, causando un aumento de la despolarización del conjunto. Las constantes de difusión rotacional de las moléculas de asfaltenos en solución se miden mediante la detección de la tasa de decaimiento de la polarización inducida, y con esta medida se propuso que los asfaltenos tienen un diámetro de 2 nm, correspondiente a un peso molecular de 750 g/mol con un rango que oscila entre 500 g/mol y 1000 g/mol [7].

Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos teofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrolicos, piridinicos y quinolicos, siendo el grupo dominante el pirrolico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico y éter. La mayor cantidad de heteroátomos (S, N, O) y más del 90% de los metales pesados en el crudo se concentran en la fracción asfáltica [4].

El modelo más antiguo de la estructura de los asfaltenos plantea sólo una región aromática central con algunos heteroátomos y algunas cadenas laterales en los extremos. Este tipo de estructura se conoce como "tipo continental" Las estructuras que hoy en día son las más aceptadas son las denominadas "tipo archipiélago", en las cuales las cadenas alquílicas actúan como puente entre las distintas regiones aromáticas de modo que las moléculas presentan conformaciones bastante complejas.

En la figura 1 se presenta una posible representación de las estructura química de una molécula de asfaleno tipo continental (a) y tipo archipiélago (b) [8].



(a) Modela tipo continental

(b) Modelo tipo archipiélago

Figura 1. Ejemplo de las posibles estructuras de una molécula de asfalteno [8].

1.1.1 Propiedades ópticas de los asfaltenos

El alto carácter aromático de los asfaltenos los convierte en moléculas ricas en densidad electrónica, debido a los electrones que forman parte de los enlaces π y los electrones no enlazantes. Esto le otorga al sistema características de fluoróforo (moléculas que emiten radiación fluorescente); este aspecto es muy importante debido a que los tipos de interacción que pueden sufrir estas moléculas se pueden relacionar en forma directa con su emisión de fluorescencia. Por esta razón, se puede emplear la

espectroscopia de fluorescencia para intentar obtener información acerca de los procesos de agregación de los asfaltenos [9].

La fluorescencia es un proceso de emisión de fotones que ocurre desde los estados electrónicos excitados y se producen en un corto tiempo, aproximadamente entre 10^{-9} y 10^{-8} segundos. Este fenómeno ocurre como resultado de un proceso de tres etapas, tal como se muestra en la figura 2, representado por un diagrama parcial de niveles de energía de una molécula fluorescente típica, como el sugerido por Jablonski [10].

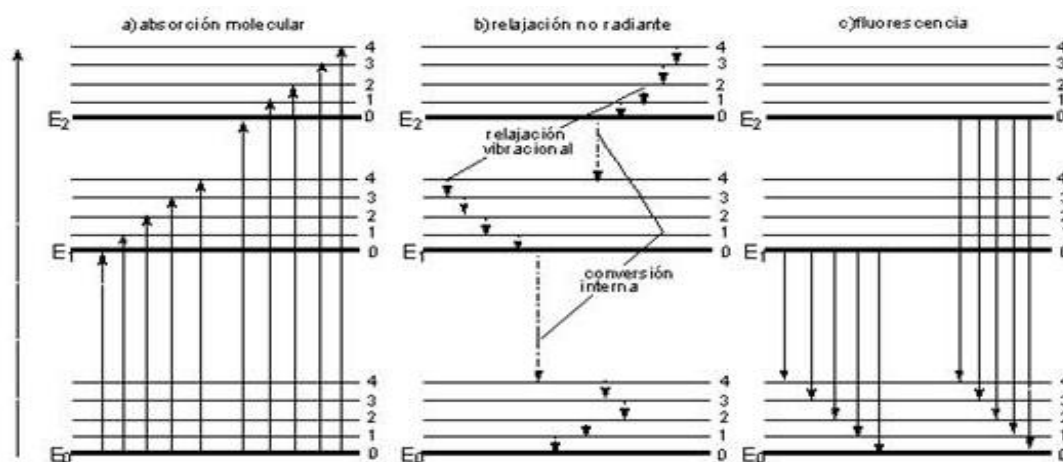


Figura 2. Diagrama de niveles de energía de Jablonski

Las tres etapas del proceso de fluorescencia son descritas seguidamente:

Etapas 1: Excitación o absorción molecular

Una molécula es excitada con una radiación de longitud de onda λ_1 y esto genera la promoción de electrones del estado fundamental a uno de los niveles de energía de los estados electrónicos E_1 o E_2 . La absorción de un fotón es altamente específica y se lleva a cabo en 10^{-15} segundos [11].

Etapas 2. Relajación no radiante

El tiempo de vida de una molécula excitada es muy corto, permaneciendo típicamente durante 1 y 10 nanosegundos. Esto se debe a los diversos procesos de relajación que pueden ocurrir después de que la molécula absorbe un fotón, entre los que se encuentran [11]:

- Los procesos no radiativos como la transferencia de energía que ocurre cuando las moléculas excitadas y las del medio colisionan, produciendo un pequeño aumento de temperatura, o como la conversión interna, que ocurre cuando la molécula relaja al estado electrónico de más baja energía (E_1) sin emisión de radiación, desde algunos de los niveles de energía vibracionales (E_2), debido a un solapamiento de los niveles de energía vibracionales cuando se encuentran lo suficientemente próximos.

- Los procesos radiativos en los que se producen la emisión de un fotón como emisión de fluorescencia.

Etapa 3: Emisión de fluorescencia

En esta última etapa la molécula excitada vuelve al estado fundamental E_0 , a través de un proceso radiativo emitiendo un fotón de energía desde el nivel vibracional más bajo de un estado excitado, lo que se conoce como fluorescencia; esto ocurre en 10^{-8} segundos. Durante este periodo ocurren una amplia variedad de procesos moleculares que pueden afectar las características espectrales del compuesto fluorescente. Debido a la disipación de energía no radiativa durante el tiempo de vida del estado excitado, la energía de este último fotón es más baja, por lo tanto la longitud de onda emitida es más larga que la absorbida. Esta diferencia de energía o longitud de onda, es lo que se conoce como desplazamiento stoke [11].

En general, los espectros de emisión de fluorescencia de asfaltenos se caracterizan por presentar bandas anchas. Este tipo de bandas representan el solapamiento de las contribuciones de todos los fluoróforos presentes en solución, lo que evidencia la complejidad de la estructura de los asfaltenos [9].

La complejidad en la estructura de los asfaltenos les confiere características que los convierte en el componente de menor valor del crudo, ya que causan un marcado aumento de su viscosidad, haciéndolo difícil de transportar y de procesar [12]. Debido a su característica de ser no refinables, son motivadores de diversos problemas en su manejo, tales como taponamiento en equipos, depositación en líneas y reducción de la

producción de productos destilables en la refinación del crudo, debido a su alta resistencia a la desintegración [13]. Adicionalmente, debido a la presencia de metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, haciéndolos los compuestos más indeseables desde el punto de vista de tratamiento de desperdicios del petróleo [14]. Por estas razones, los asfaltenos son posiblemente los materiales más estudiados y menos entendidos en la industria del petróleo.

En Venezuela, se han encontrado problemas de precipitación de asfaltenos tanto en la Cuenca de Maracaibo como en la Cuenca Oriental. En la primera, se ha observado la precipitación de asfaltenos en yacimientos del Eoceno y del Cretáceo de los campos de a Costa Bolívar, en yacimientos de Cretáceo en el área de Urdaneta y Centro Lago, y en el área nueva de Ceuta. En la Cuenca Oriental se han presentado problemas de este tipo en los campos de Mata y Acema, en los Nardo, Nigua, Oscurote, Yopales y Oritupano; y, más recientemente, en los yacimientos de El Furrial, Musipán y Carito en el Norte de Monagas. En estos últimos casos, la precipitación de asfaltenos ha tenido una magnitud apreciable en las estaciones de separación y en los sistemas de transporte y compresión de gas de la zona [4].

Cualquier sólido suspendido en el crudo (finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava) a menudo favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Esas pequeñas partículas, suspendidas en el crudo, pueden servir de núcleos o “sitios de nucleación” que promueven la adhesión de los coloides de asfaltenos, formándose así grandes cadenas de moléculas o partículas que tienden a precipitar más rápidamente de la solución de crudo. Este efecto ocurre sobre todo a nivel de las perforaciones y más marcado a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan “sitios de nucleación” para estos compuestos [4]. En la

figura 3 se puede observar el mecanismo de nucleación de asfaltenos en presencia de partículas sólidas.

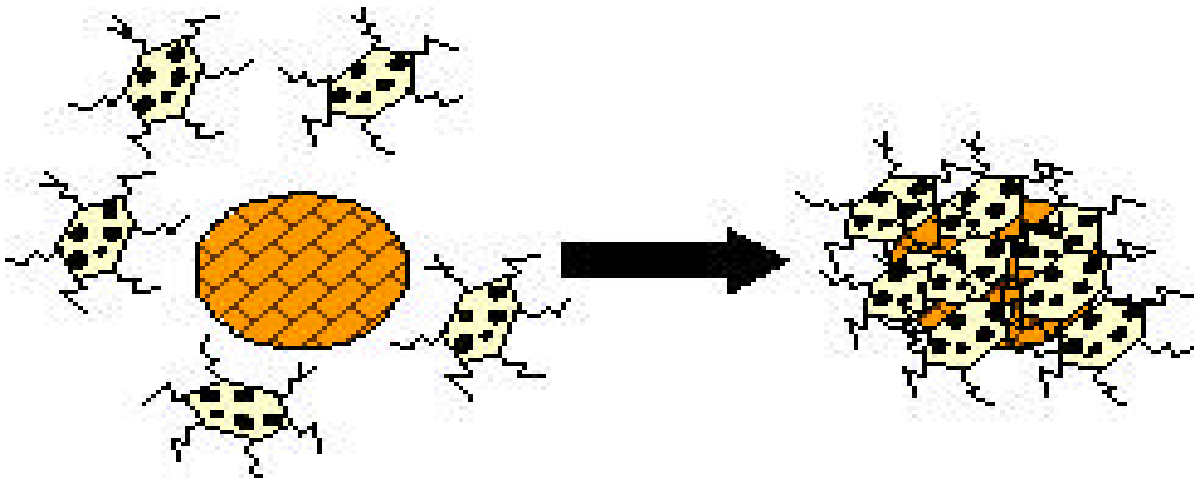


Figura 3. Esquema del mecanismo de nucleación de asfaltenos en presencia de partículas sólidas [4]

Por esta última evidencia, se estudió la adsorción de los asfaltenos, utilizando como centro de nucleación nanopartículas de hierro, para de esta manera poder aprovechar en un futuro las propiedades electromagnéticas de las nanopartículas hierro y su posible comportamiento como catalizador.

1.2 Nanopartículas (Nps)

La nanociencia implica el estudio de los materiales en la escala nanométrica entre aproximadamente 1 y 100 nm. Generalmente se considera que las nanopartículas son cierto número de átomos o moléculas enlazados entre sí con un radio menor de 100 nm [15], y pueden ser encontradas en forma de aerosoles (sólidos o líquidos en el aire), suspensiones (sólidos en líquidos) o como emulsiones (líquidos en líquidos). En la actualidad las nanopartículas se utilizan en diferentes áreas tales como la electrónica, biomedicina, farmacéutica, ambiente, catálisis y la ciencia de los materiales [16].

El origen de las propiedades físicas que presentan las nanopartículas, es doble:

- Primero: la reducción en tamaño (que produce cambios en sus niveles electrónicos)
- Segundo: el incremento de los átomos de superficie respecto a los de volumen.

Las propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas y químicas de las nanopartículas difieren substancialmente del material masivo de partida de donde se les forma. Se pueden observar propiedades dependientes del tamaño, como por ejemplo el confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, resonancia de plasmón de superficie en algunas partículas metálicas y superparamagnetismo en materiales magnéticos.

1.2.1 Propiedades ópticas de las nanopartículas

Las nanopartículas metálicas, además de reflejar la luz, contienen un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño, lo que les confiere propiedades ópticas como la Resonancia de Plasmón Superficial (RPS).

Los plasmones superficiales son oscilaciones colectivas que ocurren en la interface entre conductores y dieléctricos; estos pueden ser observados de varias formas, ya sea como una libre propagación de ondas de densidad de electrones a lo largo de una superficie metálica ó como oscilaciones localizadas de los electrones sobre nanopartículas metálicas. La interacción de la luz sobre nanopartículas metálicas, induce una oscilación coherente colectiva de los electrones libres del metal.

Las oscilaciones de los electrones alrededor de la superficie de la partícula causan una separación de carga con respecto a la red iónica, formando una oscilación dipolar que es resonante con la luz incidente a una frecuencia específica que depende del tamaño y la forma de las nanopartículas [17].

Los fenómenos de Resonancia de Plasmón Superficial (RPS) sobre superficies de partículas metálicas y el confinamiento cuántico en partículas semiconductoras permiten explicar las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas. El fenómeno de RPS en nanopartículas metálicas, consiste en la interacción de un fotón con un electrón alrededor de la periferia de la nanopartícula, que produce vibraciones colectivas del resto de los electrones, originando el fenómeno de RPS localizada (ver figura 5). La condición a la cual esto ocurre es cuando los momentos cinéticos del fotón y del

electrón son iguales. La presencia de estos modos plasmónicos ópticamente activos originan una banda intensa de absorción y una de dispersión en la zona del espectro visible y del infrarrojo cercano [17].

La RPS es muy sensible a cambios en la superficie del metal, en particular a cambios en la función dieléctrica del medio, por lo que se puede usar para la detección de moléculas adsorbidas en la superficie.

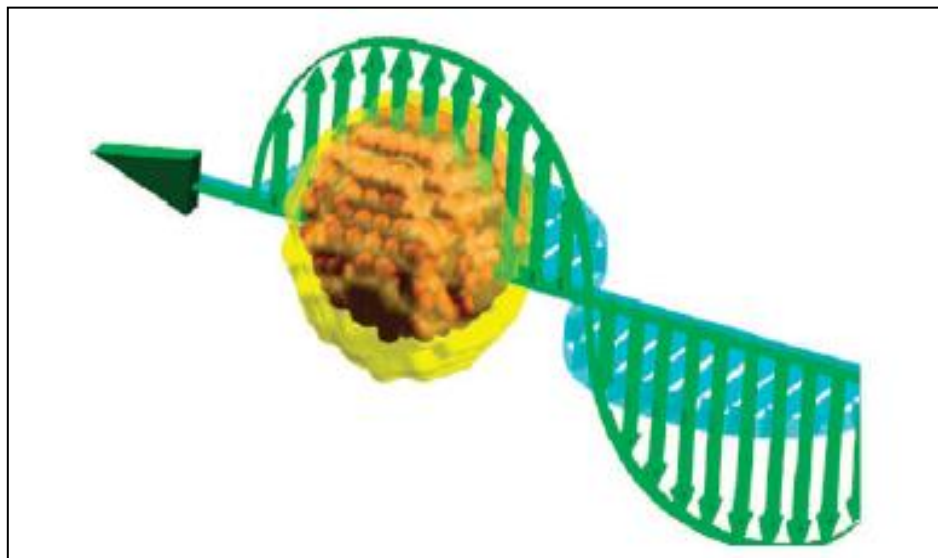


Figura 4. Modelo de Interacción de Radiación electromagnética (REM) con una nanopartícula metálica.

1.2.2 Generación de nanopartículas

Los principales métodos de fabricación de nanopartículas pueden clasificarse como físicos y químicos. Los métodos químicos consisten en un crecimiento en el número de nanopartículas en un medio líquido donde se lleva a cabo una reacción química, por ejemplo la reducción de sales del metal en presencia de agentes estabilizantes, típico para nanopartículas de cualquier metal. Otros métodos más específicos incluyen la co-precipitación, descomposición térmica, síntesis hidrotérmica, micro-emulsión y síntesis sono-química, desplazamientos de ligandos en complejos organometálicos, reducción de metales de transición usando reductores (NaBH_4 , hidrazina, dimetilformamida), etc.

Los métodos físicos más populares, son la molienda mecánica de partículas micrométricas, la nanolitografía, la pulverización catódica y la ablación láser (AL).

En este trabajo de investigación se generaron nanopartículas de hierro por el método físico de ablación láser. Éste es un procedimiento que se usa para extraer el material de la superficie de un sólido mediante la irradiación con un rayo láser pulsado. El nombre de "ablación láser" se utiliza generalmente para describir la interacción explosiva láser-materia. Esta interacción implica un acoplamiento de la energía fotónica proveniente del láser con la materia, dando lugar a una serie de eventos que se encuentran fuera del equilibrio que incluyen: (i) vaporización (ii) nucleación (iii) formación de aglomerados y (iv) obtención final de Nps [18]. Estas etapas se muestran en la figura 5.

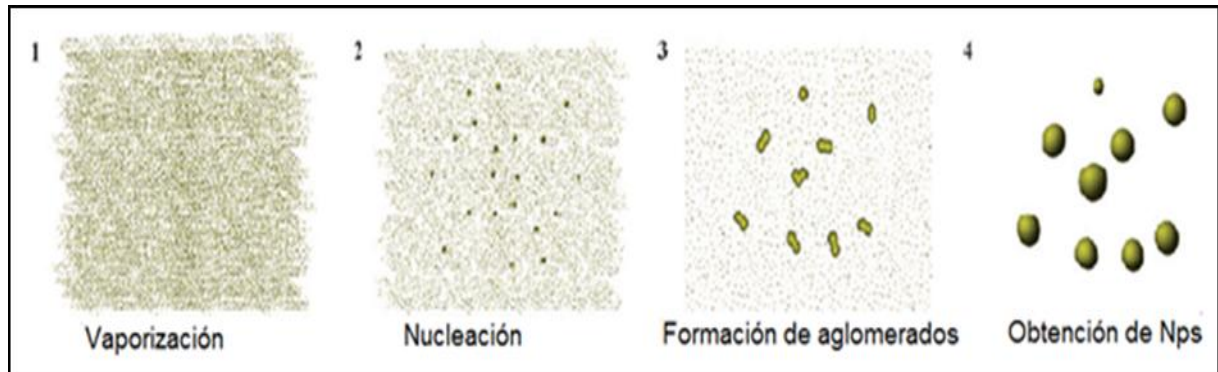


Figura 5. Representación de las cuatro principales etapas involucradas en la síntesis de nanopartículas metálicas vía ablación láser

En la etapa de vaporización, la energía del láser se transforma en calor, haciendo que se incremente la temperatura de la placa, provocando que una parte de este material se funda y luego se evapore. Luego, en la nucleación, el material es convertido en un plasma donde existen combinaciones de diferentes especies de líquido-metal, las cuales presentan distinta temperatura, presión y composición. Adicionalmente, en esta misma etapa de nucleación, se forma una densa nube de átomos alrededor de la zona de ablación, siendo las interacciones entre dichos átomos tan fuertes que de forma casi inmediata, comienzan a agregarse para formar nanopartículas embrionarias. Enseguida, en la siguiente etapa, conocida como formación de aglomerados o “clusters”, las nanopartículas embrionarias experimentan procesos de aglomeración para formar nanopartículas de mayor tamaño, presentándose dos tipos de interacciones que compiten entre sí: las interacciones interpartícula Nps-Nps y las interacciones de las nanopartículas con el medio ambiente que las rodea; ambos tipos de interacciones determinarán el diámetro final de la partícula. Finalmente, una vez culminada esta etapa, se logra la obtención de nanopartículas.

El fenómeno de la ablación láser es influenciado por la longitud de onda del láser usado. A mayor longitud de onda, mayor será la velocidad de ablación y menor el fraccionamiento. Cuando la energía es relativamente baja, la superficie del material se calienta al absorber la energía de los fotones del rayo y sublima o se evapora. Por el contrario, cuando la irradiancia es muy intensa, usualmente el material se transforma en un plasma.

1.3 Adsorción de asfaltenos en nanopartículas

La adsorción de asfaltenos en nanopartículas es un tema atractivo para la industria de petróleo pesado por dos razones importantes, en primer lugar, las nanopartículas pueden emplearse para retirar el asfaltenos del crudo pesado rápidamente y por lo tanto hacen la fracción restante de aceite transportable para el procesamiento convencional y en segundo lugar, las nanopartículas se podrían emplear como catalizadores para el mejoramiento de los asfaltenos en destilados ligeros utilizables.

1.4 Propiedades ópticas de los asfaltenos adsorbidos en nanopartículas de hierro

Cuando un fluoróforo (asfalteno) interacciona con una partícula metálica (Nps Fe), ocurren diferentes efectos espectroscópicos dependientes del tamaño de las estructuras y de la distancia fluoróforo- nanopartícula. A distancias entre 25 nm y 100 nm, puede ocurrir aumento en el rendimiento cuántico y disminución del tiempo de vida media, que se traducen en un aumento de la fluorescencia; el efecto se conoce como fluorescencia amplificada por el metal ("Metal Enhanced Fluorescence", MEF). El efecto MEF se puede explicar por la confluencia de dos mecanismos: por un lado, el aumento

de los campos electromagnéticos incidentes asociado a la nanopartícula metálica conduce a un aumento en la emisión del fluoróforo, de forma similar a lo que sucede en el efecto SERS (Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie). Por otra parte, la interacción del fluoróforo con el plasmón de superficie de las nanopartículas conduce a un aumento de las velocidades de decaimiento, tanto radiativa como no radiativa, y, consecuentemente, al aumento del rendimiento cuántico y la disminución del tiempo de vida. A cortas distancias (0 nm – 20 nm) puede ocurrir una disminución de la fluorescencia por transferencia de energía con las nanoestructuras [11,19].

1.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Desde su aparición en los 80's, el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real.

Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar, el Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie [20].

Muchas son las fuerzas que pueden contribuir a la deflexión del cantilever. En la figura 6 se representan las fuerzas predominantes en función de la distancia punta-muestra. Si la punta está cercana a la superficie la imagen será predominantemente topográfica. A medida que nos alejamos de la superficie otros efectos, magnéticos o eléctricos se hacen visibles.

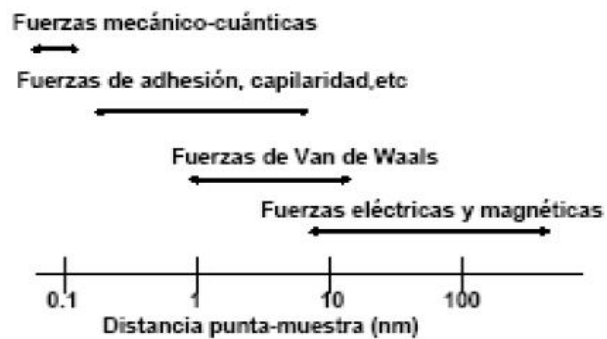


Figura 6. Interacciones predominantes en función de la distancia punta-muestra [21].

Durante la adquisición de la topografía con un microscopio de fuerza atómica (AFM), la interacción entre la punta y la superficie depende de la distancia entre ambos. Cuando la distancia interatómica es grande, la fuerza de atracción entre la punta y la superficie es débil. Cuando la punta se acerca aún más la atracción aumenta hasta que los átomos están tan juntos que las nubes de electrones empiezan a repelerse electrostáticamente.

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir, entre ellos tenemos:

- Contacto: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie. (En este modo de aplicación de la técnica AFM la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra).
- Tapping: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- Imagen de Fase: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- No Contacto: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.

1.5.1 Microscopia de fuerzas atómicas en el modo de espectroscopia de fuerzas

Las curvas de fuerza registran la deflexión del cantilever frente a la distancia punta-muestra y permiten estudiar el comportamiento de los materiales al penetrar y salir la punta de la superficie. La información extraída proporciona conocimientos sobre la adhesión, la dureza y la deformación plástica que experimenta la muestra al estar sometido a una fuerza. En la gráfica de color azul de la figura 7 se representa cómo se acerca la punta a la superficie, mientras que en la de color rojo se representa cómo se aleja. Al principio de la curva de fuerza, el cantilever se encuentra lejos de la superficie en estado de reposo (punto A). Si se intenta disminuir la distancia, aparecen fuerzas de repulsión que deflexionan el cantilever hacia fuera de la muestra (punto B). La punta queda atrapada en la superficie cuando se aleja, debido a las fuerzas (punto C).

Finalmente, el cantilever se desliga de la superficie y vuelve a quedar en la posición de equilibrio [22].

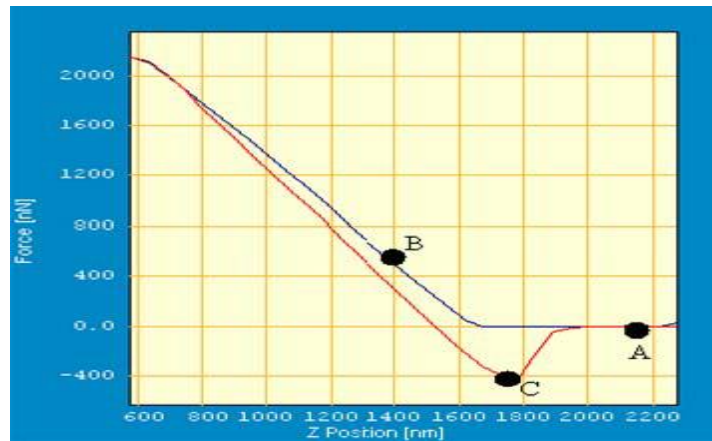


Figura 7. Ejemplo de curva de fuerza con sus zonas características.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Antecedentes

En el 2013 Franco C. et al [23] analizaron el efecto de la naturaleza química de doce tipos de nanopartículas sobre la adsorción de asfaltenos. Las nanopartículas utilizadas fueron AlNi₁₅, SNi₁₅, SNi₅, AlNi₅, Silica gel (Amorphous) S II, Alumina II, Fumed Silica gel S I, Silica (Crystalline) S, Silica gel (Commercial) S III, Alumina I, Zeolite y PdNi/Al. El experimento de adsorción se llevó a cabo en un conjunto de viales, mediante la mezcla de 100 mg de nanopartículas con 10 mL de la solución preparada de crudo pesado, que contenía una cierta concentración de asfaltenos a 298 K. El equilibrio de adsorción de los asfaltenos en nanopartículas se logró efectivamente dentro de los tiempos relativamente cortos (aproximadamente 2 min), lo que indica la naturaleza prometedora de adsorbentes para retrasar la aglomeración y la inhibición de la precipitación y la deposición de asfaltenos. El equilibrio de adsorción de los asfaltenos para las nanopartículas se determinó utilizando un método por lotes en el rango de 150 a 2000 mg/L. Los datos de adsorción en equilibrio se ajustan tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich. Además, en este estudio, se investigó el transporte de las nanopartículas en un medio poroso a una presión y temperatura típica del reservorio. Como resultado, obtuvieron que el uso de nanopartículas permite que el sistema fluya con éxito, lo que demuestra la inhibición de la precipitación y la deposición y la mayor perdurabilidad contra el daño de asfaltenos en los medios porosos.

En el 2012 Castillo J. et al. [24] Utilizaron la interferometría de luz blanca de barrido para estudiar la adsorción de asfaltenos en superficies de vidrio. Para lo cual aislaron los asfaltenos a partir de dos diferentes crudos (Carabobo y Furrial) y los disolvieron en cloroformo.

Para que ocurriera el proceso de adsorción los portaobjetos de vidrio se pusieron en contacto con las soluciones de asfaltenos por un período de 96 h para asegurar la adsorción completa. Después de este tiempo, los portaobjetos se retiraron y el exceso de solución en las placas se limpió con disolvente fresco.

Las concentraciones de las soluciones de asfaltenos se dividieron en tres áreas. La primera área cubrió las concentraciones entre 500 y 4.000 mg/L, donde la adsorción aumentó linealmente con la concentración de asfaltenos en solución. La segunda zona en el rango de 4000-9000 mg/L, alcanzó aproximadamente 60 nm de espesor y finalmente, la tercera zona (9000-20,000 mg/L) presentó un fuerte aumento de la adsorción, alcanzando valores de espesor de 180 nm.

El espesor de las películas en ambos asfaltenos demostró un aumento en la concentración cerca de la superficie, permitiendo la formación de coloides y su deposición sobre las superficies debido a fuerzas de atracción de manera irreversible, incluso en un muy buen disolvente tal como cloroformo.

En el 2011 Vitta Y. et al [25] Estudiaron la respuesta óptica y magnética de las nanopartículas de α -Fe. Las nanopartículas de hierro cero valente se prepararon por el método de ablación láser, (método optimizado en el laboratorio de espectroscopia láser de la UCV) en el cual la superficie de la placa de hierro se irradió por el primer armónico de un láser de Nd: YAG (longitud de onda de 1064 nm, frecuencia 10 Hz, duración de pulso de 8 ns) durante 15 min utilizando una potencia de aproximadamente 145 mJ/pulso. El medio en el que se generaron las Nps de Fe fue de una mezcla

metanol-agua acidificado y se utilizó una solución tensoactiva de (SDS) como estabilizante para mantener las partículas dispersadas y protegidas en la solución. Las Nps Fe se caracterizaron mediante la medición de la distribución del tamaño usando el equipo de dispersión dinámica de luz, las propiedades ópticas y magnéticas de las nanopartículas se estudiaron por medio de la espectroscopia UV-Vis y espectroscopia Mössbauer. La caracterización de las Nanopartículas sintetizadas en este trabajo tuvo respuestas ópticas y magnéticas que demostraron que están compuestas por un núcleo de hierro de valencia cero rodeado de especies oxidadas que funcionan como un escudo protector contra la oxidación.

En el 2011, Nassar N., Hassan A., y Almao P. [26] estudiaron el efecto del tamaño de partículas de alúmina en la adsorción y oxidación catalítica de asfaltenos. Para esto utilizaron nanopartículas de alúmina con tamaño menor a 50 nm, y micropartículas con tamaños reportados entre 50 μm y 200 μm . Los experimentos de adsorción se realizaron a 25 °C con soluciones de asfaltenos en tolueno a concentraciones desde 100 a 3000 mg/L, mezclando 100 mg de partículas de alúmina con 10 mL de la solución de asfaltenos. Los datos de adsorción que obtuvieron se ajustaron a los modelos de isothermas de Freundlich y Langmuir. Los resultados con nanoaluminas se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, mientras que con las microaluminas obtuvieron un mejor ajuste con el modelo de Freundlich. En términos de superficie obtuvieron que las nanoaluminas presentaban una mayor capacidad de adsorción de asfaltenos que las microaluminas. Para el estudio de la oxidación de asfaltenos con y sin partículas de alúmina, tomaron alrededor del 5 y 10 mg de muestra calentándose en atmósfera de aire con una velocidad de flujo de 100 cm^3/min . La muestra se calentó a 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, obteniendo como resultado una mayor actividad catalítica hacia la oxidación de asfaltenos con las microaluminas que con las nanopartículas en la misma carga de asfaltenos, mostrando así que las propiedades de textura juegan un papel importante en la catálisis.

En el 2011 Nassar et al [27] estudiaron el comportamiento de NPS de óxido de hierro (Fe_3O_4) para una rápida adsorción y oxidación catalítica mejorada de asfaltenos craqueados térmicamente. Los Experimentos de adsorción por lotes se llevaron a cabo para los cuatro tipos de asfaltenos a 298 K con una concentración inicial en el rango de 200-3000 mg / L. La dosis de nanopartículas se fijó en 100 mg, y el volumen de la solución de la muestra fue de 10 mL. El modelo de Langmuir es el modelo que mejor se ajuste a los resultados experimentales, lo que sugiere que la adsorción de asfaltenos sobre las NPS de Fe_3O_4 se produce en una superficie homogénea por adsorción monocapa. Por otra parte se observó que la disminución del peso molecular de los asfaltenos favorece la velocidad de adsorción y se encontró que el grado de adsorción aumentó con la disminución en el peso molecular de los asfaltenos aunque la afinidad de adsorción aumentó a medida que el peso molecular de los asfaltenos aumentó. La cinética de adsorción mostró que el equilibrio se alcanzó prácticamente en menos de 10 minutos. Por otra parte, la oxidación catalítica de los asfaltenos se lleva a cabo para obtener información valiosa sobre el efecto catalítico de las nanopartículas de Fe_3O_4 hacia los diferentes tipos de asfaltenos. La oxidación catalítica del asfaltenos craqueadas térmicamente adsorbido en NPS de Fe_3O_4 se estudió mediante un análisis termogravimétrico calorimetría diferencial simultánea. Alrededor de 5 a 10 mg de la muestra se calentó en atmósfera de aire con una velocidad de flujo de 100 cm^3/min . Las muestras se calentaron a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C / min. Este estudio mostró que las NPS de Fe_3O_4 pueden servir como un excelente adsorbente y catalizador.

En el 2009 J. Gómez y O. Aya-Ramírez [28] estudiaron los efectos espectroscópicos de plasmones superficiales. Para éste trabajo utilizaron antraceno, tetracloruro de carbono, benceno y piridina, como nanoestructuras metálicas, prepararon coloides de plata por reducción química y coloides de oro y plata por ablación láser de placas metálicas comerciales en diferentes solventes (agua, etanol, solución acuosa de sulfato de

dodecilsodio). La fuente de radiación fue el láser de Nd-YAG pulsado (Quanta Ray, Spectra Physics) con frecuencia de 10 Hz y duración de pulso de 10 ns, energía por pulso de aproximadamente 120 mJ, longitud de onda 532 nm (segundo armónico). Se utilizó un espectrómetro tipo Czerny-Turner de 0,5 m de distancia focal y un detector tipo CCD (128H, Princeton Instruments).

El espectro de fluorescencia del antraceno exhibió sus bandas típicas en solución con estructura vibracional con 4 máximos relativos. En presencia de coloide de plata no se observó fluorescencia, estaba completamente apagada por las nanopartículas; este apagamiento, se atribuyó a la proximidad de los fluoróforos a las superficies metálicas. En los espectros Raman de benceno, en presencia de coloide de plata de diferentes concentraciones no fue posible verificar el efecto de intensificación debido a la interacción de analitos con nanoestructuras metálicas, interviniendo una importante limitación impuesta por el detector CCD, que no era intensificado. Consideraron que el efecto de intensificación estaba enmascarado por el excesivo número de moléculas aglomeradas sobre las nanopartículas. Recomiendan que el uso de un detector CCD de elevada sensibilidad debiera conducir a los resultados esperados.

En el 2008, Liu Peisheng C. Weiping y Z. Haibo [29], fabricaron Nps de FeO por ablación con láser de pulsos sobre una placa de hierro puro, sumergida en una solución de poli (vinilpirrolidona) y observaron la dependencia del tamaño con respecto a sus propiedades ópticas. Demostraron que el tamaño de las Nps puede ser controlado en una amplia gama de 5 nm a 45 nm por el agente tensoactivo (PVP) de concentración 0,01 M a 0,2 M. Cuan mayor es la concentración de la solución de PVP, las soluciones coloidales preparadas son más estables sin agregación durante varios días, más de una semana, y más de un mes, respectivamente, por 0,001 M, 0,02 M, y 0,1 M solución de PVP, que corresponden a los tamaños de las partículas 45 nm, 23 nm y 15 nm, respectivamente, esto es debido al efecto de nivelación y la interacción repulsiva de

PVP. Con respecto a la reducción del tamaño de partícula, las medidas ópticas de absorción de las soluciones coloidales obtenidas exhibieron características ópticas de semiconductor. Este estudio mostró que la ablación con láser de pulsos en medio líquido es un buen método para sintetizar algunas Nps con estructuras especiales, que son difíciles de producir por otros métodos convencionales.

B.Borges, M. Gutiérrez, E. Del Carpio, M. Yacaman [30], estudiaron la adsorción de asfaltenos aislados de crudos venezolanos en zeolita natural, evaluando la adsorción de los asfaltenos sobre zeolita chilena de origen natural. Para llevar a cabo esta investigación se realizó un estudio en Batch, en el cual se prepararon disoluciones de asfaltenos en tolueno en un intervalo de concentraciones de asfaltenos entre 10 y 1000 mg/L. Posteriormente las soluciones se transvasaron a viales y se colocaron en contacto con el adsorbente durante el tiempo definido experimentalmente. La adsorción de los asfaltenos en zeolita se monitoreó a través de la técnica de UV-Visible a una longitud de onda de 530 nm. Adicionalmente, se realizó el estudio de microfluorescencia de RX y de microscopía electrónica de transmisión para evaluar la presencia de los asfaltenos adsorbidos en las zeolitas, obteniendo como resultado que en la isoterma de adsorción de asfaltenos se refleja la formación de monocapas a concentraciones bajas ($C < 700$ mg/L), en la cual se presume que sólo existen especies monoméricas y pequeños agregados. A concentraciones mayores, la cantidad adsorbida por gramos de adsorbente se incrementa, lo que sugiere la formación de multicapas, es decir, esto apuntaría hacia la generación y adsorción de agregados asfálticos. El análisis elemental cualitativo (técnica de mapping), obtenido mediante microfluorescencia de Rayos X certifica que los asfaltenos están adsorbidos en la zeolita, ya que el átomo de azufre está presente en el análisis elemental, este es un componente de los asfalteno, a diferencia de la zeolita, en la cual este tipo de átomo está ausente en su composición. Las micrografías de microscopía electrónica de transmisión mostró la micrografía de la zeolita natural y la de los asfaltenos adsorbidos

en la zeolita, en las cuales se aprecia un oscurecimiento de la imagen y la presencia de zonas amorfas, debidos a los asfaltenos.

2.2. Justificación

Los asfaltenos tienden a precipitar en las superficies de las tuberías que los transportan, ocasionando grandes problemas a nivel industrial como el taponamiento de tuberías y pozos, teniendo como consecuencia grandes pérdidas económicas para la industria petrolera. Por esta razón, es de interés conocer las interacciones que ocurren entre los asfaltenos y las superficies metálicas en la cual son adsorbidos y de ahí la importancia del presente trabajo de investigación.

Generalmente las tuberías están constituidas en un gran porcentaje por hierro. Sabiendo que las nanopartículas metálicas adquieren propiedades ópticas que difieren a las propiedades del material del cual son generadas, en este trabajo se estudió el fenómeno de la adsorción de los asfaltenos sobre nanopartículas de hierro por medio de del análisis de la variación de sus propiedades ópticas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Estudiar la adsorción de asfaltenos en nanopartículas de hierro mediante el análisis de la variación en las propiedades ópticas del sistema.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar nanopartículas de hierro por el método físico de ablación láser.
- Caracterizar las nanopartículas de hierro mediante su distribución de tamaño y morfología.
- Emplear las nanopartículas de hierro como superficie adsorbente para asfaltenos.
- Obtener y estudiar los espectros de absorción y fluorescencia de los sistemas de nanopartículas de hierro y asfaltenos antes de ocurrida la adsorción y después de adsorbidos.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Solventes y reactivos

- Tolueno p. a.
- Asfaltenos furrial
- Placa de hierro 99% de pureza

4.2 Materiales

- Espejo dicroico de 1064 nm.
- Lente de enfoque.
- Celda de cuarzo.
- Viales, pipetas Pasteur y aforadas, micropipetas, beackers, balones aforados.
- Cámara de ablación de vidrio.

4.3 Equipos

- Láser Nd: YAG pulsado marca Continuum, modelo minilite, frecuencia de 10 Hz, de longitud de onda (λ) 1064 nm, energía fija de 25 mJ.
- Espectrómetro de absorción molecular UV-Vis Ocean Optics Inc., modelo LS-I.
- Lámpara stellar net inc. Deuterio-Halógeno.
- Láser de 405 nm Thor blas.
- Equipo de Dispersión Dinámica de Luz.
- Microscopio de fuerza atómica "The Dimension Edge" BRUKER.

4.4 Procedimiento experimental

La parte experimental de este trabajo comprendió de tres etapas: Generación de Nps de hierro, adsorción de los asfaltenos sobre las Nps de hierro, y la final caracterización de las soluciones de Nps Fe, asfaltenos y Nps Fe + asfaltenos el día en que se prepararon las soluciones y se colocaron en contacto (día 1), y después de 48 horas (día 2). A continuación, se detallaran cada uno de ellas.

4.4.1 Generación de Nps de hierro:

En la figura 8 se presenta el montaje experimental utilizado, en el cual el haz incidente del láser Nd: YAG con longitud de onda (λ) de 1064 nm, se enfocó a través del espejo dicróico, el cual funcionó como reflectante de dicho haz y permitió dirigirlo hacia la cámara de ablación. Luego, éste haz se concentró en el lente focalizador, de forma de aumentar su energía. En la cámara de ablación se encontraba la placa de Fe inmersa en 15 mL de tolueno.

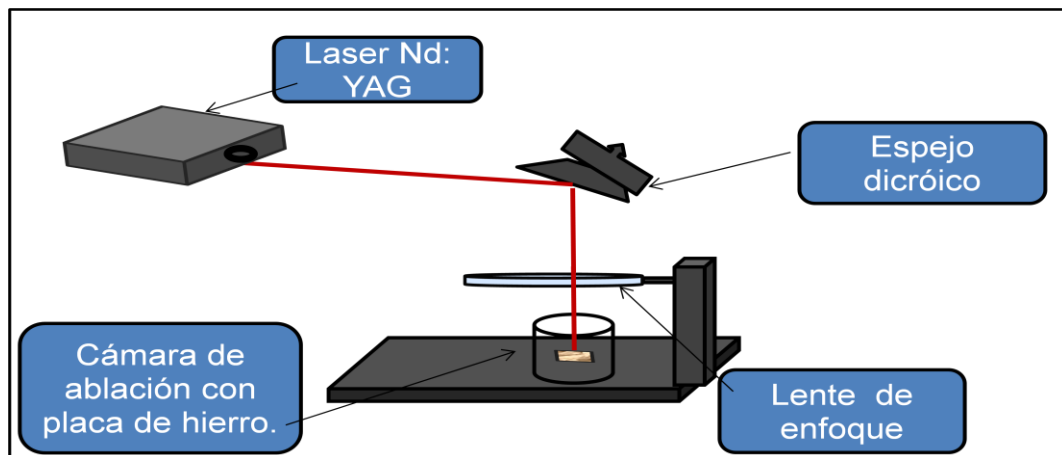


Figura 8. Montaje experimental para la generación de Nps Fe por AL

El tiempo de ablación total fue de 20 minutos, realizado en cuatro intervalos de 5 minutos cada uno, con un minuto de descanso entre cada intervalo de ablación. A medida que el láser incidía sobre la placa metálica, la solución cambio de color, pasando de incolora a amarillo, lo que indicó la presencia de las Nps Fe en el medio.

4.4.2 Adsorción de los asfaltenos sobre las Nps de hierro

Se trabajó con asfaltano proveniente del crudo furrial, el cual se encontraba disponible en el laboratorio de espectroscopia láser de la UCV. Se prepararon soluciones de asfaltano por pesada, utilizando como disolvente tolueno. Se trabajó con concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 ppm. Para obtener estas soluciones se preparó en primer lugar una solución madre de 100 ppm y posteriormente se realizaron las diluciones convenientes que permitieron llegar a las concentraciones de interés.

Luego en un vial completamente limpio y seco se mezclaron 2 mL de las Nps Fe en tolueno y 2 mL de las distintas soluciones de asfaltano como se observa en el siguiente esquema:

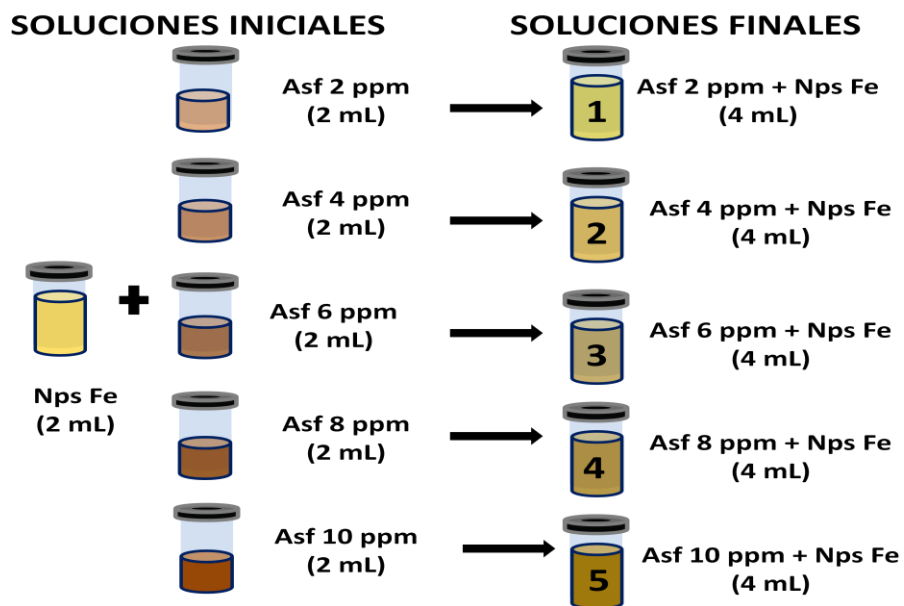


Figura 9. Esquema experimental de la mezcla de Nps Fe con las soluciones de asfalto.

4.4.3 Caracterización de las soluciones en estudio

Las propiedades ópticas se estudiaron por medio de los espectros de absorbancia y fluorescencia de las soluciones iniciales y las soluciones finales (ver figura 9) con el fin de analizar las variaciones en estos sistemas.

Por otra parte, se obtuvo una distribución de tamaño de las Nps Fe y de las soluciones finales utilizando el equipo de dispersión dinámica de luz y se tuvo información morfológica por medio del microscopio de fuerza atómica.

4.4.3.1 Medida de los espectros de absorbancia y fluorescencia

Para obtener los espectros de las soluciones en estudio se empleó un espectrofotómetro de UV-Vis Ocean Optics, modelo LS-I y el programa utilizado para la adquisición de datos fue el OOI Base32, v2.0.1.4, se empleó una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm. El montaje experimental utilizado para obtener los espectros de absorbancia y fluorescencia se muestran en las figuras 10 y 11:

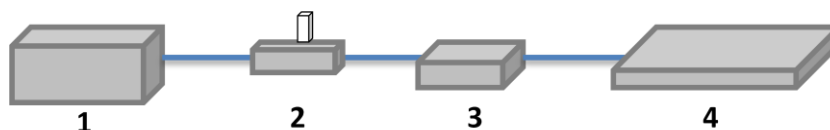


Figura 10. Montaje experimental empleado para la obtención de espectros de absorción UV-Vis (1) Lámpara stellar net inc. Deuterio-halógeno (2) porta muestra (3) espectrómetro UV-Vis USB 2000 Ocean Optics Inc., (4) computadora para la adquisición de datos.

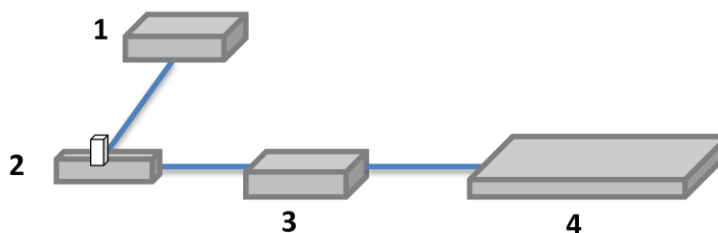


Figura 11. Montaje experimental empleado para la obtención de espectros de fluorescencia (1) Láser de 405 nm Thor blas (2) porta muestra (3) espectrómetro UV-Vis USB 2000 Ocean Optics Inc., (4) computadora para la adquisición de datos.

4.4.3.2 Medida de la distribución de tamaño

La dispersión dinámica de la luz fue el método utilizado para obtener datos acerca de la distribución y el diámetro promedio de las Nps de Fe y las Nps con asfaltenos. En la figura 12 se observa el esquema del equipo de Dispersión Dinámica de Luz diseñado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

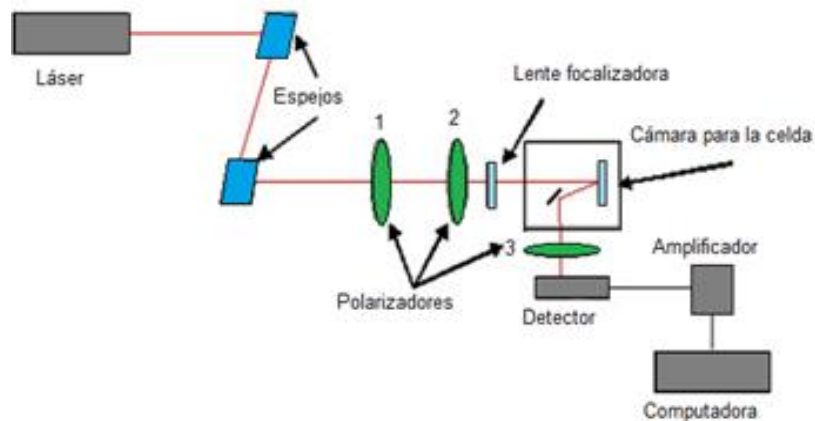


Figura 12. Esquema del equipo de Dispersión Dinámica de Luz empleado para la obtención de la distribución de las Nps Fe y el diámetro medio de dicha distribución.

El equipo desarrollado para las medidas de dispersión de luz consta de un láser de He-Ne de 635 nm, dos polarizadores para atenuar el haz del láser, una lente para enfocar el haz sobre la muestra. El haz entra a la cámara que contiene la celda por medio de un orificio o rendija, la luz hace contacto con la solución y se dispersa, el fotomultiplicador está colocado a un ángulo variable respecto a la luz incidente que la convierte en corriente eléctrica. La corriente de salida es convertida en voltaje, para luego pasar por la interfaz de adquisición de datos y llega al computador.

Para realizar la medición se tapó herméticamente la cámara en donde se encontraba la celda con la muestra, de tal manera que no interfiriera luz parásita en la medida.

Las condiciones de trabajo fueron: longitud de onda del láser empleado 630 nm, el ángulo fue 90 °, temperatura 298 K, índice de refracción 1,497 y la viscosidad 0,59 cp, estos dos últimos valores son características del solvente, en este caso tolueno, ya que era el medio en el que se encontraban dispersas las Nps.

4.4.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Se empleó un equipo de Microscopia de Fuerza Atómica Bruker “The Dimension Edge” que se encontraba en el Laboratorio de Espectroscopia Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. En la figura 13 se muestra el equipo empleado.



Figura 13. Equipo de microscopia de fuerza atómica “The Dimension Edge”

Con las imágenes del AFM se comparó el diámetro promedio de las Nps Fe con las Nps de Fe cubiertas de asfaltenos. Para ello se colocó una gota de cada muestra sobre placas de silicio y se dejó evaporar el tolueno dejando las placas en un desecador. Para tener la morfología y el tamaño promedio de las Nps se trabajó en modo contacto intermitente (Tapping) utilizando la punta RTESPA. Y en modo contacto para obtener las curvas de fuerza con la punta SNL 10.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 Generación de Nps Fe

En este trabajo las Nps Fe se generaron por ablación láser, en el cual se irradió una placa de hierro sumergida en tolueno. Durante este proceso la formación de las nanopartículas de hierro se inició por la fusión del metal como consecuencia de la absorción de energía del láser, luego los vapores de la solución se expandieron adiabáticamente a velocidad supersónica produciendo una alta presión y temperatura del plasma, que provocó el rompimiento de la superficie generando partículas a escala nano. Posteriormente estas se aglomeraron formando clústeres de Fe. Con la extinción del plasma, los núcleos de Fe formados se encontraron e interactuaron con las moléculas del disolvente en la solución circundante [25].

Durante la ablación se observó un cambio de coloración en el medio de incoloro a amarillo, lo que indicó la formación de las Nps Fe, de las cuales se obtuvo la distribución de tamaño por medio de la técnica de dispersión dinámica de luz. Como se puede observar en la figura 14, las Nps Fe generadas presentaron un diámetro promedio de 20 nm con un rango de entre 1 y 100 nm. Esta amplia distribución de tamaño obtenida es una de las principales características de la ablación láser, y es consecuencia de la tendencia que tienen las partículas a aglomerarse una vez que el láser incide sobre ellas.

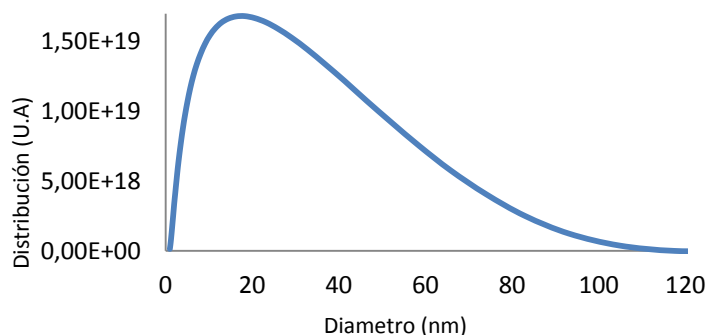


Figura 14. Representación grafica de la distribución de tamaño de las Nps Fe.

5.1.1 Espectros de absorbancia y fluorescencia de las Nps Fe

En la figura 15 (a) se observa el espectro de absorbancia obtenido para las Nps Fe generadas por ablación láser en tolueno, el cual presentó una banda característica en 330 nm correspondiente a la señal de plasmón de superficie debido a la presencia de Fe (0) en la superficie de las Nps Fe [25]. En la figura 15 (b) se puede ver que las Nps Fe presentan una banda de fotoluminiscencia. Esta banda aparece debido a la interacción de la radiación con los átomos de la capa más externas en el metal. El metal en estado nanométrico posee una estructura de bandas entre los orbitales ocupados y desocupados, en su estructura electrónica, diferente a la del metal en dimensiones macroscópica. Esta estructura de bandas (Band Gap) disminuye su diferencia en energía haciendo posible transiciones que son detectables en el rango visible de la radiación.

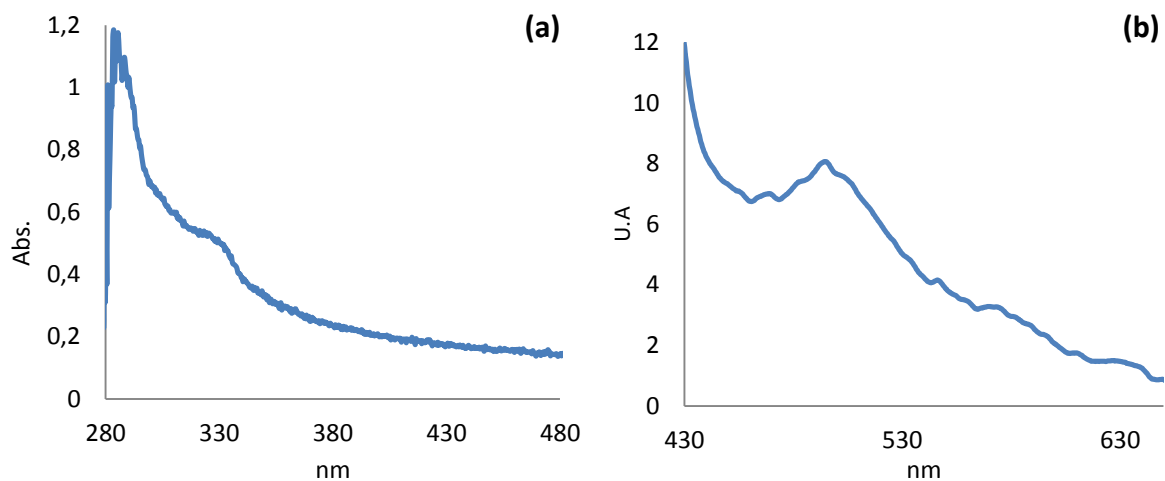


Figura 15. (a) Espectro de absorbancia (b) Espectro de fluorescencia de las Nps Fe dispersas en tolueno.

5.1.2 Concentración de las Nps Fe

Para tener una caracterización más completa de las Nps Fe, adicionalmente se les midió su concentración por espectroscopia atómica de llama. Para ello se realizó una curva de calibración (figura 16) utilizando patrones de hierro con concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L, y a partir de la ecuación lineal obtenida de estos patrones se consiguió la concentración de las Nps Fe, dando un valor de 5,0427 mg/L.

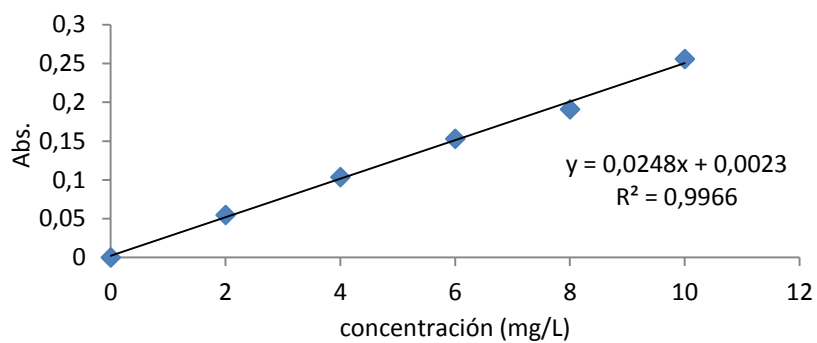


Figura 16. Curva de calibración de Fe

Muestra	Absorbancia	Concentración (mg/L)
Nps Fe (20 min. de ablación de 5 en 5)	0,06483	5,0427

Tabla 1. Concentración de Nps Fe generadas por ablación láser con una ablación de 20 minutos.

5.1.3 Morfología y tamaño de Nps Fe por AFM

En la figura 17 podemos observar la micrografía de las Nps Fe, en la cual se aprecia que presentan una forma esférica de diversos tamaños, lo que concuerda con la amplia distribución de tamaño obtenida por dispersión dinámica de luz (figura 14).

En la figura 18 se midió por separado el tamaño de tres Nps Fe (esferas pequeñas) para evitar medir agregados, obteniendo alturas de entre 6 y 10 nm, estando dentro de la distribución de tamaño medida por dispersión dinámica de luz (1 – 100 nm).

El ancho de la Np obtenido por AFM no se toma en cuenta debido al efecto de convolución punta-muestra: las puntas tienen cierta anchura en su extremo, que puede ser del orden de decenas de nanómetros (ver figura 19). El perfil del desplazamiento lateral cuando se escanea una NP será al menos igual a la anchura de la punta, que es claramente mayor que el tamaño de la partícula. Por el contrario, la altura máxima que alcanza la punta sí se ajusta bastante bien al tamaño de la partícula. Por lo tanto, toda la información debe obtenerse de la altura y no de la anchura de los perfiles de desplazamiento [21].

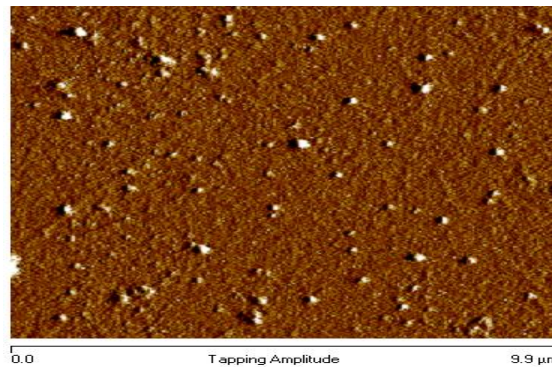


Figura 17. Micrografía de las Nps Fe Modo tapping amplitud AFM

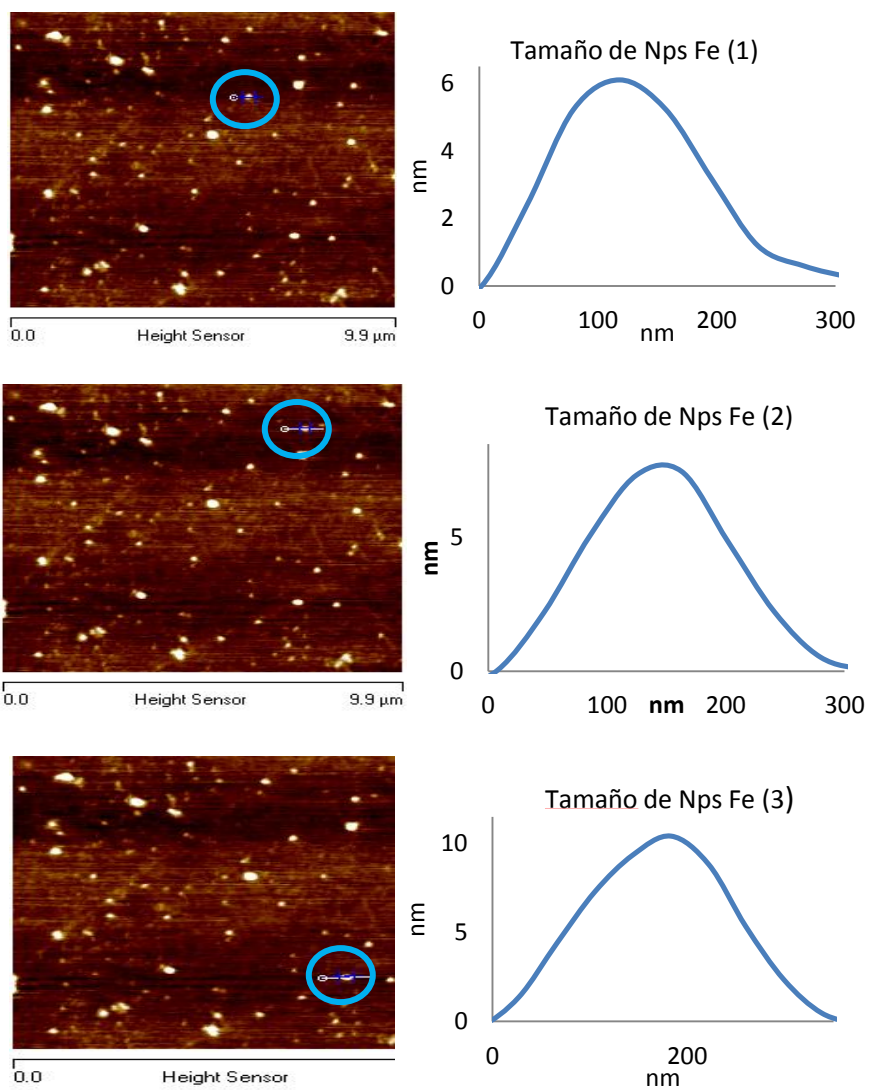


Figura 18. Micrografía de las Nps Fe (Sensor de altura y tamaño)

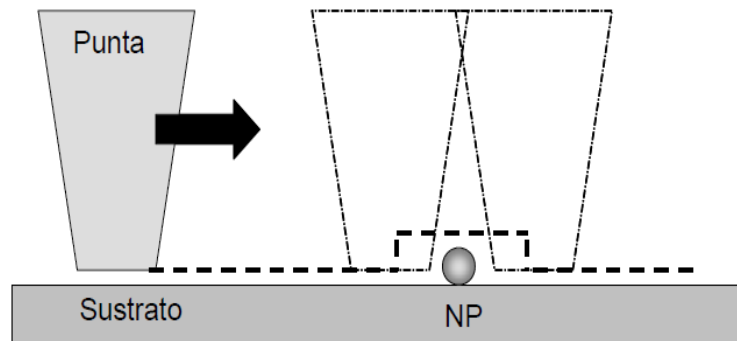


Figura 19. Perfil del desplazamiento de una punta de AFM sobre una NP al escanear un sustrato. La anchura medida es mayor que el tamaño de la NP, mientras la altura es igual al diámetro de la NP.

5.2 Adsorción de los asfaltenos sobre Nps Fe

5.2.1 Caracterización mediante los espectros de absorbancia

En la figura 20 se tiene la comparación de los espectros por separados de Nps Fe, asfaltenos y Nps Fe con los asfaltenos adsorbidos. En todos los casos el espectro de absorción de los asfaltenos exhibe anchos rangos espectrales debido a las moléculas de gran tamaño (cromóforos) presentes en los asfaltenos. Por otra parte el espectro de las Nps Fe presenta su banda típica a una longitud de 330 nm debido a la resonancia de plasmón de superficie. Por último el espectro de absorción de las Nps Fe junto con asfaltenos muestra un aumento de la resonancia plasmónica de las Nps Fe, lo que confirma la adsorción de los asfaltenos sobre su superficie debido al cambio observado, ya que la RPS es sensible a cambios en la superficie de las Nps.

En la figura 21 se compara los espectros de las Nps Fe con las diferentes soluciones de asfaltenos el día 1 y el día 2, y se puede observar que para todos los casos el espectro del día 1 tiene dos efectos que son el de resonancia y el de la dispersión de las partículas grandes y por la suma de ambos efectos el espectro tiene una mayor señal de absorbancia en comparación al día 2, en el cual el efecto por parte de la dispersión de las partículas grandes se reduce por precipitación de las mismas y queda dominando el espectro de resonancia, siendo más marcada la banda de RPS de las Nps Fe en ese caso.

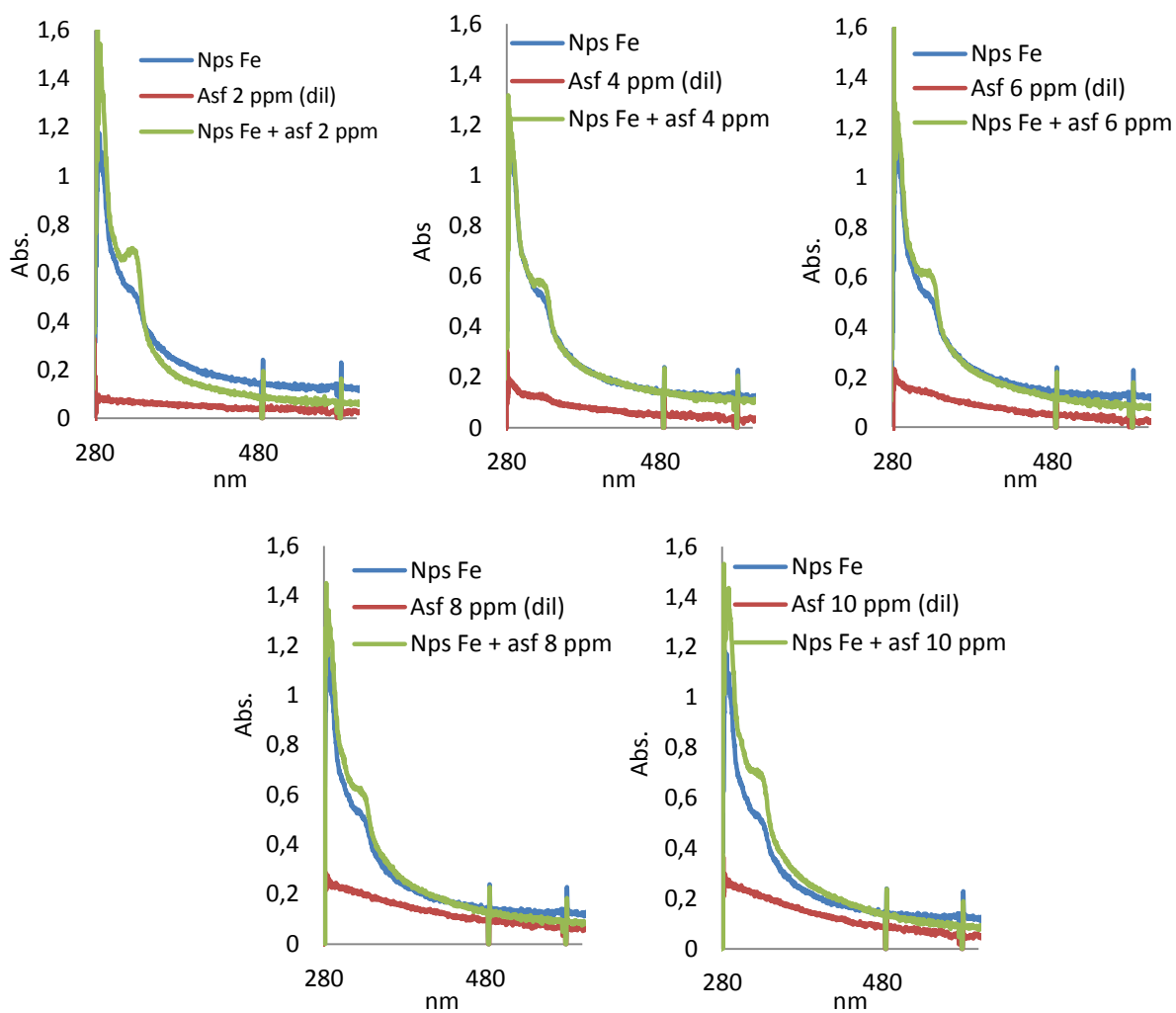


Figura 20. Comparación entre los espectros de absorbancia de Nps Fe, asfaltenos y Nps Fe + asfalteno.

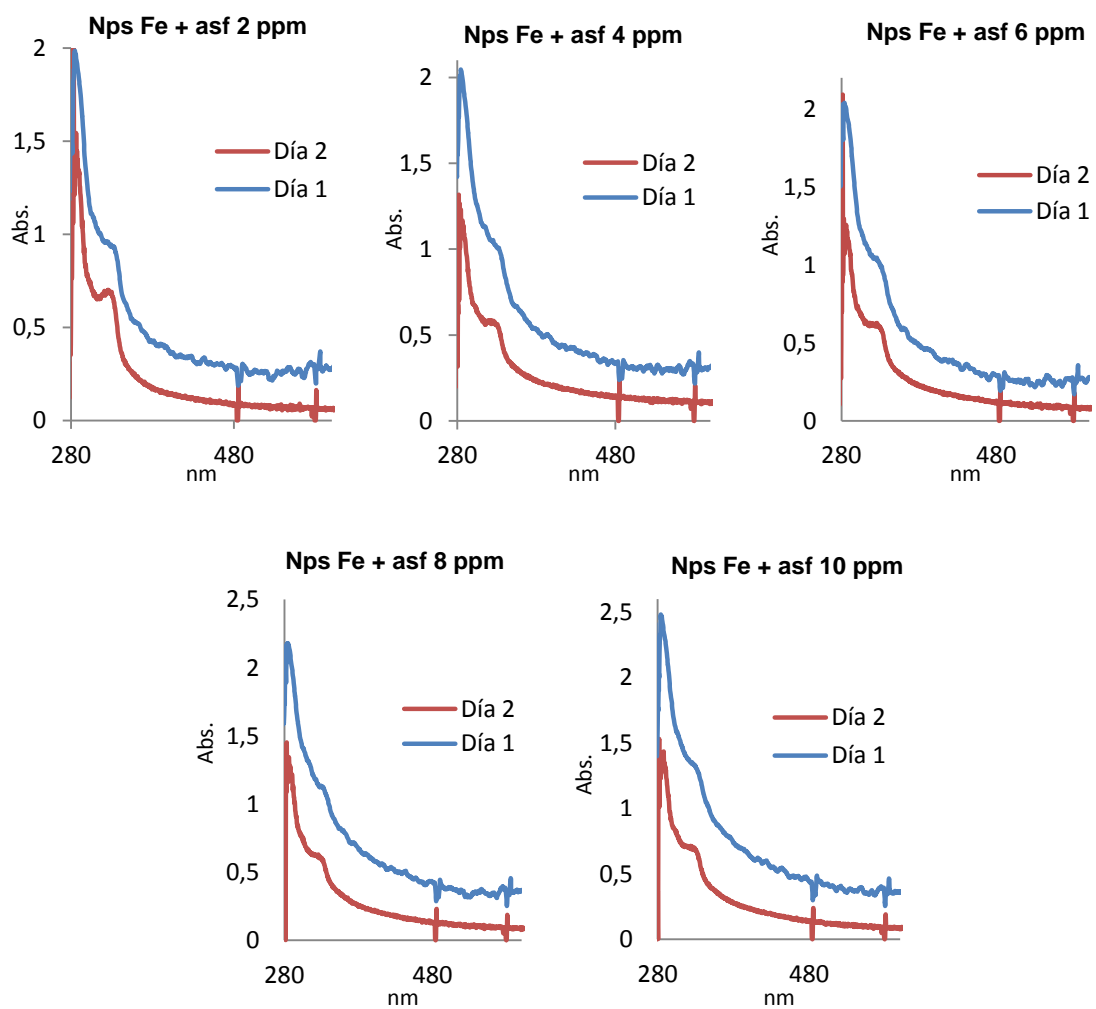


Figura 21. Comparación de los espectros de absorbancia día 1 y 2 de las soluciones de Nps Fe + asfalto.

5.2.2 Caracterización mediante los espectros de fluorescencia

En la figura 22 se observó que el espectro de fluorescencia de los asfáltenos en todas sus concentraciones de trabajo está representado por bandas anchas debido a su complejidad estructural, siendo estas bandas anchas el resultado del solapamiento de las contribuciones de todos los fluoróforos presentes.

Al medir el espectro de las soluciones de Nps Fe + asfaltenos se observó un aumento en la señal de fluorescencia. Este efecto se conoce como fluorescencia amplificada por el metal, y tiene dos causas, por un lado, el aumento de los campos electromagnéticos incidentes asociado a las Nps Fe conduce a un aumento en la emisión del fluoróforo y por otra parte, la interacción del fluoróforo con el plasmón de superficie de las nanopartículas conduce a un aumento de las velocidades de decaimiento, tanto radiativa como no radiativa, y, consecuentemente, al aumento del rendimiento cuántico y la disminución del tiempo de vida, ocurriendo a distancias entre 25 nm y 100 nm entre el fluoróforo (asfalteno) y las Nps Fe.

En la figura 23 se comparó los espectros de fluorescencia de las soluciones de Nps Fe + asfaltenos del día 1 con el día 2, observando que no hay un cambio importante en la señal de fluorescencia, por lo cual los fluoróforos presentes en solución se mantienen adsorbidos sobre las Nps Fe sin ningún cambio.

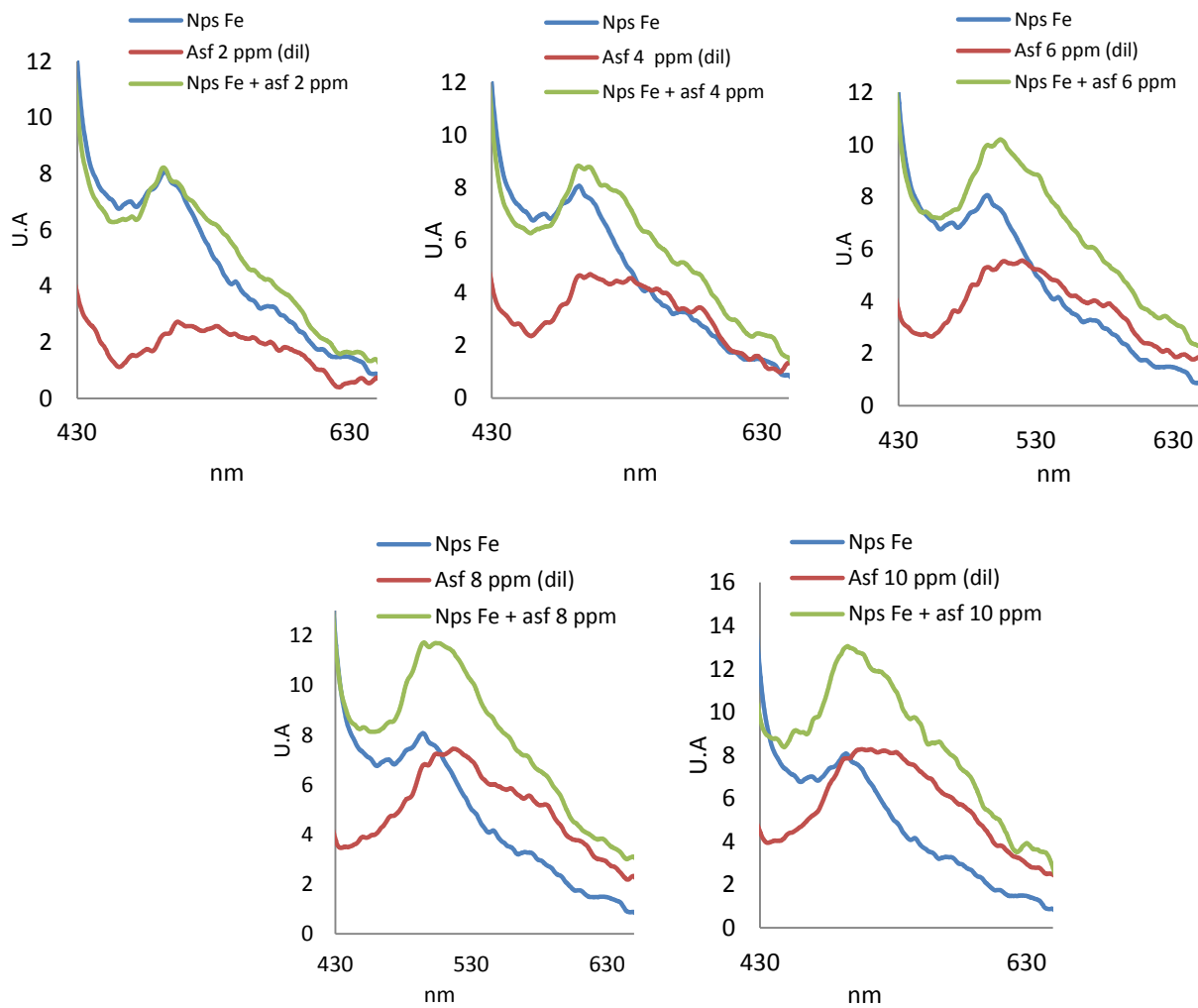


Figura 22. Comparación espectros de fluorescencia de Nps Fe, asfaltenos y Nps Fe + asfalteno.

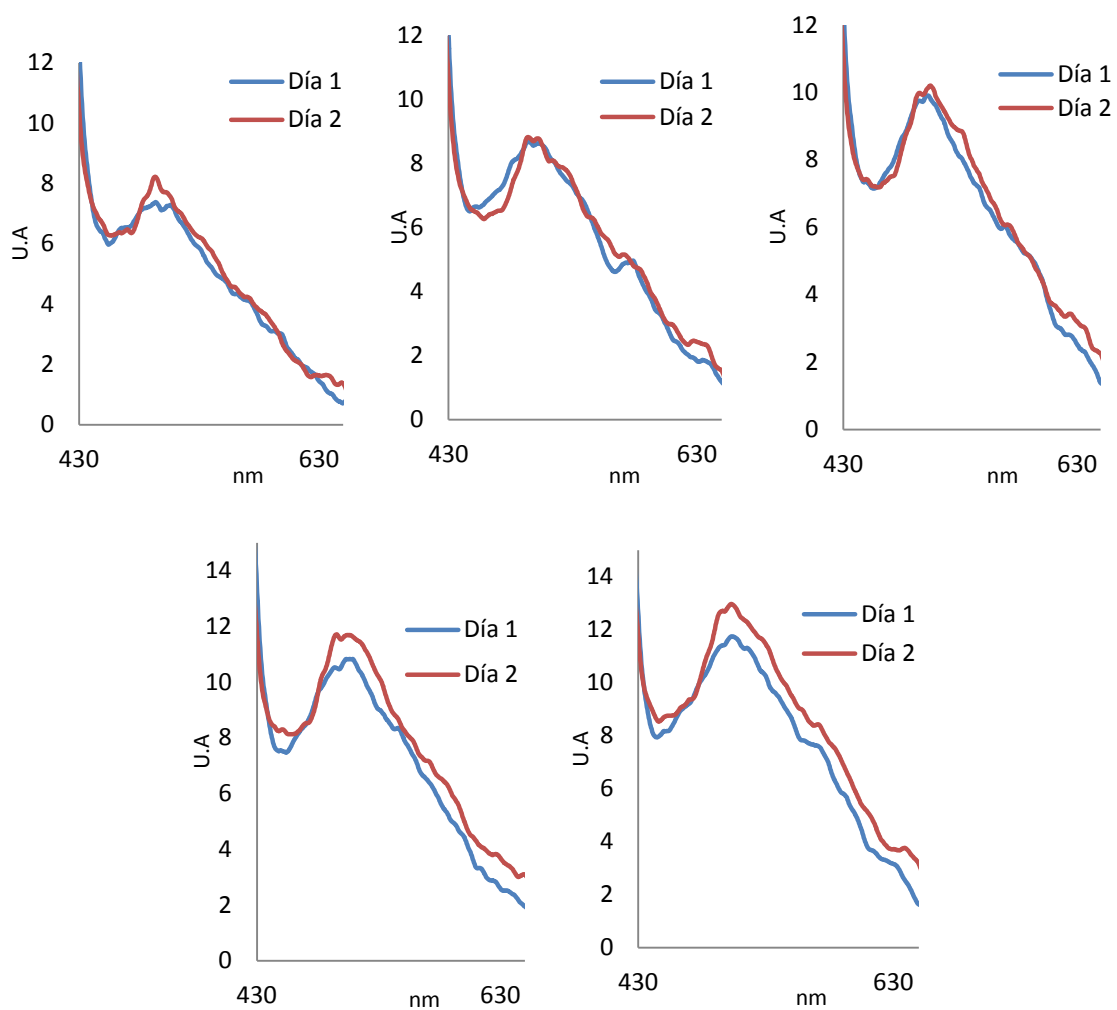


Figura 23. Comparación de los espectros de fluorescencia día 1 y 2 de las soluciones de Nps Fe + asfalteno.

5.3 Distribución de tamaño

En la distribución de tamaño obtenida por la técnica de dispersión dinámica de luz en la figura 24 (a) se muestra la distribución de las Nps Fe del día 1 y el día 2, siendo la distribución del día 1 más estrecha que la del día 2, debido a que para el día 2 pudo haber ocurrido la agregación de las Nps Fe en la solución.

Para el resto de las soluciones de las Nps Fe + asfaltenos se obtuvo una distribución de tamaño bimodal, con un tamaño promedio de partículas más pequeñas de alrededor de 20 a 30 nm, mientras que las más grandes del orden de micrómetros tiene dos orígenes, uno corresponde a la adsorción de de los asfaltenos sobre las Nps Fe y el otro a la agregación que puede ocurrir tanto por parte de las Nps Fe como de los asfaltenos.

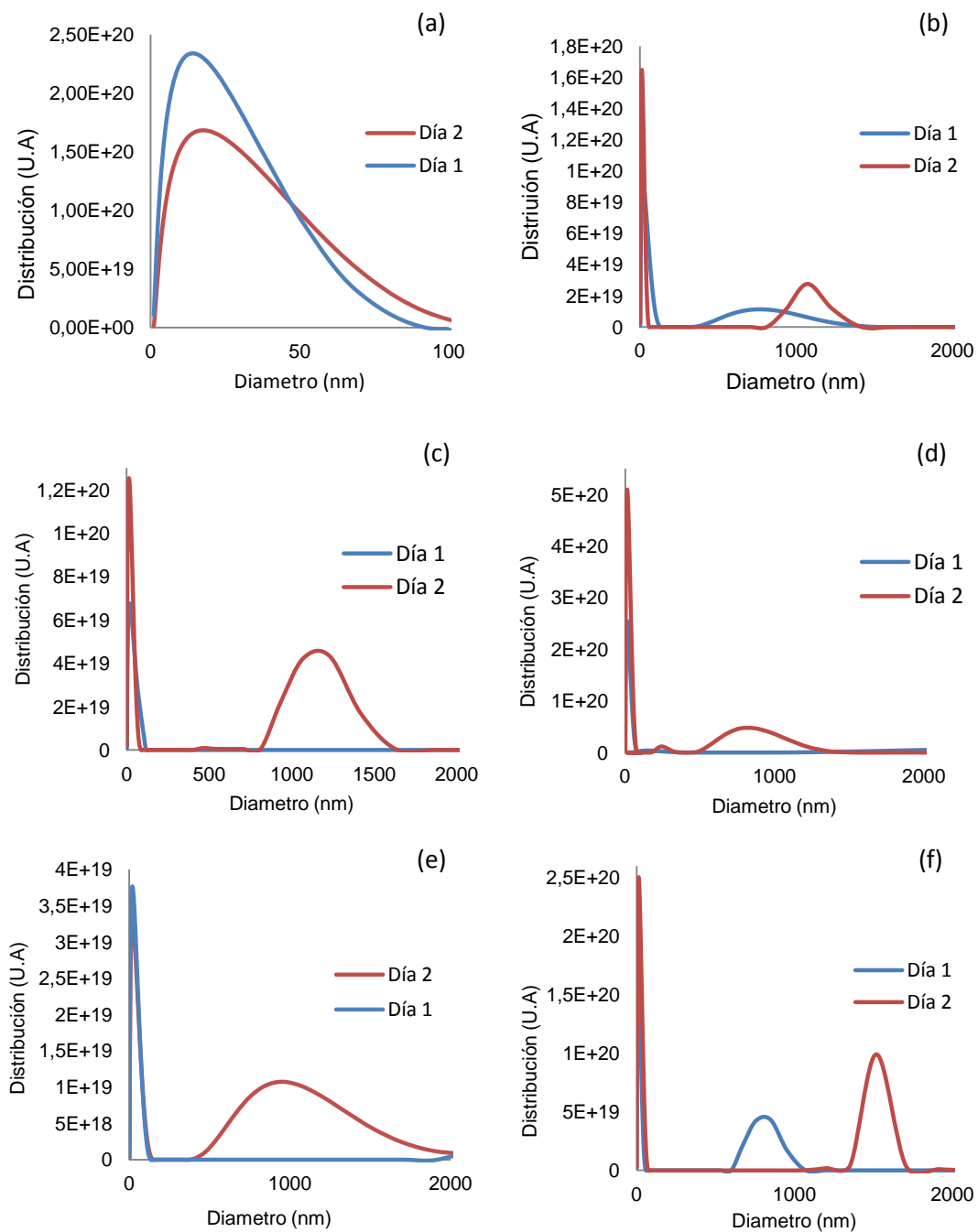


Figura 24. Comparación distribución de tamaño día 1 y 2 de a) Nps Fe b) Nps Fe + asf 2 ppm c) Nps Fe + asf 4 ppm d) Nps + asf 6 ppm e) Nps Fe + asf 8 ppm f) Nps Fe + asf 10 ppm.

5.4 Morfología y tamaño de partícula por AFM

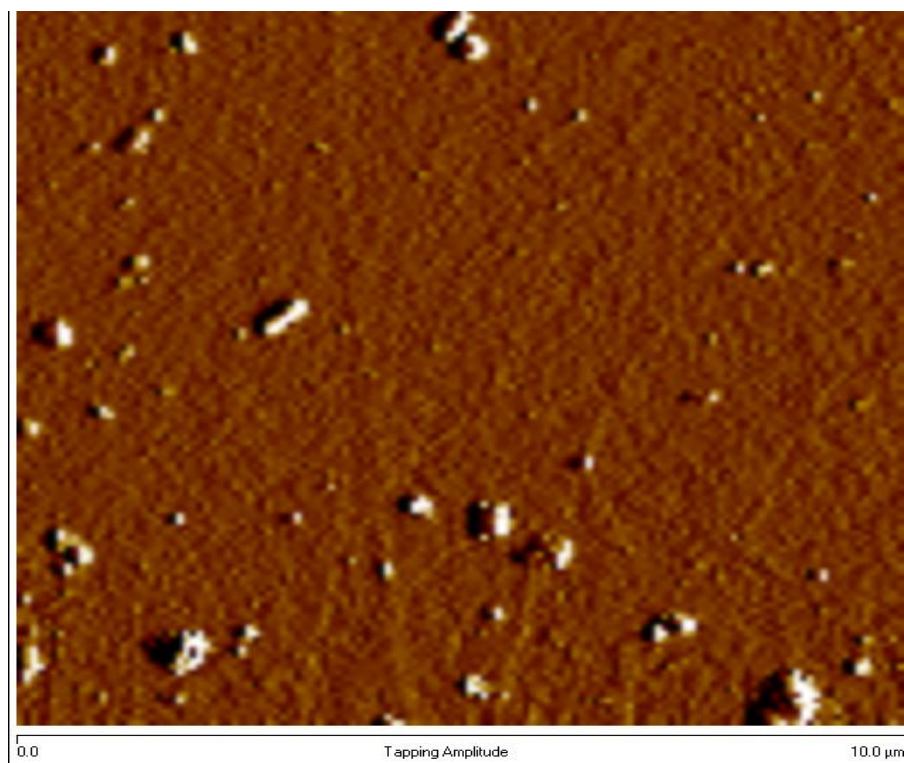


Figura 25. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 2 ppm Modo tapping amplitud AFM

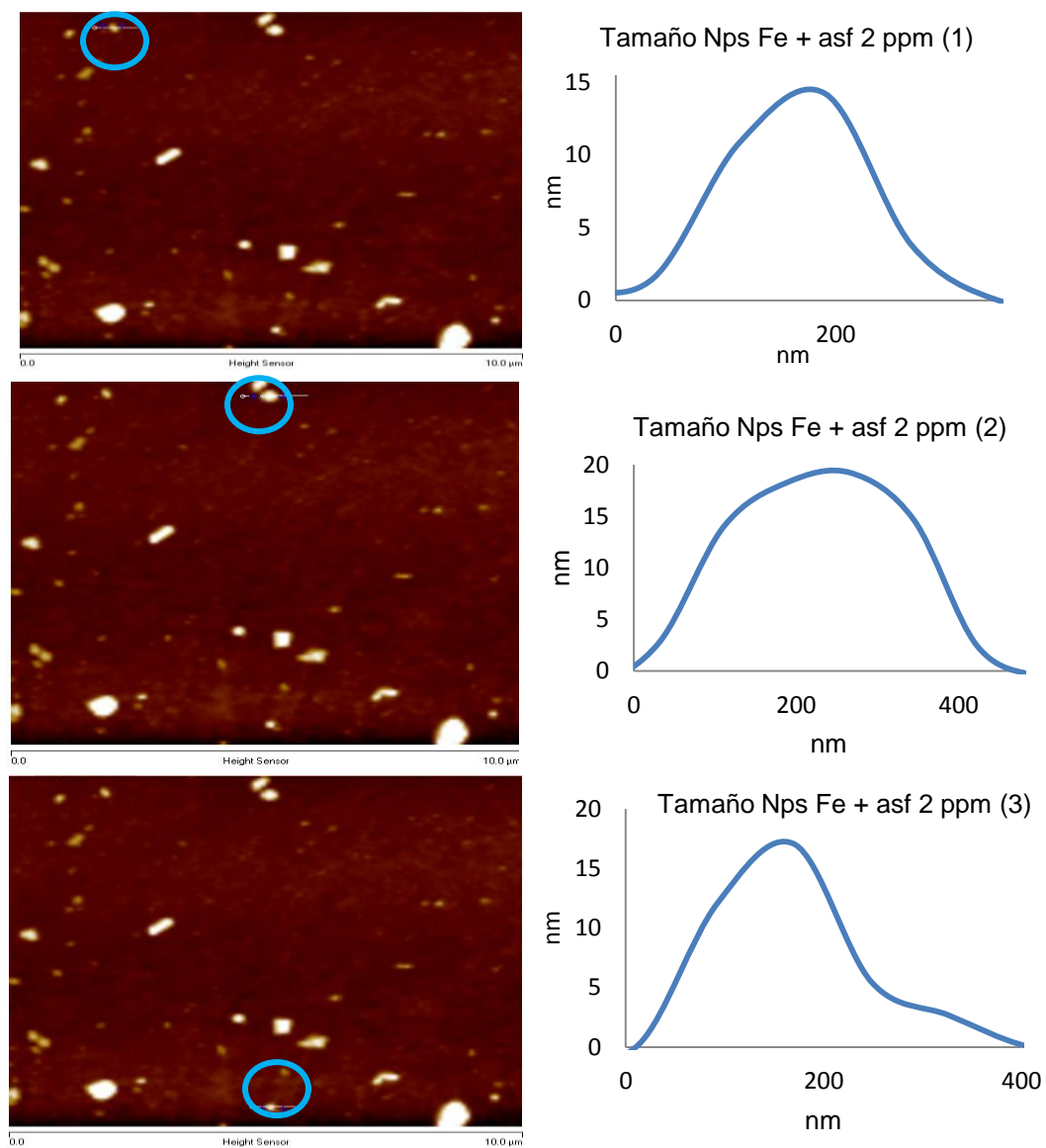


Figura 26. Micrografía de las Nps Fe + asf 2 ppm (Sensor de altura y tamaño)

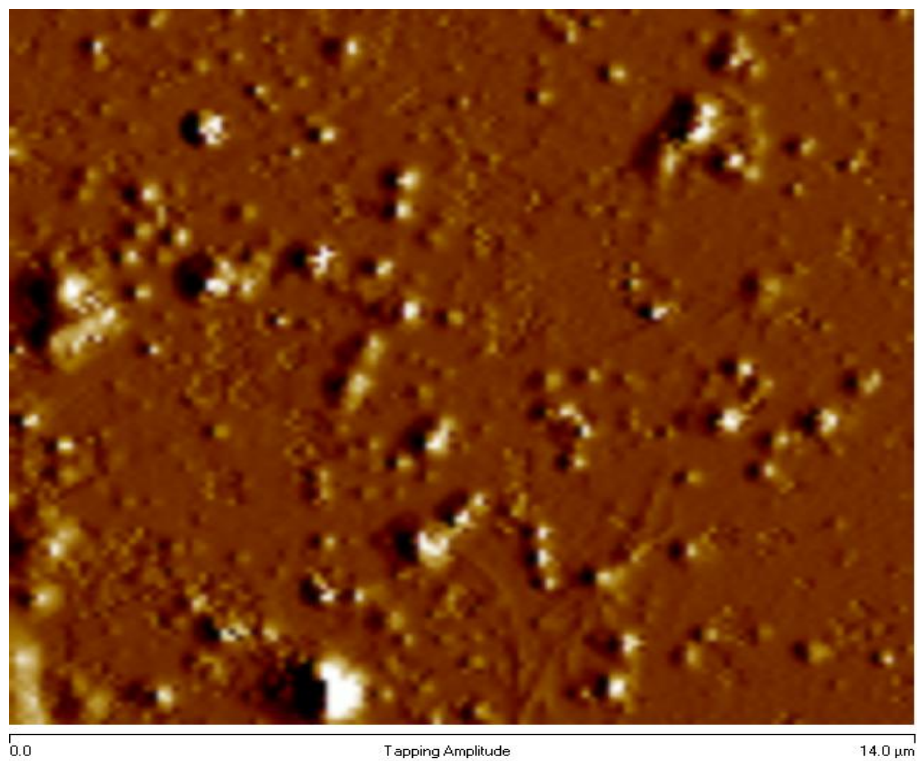


Figura 27. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 4 ppm Modo tapping amplitud AFM

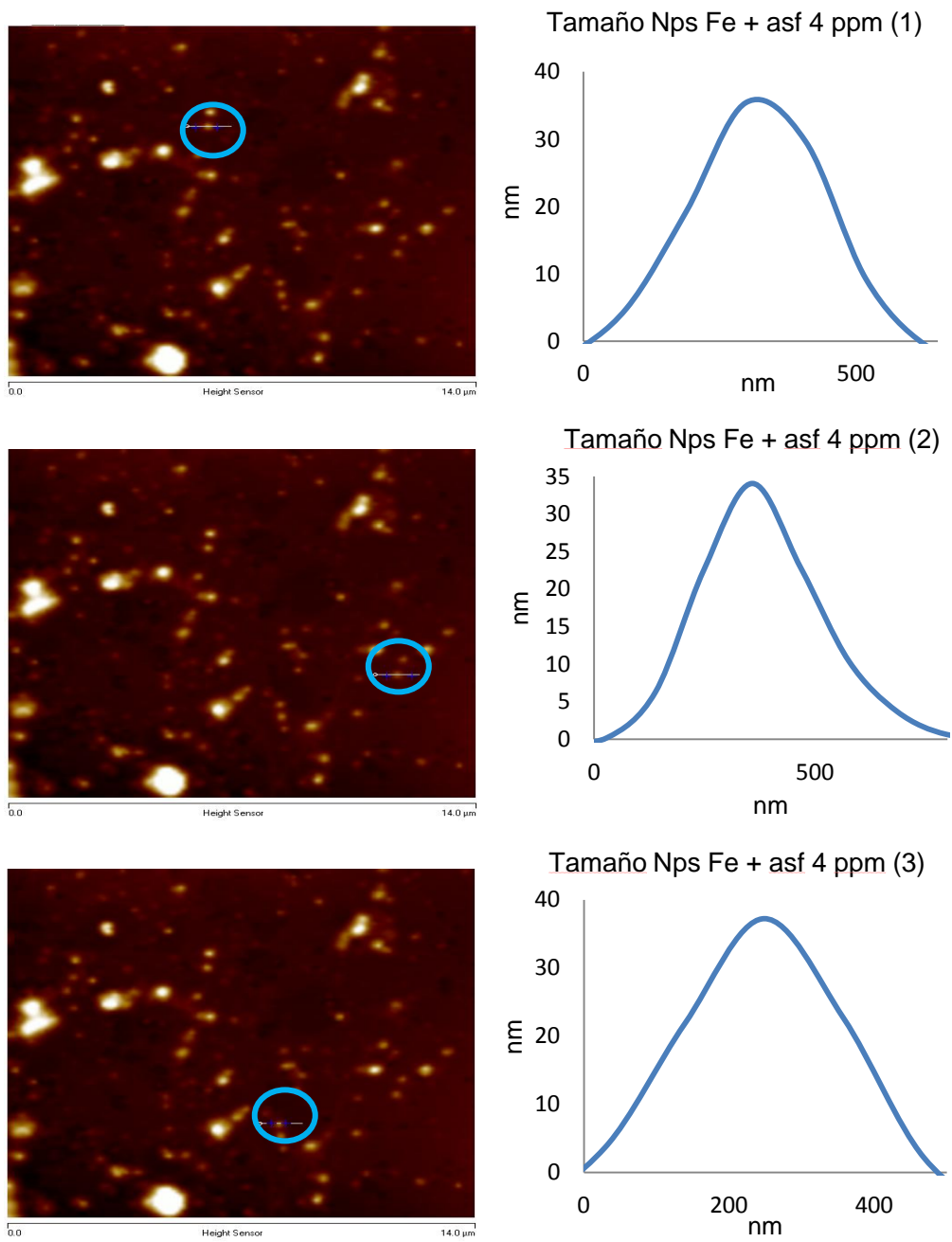


Figura 28. Micrografía de las Nps Fe + asf 4 ppm (Sensor de altura y tamaño)

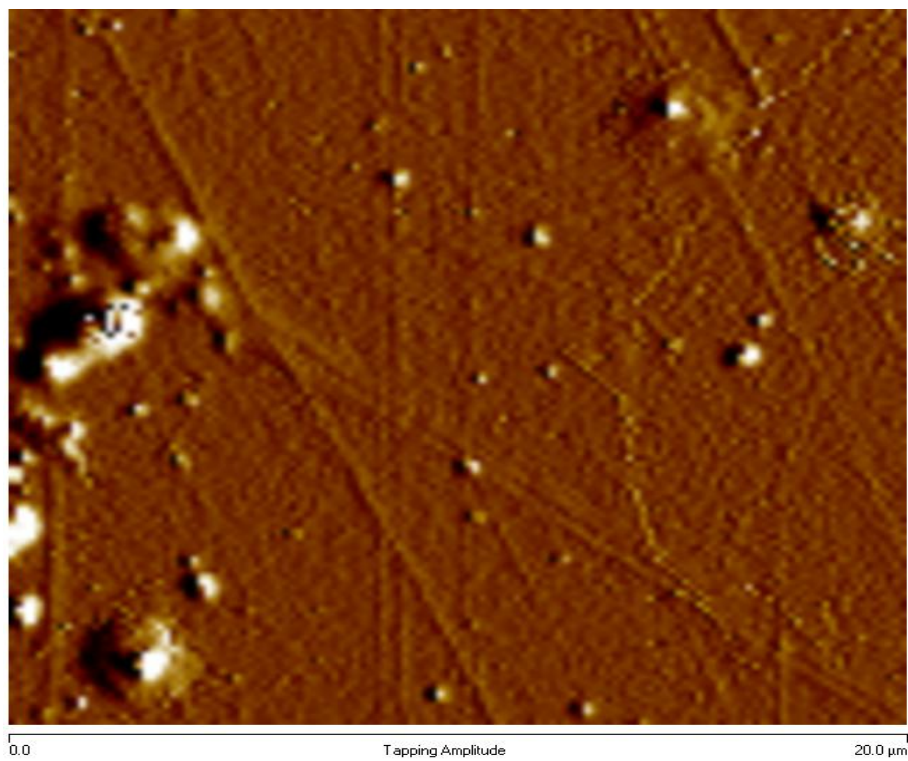


Figura 29. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 6 ppm Modo tapping amplitud AFM

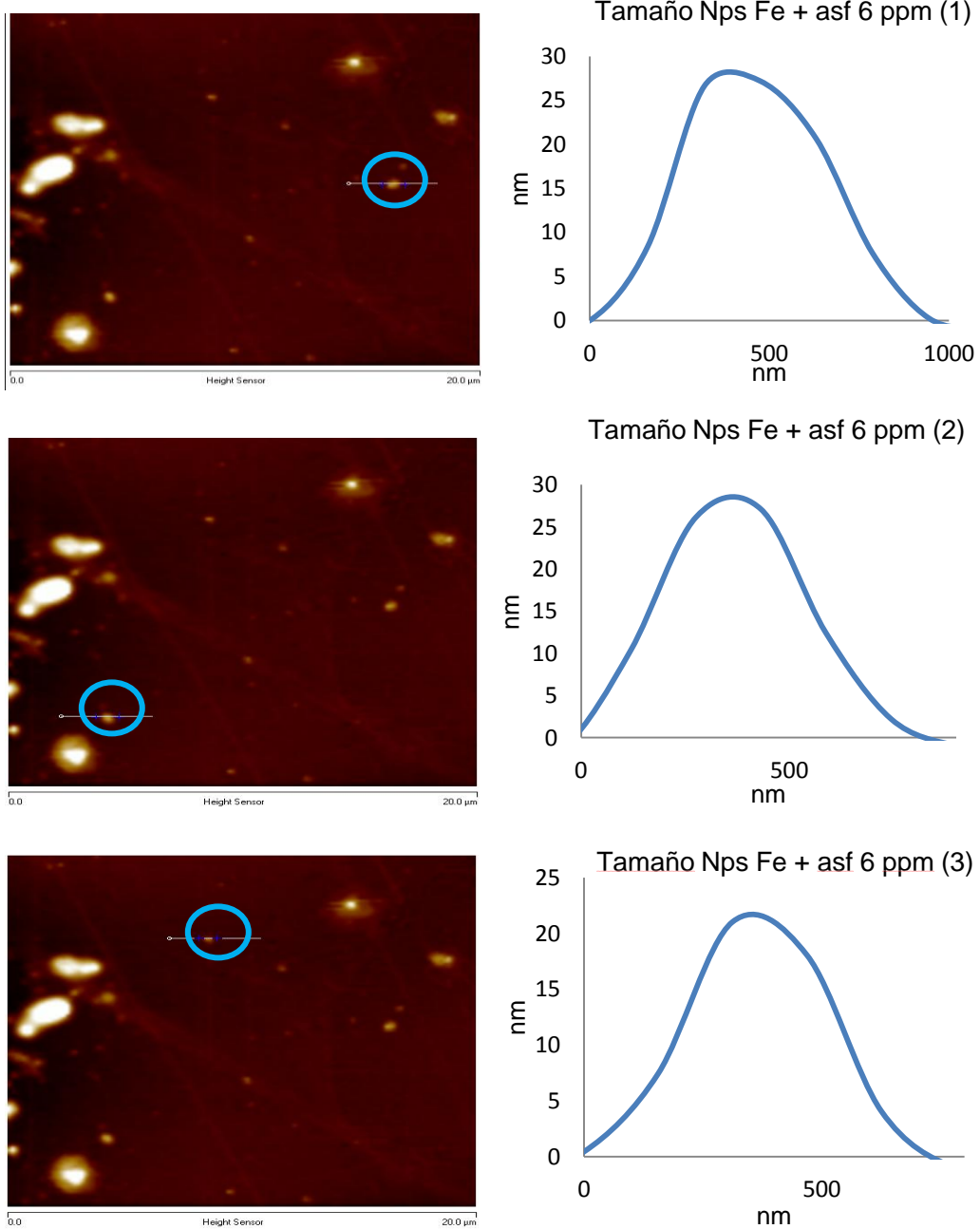


Figura 30. Micrografía de las Nps Fe + asf 6 ppm (Sensor de altura y tamaño)

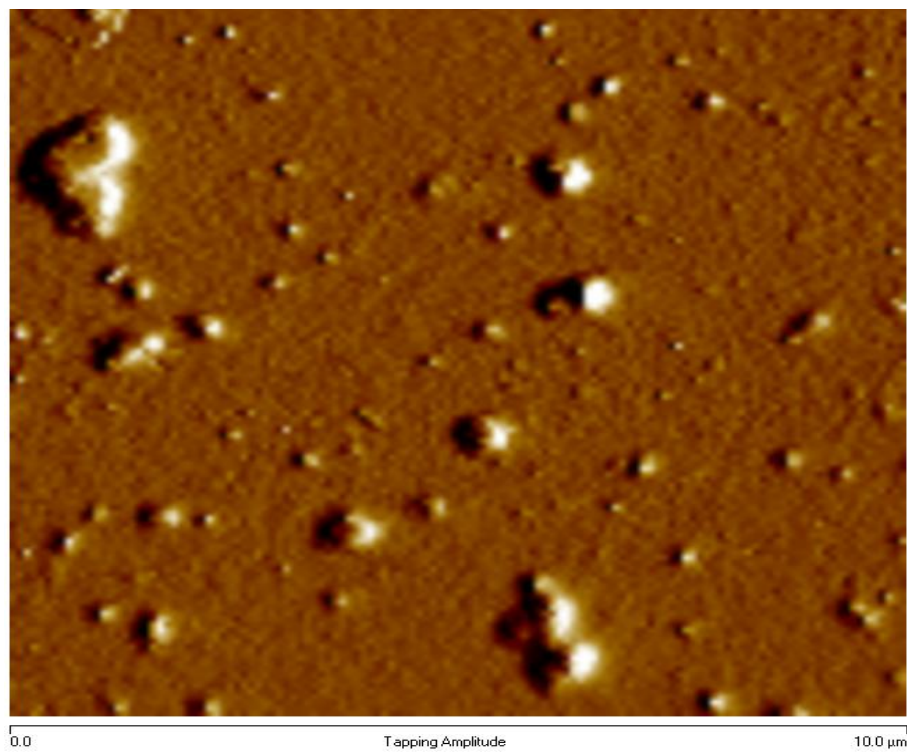


Figura 31. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 8 ppm Modo tapping amplitud AFM

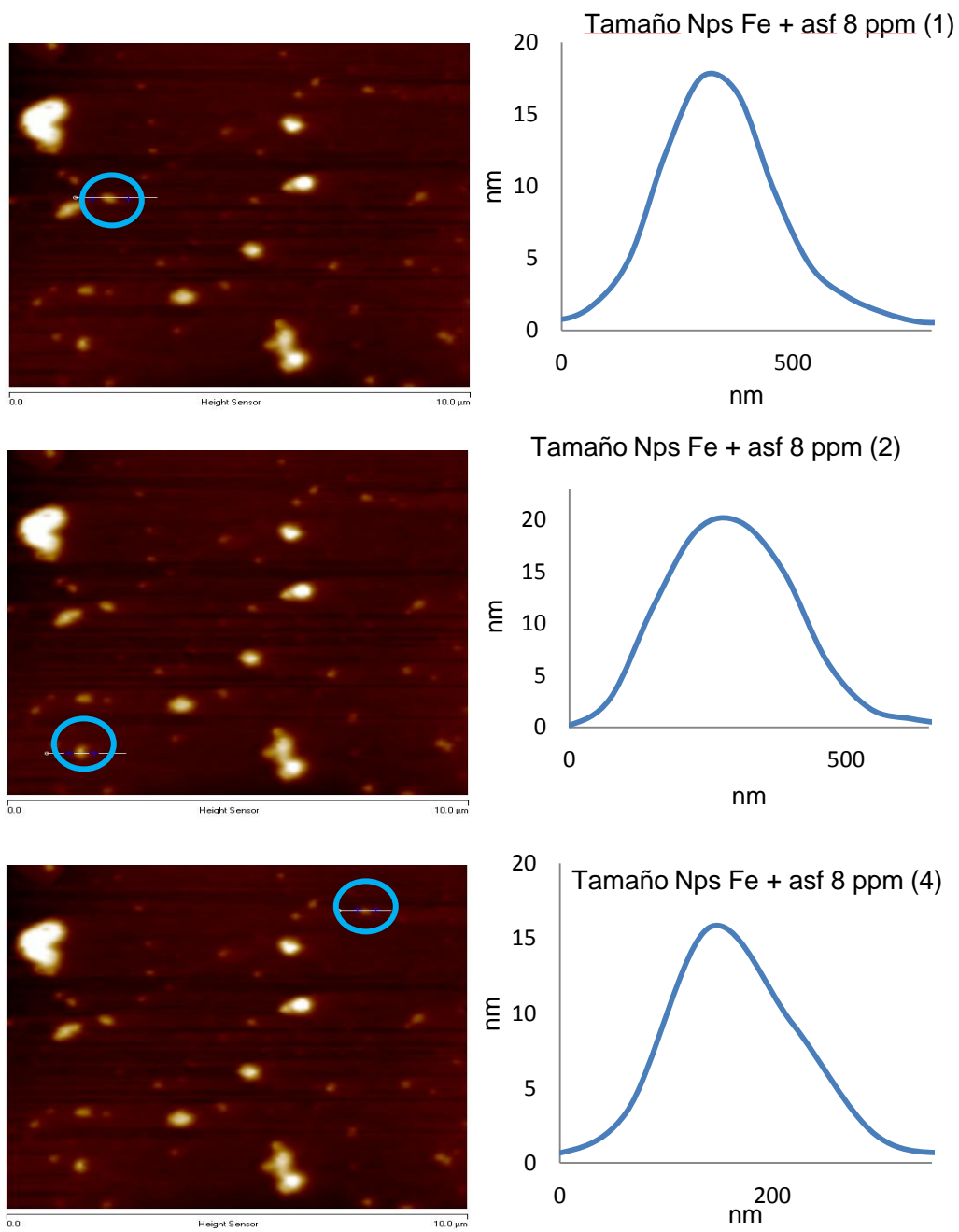


Figura 32. Micrografía de las Nps Fe + asf 8 ppm (Sensor de altura y tamaño)

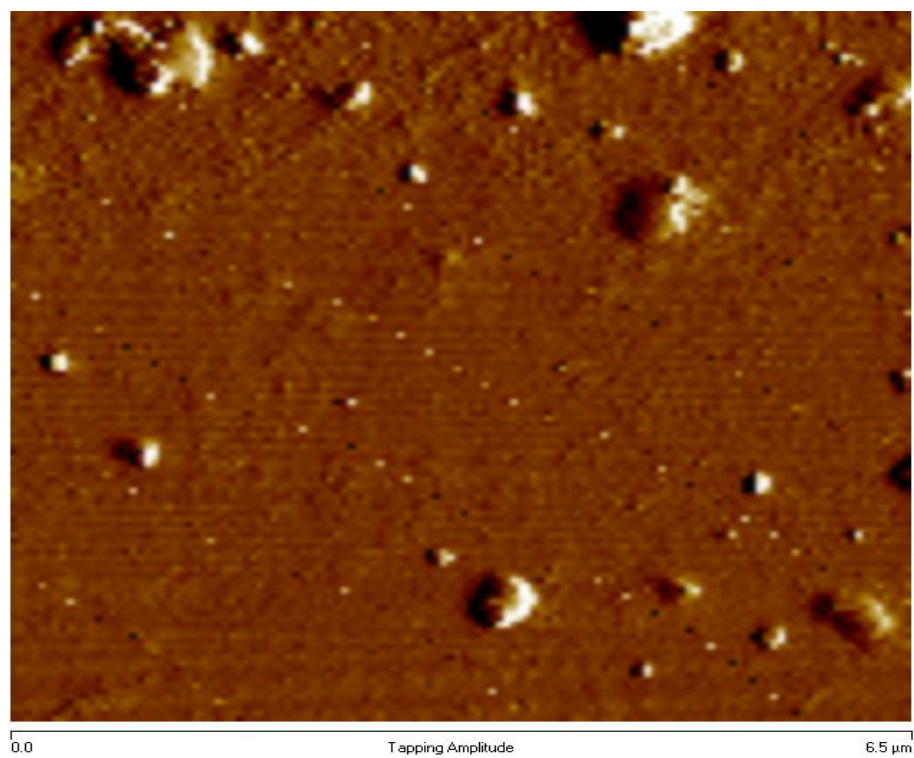


Figura 33. Micrografía de las Nps Fe + asfalteno 10 ppm Modo tapping amplitud AFM

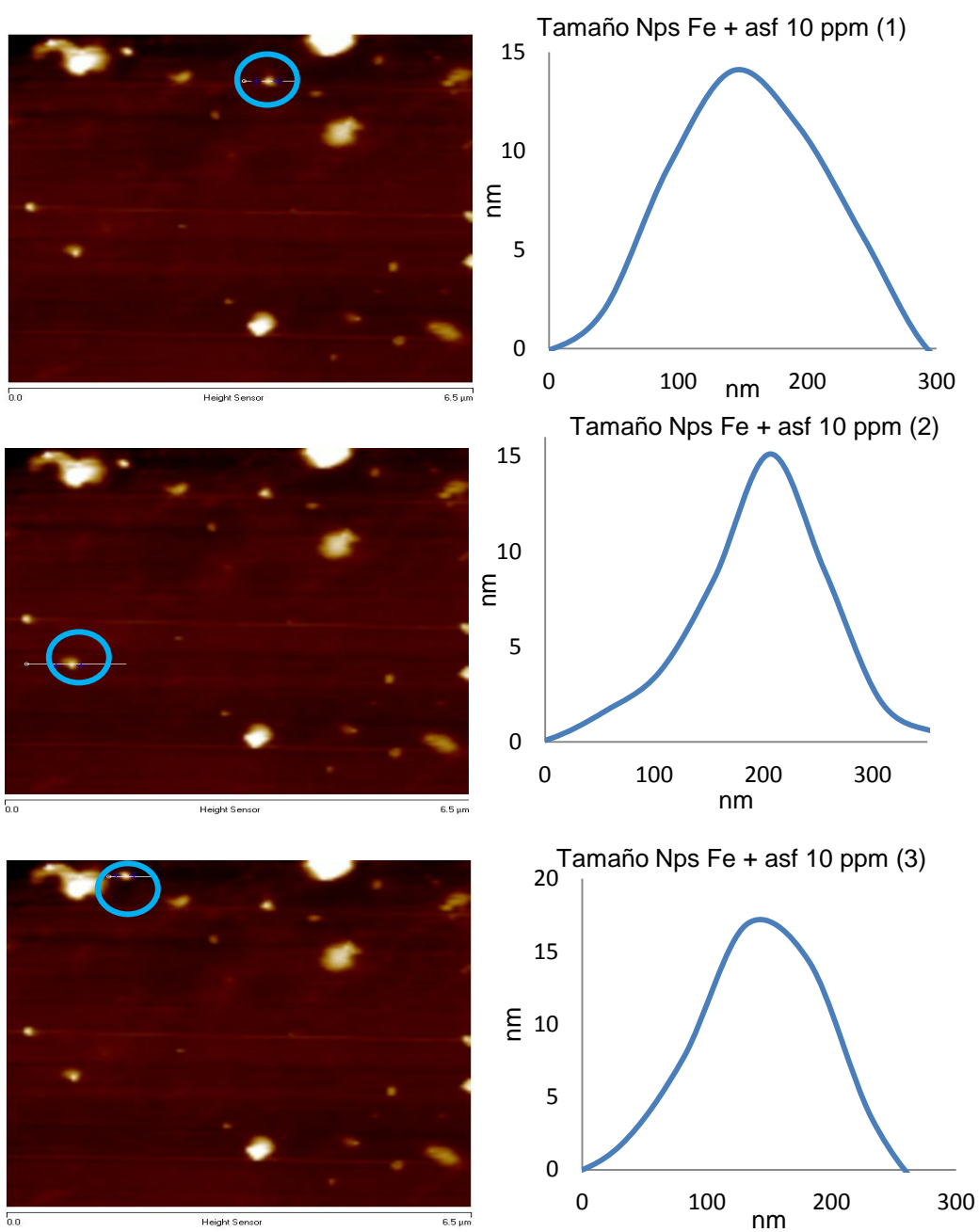


Figura 34. Micrografía de las Nps Fe + asf 10 ppm (Sensor de altura y tamaño)

En las micrografías obtenidas por AFM se observaron esferas y agregados amorfos en las figuras 25, 27, 29, 31, 33. Debido a que tanto las Nps Fe como los asfaltenos presentan gran tendencia a la agregación es normal que al momento en que la muestra fue colocada sobre la superficie de silicio y fue evaporado el tolueno estas se agregaran.

En las figuras 26, 28, 30, 32, 34 se midieron las alturas de tres esferas para cada muestra, obteniendo de esos datos la grafica que se muestra en la figura 35 en la cual se relacionó la altura promedio de las Nps Fe recubiertas de asfaltenos con respecto a la concentración de los asfaltenos, dando como resultado que la altura promedio de las esferas medidas aumenta hasta 4 ppm y a partir de allí permanece prácticamente constante, por lo cual quiere decir que las Nps Fe generadas tienen la capacidad de adsorber hasta una concentración máxima de 4 ppm de asfaltenos y a partir de allí se satura y no puede adsorber más sobre su superficie. Por esta razón en las figuras 29, 31 y 33 donde se observan las micrografías de las Nps Fe con asfaltenos de 6, 8 y 10 ppm respectivamente se observa la aparición de agregados más grandes en comparación a las micrográficas de las Nps Fe con asfaltenos de 2 y 4 ppm (figuras 25 y 27) debido a la agregación de los asfaltenos que quedaron sin adsorberse sobre las Nps Fe.

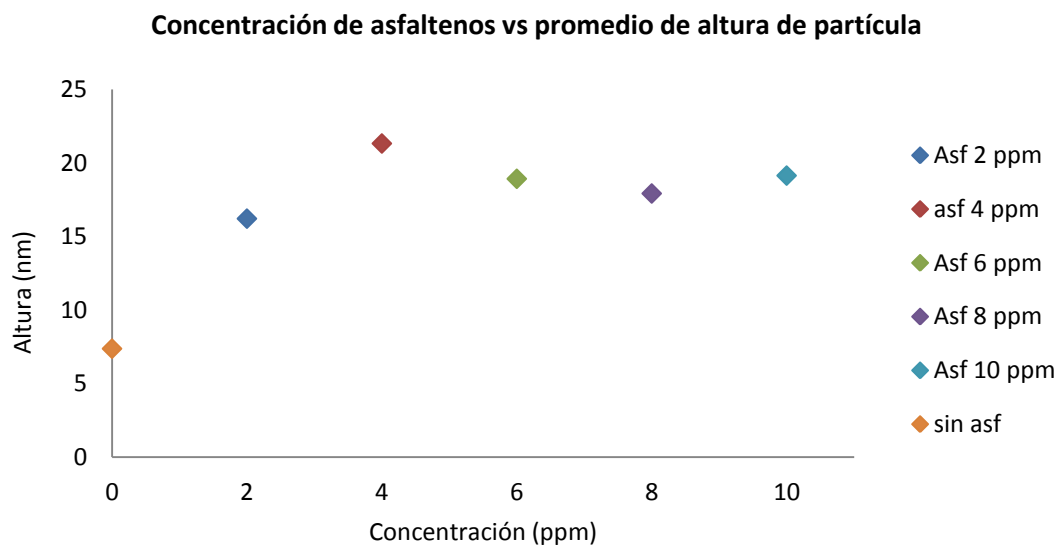


Figura 35. Relación entre la altura promedio de las Nps Fe recubiertas con asfalteno en función de la concentración de los asfaltenos

5.5 Curvas de fuerza

Las curvas de fuerza registran la deflexión del cantilever frente a la distancia punta-muestra y permiten estudiar el comportamiento de los materiales al penetrar y salir la punta de la superficie. La información extraída proporciona conocimientos sobre la adhesión, la dureza y la deformación plástica que experimenta la muestra al estar sometido a una fuerza. A continuación en la figura 36 se muestran las curvas de fuerza obtenidas para las superficies de Nps Fe con las diferentes soluciones de asfaltenos.

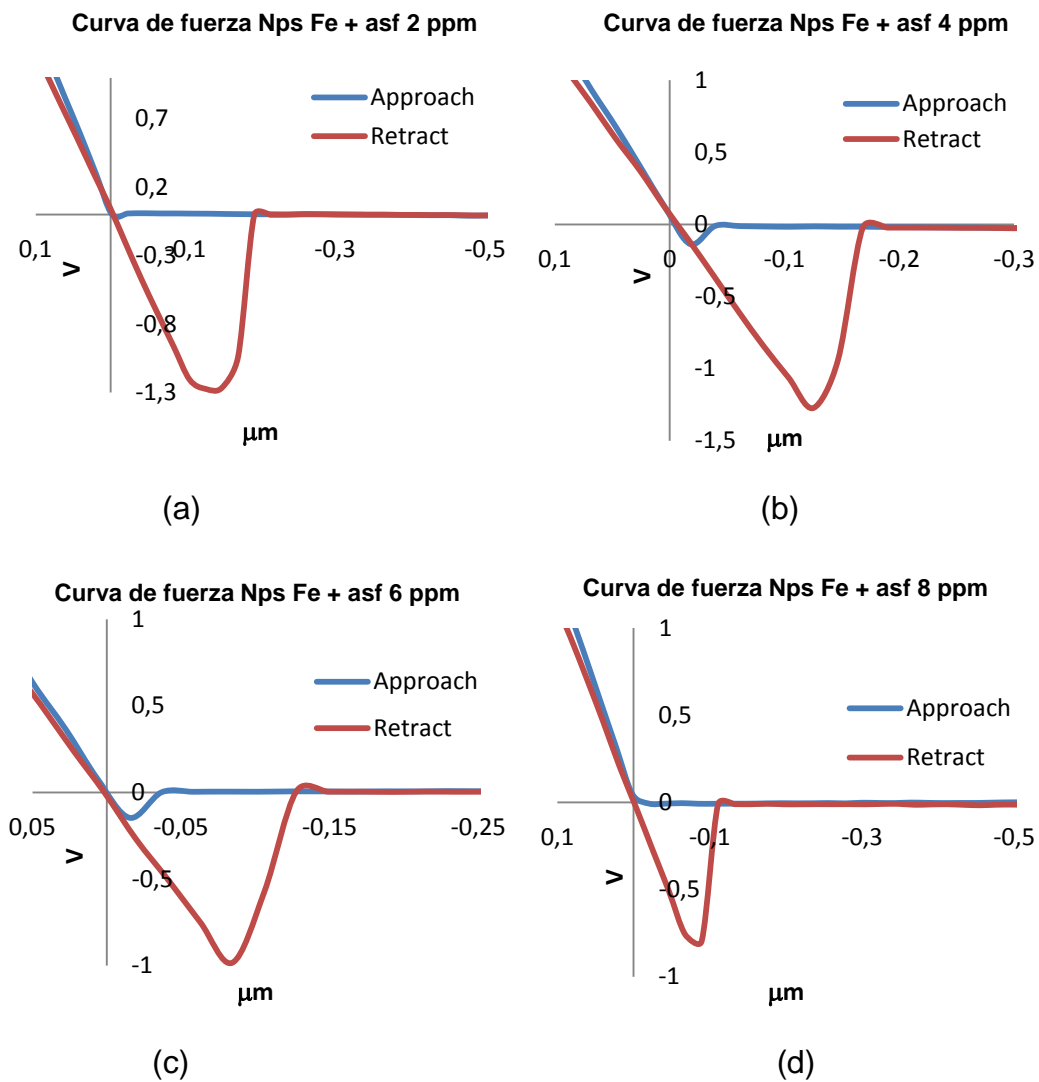


Figura 36. Curvas de fuerza de Nps Fe con (a) asf 2 ppm (b) asf 4 ppm (c) asf 6 ppm (d) asf 8 ppm.

Al comparar las curvas de fuerza de alejamiento (retract) se puede observar como la curva descrita para los asfaltenos presenta un mayor desplazamiento y una mayor fuerza de adhesión presente al momento en que se va a separar la punta de la muestra, lo que quiere decir que entre ellas existía una mayor fuerza de interacción. Al momento en que las Nps Fe van adsorbiendo los asfaltenos mientras mayor es la concentración de estos últimos menor es la fuerza requerida para que la punta se aleje y se desligue de la superficie, lo que quiere decir que existe una menor interacción, adquiriendo estas muestras una tendencia a comportarse como una superficie de teflón (la cual tiene muy poca interacción con la punta).

Esta disminución de la interacción entre la punta y las muestras de Nps Fe + asf en comparación a los asfaltenos y las Nps Fe por separada se debe a que los asfaltenos son moléculas que presentan una dualidad polar-apolar y una vez que son adsorbidas, se unen con las Nps Fe por su parte polar dejando por fuera su parte apolar, la cual presenta una interacción más débil con la punta.

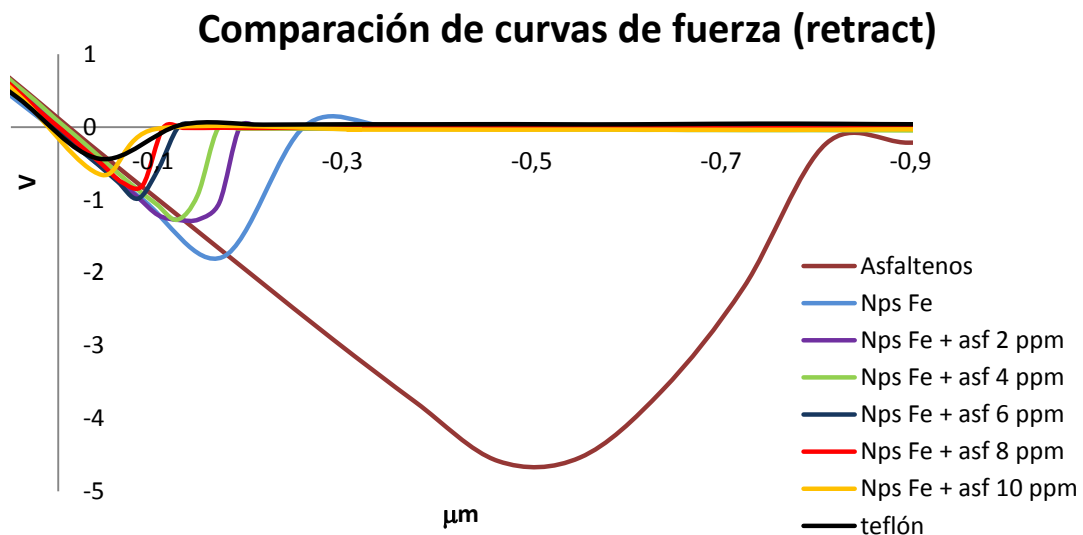


Figura 37. Comparación de las curvas de fuerza (retract) para las soluciones iniciales y las soluciones finales en estudio.

6. CONCLUSIONES

- Con la técnica de ablación láser se logró obtener nanopartículas de hierro en tolueno, las cuales presentaron un tamaño promedio de 20 nm y una concentración de 5,0427 mg/L.
- El espectro de absorbancia de las Nps Fe mostró la banda típica a una longitud de onda de 330 nm de Fe (0 valente) debido a la resonancia de plasmón superficial.
- La adsorción de asfaltenos sobre las Nps Fe produce un aumento en la resonancia plasmónica de superficie.
- Las Nps Fe al adsorber sobre su superficie a los asfaltenos generaron un efecto de aumento en la señal de fluorescencia de estos últimos.
- Las muestras adsorbidas presentaron una distribución de tamaño bimodal por dispersión dinámica de luz, que correspondieron a las micrografías por AFM, debido a que se observaron partículas esféricas y partículas amorfas por la agregación de la muestra.

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] Tissot, B., y Welte, D., "Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag". New York, USA, 699 pp (1984).

[2] Speight J., "Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues," Symposium International, Editions Technip. Paris, 32 - 41 pp (1984).

[3] Speight, J. G. "The chemistry and technology of petroleum", Marcel Dekker. (1988).

[4] Alayon M., "Asfaltenos ocurrencia y floculación", Cuaderno FIRP. Universidad de los Andes, Mérida. 9 -11 pp (2004).

[5] Manar El-Sayed, Abdul Raouf. "Crude oil emulsions. Composition stability and characterization" 190 pp. (2012).

[6] Moschopedis S.E., Fryer J.f. y Speight J.G., "Investigation of asphaltene molecular weights Fuel", 55, 227-232 pp (1976).

[7] Mullins Oliver C., "The Asphaltenes" Annual Review of Analytical Chemistry, 396 pp. (2011).

[8] Segovia M. "Obtención de las distribuciones de tamaño de partículas en el umbral de precipitación de asfaltenos de crudos de petróleo. Influencia del uso de aditivos" Trabajo de fin de carrera. Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Ingeniería química. 14 – 15 pp (2009)

[9] Bastidas D., "Efecto de solvente y concentración sobre la emisión de fluorescencia de asfaltenos en soluciones" Tesis de Grado, UCV; Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, (2007).

[10] Skoog D. y Leary J. "Análisis Instrumental" Mc. Graw Hill, Madrid España. Cap. 9 (1993).

[11] Lakowicz J. "Principles of Fluorescence Spectroscopy" Edit. Plenum Press. New York, USA. (1983)

[12] Yen, T. F.; Chilingarian, G. V. "Asphaltenes and asphalts 1: Development in petroleum science": 40A, Elsevier, The Netherlands, (1994).

[13] Speight, J. G., Long, R. B., Trowbridge, T.D., Fuel, 63,616-620 pp (1984).

[14] Yen, T. F., Chilingarian, G. V., "Asphaltenes and asphalts 2: Development in petroleum science": 40B, Elsevier, The Netherlands, (2000)

[15] Sanchez V., Rodriguez V., "Nanociencia y nanotecnología: la tecnología fundamental del siglo XXI" Madrid España. (2005).

[16] Yon Ju-Nam, Lead R. "Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications" Edgbaston, Birmingham. 396 pp (2008).

[17] Del Valle M. "Producción de nanopartículas de Fe por ablación láser." Tesis de Grado, UCV; Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, (2012).

[18] La cruz M. "Desarrollo de un sensor basado en nanopartículas de oro para la detección de mercurio (II) en disoluciones acuosas." Tesis de Grado, UCV; Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, (2012).

[19] Zaderenko P. "Procedimiento de obtención de nanopartículas metálicas funcionalizadas con moléculas orgánicas fluorescentes." Sevilla España (2012).

[20] Reséndiz M. y Castrellén J. "Microscopia de Fuerza Atómica" Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica. Centro de Investigación en ingeniería y Ciencias aplicadas. Universidad Autónoma del Estado de Morales. México (2005).

[21] De la Venta G., J. "Propiedades Magnéticas de Nanopartículas de Oro". Tesis para optar al grado de doctor en Ciencias Físicas por la Universidad Complutense de Madrid. España, Enero-2009.

[22] Díaz Marcos, Jordi. "Aplicaciones de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) cómo método de caracterización de polímeros." Universidad Politécnica de Cataluña (2004).

[23] Camilo A. Franco, Nashaat N. Nassar, Marco A. Ruiz, Pedro Rafael Pereira-Almao, and Farid B. Cortés "Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media" Energy & Fuels. Washington USA. 1-22 pp (2013).

[24] Castillo J. et al. "Study of the aggregation and adsorption of asphaltene sub-fractions A1 and A2 by white light interferometry: Importance of A1 sub-fraction in the aggregation process". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Universidad Central de Venezuela pp 41– 46 (2012).

[25] Vitta Y. et al. " α -Fe nanoparticles produced by láser ablation: Optical and magnetic properties" Chemical Physics Letters. 96-98 (2011).

[26] Nashaat N. Nassar, Azfar Hassan, and Pedro Pereira-Almao "Effect of the Particle Size on Asphaltene Adsorption and Catalytic Oxidation onto Alumina Particles" University of Calgary. Calgary, Canada 3961 -3965 pp (2011).

[27] Nashaat N. Nassar, Azfar Hassan, Lante Carbognani, Francisco Lopez-Linares, Pedro Pereira-Almao “Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes” Department of Chemical & Petroleum Engineering, Schulich School of Engineering, University of Calgary, Calgary, Canada. 1-6 pp (2011).

[28] J. Gómez, O. Aya-Ramírez “Efectos Espectroscópicos de Plasmones Superficiales” Revista Colombiana de Física, vol. 41, No. 2, Bucaramanga – Colombia. 385 – 387 pp. (2009)

[29] L. Peisheng, C. Weiping y Z. Haibo “Fabrication and Size-Dependent Optical Properties of FeO Nanoparticles Induced by Láser Ablation in a Liquid Medium”. J. Phys. Chem. C, 3261-3266 pp. (2008)

[30] B.Borges, M. Gutiérrez, E. Del Carpio ,M.Yacaman “Adsorción de asfaltenos aislados de crudos venezolanos en zeolita natural” Universidad Simón Bolívar Caracas Venezuela. s.f.

8. APENDICE

✓ Cálculo de la masa de una nanopartícula de hierro

- Masa total de las Nps= 5,0427 mg/L x 0,015 L = 0,0756 mg totales de Nps de Fe

Suponiendo un diámetro promedio de 20 nm el volumen de una Np Fe es:

- $V = \frac{4}{3} \times \pi \times (10 \text{ nm})^3 = 4188,79 \text{ nm}^3 = 4,188\text{E}-18 \text{ cm}^3$
- Masa de una Np Fe = $d \times V = 7874 \text{ mg/cm}^3 \times 4,188\text{E}-18 \text{ cm}^3 = 3,29\text{E}-14 \text{ mg}$

✓ Lista de abreviaciones

Np	Nanopartícula
Nps	Nanopartículas
Nps Fe	Nanopartículas de hierro
nm	Nanómetros
RPS	Resonancia de Plasmón Superficial
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
SDS	Dodecil Sulfato de Sodio
DLS	Dispersión dinámica de la luz
AFM	Microscopia de fuerza atómica