

5

MÉTODO DE OBTENCIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS A PARTIR DE ASFÁLTENOS Y SUS APLICACIONES

10 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la obtención de puntos cuánticos a partir de asfáltenos derivados de crudo pesado y sus potenciales aplicaciones como sistemas de detección de metales en aguas y trazadores en monitoreo de los
15 perfiles de inyección de agua y producción de petróleo y gas.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 Los asfáltenos son moléculas complejas que componen una fracción importante del petróleo. Se caracterizan por ser la fracción del petróleo con mayor peso molecular, y que es soluble en tolueno e insoluble en n-heptano (Mullis et al., 2007). Se caracterizan porque pueden precipitar materiales orgánicos y formar emulsiones, lo cual puede causar problemas no sólo en refinación sino que también en los
25 procesos de producción y transporte de crudo. Desde un punto de vista de producción y transporte, el entendimiento del comportamiento de asfáltenos y la prevención de su deposición requiere prácticas de muestreo y caracterización química profunda (Mullis et al., 2007; Naragajan et al., 2012; Ramírez-Corredores, 2017).

30

Los asfáltenos son propensos a formar agregados coloidales en solución, por lo que promueven emulsiones estables de agua en aceite (o/w), lo cual genera altos costos de producción y mantenimiento de la infraestructura petrolera. La mayoría de estos problemas son atribuidos a la presencia de heteroátomos (S, N, O) y metales (Fe, Ni, V) presentes en los componentes de la fracción de asfáltenos (Podgorski, 2013).
35 Por esta razón, los asfáltenos son considerados un desecho por la industria del petróleo. Para solucionar este problema, se ha propuesto la remoción de la fracción asfálténica del crudo, lo cual permite la reducción del contenido de metales y heteroátomos del crudo, y la reducción de su viscosidad (proceso de desasfaltado)
40 (Shin et al., 2017; Ahn et al., 2016). Una vez removidos los asfáltenos, éstos son dispuestos como un desecho. Sin embargo, esta práctica, sin un sistema confiable de gestión de desechos, podría contribuir a la generación continua de CO₂ y

5 contaminación de los ecosistemas, ya que posee una muy baja biodegradabilidad (Pourfakhari et al., 2018; Irají and Ayatollahi, 2019). A pesar de estas desventajas, los asfaltenos son actualmente usados para usos prácticos tales como materias primas para construcción de carreteras, agentes de curado e inhibidores de corrosión, entre otras aplicaciones como materia prima.

10

Se han llevado a cabo algunos esfuerzos para usar los asfaltenos como insumos para la producción de energía o transformarlos para producir nuevos materiales basados en carbono, por ej. Materiales semiconductores. Sin embargo, algunos estudios han mostrado que los asfaltenos sólidos obtenidos a partir de crudos
 15 carecen de una fase cristalina pero tiene una estructura de fase amorfa ordenada (Alhreez and Wen, 2019; Masson et al., 2005). En cambio, otros han descrito que los asfaltenos pueden contener estructuras de cristales líquidos si son calentados a temperaturas de aproximadamente 330 °K en atmósfera de nitrógeno, pero que desaparecen a 430 °K (Bagheri et al., 2012). Además, mediante análisis
 20 estructurales, se han observado en los asfaltenos o asfaltos estructuras como grafeno (Xu et al., 2013; Cheng et al., 2011; Sreeprasad et al., 2013).

No obstante, el potencial de los asfaltenos no ha sido totalmente explorado, y su obtención como producto de desasfaltado del crudo como material *outpaces* su
 25 utilización. Para justificar la separación de los asfaltenos es necesario encontrar nuevas formas de uso de los asfaltenos que le den mayor valor agregado a este material orgánico de desecho. Además, existe una necesidad para encontrar nuevos métodos para el manejo de los asfaltenos y su transformación en compuestos útiles basados en carbono.

30

En este sentido, dentro de los nuevos materiales, los materiales a nanoescala basados en carbono con dimensiones menores a 100 nm han despertado un gran interés por sus potenciales aplicaciones en diversas áreas industriales. Entre estos nanomateriales basados en carbono, los puntos cuánticos de carbono (CQDs) han
 35 surgido como una alternativa a los sintetizados con materiales inorgánicos. Los CQDs son una nueva clase de nanomateriales con dimensiones menores a 10 nm, encontrados por primera vez en el proceso de purificación por electroforesis de nanotubos de carbono de una capa (Xu et al., 2004). Los CQDs tienen muchas ventajas comparativas, ya que son solubles en agua, inertes químicamente, de baja
 40 toxicidad, fácil funcionalización, alta intensidad de fluorescencia, resistencia al fotoblanqueo, de color de luz ajustable y otras propiedades ópticas, que los hace tremendamente atractivos para campos como los biosensores, imágenes biológicas

5 y reparto de drogas (Li et al., 2012; Ray et al., 2009; Cao et al., 2007; da Silva et al., 2011; Wang et al., 2013) Además, han demostrado un gran potencial en la industria optoelectrónica, celdas fotovoltaicas y fotocátalisis, así como trazadores en el monitoreo de pozos de petróleo (Yu et al., 2016; Lu et al., 2016; Lin et al., 2016; Zhang et al., 2012).

10

Para la obtención de los puntos cuánticos basados en carbono se han hecho uso de diversos tipos precursores y técnicas de síntesis Las técnicas de síntesis más usadas son las electroquímicas, ablación química, ultrasónica/microondas, ablación laser y soportada sintéticamente. Como precursores se han usado monosacáridos, 15 ácidos orgánicos o materiales de carbón tales como grafito o coque (Farshbaf et al., 2018). Sin embargo, los métodos solvente-químicos son más adecuados por su industrialización, ya que permiten la producción a una mayor escala de estos Nanomateriales.

20 Entre los precursores se destacan los materiales como el óxido de grafeno y el coque, los cuales pueden ser precursores de los puntos cuánticos. En un estudio se produjeron puntos cuánticos con altos rendimientos de producción a partir de su extracción a partir óxido de grafeno. Para ellos se hizo uso de H_2O_2 (30% v/v) y Amoniacó (28% v/v), lo cual permitió obtener QDs con funcionalidades controlables 25 mediante la introducción de grupos funcionales a diferentes temperaturas de reacción, eliminado los defectos de las hojas de óxido de grafeno obtenido a partir de partículas de grafito (Park et al., 2015). En otro estudio se llevó a cabo la síntesis de QDs usando óxido de grafeno (GO) obtenido a partir de grafito. En este trabajo, se sintetizaron los QDs usando GO como precursor, el cual fue mezclado con HNO_3 30 de concentración 8M y sometido a calentamiento bajo reflujo a 100 °C durante 24 h. El producto sólido obtenido, óxido de grafeno más oxidado (O-GO) se dispersó en agua y sometido a tratamiento solvotérmico a 200 °C durante 8 h. Posteriormente, la suspensión obtenida es filtrada y el sobrenadante contenido los QDs a partir de OG son purificados por filtración y diálisis (Zhao, 2018).

35

Por otro lado, se ha reportado la síntesis de QDs por el método de ablación láser usando carbón como precursor. Para ello se dispersa el carbón en etanol, y se someten a un láser pulsante del orden de 20 nS y potencia de 20 MHz durante 5 min Los QDs obtenidos fueron altamente estables y cristalinos. Los QDs exhibieron 40 baja toxicidad y excelente biocompatibilidad, siendo exitosamente probados como sistema de bioimágenes de células cancerígenas (Kang et al., 2019). Por otro lado, se han usado fibras de carbono (CF) para síntesis de QDs mediante tratamiento

5 ácido de fibras de carbono con una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 (3:1) de fibras de carbono y sonicación por 2 horas y posterior calentamiento a 3 diferentes temperaturas (80, 100 y 120 °C) durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfría y diluye con agua desionizada y se ajusta el pH con Na_2CO_3 . El producto final es dializado en membranas de 2 kDa durante 3 días. Con esto se obtiene QDs de grafeno que se usan como sondas en aplicaciones biomédicas para la detección de células cancerígenas por fluorescencia (Peng et al., 2012).

Se ha llevado a cabo también la síntesis de QDs usando asfaltos como precursor. En un método usaron HNO_3 y H_2SO_4 como agentes oxidantes en relación 1:4 en condiciones de reflujo a 100 °C. Posteriormente, se ajusta la solución a pH 7 por neutralización y aminación con NH_4OH . Finalmente, los puntos cuánticos obtenidos se concentran por rota-evaporación a vacío a 60 °C y se purifican por filtración y diálisis exhaustiva usando membranas de diámetro de poro de 3500 Da. Este método es complejo, y las QDs obtenidos se usaron para aplicación biomédica de detección y obtención de imágenes de células cancerígenas (Zhao et al., 2016; 2017). En otro estudio, se pre-oxidó asfalto a 320 °C por 4h y luego se carbonizó en atmósfera de He a 900 °C por 1 h. Posteriormente, el asfalto carbonizado se mezcló con una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 (2:1) y se agitó por ultrasonido. Esta solución se calentó en reflujo a 100 °C por 23 h, enfrió y diluyó con agua ajustando el pH con NH_3 . La solución conteniendo QDs de grafeno se calentó en un autoclave a 180 °C por 6h y se dializó con una membrana de 2.3 kDa para purificar los QDs de rangos de 2.3 a 5.4 nm los cuales fueron liofilizados y usados para la detección de Fe (III) (Wang et al., 2019). Por otro lado, se han sintetizado QDs de grafeno usando electrodos de carbono recubiertos con asfalto (relación 1:4) como precursores y descargas pulsadas de arco en solución acuosa durante 20 min usando un sistema de alto voltaje a través de un resistor, obteniendo puntos cuánticos de 2 nm (Li et al., 2013)

En la literatura disponible, existen algunas patentes relacionadas con la síntesis de puntos cuánticos (QDs) a partir de materiales no convencionales como grafito, asfalto o coque mediante diferentes tipos de síntesis y aplicaciones principalmente en el campo biomédico. En la patente **US 9.738.827 B1** se describe la producción de puntos cuánticos a partir de fullereno y un complejo de hidruro metálico. En este caso, se hace reaccionar el fullereno con LiBH_4 en razón de 7:3 usando como medio de reacción el solvente THF, el cual fue posteriormente removido a 100 °C. De esta forma se obtuvo un sólido, el cual fue procesado a 300 °C para obtener los QDs. En esta patente se usa un precursor que no es fácil de obtener, a diferencia de la

- 5 presente solicitud de patente que usa un material que en la industria Oil&Gas es considerado un desecho. Además, las condiciones de obtención son menos complejas ya que usan un sistema de oxidación a temperaturas menores de reacción.
- 10 En la patente **WO 2016/053411 A1 y US 2016/0039678 A1** se describe la obtención de QDs usando como precursor antracita dispersa en una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 (3:1). La mezcla se sonicó durante 2 h y posteriormente se calentó en rangos de temperatura 50 a 150 °C por 24 h. Una vez obtenidos los QDs, estos se purificaron por diálisis usando membranas de 1 kDa y posteriormente por ultrafiltración en
- 15 membranas de 3, 10 y 30 kDa con H_2O desionizada. Para mejorar el rendimiento cuántico de los QDs, se hacen reaccionar las soluciones de 1 mg/mL de QDs con NaOH 0.2 M o Na_2S 1M y posterior diálisis por 3 días usando membranas de 1 kDa QDs. En la presente solicitud de patente, se usa un sistema de oxidación diferente obteniendo los QDs mediante otro sistema de oxidación y un precursor diferente a
- 20 la antracita. Por otro lado, en esta misma presente solicitud de patente el método de obtención es más simple y no usa bases fuertes como NaOH para mejorar el rendimiento cuántico de los QDs.

En la patente **US 2016/0039678 A1** se describe diferentes métodos de

25 derivatización de y funcionalización de asfáltenos, usando métodos de oxidación ácida de mezclas de H_2SO_4 y HNO_3 , neutralización con NaOH mediante agitación ultrasónica o tratamiento con microondas, y purificación por centrifugación y filtración. Obteniéndose materiales de carbono cristalinos 2D tales como aleótropos de grafeno, ácidos sulfónicos y sus derivados. Se describe también métodos de

30 transformación de asfáltenos en una fuente de materiales derivados de grafeno y asfáltenos, tales como compuestos de carbono 0D, 1D, 2D y combinaciones de materiales 0D y 1D por utilización de reacciones de sustitución química, tales como, sustitución aromática electrofílica, sustitución aromática nucleofílica y mecanismo de Sandmeyer. Estos nuevos materiales, los cuales pueden producirse por estos

35 métodos, se incluyen por ejemplo materiales de carbono cristalino 2D de aleótropos de grafeno con fórmulas de unidad asimétricas $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}^-$, H_3O^+ , $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{SH}^+$ y $\text{Na}_6\text{O}_{16}\text{S}_4$. Esta patente se orienta a la síntesis de materiales compuestos de derivados de asfáltenos tales como lastoteno, elastoteno y plastoteno, así como derivados de grafeno. Sin embargo, la presente solicitud de

40 patente se orienta sólo a producción de puntos cuánticos usando un método oxidativo diferente, sin uso de H_2SO_4 y HNO_3 . Además, no pone ejemplos de posibles aplicaciones de estos materiales derivados de asfáltenos, a diferencia de

- 5 la presente solicitud de patente que busca su uso como trazadores de monitoreo de pozos de petróleo e inyectores.

Por otro lado, en la patente **US 2016/0060122 A1** se usan diferentes precursores de carbono para síntesis de puntos cuánticos entre los cuales se cuenta el carbono bituminoso, coque y grafito. El procedimiento general se lleva a cabo mediante l
10 suspensión del precursor de carbono en una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 en relación (3:1) seguido por sonicación por un período de 2h. Luego la reacción se agita y calienta a una temperatura de 100 o 120 °C por 24 h. Una vez terminada la reacción se enfría a temperatura ambiente y transfiere a un recipiente de vidrio donde se
15 ajusta el pH a 7 con NaOH. La mezcla neutra se filtra en membrana de filtración de PTFE de 0.45 μm y luego se dializa en membranas de 1 kDa por 5 días.

Teniendo en cuenta el estado del arte, se puede concluir que los asfaltenos tienen un potencial como material para la síntesis de compuestos de alto valor agregado
20 como son los puntos cuánticos (QDs), los cuales tienen múltiples tipos de aplicaciones en el campo biomédico y energético, y que pueden ser usados específicamente como trazadores en monitoreo de pozos de petróleo. Por esta razón, la presente invención innova en el estado de QDs basados en carbono, ya que usa un método químico escalable simple y de bajo costo, y que puede ser
25 usado como trazador para monitorear los perfiles de inyección de agua y producción en pozos de petróleo y gas.