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

CAMPO DE LA INVENCIÓN

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 perfiles de inyección de agua y producción de petróleo y gas.

ESTADO DE LA TÉCNICA

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 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).

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). 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 asfalténica del crudo, lo cual permite la reducción del contenido de metales y heteroátomos del crudo, y la reducción de su viscosidad (proceso de desasfaltado) (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

contaminación de los ecosistemas, ya que posee una muy baja bidoegradabilidad (Pourfakhari et al., 2018; Iraji and Ayatollahi, 2019). A pesar de estas desventajas, los asfáltenos 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.

Se han llevado a cabo algunos esfuerzos para usar los asfáltenos 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 asfáltenos sólidos obtenidos a partir de crudos carecen de una fase cristalina pero tiene un estructura de fase amorfa ordenada (Alhreez and Wen, 2019; Masson et al., 2005). En cambio, otros han descrito que los asfáltenos 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 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 asfáltenos no ha sido totalmente explorado, y su obtención como producto de desasfaltado el crudo como material *outpaces* su utilización. Para justificar la separación de los asflatenos 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.

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 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 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

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 fotocatálisis, 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).

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, 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.

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 Amoniaco (28% v/v), lo cual permitió obtener QDs con funcionalidades controlables 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 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 solvotérnico 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).

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 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

ácido de fibras de carbono con una mezcla de H_2SO_4 y HNO3 (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_2CO3. 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 NH3. 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 fulereno y un complejo de hidruro metálico. En este caso, se hace reaccionar el fulereno con LiBH4 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

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.

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 membranas de 3, 10 y 30 kDa con H2O 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 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 derivatización de y funcionalización de asfáltenos, usando métodos de oxidación ácida de mezclas de H2SO4 y HNO3, neutralización con NaOH mediante agitación ultrasónico 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 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 métodos, se incluyen por ejemplo materiales de carbono cristalino 2D de aleótropos de grafeno con fórmulas de unidad asimétricas $C_7H_6N_2O_4$, $C_6H_4N_2O_4$, $C_7H_7O_3S$-H_3O^+, $C_7H_7O_3SH^+$ y $Na_6O_{16}S_4$.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 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

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 ara síntesis de puntos cuánticos entre los cuales se cuenta el carbono bituminoso, coque y grafito. El procedimiento general se lleva a cabo mediante l 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 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 como son los puntos cuánticos (QDs), los cuales tiene 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 una método químico escalable simple y de bajo costo, y que puede ser usado como trazador para monitorear los perfiles de inyección de agua y producción en pozos de petróleo y gas.

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 salmueras 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. Determinación de propiedades de transporte en de GO-QDs en columnas empacadas con arena Ottawa. (a) Curvas de irrupción de dispersiones de GO-QDs a dos concentraciones diferentes (10 y 25 ppm) (b) Curvas de Irrupción de irrupción de trazador de fluor-benceno a 5 ppm (b) Perfiles de retención de GO-QDs en diferentes posiciones de la columna (c) Curvas de irrupción de GO-QDs (10 ppm) a diferentes fuerzas iónicas de salmuera (0.1, 1 y 3% p/v).

Figura 7. Uso de GO-QDs para detectar la saturación de aceite residual en núcleos de areniscas. (a) Perfil de concentración de GO-QDs en un coreflooding de salmuera al 1% a 70 °C de temperatura.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCIÓN.

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 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 INVENCIÓN

La presente invención describe un método químico de oxidación solvotérmico de obtención de puntos cuánticos a partir de asfaltenos obtenidos de procesos de des-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:

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.

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 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 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 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.

c. Separación de sólido – liquido 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 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 – acido bajo agitación ultrasónica por al menos 2h a 3h, utilizando un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 kHz) a temperatura ambiente (T≈25°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 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 a100 °C durante rangos de tiempo de 18 a 36 h para obtener los GO-QDs.

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 ºC, o por centrifugación en rangos de 3500-5000 rpm, a temperaturas entre 8-25 °C y durante 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 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.

El filtrado líquido se concentra usando la técnica de liofilización, mediante congelación en rango de -20 a -30 °C y secado en vacío en un rango de 0,01 KPa – 0,014 KPa (0.1- 0.14 miliBar) para obtener los GO-QDs sólidos.

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.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Exfoliación de Asfáltenos.

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 H_3PO_4/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≈25°C) durante un período de al menos 2 h para. Posteriormente, la dispersión obtenido se filtró en membranas de 0.22 µm 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.

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 sonican en un baño ultrasónico (400 W de salida, 20 Hz) durante un período de 2-3 h hasta observar completa dispersión de los asfaltenos en la suspensión. Posteriormente, la mezcla de reacción se calienta a 90-100 °C en una 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 amiente. Una vez la suspensión se enfría, se separan los sólidos por filtración de membrana en filtros de membranas de 0.22 µm, removiendo 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 en un rango de 0,01 KPa – 0,014 KPa (0.1-0.14 miliBar) para obtener los GO-QDs sólidos. (Ver **Figura 1a-c**).

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

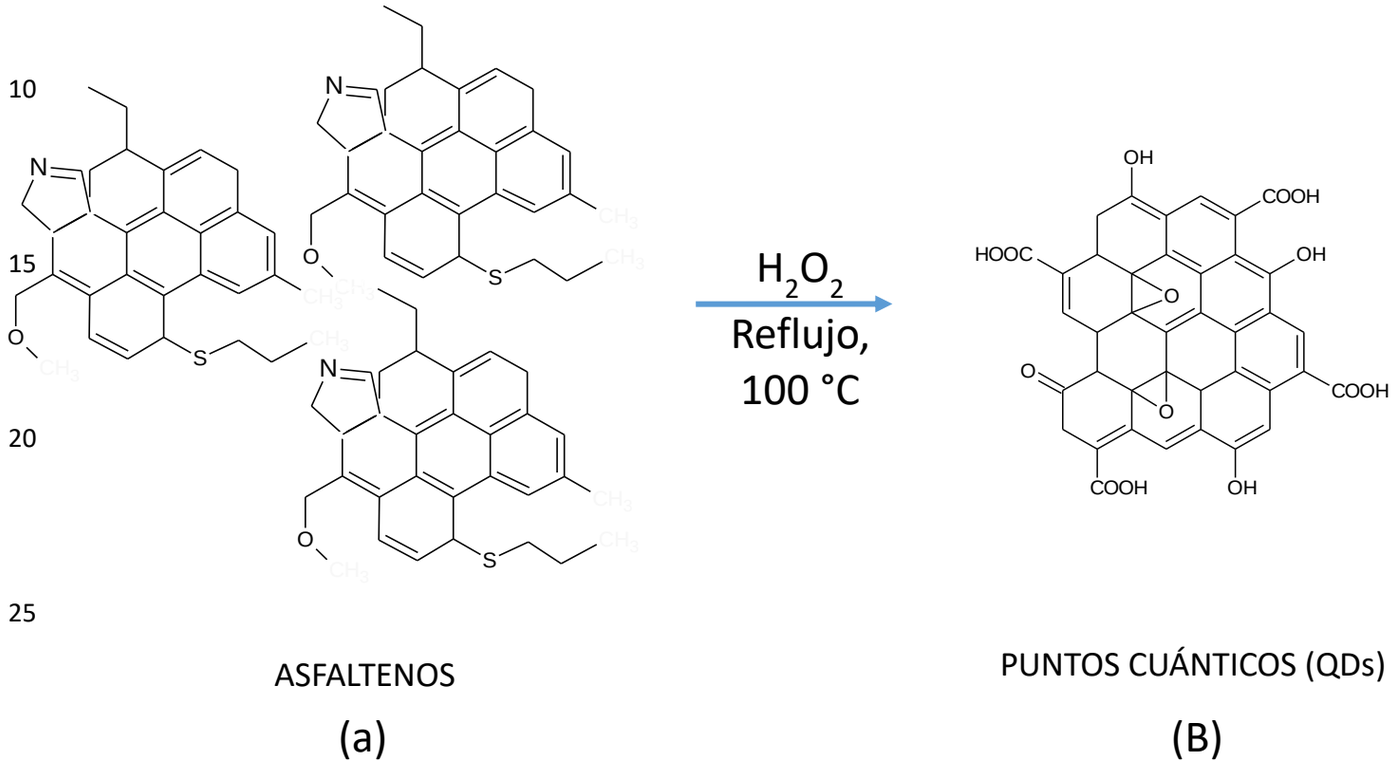
Se prepararon soluciones de GO-QD en agua desionizada en rangos de 0.05 a 0.2 mg/mL, las cuales fueron de color amarillo intenso y se analizó de forma cualitativa su emisión por un trans-iluiminador UV (Ver **Figura 2a-b**). A continuación, se obtiene un espectro UV-VIS en un espectrofotómetro con un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

asignar a transiciones π -> π* de dominios aromáticos sp^2. (**Ver Figura 3a**). 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 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 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 fotoluminiscencia constante en torno a 465 mm, lo cual demuestra la fotoemisión de los GO-QDs (Ver **Figura 3d**).

RESUMEN

La presente invención se encuentra dirigida a un método químico de oxidación solvotérmico para obtener una suspensión de puntos cuánticos (quantum dots, QD) a partir de asfáltenos obtenidos de procesos de des-asfaltado de petróleo, en donde el método comprende los pasos de preparación, oxidación de asfáltenos, y purificación y obtención de puntos cuánticos, que se emplean como sistemas de detección de metales en aguas y trazadores en monitoreo de producción de petróleo y gas.

FIGURAS



ASFALTENOS

(a)

PUNTOS CUÁNTICOS (QDs)

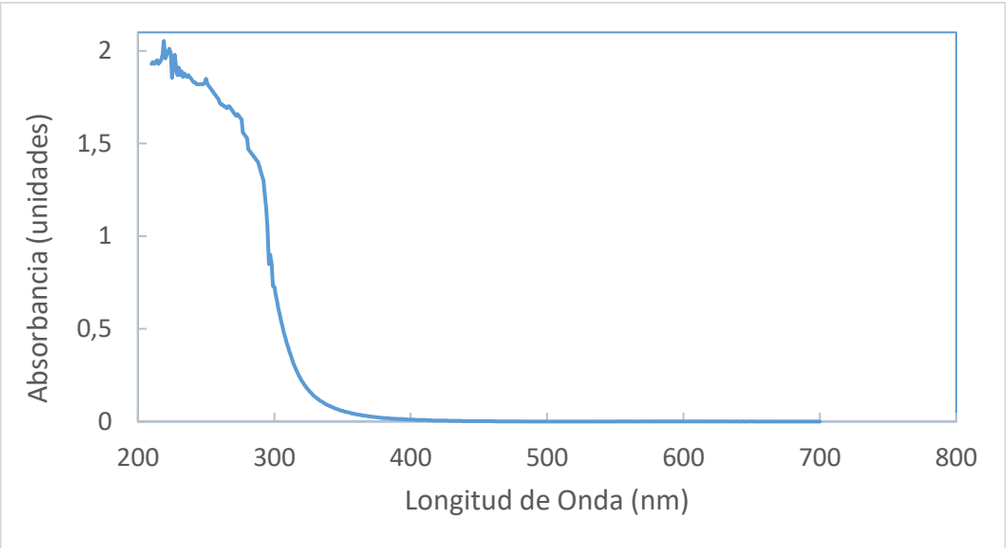
(B)

FIGURA 1

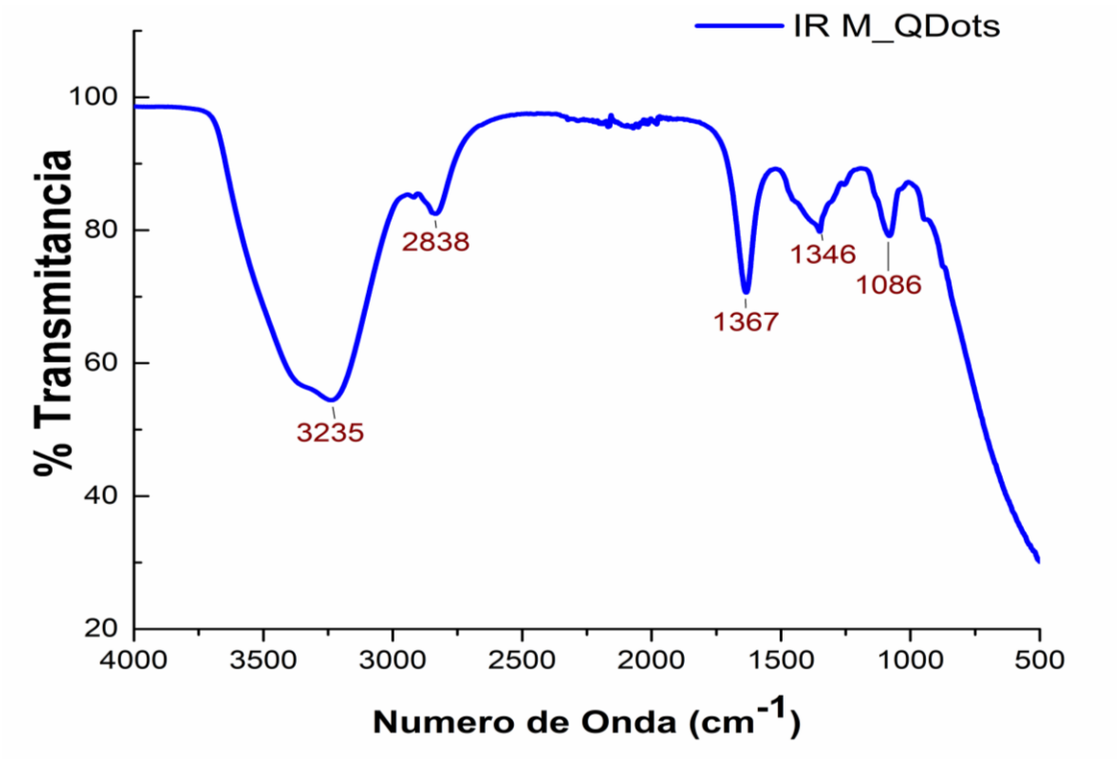
(A) **(B)**

FIGURA 2

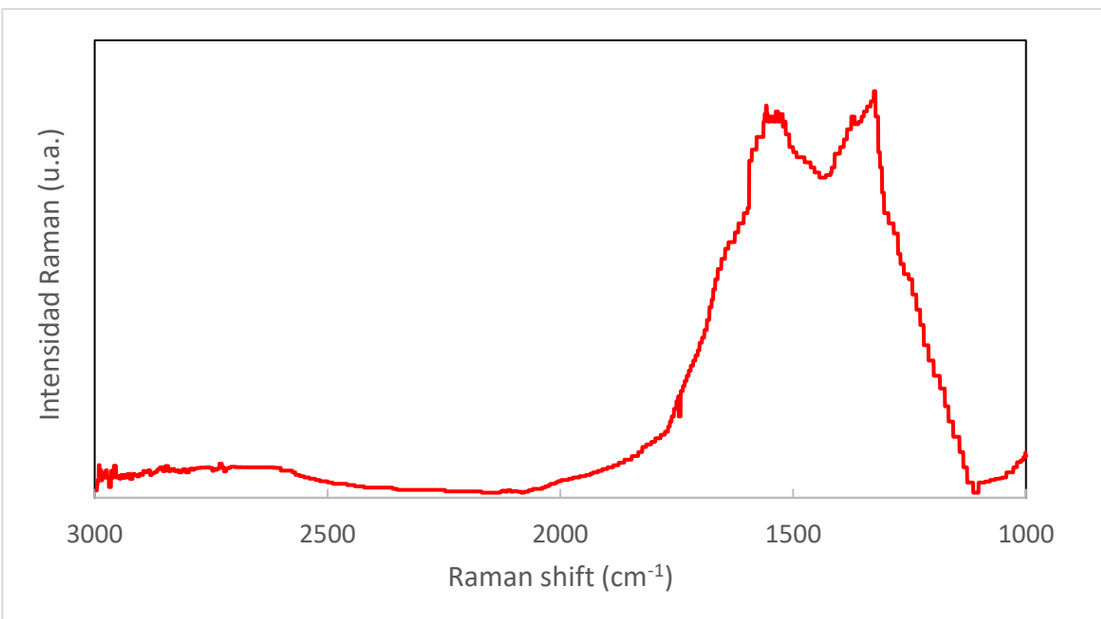
5


Absorbancia (unidades)
2
1,5
1
0,5
0
200
300
400
500
600
700
800
Longitud de Onda (nm)

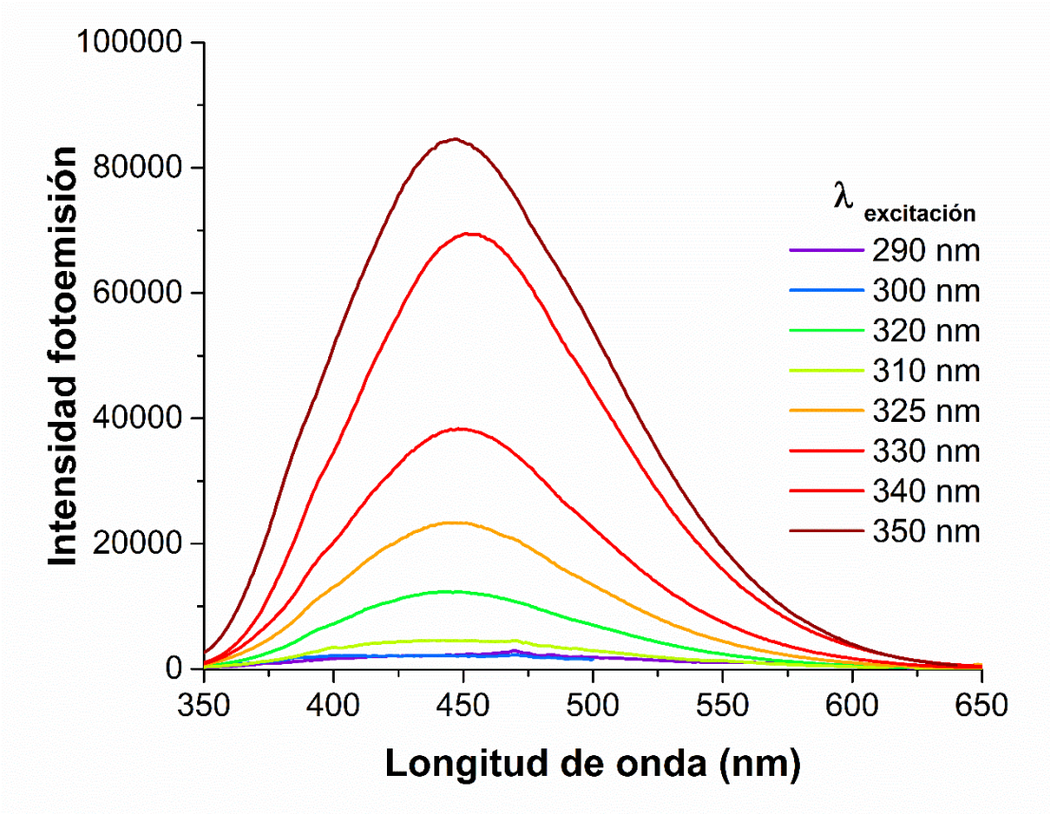
(a)


IR M_QDots
% Transmitancia
100
80
60
40
20
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Numero de Onda (cm-1)
3235
2838
1367
1346
1086

(b)


Intensidad Raman (u.a.)
3000
2500
2000
1500
1000
Raman shift (cm-1)

(c)


100000
80000
60000
40000
20000
0
Intensidad fotoemisión
350
400
450
500
550
600
650
Longitud de onda (nm)
λ excitación
290 nm
300 nm
320 nm
310 nm
325 nm
330 nm
340 nm
350 nm

(d)

FIGURA 3

TRATAMIENTO ÁCIDO
OXIDACIÓN DE ASFALTENOS
FILTRACIÓN POR MEMBRANA
OBTENCION DE PUNTOS CUANTICOS
LIOFILIZACIÓN POR CONGELAMIENTO

FIGURA 4.

REFERENCIAS

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.

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.

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.

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.

Iraji, 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.

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.

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.

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.

Masson, J.F., Colliins, P. and Polomark, G. (2005) Steric Hardening and the Ordering of Asphaltenes in Bitumen. *Energy Fuels*, 19(1), 120-122.

Mullins, O. C. et al. (eds.) (2007) *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, Springer, New York, US.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Sreeprasada, T.S., Guptaa, 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.

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.

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.

Yu, H., Shi, R., Zhao, Y., et al. (2016) Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis. *Advanced Materials*, 28(43), 9454-9477.

Zhang, H., Huang, H., Ming, H., et al. (2012) Carbon quantum dots/Ag_3PO_4 complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Journal of Material Chemistry*, 22, 10501-10506.

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.

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.

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.