

5

REFERENCIAS

- 10 Ahn, S., Shin, S., Im, S.I. et al. (2016) Solvent recovery in solvent deasphalting process for economical vacuum residue upgrading. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 33(1), 265-270.
- 15 Bagheri, S., Masik, B., Arboleda, P., et al. (2012) Physical Properties of Liquid Crystals in Athabasca Bitumen Fractions. *Energy Fuels*, 26(8), 4978-4987.
- Alhreez, M. and Wen, D. (2019) Molecular structure characterization of asphaltene in the presence of inhibitors with nanoemulsions. *RSC Advances*, 9, 19560-19570.
- 20 Cheng, L.F., Xie, Y., Gonzales, R.A. et al. (2011) Synthesis of graphene paper from pyrolyzed asphalt, *Carbon*, 49, 2852-2861.
- da Silva, J.C.E. and Goncalves, H.M. (2011) Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. *Trends in Analytical Chemistry*, 30, 1327-1336.
- 25 Farshbaf, M., Davaran, S., Rahimi, F. et al. (2018) Carbon quantum dots: recent progresses on synthesis, surface modification and applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 46(7), 1331-1348.
- 30 Iraj, S. and Ayatollahi, S. (2019) Experimental investigation on asphaltene biodegradability using microorganism: cell surface properties' approach. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(2), 1413-1422.
- Kang, S., Kim, K.M., Jung, K., Son, Y. et al. (2019) Graphene Oxide Quantum Dots Derived from Coal for Bioimaging: Facile and Green Approach. *Scientific Reports*, 9, 4101.
- 35 Li, Y., Chen, Q., Xu, K. et al. (2013) Synthesis of graphene nanosheets from petroleum asphalt by pulsed arc discharge in water. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 45-49.
- 40 Li, H., Kang, Z., Liu Y, et al. (2012) Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Material Chemistry*, 22, 24230-24253.
- Lin, X., Yang, Y., Nian, L., et al. (2016) Interfacial modification layers based on carbon dots for efficient inverted polymer solar cells exceeding 10% power conversion efficiency. *Nano Energy*, 26, 216-223.
- 45 Lu, S., Cong, R., Zhu, S., et al. (2016) pH-dependent synthesis of novel structure-controllable polymer-carbon nanodots with high acidophilic luminescence and super carbon dots assembly for white lightemitting diodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 8, 4062-4068.
- 50 Masson, J.F., Colliins, P. and Polomark, G. (2005) Steric Hardening and the Ordering of Asphaltenes in Bitumen. *Energy Fuels*, 19(1), 120-122.
- 55 Mullins, O. C. et al. (eds.) (2007) *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, Springer, New York, US.

- 5 Nagarajan, N.R., Dong, C., Mullins, O.C. and Honarpour, M.M. (2012) Challenges of heavy oil fluid sampling and characterization. In: *Proc. SPE Annual Technical Conf. Exhibition*. San Antonio, TX, vol. 2; 2012. p. 924e35.
- 10 Park, H., Noh, S.H., Lee, J.H., et al. (2015) Large Scale Synthesis and Light Emitting Fibers of Tailor-Made Graphene Quantum Dots. *Scientific Reports*, 5, 14163.
- Peng, J., Gao, W., Kumar Gupta, B., Liu, Z. et al. (2012) Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers. *Nano Letters*, 12(2), 844-849.
- 15 Podgorski, D. C. (2013) Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. *Energy & Fuels*, 27(3), 1268-1276.
- Pourfakhari, E., Badraghi, J., Mamashli, F. et al. (2018) Biodegradation of asphaltene and petroleum compounds by a highly potent *Daedaleopsis sp.* *Journal of Basic Microbiology*, 58(7), 609-622.
- 20 Ramirez-Corredores, M.M (2017) Asphaltenes. In: *The Science and Technology of Unconventional Oils- Finding Refining Opportunities*. Chapter 2, pages 41-222. CRC Press, Florida, US.
- 25 Ray S, Saha A, Jana NR, et al. Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application (2009) *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18546-18551.
- 30 Shin, S., Lee, J.M., Hwang, J.W. et al. (2014) Physical and rheological properties of deasphalted oil produced from solvent deasphalting. *Chemical Engineering Journal*, 257, 242-247.
- 35 Sreeprasada, T.S., Gupta, S.S., Maliyekkal, S.M. and Pradeepa, T. (2013) Immobilized graphene-based composite from asphalt: Facile synthesis and application in water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 246-247, 213-220.
- Wang, Q., Huang, X., Long, Y., et al. (2013) Hollow luminescent carbon dots for drug delivery. *Carbon*, 59, 192-199.
- 40 Wang, R., Fan, H, Jiang, W., Ni, G., and Qu, S. (2019) Amino-functionalized graphene quantum dots prepared using high-softening point asphalt and their application in Fe³⁺ detection. *Applied Surface Science* 467-468, 446-455.
- 45 Xu, Ch., Ning, G., Zhu, X. et al. (2013) Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers. *Carbon*, 62, 213-221.
- Xu X, Ray R, Gu Y, et al. (2004) Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736-12737.
- 50 Yu, H., Shi, R., Zhao, Y., et al. (2016) Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis. *Advanced Materials*, 28(43), 9454-9477.
- 55 Zhang, H., Huang, H., Ming, H., et al. (2012) Carbon quantum dots/Ag₃PO₄ complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Journal of Material Chemistry*, 22, 10501-10506.
- 60 Zhao, M. (2018) Direct synthesis of graphene Quantum Dots with different fluorescence properties by oxidation of graphene oxide using nitric acid. *Applied Sciences*, 8, 1303.

16
17

- 5 Zhao, P., Yang, M., Fan, W. et al. (2016) Facile One-Pot Conversion of Petroleum Asphaltene to High Quality Green Fluorescent Graphene Quantum Dots and Their Application in Cell Imaging. *Particle & Particle Systems Characterization*, 33(9), 635-644.
- 10 Zhao, P., Luo, Y. and Kong, L. (2017) One-Step Preparation of Green Fluorescent Graphene Quantum Dots from Petroleum Asphalt. *Journal of Nano Research*, 45, 76-83.
- 15

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema de obtención de los puntos cuánticos de óxido de grafeno (GQDs) utilizando asfaltenos como precursor. (a) Modelo teórico de asfalteno (precursor) (b) obtención de puntos cuánticos (QDs) luego de oxidación por reflujo con peróxido de hidrógeno de los asfaltenos (c) filtración y purificación de los QDs obtenidos útiles como trazadores.

Figura 2. Imágenes de las dispersiones de puntos cuánticos como óxidos de grafeno (GO-QDs), por sus siglas en ingles, producidos con asfaltenos luego de ser filtrados y purificados en solución por la reacción de oxidación solvotérmica (a) Dispersión acuosa de los QDs bajo luz visible, (b) Dispersión acuosa de los QDs bajo luz ultravioleta.

Figura 3. Caracterización por técnicas espectroscópicas de las dispersiones de GO-QDs. (a) Espectro UV visible (b) Espectro FT-IR (c) Espectro Raman (d) Espectro de Fluorescencia (foto emisión)

Figura 4. Etapas del proceso de generación de puntos cuánticos de óxido de grafeno.

Figura 5. Estabilidad en el tiempo (durante 24 h) de GO-QDs en salmuera a diferentes concentraciones (a) Espectro UV-Visible de QDs en salmuera (0.1% p/v) (b) Espectro UV-Visible de QDs en salmuera (1%p/v) (c) Espectro UV-Visible de QDs en salmuera (3% p/v).

Figura 6. Estabilidad en el tiempo (durante 24 h) a diferentes temperaturas (rango 25-70 °C) de GO-QDs en salmuera a 1%p/v (a) Espectro UV-Visible de QDs a 25 °C (b) Espectro UV-Visible de QDs a 37 °C (c) Espectro UV-Visible de QDs a 50 °C (d) Espectro UV-Visible de QDs a 70 °C.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION.

- 10 Un proceso para la obtención de puntos cuánticos de asfáltenos como óxido de grafeno (GO-QDs) que comprende las siguiente etapas: Pretratamiento de los Asfáltenos en medio ácido, Oxidación de Asfáltenos derivados de Procesos de Desasfaltado, Purificación de los GO-QDs obtenidos en medio acuoso y la obtención de en forma sólida por congelamiento y secado en vacío. Este proceso
- 15 puede ser usado como trazador para monitorear los perfiles de inyección de agua y producción en pozos de petróleo y gas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe un método químico de oxidación solvotérmico de obtención de puntos cuánticos a partir de asfaltenos obtenidos de procesos de des-
10 asfaltado de petróleo, los cuales son usados como trazadores de monitoreo de la producción de petróleo.

Para efectos de la presente invención se da claridad sobre algunos términos:

15 El término "**asfalteno**" hace referencia a la fracción del petróleo insoluble en n-heptano y que se usa como precursor para la síntesis de puntos cuánticos de óxido de grafeno.

El término "**punto cuántico**" se refiere a un nanomaterial de dimensiones menores a 10 nm con propiedades químicas semiconductoras.

20 El término "**óxido de grafeno**" pretende significar cualquier material derivado de precursores con alto contenido de carbono orgánico tales como grafito, coque, asfalto o asfalteno.

El término "**fluorescente**" hace referencia a la propiedad química particular de los puntos químicos que hace que sean capaces de absorber energía en forma de
25 radiaciones electromagnéticas (generalmente en el espectro UV) y emitir parte de esa energía en forma de radiación electromagnética de longitudes de onda diferente (generalmente en el espectro visible).

EL término "**trazador**" describe cualquier compuesto químico añadido a agua de inyección en proceso de producción de petróleo, y que permite conocer su
30 trayectoria y de esta manera llevar a cabo monitoreo del mismo en un medio poroso como son las areniscas de formación.

La presente invención está relacionada con un proceso o método para la oxidación de asfaltenos derivados de un proceso de desasfaltado de crudo pesado que
35 comprende las siguientes etapas:

- a. Pretratamiento de asfaltenos en medios ácidos para su exfoliación.
- b. Oxidación de asfaltenos, derivados de procesos de desasfaltado, con agentes oxidantes inorgánicos.

- 5 c. Separación de sólido – líquido por Filtración por membrana o centrifugación para la obtención de puntos cuánticos de óxido de grafeno (GO-QDs) en el líquido filtrado.
- d. Proceso de lavado con agua desionizada.
- e. Liofilización de suspensión de los GO-QDs por congelamiento y
- 10 secado en vacío, para la obtención de GO-QDs en forma sólida.

En el proceso de invención, el tratamiento de los asfáltenos se lleva a cabo con ácidos, tales como ácido fórmico (95% v/v) o fosfórico (85% p/v), en una relación (1:1) volumen de asfalteno – ácido bajo agitación ultrasónica por al menos 2h a 3h, 15 utilizando un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 kHz) a temperatura ambiente ($T \approx 25^\circ\text{C}$) que permitan la exfoliación de las macromoléculas de asfáltenos agregados.

En la etapa de oxidación de asfáltenos se usan agentes de oxidación, tales como 20 peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , rango 15-30% p/v) o mezclas de ácidos de H_2SO_4 (rango 50-75% p/v) con HNO_3 (rango 15-25% p/v) que permiten la oxidación de los asfáltenos exfoliados. Las condiciones de oxidación de los asfáltenos se dan bajo reflujo, agitando a 400-500 rpm en rangos de temperaturas entre 70 a 100°C durante rangos de tiempo de 18 a 36 h para obtener los GO-QDs.

25 Una vez sintetizados los GO-QDs, se lleva a cabo un paso de separación sólido líquido mediante filtración por membranas de tamaño molecular de 0.22-0.45 μm , en un periodo de 20 a 30 minutos a temperatura entre 20 a 30°C , o por centrifugación en rangos de 3500-5000 rpm, a temperaturas entre 8- 25°C y durante 30 un período de al menos de 1 a 2 horas, obteniendo los GO-QDs en el filtrado líquido o el sobrenadante, respectivamente.

Posteriormente se lavaron los sólidos del proceso de filtración o el pellet de la centrifugación con agua desionizada, y luego en un proceso de secado en estufa a 35 vacío durante un período de 18 a 36 h.

La invención comprende también una suspensión de GO-QDs para ser usados como trazadores de monitoreo de pozos mediante su inyección en medio porosos tales como rocas areniscas o carbonatos, en concentraciones de 10-200 ppm.

- 5 El filtrado líquido se concentra usando la técnica de liofilización, mediante congelación en rango de -20 a -30 °C y secado en vacío (rango 0.1-0.14 miliBar) para obtener los GO-QDs sólidos.
- 10 El método para la obtención de puntos cuánticos a partir de asfaltenos descrito en la presente invención, donde la etapa de exfoliación de los asfaltenos no es requerida para obtener los GO-QDs.

5

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Exfoliación de Asfáltenos.

- 10 En una reacción típica se toma 1 gramo de asfalteno obtenido a partir de un proceso de desasfaltado de crudo pesado en un beaker de vidrio, y se añade a una solución de 50 mL de una mezcla de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HCOOH}$ (1:1). A continuación, la mezcla de reacción se somete a ultrasonido utilizando un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 kHz) a temperatura ambiente ($T \approx 25^\circ\text{C}$) durante un período de al menos 2 h para.
- 15 Posteriormente, la dispersión obtenida se filtró en membranas de $0.22\ \mu\text{m}$ y lavaron con agua desionizada, y posteriormente secados en estufa a vacío durante un período de 18 a 24 h.

Ejemplo 2. Síntesis de Puntos Cuánticos basados en Carbono a partir de Asfáltenos.

20

- En una reacción típica, se toman 100 mg de asfáltenos exfoliados y suspenden en 100 mL de H_2O_2 (30 % v/v). A continuación, se sonicen en un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 Hz) durante un período de 2-3 h hasta observar completa dispersión
- 25 de los asfáltenos en la suspensión. Posteriormente, la mezcla de reacción se calienta a $90\text{-}100^\circ\text{C}$ en un baño de reflujo agitando a 400-500 rpm por un período de 18-24 h. A continuación, la solución se transfiere a un vaso precipitado de vidrio y enfría a temperatura ambiente. Una vez la suspensión se enfría, se separan los sólidos por filtración de membrana en filtros de membranas de $0.22\ \mu\text{m}$, removiendo
- 30 de esta manera los sólidos insolubles. El filtrado líquido se concentra usando la técnica de liofilización, mediante congelación en rango de -20 a -30°C y secado en vacío (rango 0.1-0.14 mBar) para obtener los GO-QDs sólidos. (Ver **Figura 1a-c**).

Ejemplo 3. Caracterización espectroscópica de Puntos Cuánticos de Óxido de Grafeno (GO-QDs)

35

- Se prepararon soluciones de GO-QD en agua desionizada en rangos de 0.05 a 0.2 mg/mL, las cuales fueron de color amarillo intenso y se analizó de forma cualitativa su emisión por un trans-iluminador UV (Ver **Figura 2a-b**). A continuación, se
- 40 obtiene un espectro UV-VIS en un espectrofotómetro con un rango de barrido de 190-800 nm alcanzando un máximo de absorbancia a 220-230 nm, el cual se puede asignar a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de dominios aromáticos sp^2 . (Ver **Figura 3a**).

- 5 Posteriormente, se caracterizan por FTIR en un espectro FTIR (Bruker) en modo ATR, obteniendo bandas de características de grupos hidrofílicos O - H (rango 3650-3000 cm^{-1}) y C-O (1080 cm^{-1}) de las superficies de los GO-QDs. Se detectan también vibraciones de estiramiento de enlaces dobles de carbono a 1635 cm^{-1} , lo cual indica la existencia de estructuras de hidrocarburos poliaromáticos
- 10 característicos de los asfáltenos. Además, los picos de 1050 y 1078 cm^{-1} pueden ser atribuidos a las vibraciones de estiramiento de C-O y epóxido, respectivamente. Finalmente, el pico a 1364 cm^{-1} podría relacionarse con los modos de estiramiento asimétrico de los grupos de iones carboxilatos (Ver **Figura 3b**). Además, se caracterizan por determinación del espectro Raman, muestras las banda
- 15 característica (D) a 1330 cm^{-1} relacionada a la presencia de defectos de sp^3 de grupos funcionales en la red de carbonos, y la banda cristalina (G) a 1550 cm^{-1} relacionada al plano de vibración de los carbonos sp^2 (Ver **Figura 3c**). Finalmente, se muestran los espectros de foto emisión de los GO-QDsm en rangos de excitación de longitud de onda UV entre 290 a 380 nm, con un pico máximo de
- 20 fotoluminiscencia constante en torno a 465 nm, lo cual demuestra la fotoemisión de los GO-QDs (Ver **Figura 3d**).