



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Desarrollo de un Nanofluido para la Estabilización de Finos en la Formación Barco del Campo Cupiagua

Carolina Céspedes Chávarro

Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2015

Desarrollo de un Nanofluido para la Estabilización de Finos de la Formación Barco del Campo Cupiagua

Carolina Céspedes Chávarro

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería de Petróleos

Director (a):

PhD. Farid B. Cortés

Grupo de Investigación

Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi

Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2015

*A mi hija María José, mi vida entera.
A mi esposo por su amor, paciencia,
Compañía y constante apoyo
A mis padres por su amor incondicional
A mis hermanas por su cariño.*

*Un especial agradecimiento a
La Empresa Colombia de Petróleos,
Ecopetrol y a la Facultad de Minas de la
Universidad Nacional sede Medellín,
Por su apoyo en el desarrollo
De este proyecto de Investigación.*

Resumen

Actualmente en el mundo se estudia el uso de nanopartículas debido a sus características de relación área/volumen, facilidad de síntesis, alteración de su superficie y tamaño que permiten ser implementados en el yacimiento para procesos EOR/IOR y/o en procesos de estimulación para la remediación/inhibición de los daños de producción sin ningún tipo de problema por bloqueo o taponamiento. Particularmente, este trabajo está orientado a la retención de la migración de finos en medios porosos a partir de nanofluidos debido a la posibilidad de alterar las fuerzas de repulsión que promueven el movimiento de finos. Este comportamiento se debe al aumento de la magnitud de las fuerzas de atracción comparada con la magnitud de las fuerzas de repulsión por el uso de nanopartículas. En este sentido, se plantea un trabajo experimental, por medio del cual se evalúa la capacidad de inhibición que tienen determinadas nanopartículas en el desplazamiento de finos. En esta tesis se realizará la síntesis de nanopartículas de sílice (SiO_2), nanopartículas magnéticas de hierro (Fe_3O_4), y nanopartículas magnéticas de sílice/hierro tipo cascara – núcleo. Los lechos adsorbentes usados para la evaluación de los tratamientos fueron preparados con arena Ottawa y esferas de vidrio. Cada uno de los tres tipos de lechos, fueron remojados con nanopartículas de sílice, hierro y sílice/hierro. La suspensión de finos se preparó con base en una composición química promedio del campo Cupiagua. Los lechos impregnados con nanopartículas de hierro presentaron mayor capacidad de estabilización de finos debido a su carácter magnético, seguido por los lechos impregnados con sílice y de los lechos impregnados con nanopartículas tipo Core Shell, el comportamiento de estas últimas relacionado con la poca adherencia de las nanopartículas a la superficie de la arena y las esferas de vidrio, disminuyendo la cantidad de estas en cada lecho y por tanto su efecto. A condiciones de presión y temperatura de yacimiento se evaluó la tasa crítica antes y después del tratamiento base nanotecnología con resultados que mostraron un aumento del 400% en

la velocidad crítica respecto al medio poroso sin tratar, lo cual demuestra la eficacia de este tipo de tratamientos para inhibir el desprendimiento, la aglomeración y la depositación de los finos.

Palabras clave: Nanotecnología, Inhibición, Adsorción, Daño de formación, Migración de finos.

Abstract

Currently in the world nanoparticles are studied due to its characteristics of area / volume, the ease of synthesis, altering its surface and size that allow to be deployed in the field for EOR / IOR and / or stimulation processes remediation / inhibition of production damages without any problem by blocking or plugging. Particularly, this work is aimed at the retention of fines migration in porous media from nanofluids due to the possibility of altering the repulsive forces that promote the movement of fines. This behavior is due to the increase in the magnitude of the attractive forces compared to the magnitude of the repulsive forces by using nanoparticles. Experimental works is proposed, whereby the ability to inhibit certain nanoparticles having fine displacement is evaluated. In this thesis the synthesis of nanoparticles of silica (SiO_2), magnetic nanoparticles of iron (Fe_3O_4) and magnetic nanoparticles of silica / iron shell type is performed. The adsorbent beds used for evaluating treatments were prepared with Ottawa sand and glass spheres. Each of the three types of beads was soaked with silica nanoparticles, silica and iron / iron. The fine suspension was prepared based on an average chemical composition Cupiagua field. The beads impregnated with iron nanoparticles showed higher capacity of stabilizing fine due to its magnetic character, followed by the beads impregnated with silica and of tables impregnated with nanoparticles type Core Shell, the behavior of the latter related to the poor adherence of the nanoparticles to the surface of the sand and the glass spheres, by decreasing the amount of these in each bed and therefore its effect. A conditions of pressure and temperature reservoir critical rate was assessed before and after treatment with nanotechnology basis results they showed an increase of 400% in the critical velocity relative to untreated

Keywords: Nanotechnology, Inhibition, Adsorption, Formation Damage, Fines Migration

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XII
Introducción	13
1. Estado del arte	18
2. Aspectos Teóricos	23
2.1. Fuerzas superficiales	23
2.1.1. Potencial Z	23
2.1.2. Fuerzas de Van Der Waals	25
2.1.3. Fenómeno de doble capa.....	26
2.2. Adsorción en lechos fijos	27
2.3. Teoría de Derjaguin y Landau, Verbey y Overbeek, DLVO.....	31
3. Síntesis y caracterización de nanopartículas	34
3.1. Síntesis de nanopartículas de sílice	34
3.2. Síntesis de la magnetita.....	38
3.3. Síntesis de nanopartículas hierro/sílice tipo “Core Shell”	38
3.4. Caracterización de nanopartículas de sílice	40
3.5. Caracterización de nanopartículas de hierro magnéticas.....	47
3.6. Caracterización de nanopartículas tipo Core-Shell	48
4. Pruebas Experimentales de adsorción de finos	53
4.1. Preparación y caracterización de suspensión de finos.....	53
4.2. Preparación de los lechos.....	54
4.3. Montaje y descripción del procedimiento de operación	57
4.4. Resultados y discusión	59
5. Estabilización de Finos en lechos de arena – inhibidor comercial	63
5.1. Preparación del lecho y procedimientos de operación	63
5.2. Resultados y discusión	64
5.3. Aplicación del modelo DVLO	69
5.4. Caracterización por medio de SEM.....	73
6. Estimación Experimental de tasa crítica de Migración de Finos para muestra del pozo Cupiagua B4 del Campo Cupiagua.	77

6.1	Datos Preliminares	77
6.2	Protocolo Experimental	78
6.3	Pruebas de desplazamiento antes del tratamiento	80
6.3.1	Tasa crítica (Permeabilidad absoluta):	80
6.3.2	Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al aceite):	81
6.3.3	Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al agua):	81
6.4	Pruebas de desplazamiento después del tratamiento:.....	82
6.4.1	Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al aceite):	83
6.4.2	Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al agua):	83
6.5	Contraste antes Vs después de aplicado el tratamiento:	84
7.	Conclusiones	87
	Bibliografía	89

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Potencial Z Vs pH [35].	24
Figura 2 Curva de ruptura idealizada [35].	28
Figura 3 Imagen (SEM) de nanopartículas de hierro. (a) Nanopartículas de hierro sintetizadas (b) nanopartículas de hierro comerciales	47
Figura 4 Imagen (SEM) nanopartículas CoreShell sintetizadas	48
Figura 5 Campana de Gauss. Tamaño promedio de nanopartículas Core-Shell	49
Figura 6 Caracterización de nanopartículas Core-Shell sintetizada por la ruta A.	50
Figura 7 Caracterización de nanopartículas Core-Shell sintetizada por la ruta B.	51
Figura 8 Arena 30/40 (a) Después del lavado, (b) Después de daño y (c) Después del tratamiento con nanopartículas de sílice.	57
Figura 9 Esquema del montaje para realizar las pruebas de adsorción [3].	58
Figura 10 Inhibición de migración de finos esferas.	60
Figura 11 Curvas Inhibición de migración de finos en arena.	61
Figura 12 Inhibición de migración de finos en arena con daño.	62
Figura 13 Curvas de avance porcentual de lechos de arena humectables al agua.	65
Figura 14 Curvas de ruptura en el equilibrio de lechos de arena humectables al aceite.	67
Figura 15 Comparación de resultados de volúmenes inyectados de finos vs concentración en peso de nanopartículas para lechos humectables al agua y al aceite.	68
Figura 16 Energía de interacciones totales del sistema en relación con la distancia de separación, para arena humectable al agua.	70
Figura 17 Energía de interacciones totales del sistema en relación con la distancia de separación, para arena humectable al aceite.	71
Figura 18 Imágenes de Microscopía de Barrido SEM, para las muestras de sílice.	74
Figura 19 Imágenes de Microscopía de Barrido SEM con EDS, para las muestras de sílice.	76
Figura 20 Distribución de tamaño de garganta de poro –core 571	78
Figura 21 Tasa crítica permeabilidad absoluta	80
Figura 22 Tasa crítica - $K_o @ Sor$ (Antes de tratamiento).	81
Figura 23 Tasa crítica - $K_w @ Sor$ (Antes de tratamiento).	82
Figura 24 Tasa crítica - $K_o @ Swr$ (Después de tratamiento).	83
Figura 25 Tasa crítica - $K_o @ Swr$ (Después de tratamiento)	83
Figura 26 Tasa crítica al aceite - Antes y después de tratamiento	84
Figura 27 Tasa crítica al agua - Antes y después de tratamiento.	85

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Rutas de síntesis nanopartículas de sílice.....	36
Tabla 2. Procedimientos de acidificación y basificación de nanopartículas de sílice	37
Tabla 3. Rendimiento, tamaño de partícula y área superficial obtenida en nanopartículas de sílice sintetizadas.....	41
Tabla 4. Imágenes estructura de las nanopartículas de Si sintetizadas	42
Tabla 5. Imágenes estructura nanopartículas de Si – Medio ácido y básico.....	44
Tabla 6. Imágenes estructura nanopartículas de Si – Medio ácido y básico.....	45
Tabla 7. Propiedades de los fluidos a 25°C.....	54
Tabla 8. Características lechos utilizados	55
Tabla 9. Volumen poroso de cada lecho	58
Tabla 10. Características de los lechos humectables al agua.	66
Tabla 11. Características de los lechos humectables al aceite.....	69
Tabla 12. Constantes Involucradas en el cálculo de V_t	70
Tabla 13 Características Experimentales	77
Tabla 14 Construcción de curvas base:	78
Tabla 15 Determinación de velocidades críticas:	79
Tabla 16 Inyección de tratamiento y evaluación:.....	80

Introducción

La presencia y migración de partículas finas constituye una de las causas de daño de formación durante la fase de producción de un pozo [1]. Algunas fuentes identificadas de partículas finas en una formación productora de hidrocarburos se pueden clasificar como [15]:

- a) Partículas son arrastradas por los fluidos que entran a la formación tales como filtrados de lodo, aguas de inyección, fluidos de estimulación y completamiento.
- b) Las partículas están presentes en las paredes de los poros y son movilizados por fuerzas hidrodinámicas o coloidales y llevados por los fluidos que corren a través del medio poroso, hasta que son nuevamente depositados o atrapados en algún poro o canal del medio poroso.
- c) Partículas generadas por desintegración de granos de arcilla del medio poroso que son incompatibles con fluidos extraños que entran en la formación.
- d) Partículas que se generan por procesos de formación de parafinas, escamas y reproducción de bacterias.

El caso a) y d) se conocen como finos inducidos y los casos b) y c) como finos inherentes [15]. El daño que ocasionan los finos de los casos a), c) y d) generalmente se presentan en la zona cercana a la pared del pozo, y el ocasionado por los finos del caso b) se puede presentar en cualquier sitio de la formación pero la mayor probabilidad de presentarse es en la zona cercana a la pared del pozo donde se tienen las velocidades más altas [15].

Las formaciones petroleras contienen partículas finas arcillosas que pueden expandirse al absorber fluidos no contenidos inicialmente en el medio [5]. Además, las formaciones pueden sufrir un desmembramiento de partículas de la superficie de la roca debido a la falta de material cementante entre las partículas de la roca y por el efecto de cizalla en dirección de la línea de flujo [9]. El efecto generado consiste en una reducción de los canales de flujo por hinchamiento de arcillas o dispersión y liberación de material fino susceptible de migrar en el fluido. Las partículas finas se mueven a lo largo de los canales tortuosos de flujo existentes en el medio y en algún punto se retienen y depositan sobre la matriz porosa, como consecuencia se tienen alteraciones de porosidad y permeabilidad [9, 11].

En formaciones productoras de hidrocarburos por lo general se encuentran dos tipos de finos; finos pertenecientes a material arcillosos y finos pertenecientes a material no arcilloso.

- Material arcilloso: Los minerales de arcillas corresponden a hidratos de silicatos de aluminio con patrones tetrahedrales y octahedrales en sus estructuras [6]. En un medio poroso se encuentran cuatro tipos de arcillas: Esméctica - Montmorillonita-, Illita, Caolinita y Clorita, cada una ocasiona problemas particulares en la formación -hinchamiento, de floculación, movilización.
- Material no arcilloso: Finos no arcillosos tales como Cuarzo, Feldespatos y otros, se remueven por efectos de cambios y desplazamiento de la fase humectante y por altos gradientes de velocidades en el medio poroso. La remoción y posterior depositación de estas partículas finas producen una disminución gradual de la capacidad de flujo de la roca que los contiene y una paulatina reducción de la capacidad de producción y/o inyección de la formación [6].

El daño por finos involucra múltiples parámetros, y diferentes procesos generados por la producción del yacimiento, tales como:

- Altas tasas de flujo: Para cada formación existe una velocidad crítica que se considera suficiente para causar el movimiento y desprendimiento de finos [15].

- Distribución del tamaño de poro y la partícula: Las partículas cuyo tamaño sea $1/3$ o mayor al tamaño del poro, no pueden entrar al medio poroso. Estas partículas pueden detenerse en la entrada y formar una torta de filtrado. Las partículas cuyo tamaño se encuentre entre $1/3$ y $1/7$ del tamaño de la garganta de poro tienden a formar puentes, en especial, cuando entran en simultáneo al poro. Partículas con tamaño inferior a $1/7$ de las gargantas pueden transportarse con el fluido o depositarse en las paredes de los poros debido a la acción de diferentes fuerzas de superficie [17].
- Humectabilidad: Los finos fluyen con el fluido humectante. El fluido humectable, por lo general, se establece como agua y por tanto la presencia de este fluido tiende a ocasionar flujo de finos. [15].
- Intercambio iónico: Una disminución de la salinidad representa el aumento del pH debido al intercambio iónico. Un alto pH significa un mayor potencial que amplía la cantidad de finos presentes en la superficie hasta su des-floculación y posterior liberación de los mismos. [16].
- Flujo de dos fases: La turbulencia puede ocasionar desestabilización de los finos, en especial, en la región cercana al pozo donde estos efectos se consideran mayores debido al flujo radial [15].
- Tratamientos de acidificación: Una acidificación errónea o un volumen de tratamiento incorrecto pueden crear la precipitación, la fragmentación de las arcillas y la des-consolidación debido a la excesiva disolución de la matriz [7, 8, 14].

Como se mencionó anteriormente, varios métodos han sido propuestos y aplicados para solucionar como el recubrimiento de la roca yacimiento con polímeros especiales, acidificación, entre otros. Sin embargo, todas estas evidencias no son lo suficientemente fuertes y no se tiene a la fecha un tratamiento probado que permita la disolución y control de estos finos. Por ejemplo en el campo de Cupiagua el mayor porcentaje en la composición de finos es caolinita, la cual presenta poca solubilidad en este tipo de

mejoramientos ácidos. Caso contrario lo que sucede con la illita, la cual presenta buenos resultados en ácidos débiles, pero esta constituye un bajo porcentaje comparado con la caolinita.

La nanotecnología ofrece una excelente aplicación para la inhibición y control de finos, teniendo en cuenta su alta capacidad adsorptiva que permite capturar y adherir a las paredes de la roca los finos que presentan bloqueos y daño a la formación. Una característica particular de los nanomateriales es que presentan una superficie muy elevada respecto a su volumen, esto significa que tienen una reactividad elevada para su aplicación en campos como la adsorción y/o retención [3, 14]. Otra ventaja significativa de los nanomateriales reside en la capacidad de modificar sus propiedades fundamentales, tales como ópticas (coloración, absorción ultravioleta, luminiscencia y emisión), mecánicas (ultra-endurecimiento y anti-oxidación), térmicas (intercambio de calor, punto de fusión y resistencia térmica), eléctricas (conductividad y aislamiento), magnéticas y químicas de los materiales cambian al cambiar el tamaño [22]. Los nanomateriales pueden mostrar propiedades muy diferentes en comparación con las que representan a macro-escala, por lo cual tienen gran versatilidad para su aplicación en diversas áreas, como alimentos, energía, telecomunicaciones, salud, construcción, entre otras [19, 21, 22]. Huang et al. (2010), argumentan que las nanopartículas poseen la habilidad de prevenir la migración de finos debido a que tienen fuerzas de superficie significativamente altas, incluyendo fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas que hacen que se adhieran a la superficie del propante durante el bombeo [3, 20, 31].

Con base en lo planteado anteriormente, las características fisicoquímicas de las nanopartículas de sílice y las razones físicas por las cuales se da el desprendimiento de los finos, hacen de esta nanopartícula un buen candidato para la inhibición de la agregación/depositación de los finos en el yacimiento. Por lo cual, a partir de este trabajo se evaluará el desempeño de dos tratamientos de estabilización de finos basado en nanotecnología con nanomateriales de sílice para la remediación del daño por migración de finos identificados en la formación Barco del campo Cupiagua, partiendo de los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de sílice magnéticas tipo cascara-núcleo (Core-Shell).

2. Realizar pruebas estáticas de adsorción de finos para diferentes naturalezas químicas del nanofluido.
3. Determinar la capacidad adsortiva de nanopartículas sintetizadas.
4. Evaluar el efecto de la estabilización de finos en lechos de arena de formación a condiciones de presión y temperatura de laboratorio.
5. Evaluar el efecto de la estabilización de finos en plugs de deformación a condiciones de presión y temperatura de Yacimiento

1.Estado del arte

Dentro de los trabajos realizados a nivel mundial en el área de inhibición de migración de finos, se encuentran las aplicaciones nanotecnológicas [8], en los cuales se han evaluado diversas nanopartículas de sílice [3], alúmina [8], magnesio [42], hierro [15], entre otras. La aplicación de la nanotecnología surge como una buena alternativa para el control de finos debido a la efectividad que muestra para fijar los finos en las paredes de la formación y evitar su desprendimiento. El mecanismo de fijación de finos a la formación es alto debido a las fuerzas superficiales de las nanopartículas, como son las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas. [36].

Huang et al. [23] realizaron una simulación de un tratamiento de fracturamiento hidráulico bajo condiciones de laboratorio mezclando simultáneamente nanopartículas y propano en agua con base en un gel fracturante. La relación de partículas / propano se tomó de 1 a 1000 base en peso. Los autores agregaron la mezcla en un tubo de acrílico de una pulgada de diámetro con una longitud de 12 pulgadas y en la parte inferior una malla de 100 (partículas inferiores a 150 micras). Posteriormente, inyectaron una solución de cloruro de potasio en agua desionizada y en salmuera para eliminar el fluido de fractura de la columna antes de agregar la solución de finos. Los investigadores concluyen que las fuerzas de superficie atribuidas a las nanopartículas demuestran la habilidad de atrapar los finos al contacto con la mezcla. En los trabajos de campo se evidencia un mejoramiento de la permeabilidad con la inyección de las nanopartículas. Posteriormente, Huang et al. [24] continuaron sus investigaciones relacionadas con fracturamiento, argumentando que las nanopartículas poseen la habilidad de prevenir la migración de finos debido a que tienen fuerzas de superficie (Van Der Waals y electrostáticas) significativamente fuertes, que hacen que se adhieran a la superficie del propano durante el bombeo, mitigando el daño de formación por migración de finos.

Otros investigadores como Belcher et al. en 2010 [25], llevaron a cabo un estudio en el cual los nano-propantes presentaron buenos resultados controlando la migración de finos en un campo offshore en el golfo de México. Los resultados indican que las nanopartículas fijan los finos migrantes y mejora la productividad del pozo, previniendo el daño de formación.

Habibi et al. [26] utilizan lechos empacados para estudiar el uso de diferentes tipos de nanomateriales y determinan la eficiencia de nanopartículas de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxido de magnesio (MgO) para controlar la migración de finos en la formación. Se llevan a cabo dos tipos de pruebas para evaluar el rendimiento de los nanomateriales:

1) En la primera serie de experimentos, se utiliza un medio poroso sintético con diferentes tipos de nanopartículas para estudiar el efecto de inmersión en la fijación de finos. Inyectan una suspensión de finos (partículas finas + agua destilada) por la superior de la columna. El efluente se recoge y se pasa a través de un papel filtro para medir la eficiencia de adsorción de los nanomateriales. 2) En la segunda parte de las pruebas, se utiliza un proceso de inundación utilizando un núcleo lleno de granos sintéticos y finos de formación. El efluente se recolecta y se mide por espectrofotometría para determinar la eficiencia del proceso. Las pruebas muestran que el óxido de magnesio nanopartícula se establece como el agente más eficaz entre los tres tipos de nanopartículas utilizadas para controlar la migración de finos con eficiencias de adsorción de 12.8% para óxido de magnesio, 4.3% para la alúmina y 9.27% para la sílice. Se realizan pruebas con las nanopartículas de óxido de magnesio para encontrar la concentración ideal y las fuerzas hidrodinámicas requeridas para liberar los finos atrapados mecánicamente. Los resultados muestran que incrementar la concentración del nanomaterial conlleva a una reducción de la migración de finos.

En este sentido, Ogolo et al. [27] investigaron la capacidad de retención de nueve nanopartículas para controlar la migración de finos en paquetes de arenas. Examinaron el efecto de los hidrocarburos en el rendimiento de las nanopartículas y las eficiencias de las arenas tratadas. Óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de hierro

(Fe₂O₃), óxido de níquel (Ni₂O₃), óxido de estaño (SnO₂), óxido de zirconio (ZrO₂), óxido de silicio hidrofóbico (SiO-(OH)) y silanol tratado con óxido de silicio (SiO₂(S)) se establecieron como las nanopartículas para realizar las pruebas. Los resultados experimentales muestran que la forma de la dispersión de las nanopartículas en las formaciones puede controlar la migración de finos, evitando los problemas primarios y secundarios causados por las formaciones consolidadas, lo que permite optimizar la producción de los hidrocarburos. Las nanopartículas de óxido de aluminio, óxido de níquel, óxido de zirconio y silanol tratado con óxido de sílice mostraron mayores capacidades para prevenir la migración de finos. La salmuera se puede considerar como el mejor fluido dispersante de nanopartículas. La presencia de hidrocarburos en arenas tiene una influencia positiva en el rendimiento de las nanopartículas.

Un año después Ogolo [28] se enfoca en identificar el tipo de nanopartículas y dispersantes que puedan controlar eficientemente la migración de finos en arenas, evalúa nueve tipos de nanopartículas en lechos de arena humectables al agua y al aceite. Evalúa como variable el pH en la solución de nanopartículas donde determina el potencial Z. Esta investigación concluye que el uso de las nanopartículas de óxido de aluminio, óxido de magnesio y óxido de zinc, tiene la capacidad de atrapamiento y control de partículas finas, donde el mejor resultado se obtuvo con las nanopartículas de óxido de aluminio. Argumenta que el pH de los nanofluidos contribuye al mecanismo de atrapamiento de los finos. En el mismo año, Huang et al. [29], ofrece detalles a escala laboratorio del uso de nanopartículas para la recuperación mejorada de petróleo mediante la estabilización de arcillas de formación y finos en la operación de inyección de agua. Aseguran que las nanopartículas fijan los finos de formación a los poros en los canales de flujo de agua, y que el menor número de finos se acumulan en la cara al pozo productor. En este montaje usaron nanopartículas de óxido de magnesio (8nm) y concluyen que estas nanopartículas controlan de manera eficiente la migración de partículas finas en medios porosos.

En los últimos dos años se han realizado investigaciones en la misma línea. Assef et al. [30] y Huang et al. [31], bajo la consideración de que los ambientes químicos de baja salinidad y pH alto son muy desfavorables para la retención de partículas, analizan el uso de nanopartículas como método de mejoramiento, argumenta que es necesario introducir

aditivos en el agua de inyección para aumentar el rendimiento del crudo, evitando la migración de finos y la disminución en la permeabilidad. Como resultado Assef et al. obtiene que las nanopartículas de MgO pueden modificar el potencial Z del medio y por lo tanto prevenir la migración de finos. Estas nanopartículas modifican el punto de carga cero de 3 a 9 lo cual justifica la retención de hasta el 97% de finos, por lo cual proponen como una técnica de gran interés para aplicación en campo. Por su parte, Huang et al. [24] reporta que existe una menor caída de presión para los lechos de arena que contienen nanopartículas. Habibi et al. [32] analizaron tres tipos de nanopartículas, MgO, SiO₂, Al₂O₃, como agentes de inhibición en la migración de finos. Los resultados indican que el uso de 0.97%w/w de nanopartículas de MgO mejora la adsorción de finos en un 20% comparado con el estado de referencia.

Como se observa en esta revisión, son diversas las nanopartículas estudiadas como método de remediación de finos, siempre con resultados positivos. Hasta el momento no se observa el análisis de nanopartículas magnéticas, como las se que plantea evaluar en este trabajo, magnetita Fe₃O₄ y sílice/hierro tipo “Core-Shell”, con núcleo magnético de hierro (magnetita), las cuales debido a sus propiedades magnéticas podrían tener un efecto beneficioso en la mitigación del daño por migración de finos.

2.Aspectos Teóricos

A continuación se presentan los fundamentos sobre fuerzas superficiales, las cuales están relacionadas con el desprendimiento de finos y con la interacción de estos con las nanopartículas. Posteriormente se presenta los principios de adsorción en lechos fijos y finaliza el capítulo con la teoría DLVO, basada en los trabajos de Derjaguin y Landau, Verbeek y Overbeek [13], la cual explica la estabilidad de las partículas en solución afectada por las fuerzas de interacción presentes.

2.1. Fuerzas superficiales

A continuación se presentan los conceptos básicos relacionados con el potencial Z, las fuerzas de Van Der Waals y el fenómeno de doble capa.

2.1.1. Potencial Z

La fuerza de repulsión entre partículas es definida por el potencial zeta, el cual determina la medida de la fuerza eléctrica existente entre átomos, moléculas, partículas y células en un líquido. Este potencial es una propiedad física que tiene cualquier partícula que se encuentra en una suspensión [33]. Las fuerzas superficiales entre la partícula y el medio son de gran importancia por el tamaño microscópico del coloide. Si alguno de los estados de la materia esta finamente disperso en otro entonces se tiene un sistema coloidal. Es posible modificar las características de una suspensión al comprender las interacciones de las partículas entre sí [33].

Cada coloide posee una carga eléctrica que produce una fuerza electrostática de repulsión entre partículas. Si la carga es alta, entonces los coloides permanecerán dispersos y en suspensión [33].

La carga de las partículas puede ser controlada por la modificación del medio, estos cambios pueden ser modificación del pH del medio o cargar el medio con especies iónicas. Otra técnica es el uso de agentes con superficie activa, estos se adsorben en la superficie del coloide y cambian sus características [33].

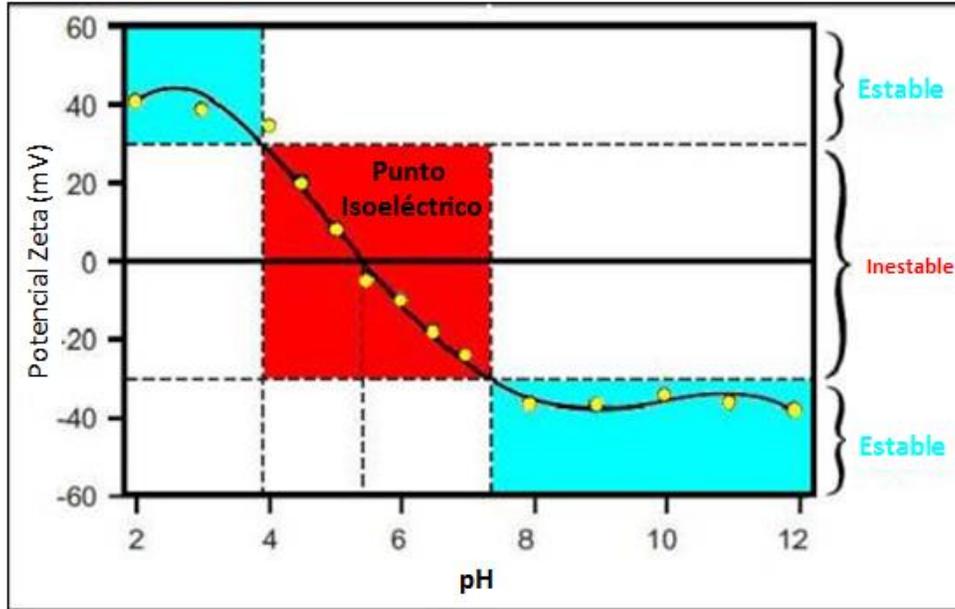


Figura 1. Potencial Z Vs pH [35].

Mantilla et al. [13] presentan los resultados de un estudio experimental de flotación de feldespato usando mezcla de colectores. La propuesta tiene como técnica la medición del potencial Z para la evaluación de la hidrofobicidad de los principales minerales del sistema particulado (Cuarzo-Feldespato). La prueba se realizó haciendo una fragmentación de las dos fracciones de minerales por separado hasta tamaño 35 μm para las pruebas de determinación del potencial Z, y hasta 150 μm para las pruebas de flotabilidad, Como colector catiónico se utilizó el R-1,3 diaminopropano (Diamina) elaborado por Akzo Nobel Chemicals Brasil, donde R es un radical proveniente de ácidos grasos. El colector aniónico seleccionado fue Sulfonato de Petróleo de alta pureza elaborado por Cytec Chile. Adicionalmente se utilizaron NaOH, HCl y H₂SO grado reactivo, como modificadores de pH. Para verificar los resultados del potencial zeta se desarrolló un conjunto de pruebas experimentales de flotabilidad de los dos minerales en un Tubo Hallimond. Se encuentra que la mezcla de colectores mejora notablemente la hidrofobicidad del feldespato, mientras que se disminuye la

flotabilidad del cuarzo, lo cual está asociado a fuertes cambios del potencial Z. Se comprobó que mediante la variación del potencial zeta de las dispersiones minerales, a distintas concentraciones de los surfactantes, se puede hacer una evaluación de la hidrofobicidad y de la humectabilidad de las partículas minerales presentes en los sistemas dispersos. Los resultados en la flotación en Tubo Hallimond, concordaron con los de potencial zeta y se obtuvieron bajo las siguientes condiciones de PH 2.0 usando un ácido fuerte Como el sulfúrico.

En búsqueda de la comprensión del potencial z a través de suspensiones coloidales [33], los autores plantearon un modelo de la doble capa para visualizar el ambiente iónico en la vecindad de un coloide cargado y fue explicado a partir de las fuerzas eléctricas de repulsión. El modelo está basado en la teoría DLVO (nombrado después Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) para la explicación de la estabilidad de los coloides en suspensión. Esta estabilidad se ve en el equilibrio entre dos fuerzas opuestas, la repulsión electrostática y atracción de van der Waals. Una consideración muy importante durante esta investigación es el efecto del tipo y concentración de los electrolitos, debido a que los electrolitos inorgánicos simples pueden tener un impacto significativo en el potencial zeta, el efecto depende de la relación de valencia de los iones y en su concentración.

En este ejemplo, el potencial zeta de una suspensión diluida de sílice coloidal se modificó mediante la adición de cloruro de diferente electrolitos de aluminio, y sus cationes trivalentes llevaron fácilmente el potencial zeta hacia cero. Esto contrasta con el efecto de sulfato de potasio, en primer lugar el potencial zeta se hace cada vez más negativo hasta que alcanza una meseta a aprox. 50 mg/L, luego el potencial zeta comienza a disminuir alrededor de 500 mg/L debido a que los iones están comprimiendo la capa doble.

2.1.2. Fuerzas de Van Der Waals

Las fuerzas de atracción de Van Der Waals se componen de tres efectos, que dan una fuerza de atracción entre átomos o moléculas, inversamente proporcional a la sexta potencia de sus distancias. El primer efecto, de orientación, debido a Keesom,

es producido por la acción mutua de los momentos dipolares de las moléculas. El segundo es el de distorsión, propuesto por Debye, producido por la interacción de su momento dipolar inducido de una molécula con el permanente de otra. Cuando se consideran partículas de tamaño coloidal, estos dos efectos son de poca importancia, y domina el efecto de dispersión de London, producido por los momentos dipolares inducidos generados por la sincronización del movimiento electrónico entre dos moléculas, lo que provoca una atracción entre ellas y la cual no depende de la interacción con otros átomos [34].

2.1.3. Fenómeno de doble capa

La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar. Esta carga superficial influye en la distribución de los iones vecinos en el medio polar, de forma que los iones de carga opuesta (iones contrarios) son atraídos hacia la superficie y los iones de igual carga son repelidos por ella. Esto, unido a la tendencia a mezclarse debido a los movimientos de carácter térmico, conduce a la formación de una doble capa eléctrica constituida por la superficie cargada y un exceso neutralizante de iones contrarios sobre iones del mismo signo distribuidos de una manera difusa en el medio polar [34].

La teoría de la doble capa trata de esta distribución de los iones y de la magnitud de los potenciales eléctricos que existen en la proximidad de la superficie cargada. Generalmente, la doble capa se considera constituida por dos regiones, una interior que puede incluir iones adsorbidos y una región difusa en la que los iones se distribuyen según la influencia de las capas eléctricas y movimientos térmicos al azar. La primera discusión de la doble capa fue debida a [4], su modelo depende de la concentración de la disolución, lo cual no responde a los hechos experimentales. Gouy y Chapman [4], propusieron un modelo de doble capa difusa que se basa en las siguientes suposiciones: 1) una superficie plana de extensión infinita cargada uniformemente, 2) los iones de la parte difusa son cargas puntuales que siguen una distribución de Boltzmann, 3) el disolvente influye sólo por su constante dieléctrica, que se toma constante en toda la parte difusa, 4) se supone un único electrolito simétrico con un número de cargas Z . Posteriormente, Stern modificó este modelo,

mediante la adición de la capa rígida, en el cual las fuerzas de atracción entre iones en disolución y una superficie cargada son muy grandes y disminuyen fuertemente con la distancia, formándose una monocapa de iones fuertemente adheridos a la superficie y el resto forma una capa difusa. Como los iones tienen cierto volumen, la porción difusa no puede acercarse a la superficie más que a una distancia z [34].

2.2. Adsorción en lechos fijos

A partir de la teoría planteada en operaciones de transferencia de masa [35]. Para predecir la longitud del ciclo de adsorción entre reactivaciones, se considera necesario conocer el porcentaje de aproximación a la saturación en el punto de ruptura o quiebre. Lo que requiere que se prediga el tiempo del punto de ruptura y la forma de la curva. En dicho caso se aplica el método simplificado de Michaels.

En la Figura 2 se presenta la curva de ruptura idealizada. La curva se obtiene a partir de un disolvente a través de un lecho adsorbente a un flujo de G_s (masa/tiempo); el disolvente con una concentración inicial de soluto Y_0 (masa soluto/masa disolvente). El efluente libre por entero de soluto en cualquier momento es W (masa/área). Un valor bajo de Y_B se establece como la concentración en el punto de ruptura y se considera que el adsorbente se agota cuando la concentración del efluente aumenta hasta algún valor, escogido arbitrariamente, de Y_E y cercano a Y_0 . La cantidad de efluente W_E en el punto de ruptura y la forma de la curva entre W_B y W_E se clasifican como parámetros importantes del caso. El efluente total acumulado durante la aparición de la curva de ruptura es $W_0 = W_E - W_B$. La zona de adsorción, de altura constante Z_a , es la parte del lecho en la que la concentración cambia de Y_B a Y_E en cualquier momento.

$$\theta_E = \frac{W_E}{G_S} \quad (2)$$

Además, si la altura del lecho adsorbente se denomina como Z y si θ_F es el tiempo requerido para la formación de la zona de adsorción,

$$Z_A = Z * \frac{\theta_0}{\theta_E - \theta_F} \quad (3)$$

La caída de soluto separado del gas en la zona de adsorción desde el punto de ruptura hasta el agotamiento se denomina como U (masa soluto/ área de la sección transversal del lecho). Dicha cantidad se representada por el área sombreada de la Figura 5.

$$U = \int_{W_B}^{W_E} (Y_0 - Y) dw \quad (4)$$

Sin embargo, si todo el adsorbente en la zona estuviese saturado con soluto, contendría $Y_0 W_0$ masa (soluto/área). Por lo tanto, cuando la zona todavía se encuentra dentro de la columna, el poder fraccionario del adsorbente para adsorber todavía se considera soluto, en el punto de ruptura se establece como:

$$f = \frac{U}{Y_o * W_o} = \frac{\int_{W_B}^{W_E} (Y_o - Y) dw}{Y_o * W_o} \quad (5)$$

Si $f = 0$, de forma que el adsorbente en la zona se encuentra saturado, el tiempo de formación de la zona en la parte superior del lecho θ_E será el mismo que el tiempo requerido por la zona para viajar una distancia igual a su propia altura θ_0 . Por otra parte, si $f = 1$, de forma que el sólido en la zona no contenga adsorbato, el tiempo de formación de la zona será muy corto, cercano a cero. Estas condiciones límite se describen por:

$$\theta_f = (1 - f) * \theta_0 \quad (6)$$

Donde,

$$Z_A = Z * \frac{\theta_0}{\theta_E - (1 - f) * \theta_0}$$

$$Z_A = Z * \frac{W_o}{W_E - (1 - f) * W_o} \quad (7)$$

La columna de desorción, la altura Z y el área de la sección transversal unitaria, contiene una masa de adsorbente, en donde es la densidad empacada aparente del sólido en el lecho. Si toda la masa de sólido estuviera en equilibrio con el fluido entrante y, por tanto saturado en una concentración de adsorbato (masa adsorbato/masa sólido), la masa del adsorbato sería . En el punto de quiebre, la zona de adsorción de altura Z_a todavía se encuentra en la columna, en el fondo, pero el resto de la columna está saturada. Por lo tanto, en el punto de quiebre, el soluto adsorbido se determina como . La aproximación fraccionada a la saturación de la columna en el punto de ruptura se describe como:

$$\text{Grado de Saturación} = \frac{[(Z - Z_a)\rho_s * X_T] + [Z_a\rho_s * (1 - f)] * X_T}{Z_A * X_T} \quad (8)$$

2.3. Teoría de Derjaguin y Landau, Verbey y Overbeek, DLVO.

Basada en los trabajos de Derjaguin y Landau, Verbey y Overbeek [13], la cual explica que cuando dos partículas se acercan, la estabilidad de las partículas en solución es afectada por todas las fuerzas de interacción presentes. La energía total de estas interacciones, están constituidas por fuerzas de atracción y de repulsión, principalmente fuerzas como la repulsión de la doble capa eléctrica, la atracción debida a fuerzas de London y Van der Waals, la repulsión de Born, las interacciones ácido base, las fuerzas hidrodinámicas, entre otras [13].

Para el experimento realizado, se asume que la distancia de interacción entre la superficie y la partícula fina es superior a 1 nm, por tanto se puede desestimar la repulsión de Born [34]. Debido a que el solvente de inmersión donde viajan las

partículas finas es agua desionizada, las interacciones ácido base son muy pequeñas en comparación con las fuerzas relacionadas con la doble capa eléctrica y con las fuerzas de London Van der Waals, y debido a que el flujo de agua es por gravedad, las fuerzas hidrodinámicas son ignoradas, por tanto la energía de interacción total del sistema queda reducida únicamente a las interacciones relacionadas con la doble capa eléctrica y las fuerzas de interacción de London Van der Waals [13].

La energía relacionada con la doble capa eléctrica es obtenida al resolver la ecuación de Poisson Boltzmann para una determinada condición geométrica, se utilizará la geometría esférica para representar la superficie del grano de arena y el grano de las partículas finas, por tanto la ecuación 9 apropiada es la siguiente. [36].

$$V_{DLR} = \left(\frac{\epsilon\partial_p}{4}\right) \left[2\psi_{01}\psi_{02}\text{Ln}\left(\frac{1+\exp(-kh)}{1-\exp(-kh)}\right) + (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)\text{Ln}(1-\exp(-2kh)) \right]$$

$$V_{DLR} = \left(\frac{\epsilon\partial_p}{4}\right) \left[2\psi_{01}\psi_{02}\text{Ln}\left(\frac{1+\exp(-kh)}{1-\exp(-kh)}\right) + (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)\text{Ln}(1 - \exp(-2kh)) \right] \quad (9)$$

La ecuación 9, está compuesta por constantes energéticas encontradas en literatura, como la constante dieléctrica del agua, la longitud de Debye, la constante Hamaker, y el Potencial Zeta cuyo valor depende de la carga del sólido, la capa de iones adsorbidos en su superficie y las características del líquido, por tanto es necesario conocer estos valores e potencial zeta para estimar la energía de la doble capa repulsiva a cualquier distancia de separación entre la superficie y la partícula fina.

La energía de interacción de las fuerzas de London Van der Waals se presenta en la Ecuación 10, considerando nuevamente una geometría esférica.

(10)

$$V_{LVA} = \left(\frac{-A_H}{6}\right) X \left[\left(\frac{2(1+H)}{H(2+H)}\right) + \text{Ln}\left(\frac{H}{2+H}\right) \right]$$

El símbolo negativo en este término demuestra que la energía es atractiva, y se ve afectada únicamente por la constante de Hamaker y su método de cálculo es presentado en los trabajos de Fogler and Khilar [36].

Por tanto la energía total del sistema es obtenida mediante la suma algebraica de estos dos términos.

(11)

$$V_T = V_{DLR} + V_{LVA}$$

Para prevenir cualquier error inducido en estas dimensiones, se sugiere trabajar en unidades adimensionales, simplemente la energía total obtenida en la ecuación 11 se divide por la constante de Boltzmann multiplicada por la temperatura.

$$V_T = \frac{V_T}{K_B * T} \tag{12}$$

3. Síntesis y caracterización de nanopartículas

En este trabajo se sintetizan tres tipos de nanopartículas, de sílice (SiO_2) de hierro (magnetita, Fe_3O_4) y de sílice/hierro tipo cascara – núcleo (Core-Shell), núcleo de magnetita, Fe_3O_4 . A continuación, se presentan las rutas de síntesis de los tres tipos de nanopartículas sintetizadas y la caracterización de cada una de ellas. Las nanopartículas de sílice y hierro fueron comparadas con nanopartículas comerciales (Sigma-Aldrich, USA).

3.1. Síntesis de nanopartículas de sílice

El procedimiento seguido en este trabajo para la síntesis de las nanopartículas de sílice estuvo basado en el planteado por Stöber & Fink [45], el cual propone la síntesis de partículas de sílice por medio de la hidrólisis de un precursor, el cual es un alcóxido de silicio tal como el tetraetilortosilicato (TEOS) o el tetrametilortosilicato (TMOS), en una solución diluida de etanol catalizada por un ácido o una base [37]. El método planteado por Stöber & Fink [45] se conoce comúnmente como método Sol-Gel. Este método incluye varias técnicas, las cuales permiten una composición química pura y homogénea a nivel molecular [37].

De forma general el proceso consiste en la formación de una dispersión estable (Sol) de partículas con diámetros menores a $0,1 \mu\text{m}$ suspendidos en un líquido. Existen cambios de concentración (evaporación de una porción de líquido), añejamiento o adición de electrolitos no reactivos, polimerización, enlaces tridimensionales y ocurren expansiones de sol hasta la formación de gel y la evaporación de los líquidos remanentes del gel y finalmente un incremento de la temperatura, deshidratación del gel y transformación del compuesto [37].

Los pasos seguidos en este trabajo para la síntesis de nanopartículas de sílice, bajo el método de Sol-Gel, son los siguientes [39]:

Se mezcla en un beaker las cantidades especificadas de etanol y TEOS, posteriormente se agrega el hidróxido de amonio. El recipiente se tapa y se agita la mezcla a unas revoluciones por minuto y un tiempo determinado. La mezcla se centrifuga a unas revoluciones por minuto y un tiempo determinado. Las nanopartículas depositadas son lavadas tres veces y se ponen a secar [37].

Se realiza la síntesis de tres tipos de nanopartículas de sílice, debido a que las rutas de síntesis no precisan ciertas variables como tiempos, cantidad de reactivos, entre otros. Por lo tanto, se deben ajustar estos para obtener las características deseadas en las nanopartículas a obtenerse. En la Tabla 1 se presentan las características del proceso para cada tipo de nanopartícula sintetizada, donde la diferencia radica en la variación de la cantidad de los reactivos, el tiempo de agitación, tiempo de centrifugación y el agente de lavado.

Tabla 1. Rutas de síntesis nanopartículas de sílice

Reactivos/Condiciones	Nanopartícula sintetizada		
	S (1)	S (2)	S (3)
Etanol (con concentración de 99,9%) (ml)	5.06	5.06	156.25
NH ₄ OH (Hidróxido de amonio – Amoniac) (concentración de 28%) (ml)	60.3	60.3	11.25
TEOS (Tetraethyl Orthosilicate) (concentración 99%)	44	22	4.5
Condiciones de centrifugación (h – rpm)	0.25 - 4500	0.25 - 4500	0.5 - 4500
Agente de lavado	Agua destilada	Agua destilada	Agua desionizada y etanol
Tiempo de secado (h) - Temperatura (°C)	4 - 120	4 - 120	4-120

Por otro lado, las nanopartículas S (3) y fueron tratadas en un medio ácido y básico, además con fines comparativos se realizaron los mismos procedimientos con nanopartículas de Si comerciales. Esto debido a que las nanopartículas inorgánicas tienden a tener poca capacidad de dispersión y se aglomeran fácilmente en solventes orgánicos y en el crudo. Una forma de solucionar este inconveniente es modificar su superficie para que se logre una dispersión adecuada en los medios mencionados [40, 41]. En la Tabla 2 se presentan los procedimientos seguidos para acidificar y basificar las nanopartículas de sílice.

Tabla 2. Procedimientos de acidificación y basificación de nanopartículas de sílice

Acidificación	Basificación
Reactivos:	Reactivos:
1 gr de nanopartículas de sílice	1 gr de nanopartículas de sílice
200 mL de solución de HCl al 0.3% en volumen	200 mL de solución de hidróxido de amonio al 0.3% en volumen
Procedimiento:	Procedimiento:
Se mezcla en un beaker las cantidades especificadas de nanopartículas y de HCl	Se mezcla en un beaker las cantidades especificadas de nanopartículas y de Hidróxido de Amonio al 0.3%
Se tapa el recipiente y se sónica durante 2 horas a temperatura ambiente	Se tapa el recipiente y se sónica durante 2 horas a temperatura ambiente
La mezcla sonicada se agita a 100 rpm durante 12 horas	La mezcla sonicada se agita a 100 rpm durante 12 horas
La mezcla se centrifuga a 4500 rpm durante 15 minutos.	La mezcla se centrifuga a 4500 rpm durante 15 minutos.
Las nanopartículas depositadas se ponen a secar a 120°C durante 4 horas.	Las nanopartículas depositadas se ponen a secar a 120°C durante 4 horas

Para las partículas de sílice se sometieron a un procedimiento de neutralización, con fines comparativos. Para esto se utilizó 1 gr de nanopartículas de Si, 200 mL de agua desionizada, 10 mL de NH₄OH (Hidróxido de amonio – Amoniaco) (con concentración de 5% en volumen) y 10 mL de HCl (con concentración de 5% en volumen). El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Se mezcla en un beaker las cantidades mencionadas de nanopartículas y agua desionizada
- La mezcla se sónica por 15 minutos
- Se mide el pH de la mezcla con el pH-metro. Se lleva el pH de la mezcla a 7 adicionando HCl si el pH inicial está por encima de dicho valor o adicionando hidróxido de amonio si está por debajo.

3.2. Síntesis de la magnetita

Según Lloret et al. [42] la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro magnético se puede realizar a través del método de co-precipitación de los cloruros férrico y ferroso en medio amoniacal. Para esto se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

Se deben adicionar 12 g de FeCl_3 en 50 ml de agua destilada y 6 g de FeCl_2 disueltos en 50 ml de HCl 0.2%. Con agitación constante durante 10 minutos, se deben agregar 25 ml de NH_3 25%. Posteriormente, se debe recoger el precipitado de Fe_3O_4 con un imán y se lava con agua destilada hasta eliminar el exceso de ion férrico el cual se caracteriza por su color naranja. Posteriormente el precipitado se seca a 60°C .

3.3. Síntesis de nanopartículas hierro/sílice tipo “Core Shell”

La síntesis de las nanopartículas con estructura núcleo-cáscara de óxido de hierro magnético-sílice se puede realizar siguiendo el método sol-gel o por el método de co-precipitación seguido por la síntesis de la cáscara de sílice. A continuación se explican cada uno de los métodos.

- **Síntesis por el método sol-gel:** Según Lu et al. [39], las nanopartículas de óxido de hierro magnético revestidas con cáscara de sílice, puede ser producida a través de la hidrólisis de un precursor sol-gel, que en este caso es tetraetil ortosilicato (TEOS). Según los autores existe una fuerte afinidad entre el óxido de hierro y la sílice, razón por la cual no es necesario promover a través de un procedimiento adicional la deposición y adhesión de la sílice sobre el óxido de hierro. El procedimiento que señalan es el siguiente:

Se diluyen 3 mL de un ferrofluido comercial base agua con 4 mL de agua desionizada y 20 mL de propanol o en su defecto se usan las nanopartículas de hierro magnético previamente sintetizadas.

Bajo continua agitación mecánica se agrega 0.5 mL de solución de amoníaco (30% wt) y una cantidad deseada de TEOS según el tamaño de partícula que se desee obtener. Para que se produzca la reacción, se deja la solución a temperatura ambiente agitando durante 3 horas. Las nanopartículas núcleo-cáscara pueden ser separadas a través de centrifugación a 4000 rpm y luego redispersadas en agua.

Debido a la presencia de cargas negativas en la superficie de las cáscaras de sílice, las nanopartículas magnéticas con estructura núcleo-cáscara obtenidas pueden formar dispersiones muy estables en agua sin necesidad de agregar otros surfactantes.

- **Síntesis por el método de co-precipitación + síntesis de la cáscara de sílice:** Según Lloret et al. [42] la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro magnético se puede realizar a través del método de co-precipitación de los cloruros férrico y ferroso en medio amoniacal. Para esto se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

Se deben adicionar 12 g de FeCl_3 en 50 ml de agua destilada y 6 g de FeCl_2 disueltos en 50 ml de HCl 0.2%.

Con agitación constante durante 10 minutos, se deben agregar 25 ml de NH_3 25%. Posteriormente, se debe recoger el precipitado de Fe_3O_4 con un imán y se lava con agua destilada hasta eliminar el exceso de ion férrico el cual se caracteriza por su color naranja. Posteriormente el precipitado se seca a 60°C . Luego, después del secado de las nanopartículas de hierro magnético se adicionan en el orden TEOS, etanol y amoníaco al 30%. Este proceso se debe realizar bajo agitación continua durante 40 minutos.

El secado se debe realizar a 120°C durante 24 horas. Finalmente se obtienen las nanopartículas con estructura núcleo cáscara de óxido de hierro magnético-sílice.

El método utilizado en este trabajo es el método por co-precipitación, debido a que no se tiene disponibilidad del ferrofluido para la síntesis por el método sol-gel. Además, el método por co-precipitación es un método simple que presenta buenos resultados y puede ser escalable a nivel industrial. Se plantean dos rutas diferentes, con el fin de ajustar parámetro al método de síntesis anterior.

- a) Tomar 30 mg de magnetita sintetizada previamente y agregar en el siguiente orden: 12.5 mL de TEOS, 12.5 mL de etanol, y NH₄OH al 30%. Agitar vigorosamente la mezcla durante 2 horas. Sonicar la misma durante 2 horas y secarla a 80°C durante 24 horas.

- b) Tomar 30 mg de magnetita sintetizada previamente y agregar en el siguiente orden: 12.5 mL de TEOS, 12.5 mL de etanol, y NH₄OH al 30%. Agitar vigorosamente la mezcla durante 5 horas. Centrifugar durante 30 min a 4500 RPM y secar a 80°C durante 24 horas.

La ruta que permite obtener nanopartículas CoreShell magnéticas es la ruta A.

3.4. Caracterización de nanopartículas de sílice

Las partículas sintetizadas fueron sometidas a análisis SEM (por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*), EDX y área superficial, y tamaño de agregado. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas de sílice.

Tabla 3. Rendimiento, tamaño de partícula y área superficial obtenida en nanopartículas de sílice sintetizadas

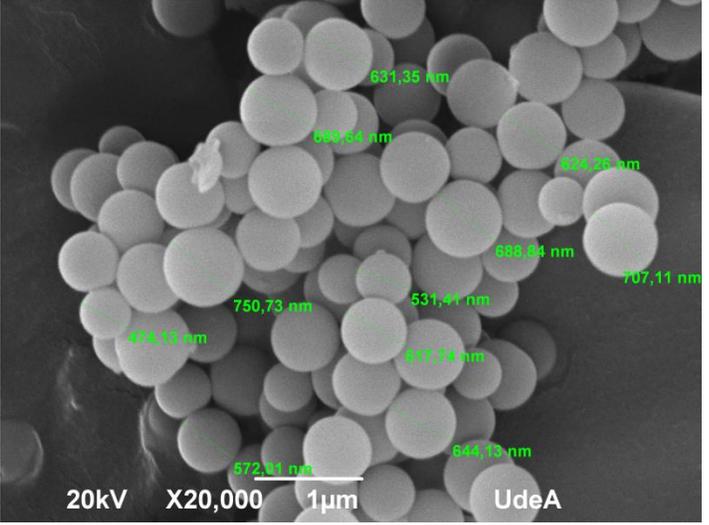
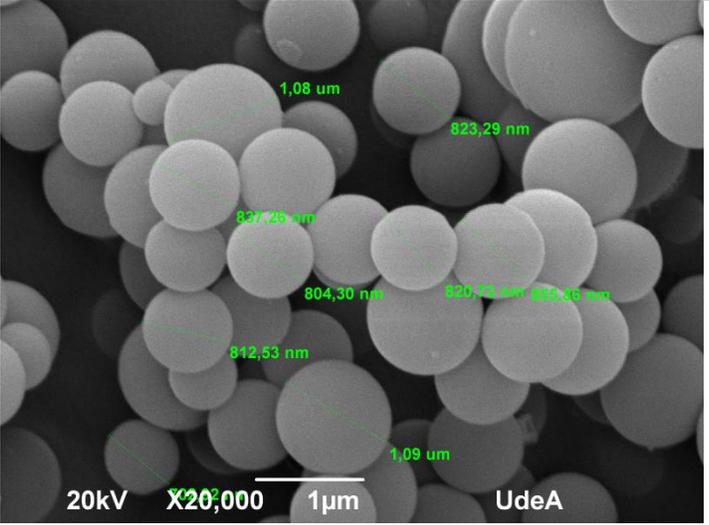
Muestra	Área superficial (m²/g)	Tamaño de agregado (nm)	Cantidad de nanopartículas recuperadas (g)
S (1)	8.8	138.3	2.6
S (2)	7	144.2	4.1
S (3)	28.7	150.33	0.31
S (3) Básica	9.8	158.7	-
S (3) Ácida	18.5	1197.85	-
Sílice Comercial	302.6	595.27	-
Sílice Comercial Básica	138.1	175.53	-
Sílice Comercial Ácida	237.9	175.96	-
Sílice Comercial Neutra	171.8	186.47	-

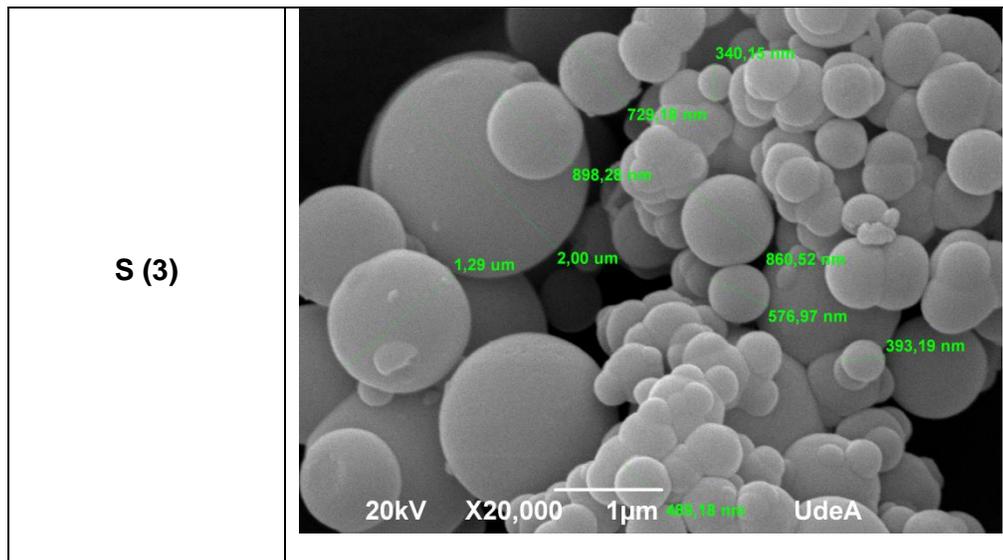
A partir de la Tabla 3, al comparar las 3 rutas de síntesis, las nanopartículas S (3) presentan un área superficial mayor, para esta ruta de síntesis la cantidad de TEOS utilizada fue de solo un 10% comparado con la ruta 1 o 20% comparado con la ruta 2. El tiempo de reacción en este caso fue de 8 veces más en comparación con las rutas 1 y 2 (24 horas de agitación). Al utilizar una cantidad menor de TEOS se obtiene una cantidad menor de nanopartículas en la ruta 3.

En la Tabla 4 se presentan las imágenes obtenidas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM (por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*), los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Minas. Las imágenes presentadas en la Tabla 4 son tomadas a 20000 aumentos.

A partir de las tres imágenes presentadas en la Tabla 4, se puede observar que para las nanopartículas de sílice sintetizadas a partir de la ruta 3, se obtienen nanopartículas con tamaños más pequeños (una proporción menor a 50nm) a pesar de que se presenta una distribución de tamaños variada, en la ruta 1 la distribución de tamaño es más homogénea y el tamaño aprox. es de 50-60 nm (Tabla 3).

Tabla 4. Imágenes estructura de las nanopartículas de Si sintetizadas

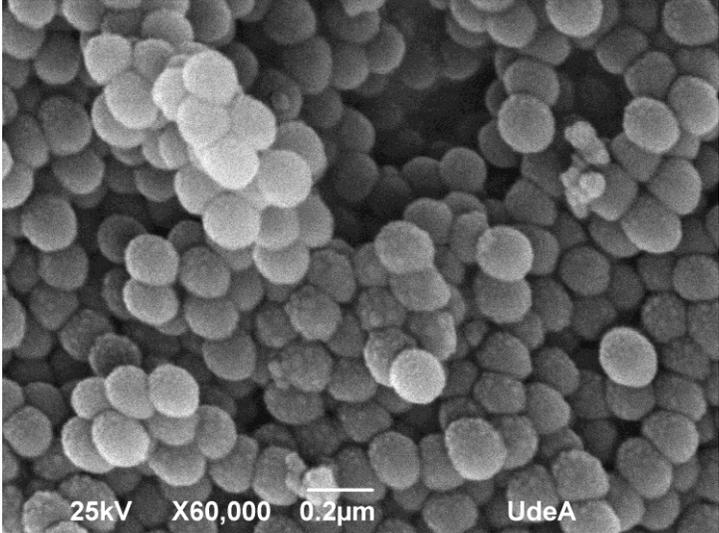
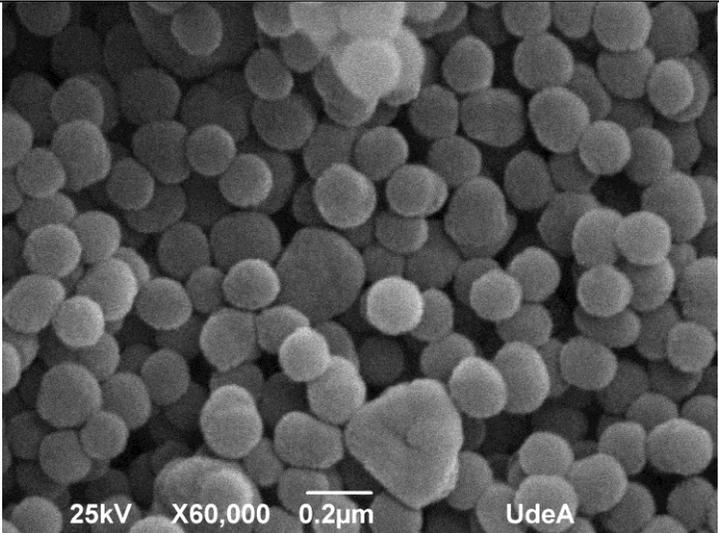
Nanopartícula	Imagen (Tomada a 20000X)
S (1)	 <p>20kV X20,000 1µm UdeA</p>
S (2)	 <p>20kV X20,000 1µm UdeA</p>



Con el fin de observar la variación estructural que se genera al someter las nanopartículas a tratamientos básicos y ácidos, se presentan las imágenes obtenidas de las nanopartículas de S (3) y se compara con las nanopartículas comerciales de Si (Ver Tabla 5). Las imágenes fueron tomadas a 60000 aumentos).

Inicialmente se observa la diferencia entre las nanopartículas sintetizadas y las nanopartículas comerciales, donde las nanopartículas comerciales presentan una distribución homogénea de nanopartículas de menor tamaño. Con respecto a la influencia del tratamiento ácido y básico, las nanopartículas sometidas a medio básico presentan una menor aglomeración de nanopartículas; Lo cual se puede contrastar con las imágenes obtenidas a un menor aumento (6 veces menor, ver Tabla 6).

Tabla 5. Imágenes estructura nanopartículas de Si – Medio ácido y básico

Nanopartícula	Imagen (Tomada a 60000X)
Si (3) Ácida	 <p>25kV X60,000 0.2µm UdeA</p>
Si (3) Básica	 <p>25kV X60,000 0.2µm UdeA</p>

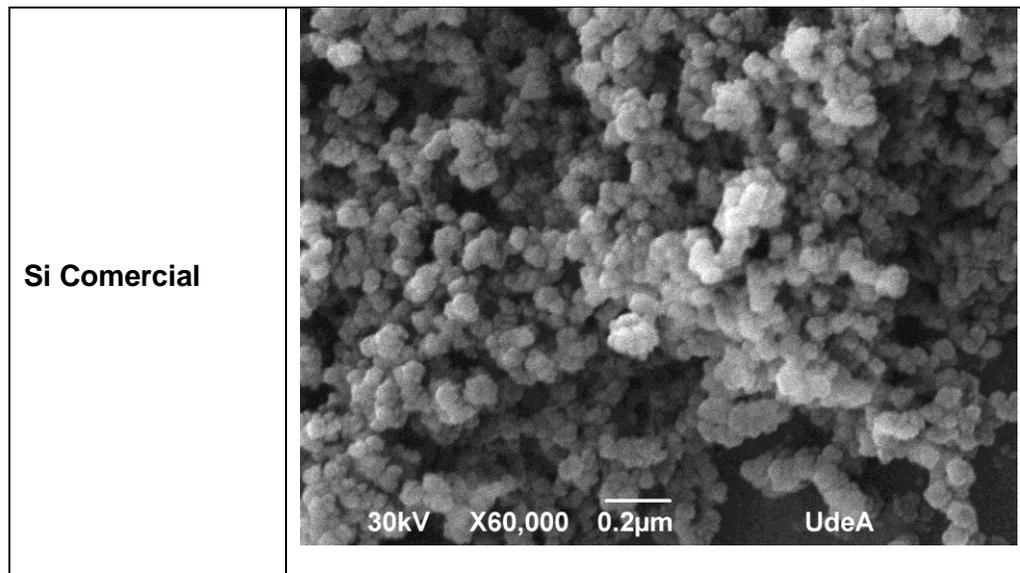
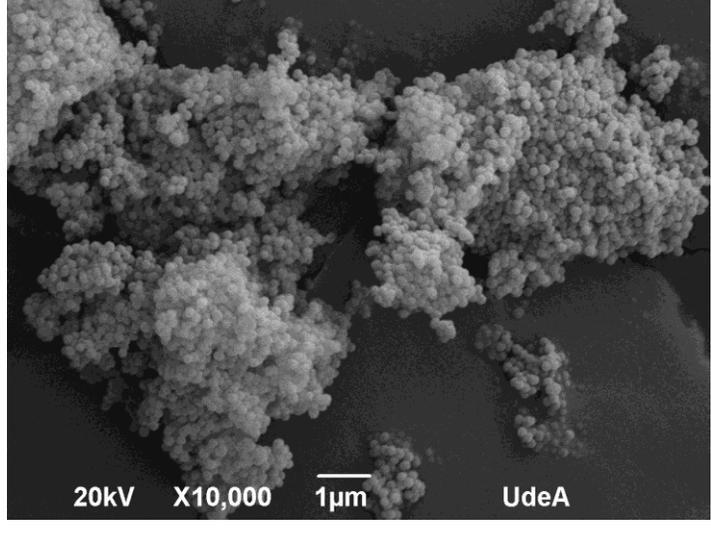
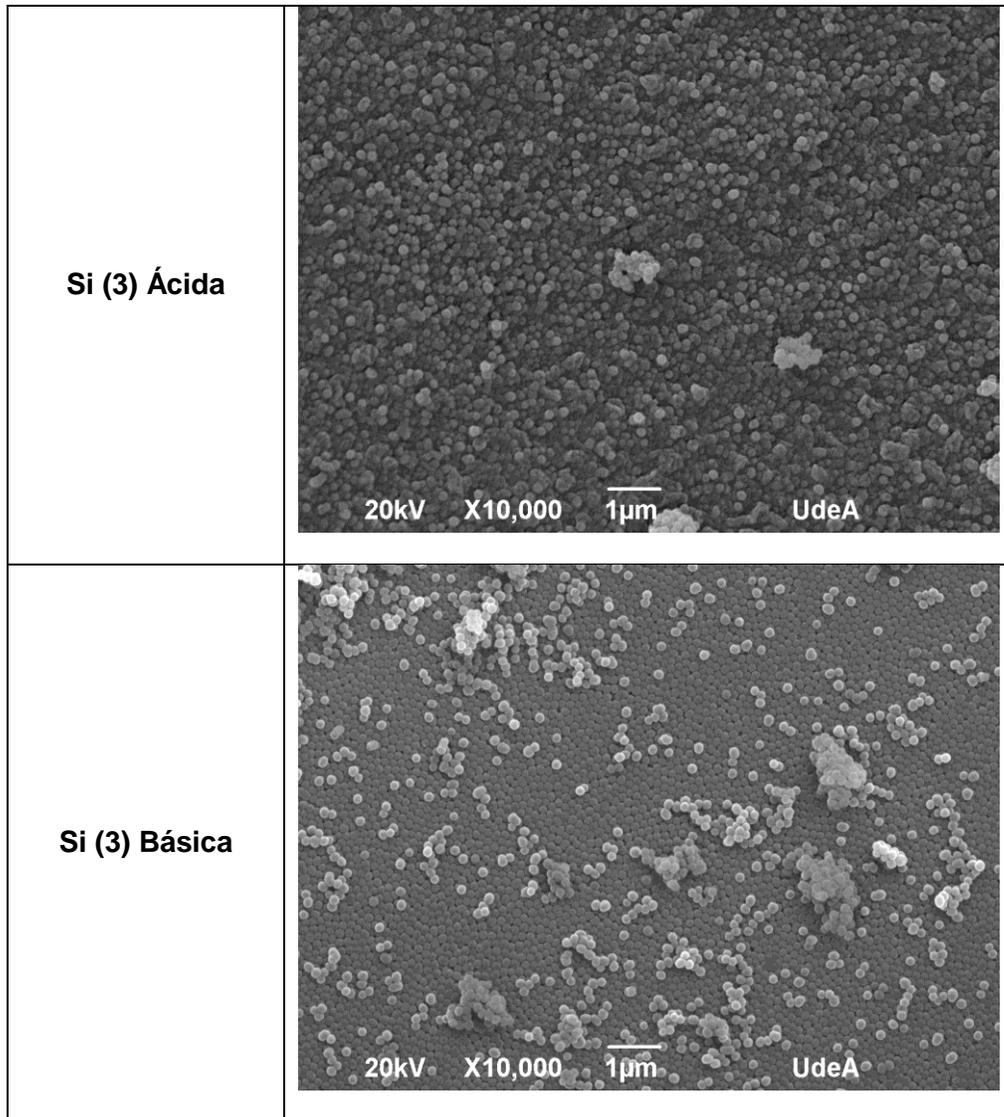


Tabla 6. Imágenes estructura nanopartículas de Si – Medio ácido y básico

Nanopartícula	I Imagen (Tomada a 10000X)
Si (3)	 <p>20kV X10,000 1µm UdeA</p>

The image shows several large, irregular clusters of nanoparticles. The magnification is X10,000, and the scale bar indicates 1 µm. The image was taken at 20 kV and is from UdeA.



Debido a las diferencias en distribución de tamaños, se utiliza nanopartículas comerciales para la realización de las pruebas experimentales de inhibición de finos. Las nanopartículas comerciales tienen un tamaño de 7 nm y una densidad de 0.037 g/cm³.

3.5. Caracterización de nanopartículas de hierro magnéticas

Bajo la primera etapa del procedimiento de co-precipitación, explicado en la sección

3.2 se obtienen nanopartículas de hierro magnéticas. Estas nanopartículas sintetizadas fueron funcionalizadas para obtener las nanopartículas Core-Shell con cáscara de sílice. El tamaño aproximado de las nanopartículas de hierro sintetizadas es de 40 nm. En la Figura 3 se presenta una imagen obtenido por medio de espectroscopia electrónica de barrido-SEM y se compara con las nanopartículas de magnetita comerciales. Las nanopartículas de hierro comerciales, magnetita Fe_3O_4 , fueron utilizadas para la impregnación de los lechos y tienen un tamaño de 50-100 nm.

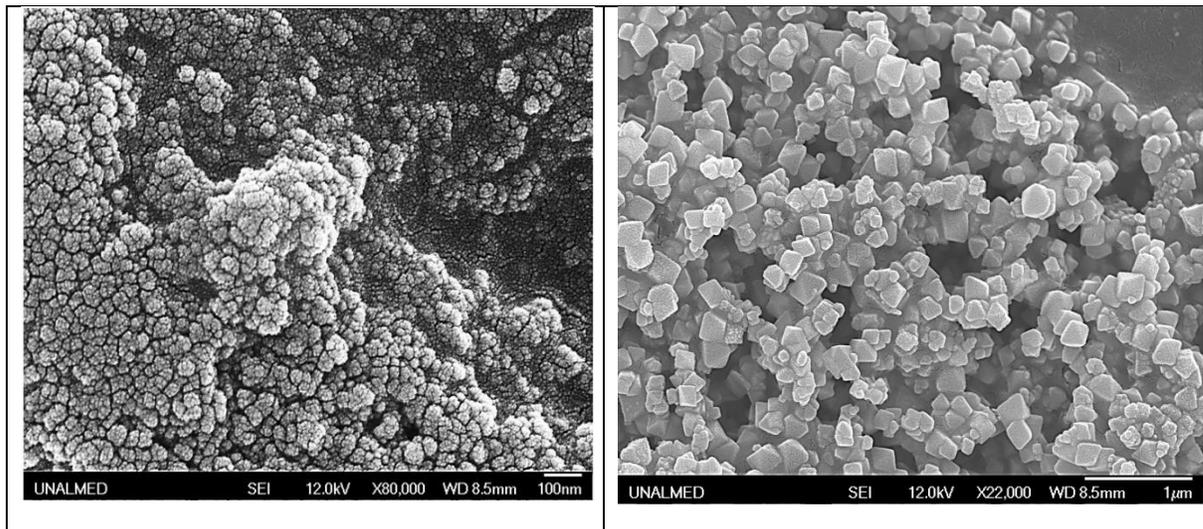


Figura 3 Imagen (SEM) de nanopartículas de hierro. (a) Nanopartículas de hierro sintetizadas (b) nanopartículas de hierro comerciales

3.6. Caracterización de nanopartículas tipo Core-Shell

Debido a su carácter magnético estas nanopartículas tienden a aglomerarse. Otra característica es que son hidrofóbicas, por lo cual al momento de realizar la impregnación a los lechos fue necesario utilizar una gota de polisorbato 80-tween 80, el cual es un tensoactivo no iónico, con el fin de dispersarlas en solución en agua desionizada. En la Figura 4 se presenta una imagen de las nanopartículas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido-SEM.

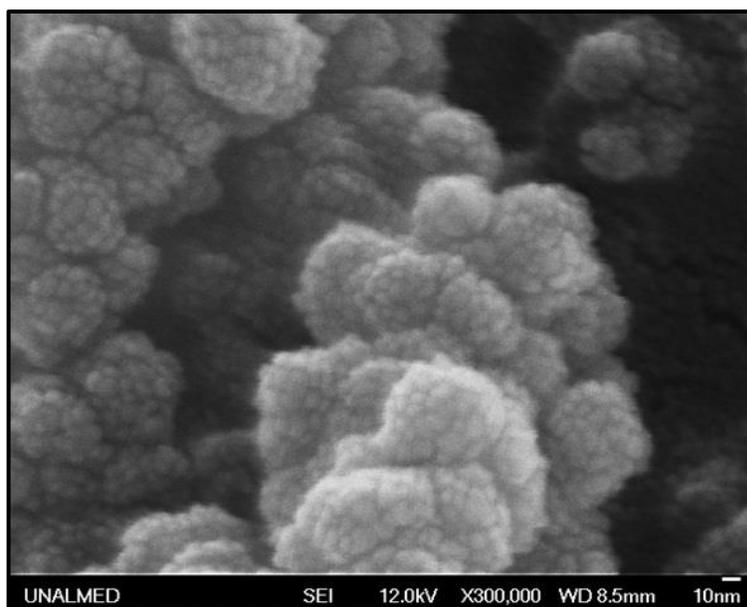


Figura 4 Imagen (SEM) nanopartículas CoreShell sintetizadas

El tamaño aproximado de las nanopartículas tipo Core Shell sintetizadas es de aproximadamente 52.6 nm. La distribución se presenta en la Figura 5.

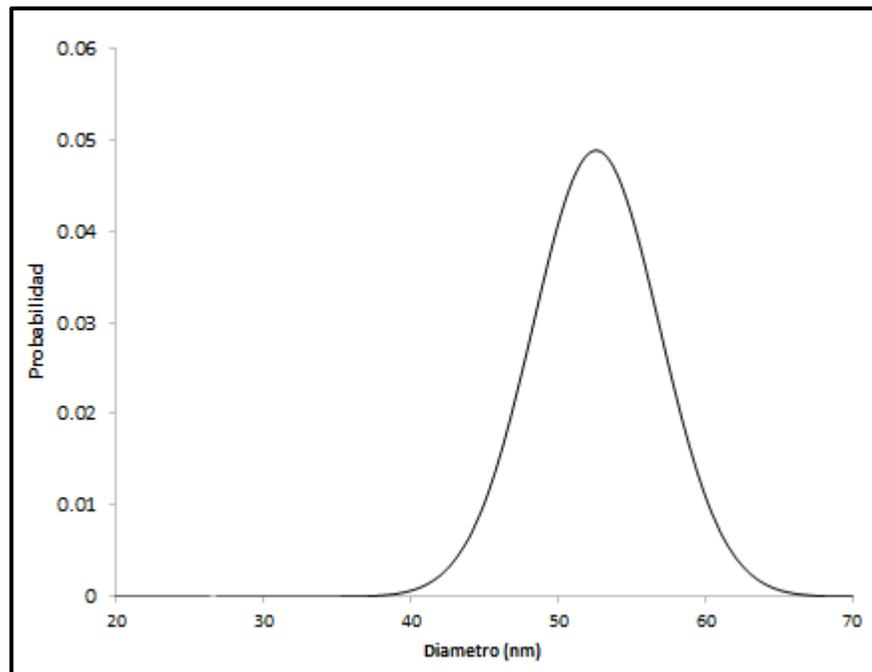


Figura 5 Campana de Gauss. Tamaño promedio de nanopartículas Core-Shell

Al analizarse las nanopartículas CoreShell por medio de EDX, se observa solo sílice superficialmente, lo que quiere decir que el núcleo de hierro está dentro, rodeado por esta capa de sílice.

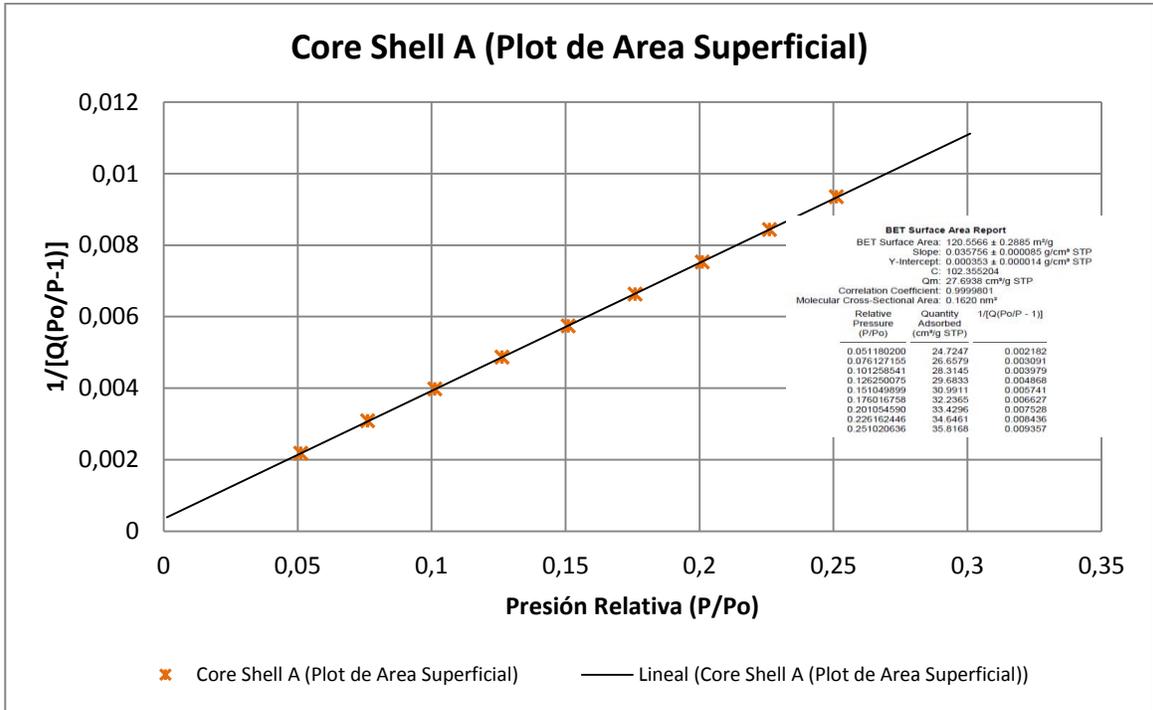


Figura 6 Caracterización de nanopartículas Core-Shell sintetizada por la ruta A

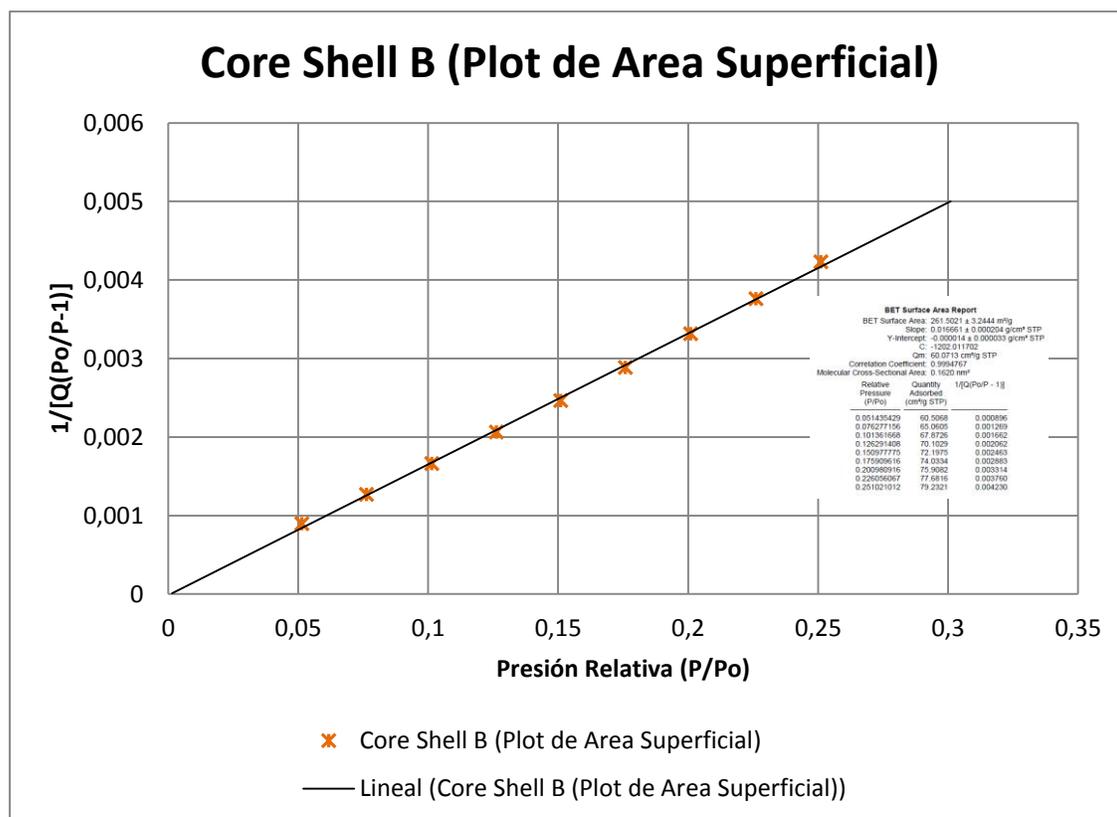


Figura 7 Caracterización de nanopartículas Core-Shell sintetizada por la ruta B

4.Pruebas Experimentales de adsorción de finos

Los lechos adsorbentes usados fueron preparados con arena Ottawa y esferas de vidrio. Se usaron dos tipos de lechos de arena: uno sometido a un proceso de lavado (lecho humectable al agua), otro sometido a un proceso de daño usando un crudo colombiano extrapesado de 6.4°API (lecho humectable al aceite). Cada uno de los tres tipos de lechos, fueron tratados con nanopartículas de sílice, hierro y sílice/hierro. La suspensión de finos se preparó con base en una composición promedio reportada por Ecopetrol [18], agregando partículas de caolinita (50%w) cuarzo (42%w) e illita (7%w) en agua desionizada.

En esta sección se presenta la preparación de la suspensión de finos, la preparación de los lechos, los procedimientos de análisis y resultados obtenidos.

4.1. Preparación y caracterización de suspensión de finos

La composición de finos se trabaja en una relación de 2 gramos de finos por cada 1000 ml de suspensión, se preparó con base en una composición promedio reportada por Ecopetrol [18], agregando partículas de caolinita (50%w) cuarzo (42%w) e illita (7%w). La suspensión de finos se prepara en agua desionizada, se sónica durante 2 horas y posteriormente es mantenida bajo agitación, con el fin de mantener una distribución homogénea de finos en solución durante cada prueba.

En la

Tabla 7 se presentan las propiedades de la suspensión de finos a 25°C.

Tabla 7. Propiedades de los fluidos a 25°C

Muestra	Densidad (g/cm³)	Viscosidad (cp)	pH
Suspensión de finos	0,9956	1.37	9.8

4.2. Preparación de los lechos

A continuación se presentan los procedimientos para la preparación de los lechos utilizados. Para la preparación de los lechos adsorbentes se hace uso de esferas de vidrio de un radio promedio de 0.5 cm y arena Ottawa tamizada por las mallas 30/40 y 10/20, cada lecho tiene un 50% de cada una, tanto la arena humectable al agua y la arena humectable, el total de arena en el lecho fue de 70 gramos. Con respecto a las esferas se utilizaron la cantidad necesaria para obtener la misma altura de lecho que la arena. En la Tabla 8 se presentan las características de los lechos utilizados. En total fueron evaluados 12 lechos diferentes.

Tabla 8. Características lechos utilizados

Lecho	Características
Esferas de vidrio 1	Utilizado como blanco
Esferas de vidrio 2, 3 y 4	Impregnadas con nanopartículas de sílice, Hierro (Fe_3O_4) y Coreshell
Arena 1	Utilizado como blanco
Arena 2, 3 y 4	Impregnadas con nanopartículas de sílice, Hierro (Fe_3O_4) y Coreshell
Arena 5	Arena dañada por asfaltenos (A partir de un crudo extrapesado de 8°API, Densidad: $1,0143 \text{ g/cm}^3$ y Viscosidad de $4,32 \times 10^5 \text{ cp}$ a 25°C). Contenido de asfaltenos del 16%.
Arena 6, 7 y 8	Impregnadas con nanopartículas de sílice, Hierro (Fe_3O_4) y Coreshell

El procedimiento a seguir para la adecuación de los lechos de esferas de vidrio, es el siguiente:

- Se lavar las esferas con jabón y agua destilada para luego sonicarlas en un baño de etanol a 60°C durante 2 horas.
- Se separan las esferas en cuatro grupos, las que servirán de blanco y las que serán impregnadas con las nanopartículas.
- Se preparan los 3 nanofluidos al 1%wt, con nanopartículas sílice, hierro y coreshell.

- Los nanofluidos se sonicán a 40°C durante 4 horas.
- Se sumergen las esferas de vidrio completamente en cada solución y se secan a 120°C hasta que se evapore cualquier remanente de humedad.

Para la preparación de los lechos de arena sin daño el procedimiento es el siguiente:

- Se lava la arena con agua destilada y se filtra hasta que el agua no presente color alguno y posteriormente se seca a 120°C. Se separa en 4 fracciones, tres de ellas a ser tratadas con nanofluidos de sílice, hierro y coreshell.
- Una vez preparados los nanofluidos, como se mencionó anteriormente, las fracciones de arena se sumerge en cada uno de los fluidos, de manera que la cubra completamente y se agita durante 6 horas a 60°C y 500 rpm.
- Posteriormente la arena se seca a 120°C para eliminar el agua.

Para simular el medio poroso dañado la arena se daña con un crudo extrapesado de 6.4°API y contenido de asfaltenos de 16.5% wt.

- Se prepara una solución n-heptano/crudo en relación 40ml/1g con el fin de favorecer la precipitación de asfaltenos.
- La arena se sumerge en la solución a 40°C durante 24 horas, con agitación constante a 500 rpm.
- La arena se seca a 120°C para luego ser lavada con n-heptano y retirar residuos de crudo en la arena y luego con agua destilada hasta que el agua no presenta color alguno.
- La muestra se seca a 120°C para retirar cualquier remanente de agua y solvente.

A partir de la arena dañada se separa en cuatro fracciones, tres de ellas para ser tratadas con el nanofluido, el procedimiento es el siguiente:

- Una vez preparados los nanofluidos, como se mencionó anteriormente, las fracciones de arena se sumerge en los nanofluidos, de manera que la cubra completamente y se agita durante 6 horas a 60°C y 500 rpm.
- Posteriormente la arena se seca a 120°C para eliminar el agua. A manera de ejemplo, en la Figura 8 se presenta una fotografía de la arena 30/40 después de cada preparación.



Figura 8 Arena 30/40 (a) Después del lavado, (b) Después de daño y (c) Después del tratamiento con nanopartículas de sílice.

4.3. Montaje y descripción del procedimiento de operación

En la Figura 9 se presenta un esquema del montaje experimental para realizar la prueba. En la parte superior se sostiene la suspensión preparada (2) y por fuerzas gravitacionales se deja pasar un volumen poroso por el medio del lecho adsorbente (3), de tal forma que a la salida la solución pase por un papel filtro (4) con ayuda de la bomba de vacío (6). El papel filtro se seca y se pesa para determinar el contenido de finos presente con el fin de construir una curva de concentración contra volumen poroso. El lecho adsorbente empacado con arena se prepara con 50% de la arena 10/20 y 50% de la arena 30/40 de tal forma que la arena con mayor tamaño de grano se encuentra en la parte inferior.

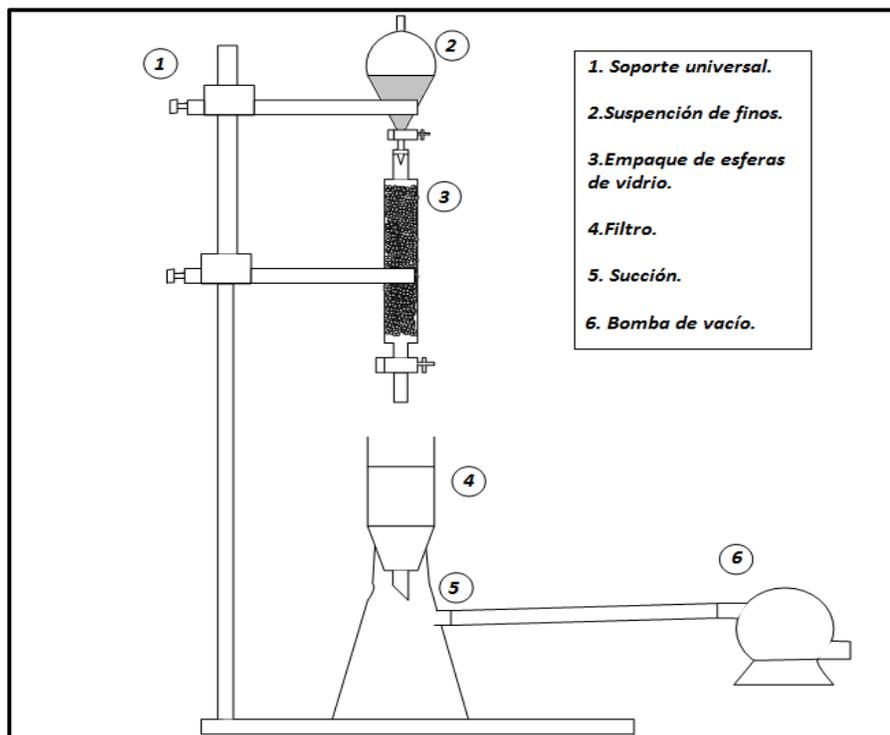


Figura 9 Esquema del montaje para realizar las pruebas de adsorción [3].

Se deja pasar la cantidad de volúmenes porosos necesarios para saturar el lecho, esto se evidencia en la cantidad de finos que quedan en el papel los cuales deben coincidir con la concentración inicial del volumen poroso. En la Tabla 9 se presenta el volumen poroso medido para cada tipo de lecho y la cantidad de finos presente en cada volumen poroso.

Tabla 9. Volumen poroso de cada lecho

Lecho	Volumen poroso (ml)	Cantidad de finos en cada volumen poroso (g)
Esferas de vidrio	28.5	0.057
Arenas humectables al agua	9.4	0.018
Arenas con daño por asfaltenos	5.2	0.01

4.4. Resultados y discusión

En la Figura 10 se presenta el comportamiento de esferas de vidrio sin impregnar e impregnadas con nanopartículas al fluir los volúmenes porosos compuestos por la solución de finos. En el caso de la curva de esferas de vidrio sin impregnar no se observa ninguna retención del soluto lo que muestra que no se presenta ningún fenómeno adsorptivo.

Se observa que al impregnar nanopartículas a las esferas de vidrio, se presenta un fenómeno adsorptivo debido a que el nanomaterial adsorbe cierta cantidad del soluto, representados como los finos en suspensión. A bajos volúmenes porosos inyectados, se observa para las esferas impregnadas con los tres tipos de nanopartículas, que el efluente empieza a salir del lecho con cierta concentración de finos. Para el caso de las nanopartículas CoreShell al tercer volumen poroso el lecho llega al punto de saturación, esto se debe a que la adhesión de las nanopartículas en la superficie de la esfera de vidrio fue mínima, de los 0.285 gramos de nanopartículas que se impregnaron en la superficie del material el 50% se desprendió y salió antes de iniciar con el primer volumen poroso. Para el caso de las esferas impregnadas con magnetita, solo el 2% se desprendió antes del primer volumen poroso y en el caso de las esferas impregnadas con sílice se desprendió el 12%. Con respecto a las esferas impregnadas con nanopartículas de sílice y magnetita las que presentan una mayor retención son las de magnetita, esto debido a su naturaleza magnética. Las nanopartículas Core-Shell por la ruta de síntesis llevada a cabo pierden capacidad magnética.

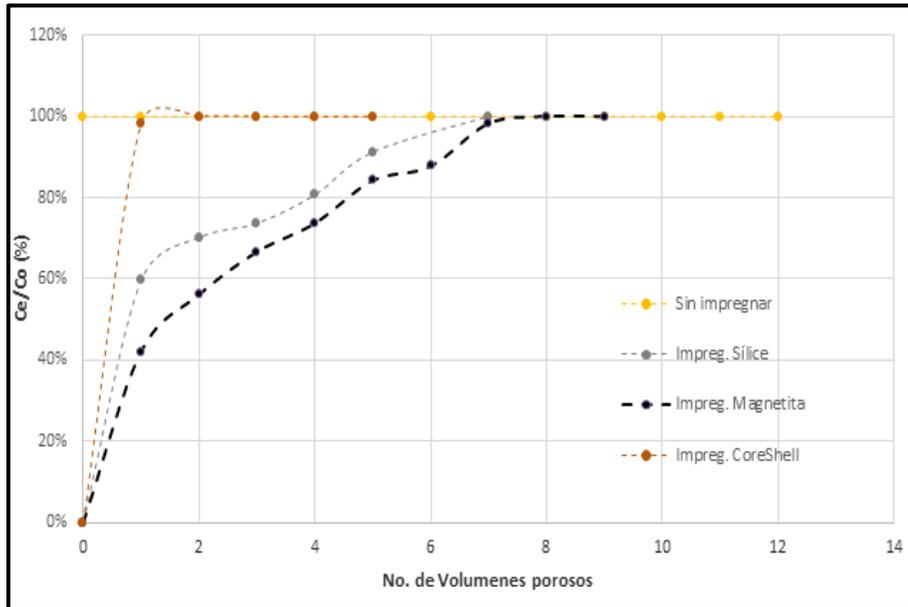


Figura 10 Inhibición de migración de finos esferas.

En la Figura 11 se presenta el comportamiento para los lechos de arena humectables al agua. Para la arena sin ningún tipo de impregnación se observa una retención nula. Para el caso de las arenas impregnadas con nanopartículas, estas tienen un efluente libre de finos hasta el segundo volumen poroso. Al igual que el caso de las esferas, la magnetita permite una mayor retención de finos. En el caso de la arena impregnada con nanopartículas CoreShell y Sílice, presentan comportamientos similares, y su saturación se presenta en el volumen poroso inyectado No. 10, un volumen poroso antes que la arena impregnada con magnetita. En este caso las nanopartículas tuvieron una mayor adherencia a la superficie de la arena, la pérdida de nanopartículas core-shell fue menor al 10%, por lo cual la retención de finos comparada con los lechos de esferas es superior.

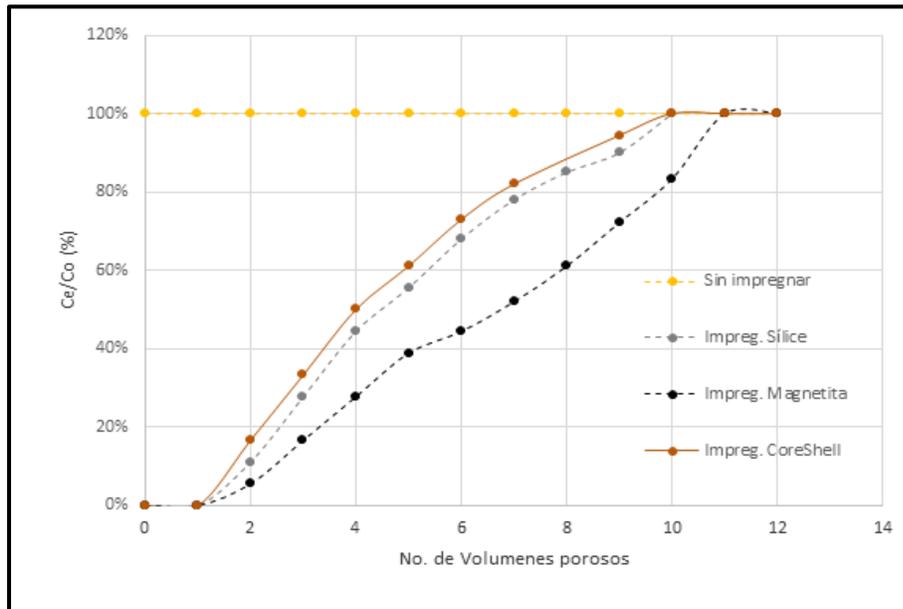


Figura 11 Curvas Inhibición de migración de finos en arena.

En la Figura 12 se observa una tendencia similar a los lechos anteriores, el lecho con mayor capacidad de retención es para el lecho impregnado con magnetita. En este caso no hubo pérdida de nanopartículas, el 100% de nanopartículas fue retenido en la superficie de la arena. Por otro lado en la arena con daño, el lecho permite adicionar una mayor cantidad de volúmenes porosos antes de que el efluente empiece a salir con una mayor cantidad de finos. Los resultados presentados en el Figura 12, concuerdan con los resultados presentados por Ogolo et al. [27], los cuales reportan que la presencia de hidrocarburos en arenas tiene una influencia positiva en el rendimiento de las nanopartículas.

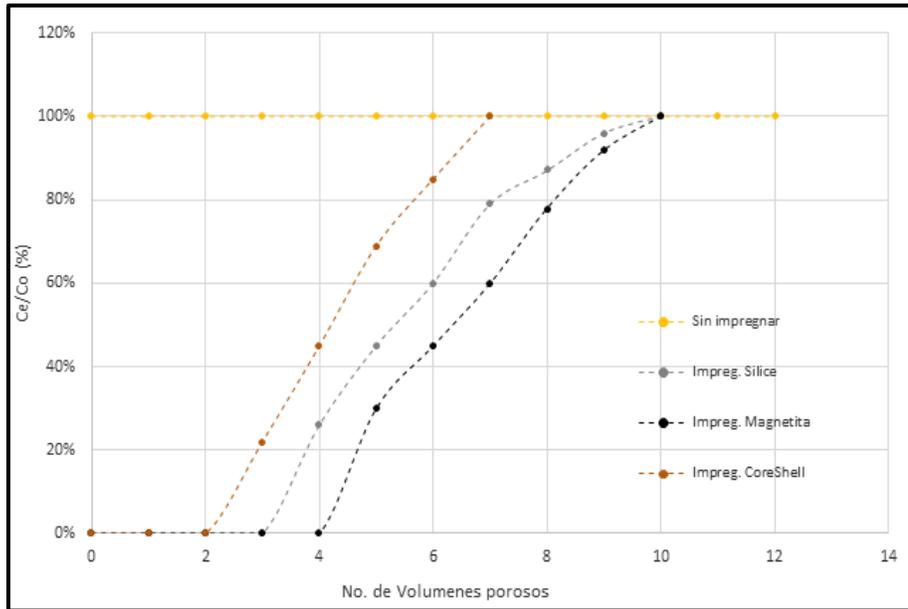


Figura 12 Inhibición de migración de finos en arena con daño.

Comparando los resultados anteriores para la magnetita se observa que el grado de saturación para el lecho de arena humectable al agua se establece alrededor del volumen poroso 11, para la arena con daño en el volumen 10 y para las esferas en el volumen 8. Por lo común, el tiempo de saturación, decrece al decrecer la altura del lecho, al aumentar el tamaño de partícula del adsorbedor, al incrementar el flujo del fluido a través del lecho y al crecer el contenido inicial de soluto de la alimentación.

5. Estabilización de Finos en lechos de arena – inhibidor comercial.

En esta segunda etapa del proyecto, se utiliza un nanofluido comercial a base de sílice y alúmina. Se preparan cinco concentraciones diferentes de tratamiento, utilizando salmuera de KCl para reducir la concentración original de 3.6% a 1%, 0.5%, 0.01%, 0.05% y 0.025%. La suspensión de finos es preparada con micropartículas de Illita, Caolinita y Cuarzo en una salmuera con KCl. Cada volumen poroso tiene una concentración de finos de 2400ppm, un 2% respecto del peso del lecho de arena.

5.1. Preparación del lecho y procedimientos de operación

Para la preparación de los lechos adsorbentes con arena se utiliza arena de Ottawa. Tres lechos fueron preparados:

- 1) Lecho humectable al agua (arena lavada).
- 2) Lecho humectable al aceite, una arena dañada utilizando un crudo Cupiagua de 38°API
- 3) Lecho tratado con la suspensión de nanopartículas.

El procedimiento es el siguiente:

- Se lava la arena con agua desionizada y se filtra hasta que el agua no presente color alguno. Posteriormente las arenas se secan a 120°C. La arena después del proceso de lavado se utiliza como la arena humectable al agua.

- Para simular el medio poroso humectable al aceite, la arena fue sometida a un proceso de daño con un crudo Cupiagua de 38°API. Para inducir el daño en la arena se prepara una solución n-heptano y crudo en relación volumétrica en relación 40ml/1g con el fin de favorecer la precipitación de asfaltenos.
- La arena se sumerge en la solución durante 24 horas a 40°C y se agita constantemente a 500 rpm.
- Posteriormente la arena se seca a 120°C para luego lavarla con n-heptano y retirar residuos de crudo, y con agua destilada hasta que no presente color alguno.
- Finalmente la muestra se seca a 120°C para retirar cualquier remanente de agua y solvente.

Se realizó una prueba de humectabilidad para corroborar el cambio del medio poroso humectable al aceite. Se utilizó un núcleo ciego el cual fue preparado compactando el lecho, una vez se tuvo el núcleo se procedió a adicionarle una gota de agua a la superficie del núcleo, donde se observó que la gota no fue absorbida por el núcleo y el ángulo de contacto fue superior a 90°.

Los 5 tratamientos de nanopartículas, se inyectan cada uno en contra-corriente hasta completar un volumen poroso, posteriormente se deja reposar dentro del lecho por 12 horas para asegurar la adsorción de las nanopartículas en los granos de arena.

En montaje experimental es el mismo utilizado en las pruebas de inhibición anteriores, el cual se presenta en la Figura 9.

5.2. Resultados y discusión

En la Figura 13 se presentan las curvas de avance hasta llegar al equilibrio en los lechos empacados humectables al agua.

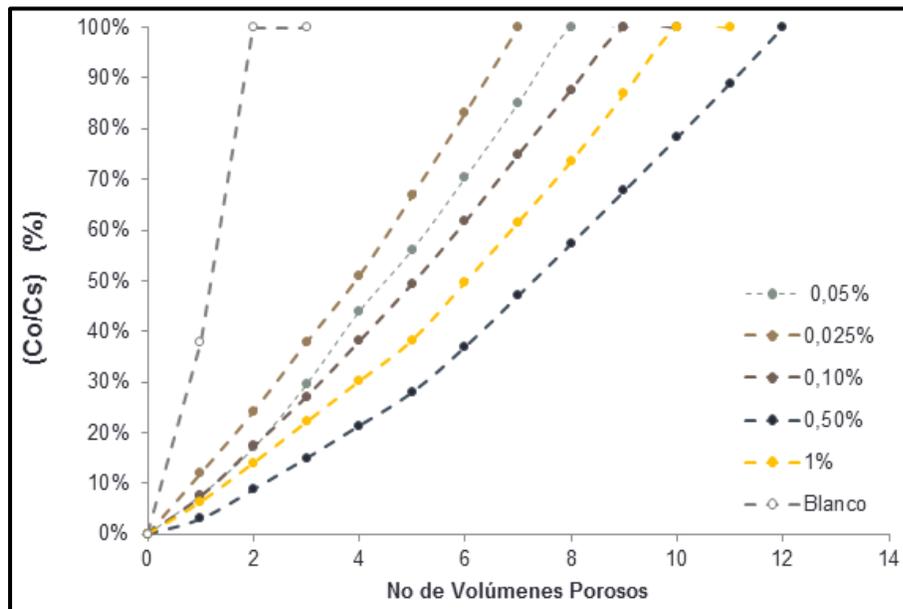


Figura 13 Curvas de avance porcentual de lechos de arena humectables al agua.

En la Figura 13 se presenta la evaluación del tratamiento utilizado a diferentes concentraciones en salmuera, se puede inferir que la adición del nano-fluido genera inhibición a la migración de finos, y que al aumentar la concentración de nanopartículas desde 0 hasta 0,5% wt mejora la inhibición y el control a la migración de finos, hasta concentraciones superiores al 0,5%wt de nanopartículas.

Se espera que al aumentar el contenido de nanopartículas en el lecho puede generar un taponamiento en las gargantas o una disminución en los volúmenes de poro por fenómenos de atracción, de agregación y por diferencia de cargas entre las nanopartículas y los finos migrantes de arcillas de cuarzo, illita y caolinita en los lechos. Es de notar que la mejor concentración de nanopartículas para el control e inhibición de las partículas finas de arcillas es la de 0,5%wt de nanopartículas, llegando al equilibrio de adsorción en el doceavo volumen poroso.

Las concentraciones de 0,025%wt, 0,05%wt y 0,1%wt de nanopartículas muestran mejoras en la reducción de la migración de finos, donde se ve una tendencia, la cual a medida que la concentración del tratamiento aumenta mejora el control e inhibición a la migración de partículas finas. A concentraciones superiores al 0,5%wt de nanopartículas

se observa que el tratamiento pierde su efecto en el control de la migración de las partículas finas, ya que a concentraciones superiores de 0.5%wt se satura el lecho de nanopartículas y al inyectar los finos estos arrastran el tratamiento por fenómenos de atracción y aglomeración.

En el caso de la curva de ruptura de la arena humectable al agua sin ninguna impregnación de nanopartículas, se observa que llega al equilibrio casi inmediatamente (segundo volumen poroso), lo que describe que no se presentan fenómenos de adsorción o atracción entre la arena y los finos migrantes en el lecho.

Tabla 10. Características de los lechos humectables al agua.

Concentración Tratamiento Preparada %wt	Concentración Tratamiento Adsorbido en Roca %wt	Cantidad de Finos Adsorbida (g)	Cantidad de Finos No adsorbidos (g)	Capacidad de Retención (%)	Migración (%)
Blanco	Blanco	0,03	0,82	0,03	0,97
0,025	0,0175	0,08	0,77	0,09	0,91
0,050	0,035	0,09	0,75	0,11	0,89
0,100	0,07	0,11	0,74	0,12	0,88
0,500	0,35	0,21	0,64	0,25	0,75
1,000	0,7	0,17	0,67	0,20	0,80

La Tabla 10 presenta los lechos humectables al agua con las diferentes concentraciones de tratamiento. Al comparar la cantidad de finos retenidos por las nanopartículas adheridas al lecho de arena en peso y porcentual, la cantidad de finos retenida incrementa al incrementar la concentración en peso de nanopartículas, viéndose un máximo control a la migración de finos con una concentración de 0.5%wt de nanopartículas, encontrándose mejoras en la migración de finos del 22%.

Para realizar esta comparación, se realizó la experimentación haciendo fluir en el lecho la mayor cantidad de finos soportada en todas las pruebas, es decir un volumen de 384 ml, equivalente a 0,85 gr de partículas finas.

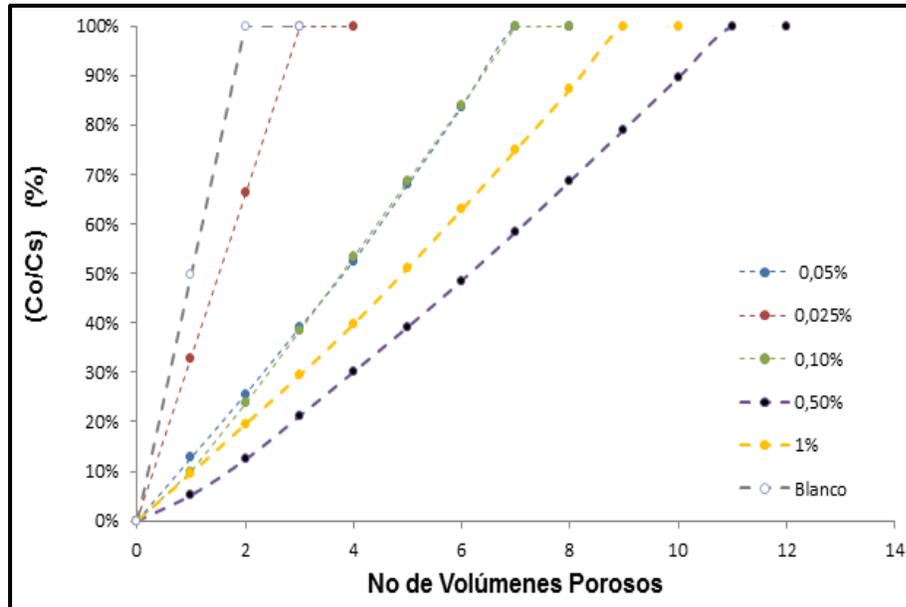


Figura 14 Curvas de ruptura en el equilibrio de lechos de arena humectables al aceite.

En la Figura 14 se muestran las curvas de ruptura en el equilibrio para los lechos de arena humectables al aceite, donde se puede observar que la interacción de las nanopartículas sobre las partículas finas de arcillas, causan control e inhibición a la migración de los finos en los lechos humectables al aceite. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** también se puede observar al igual que en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, que la concentración de 0,5%wt de nanopartículas en salmuera es la que mejor se desempeña como inhibidor en la migración de finos, en este caso retuvo hasta 11 volúmenes porosos, mientras que las otras concentraciones alcanzan el equilibrio entre el tercero y octavo volumen poroso.

Para la curva de ruptura del lecho de arena humectable al aceite sin nano-tratamiento muestra el mismo comportamiento del lecho humectable al agua sin nano-tratamiento, llegan al equilibrio al segundo volumen poroso.

La diferencias de humectabilidades mostro que, para la arena humectable al crudo el caudal de finos es superior debido a que el lecho es hidrófobo y el agua fluye con mayor

facilidad, lo que generó menor tiempo de interacción entre las nanopartículas adheridas al lecho y el flujo de finos, disminuyendo la actividad adsorptiva de las nanopartículas. El lecho humectable al agua, al poseer afinidad al agua tenía menor caudal, el cual causó que los finos migrantes en el lecho tuvieran mayor interacción con las nanopartículas generando un efecto positivo en la retención de las partículas finas.

Haciendo un comparativo entre la Figura 13 y Figura 14, se puede decir que, la mejor concentración de nanopartículas es de 0,5%wt y que al tener un concentración de superior o igual al 1%wt de nanopartículas, el tratamiento ya no es efectivo para el control e inhibición de partículas finas como muestra la Figura 15.

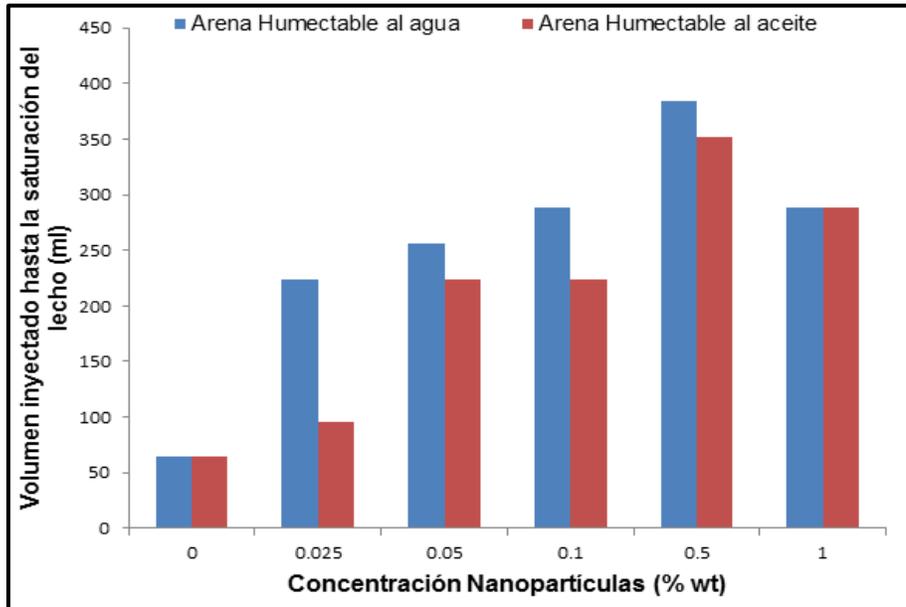


Figura 15 Comparación de resultados de volúmenes inyectados de finos vs concentración en peso de nanopartículas para lechos humectables al agua y al aceite.

La Figura 15 presenta la afinidad del tratamiento a los lechos humectables al agua, donde se evidencia mayores retenciones de partículas finas y un control a la migración de estas. Se puede deducir que a concentraciones menores a 0,5% y mayores a este mismo valor no serían las ideales para el control e inhibición de la migración de estos finos de caolinita, illita y cuarzo en los lechos empacados de arena humectable al agua y al aceite.

La Tabla 11 presenta el comportamiento de las diferentes concentraciones de nanopartículas en salmuera para los lechos humectables al aceite, mostrando que a diferencia de los lechos humectables al agua, para una concentración de 0.5%wt de nanopartículas se tuvo una retención del 13%, disminuyendo su capacidad de retención en 12% por la diferencias de humectabilidades y alteración del medio poroso.

Tabla 11. Características de los lechos humectables al aceite.

Concentración Tratamiento Preparada %wt	Concentración Tratamiento Adsorbido en Roca %wt	Cantidad de Finos Adsorbida (g)	Cantidad de Finos No Adsorbida (g)	Capacidad de Retención (%)	Migración (%)
Blanco	Blanco	0,0004	0,77	0,00	1,00
0,025	0,02	0,0064	0,77	0,01	0,99
0,050	0,04	0,0624	0,71	0,08	0,92
0,100	0,08	0,0524	0,72	0,07	0,93
0,500	0,40	0,1029	0,67	0,13	0,87
1,000	0,80	0,0852	0,69	0,11	0,89

5.3. Aplicación del modelo DVLO

En esta sección se presenta el modelamiento energético que pretende explicar el fenómeno de adsorción de finos mediante la adición de nanopartículas a los lechos de arena. Se realizó la evaluación del modelo DLVO, evaluando el tratamiento a dos concentraciones, una alta y una baja, con el objetivo de determinar las diferencias significativas en la energía de interacción total, que permita entender fenomenológicamente la adsorción de partículas finas en la superficie del lecho de sílice.

La Tabla 12, presenta las constantes contribuyentes al cálculo de la energía total de interacción del sistema.

Tabla 12. Constantes involucradas en el cálculo de V_t

Símbolo	Termino	Valor
e	Constante Dieléctrica	6,94E-10
a_p	Radio de Partícula	4,00E-05
k	Longitud Debye Inversa	1,04E+08
T	Temperatura	297
Ah	Constante Hamaker	6,00E-21
Kb	Constante de Boltzmann	1,38E-23

La Figura 16 presenta las energías de interacciones obtenidas después de aplicar el modelo propuesto por la teoría DVLO.

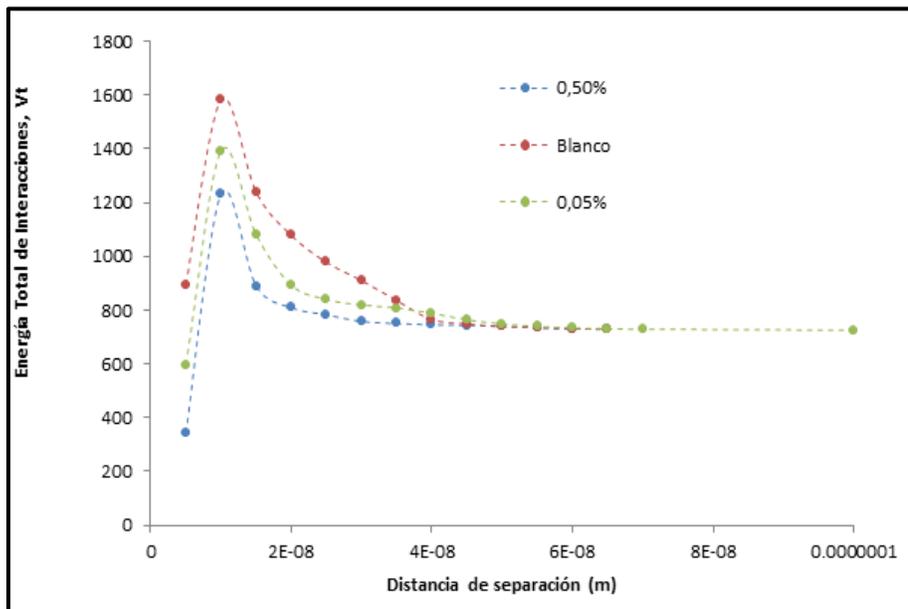


Figura 16 Energía de interacciones totales del sistema en relación con la distancia de separación, para arena humectable al agua.

La Figura 16 presenta la energía total de interacciones del sistema en relación a la distancia de separación entre la superficie del lecho de arena humectable al agua y las partículas finas. Se nota que a distancias superiores a 60 nanómetros el sistema presenta una energía de interacciones constante, esto se puede interpretar como la no interacción entre las partículas finas y la superficie principal (lecho con nanopartículas), por tanto a distancias superiores a 60 nanómetros no hay retención de finos.

Se observa que a concentraciones bajas de tratamiento, la energía de interacción decrecen levemente en relación al blanco, esto debido a un cambio en el potencial de carga de la superficie del lecho, este parámetro es muy importante debido a que tiene influencia en la intensidad del campo eléctrico resultante entre la capa dispersa y la capa móvil, donde la capa dispersa es la capa más próxima a la superficie donde hay un equilibrio de las cargas eléctricas, y la capa móvil es el punto donde las cargas aún continúan migrando, por tanto si el valor de potencial de superficie cambia habrá un movimiento orientado de las cargas que se encuentran en el sistema, por tanto un movimiento orientado de las partículas finas, hacia la superficie del lecho.

El hecho de disminuir la energía se interpreta como un aumento de la fuerza repulsiva, la cual tiene mayor influencia en la retención de finos en comparación con las fuerzas atractivas [29]. Por esta razón a concentraciones elevadas de nanopartículas, el cambio en el potencial de superficie es mayor, lo que indica un delta energético mayor, por tanto se da la retención de cargas en mayor medida y por esto existe mayor capacidad en la retención de las partículas finas. Igualmente, a distancias superiores de 60 nm se observa que las energías no varían, por tanto no se da ninguna retención de partículas finas. Este comportamiento se presenta a la misma distancia independientemente del tratamiento adicionado.

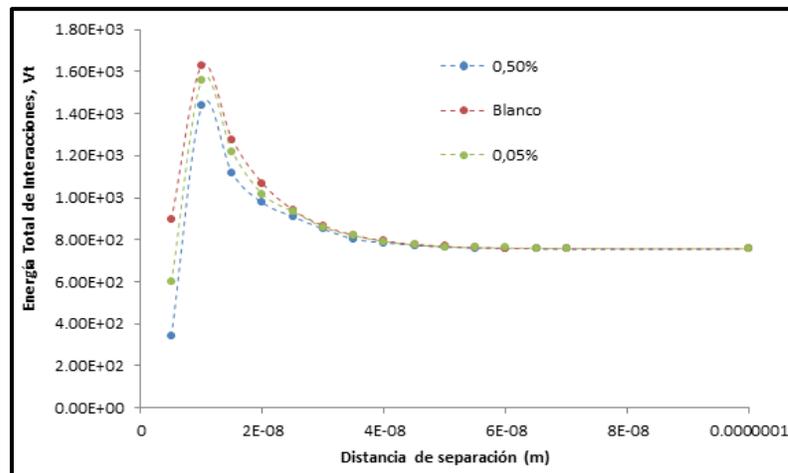


Figura 17 Energía de interacciones totales del sistema en relación con la distancia de separación, para arena humectable al aceite.

La Figura 17 presenta la energía total de interacciones del sistema en relación a la distancia de separación entre la superficie del lecho humectable al aceite y las partículas finas. Se mantiene la tendencia energética mostrada en la Figura 16. Se observa que a distancias superiores a 60 nanómetros el sistema presenta una energía de interacciones constante, esto se puede interpretar como la no interacción entre las partículas finas y la superficie principal (lecho con nanopartículas), por tanto a distancias superiores a 60 nanómetros no hay retención de finos.

Por lo general la superficie de sílice presentan partículas cargadas negativamente, las nanopartículas de alúmina poseen carga positiva [27], por tanto se atraen entre sí y crean una variación en el campo eléctrico presente en el sistema en contacto con las partículas finas, esa variación genera una descompensación energética de las partículas de finos, por tanto comienzan a acercarse a la superficie que se encuentra con un valor de potencial de superficie nuevo. Al momento de adicionar crudo a la superficie de la arena, se agregan mayor cantidad de cargas negativas a las ya existentes en el lecho, por tanto al momento de agregar la misma cantidad de nanopartículas que al lecho de arena humectable al agua, el sistema quedará cargado más negativamente en su superficie, lo que generará una mayor repulsión entre las partículas, por tanto se da una adsorción de finos menor en comparación al lecho humectable a la arena, esto sumado a que el tiempo de contacto entre las nanopartículas y las partículas finas es mucho menor, por tratarse de una superficie hidrofóbica, es claro que el efecto de inhibición de la migración de finos se ve reducido cuando se trata de arena humectable al crudo.

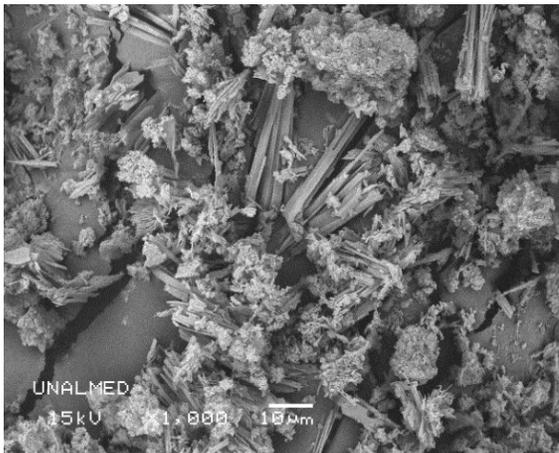
El cambio de concavidad en la región cercana a los 10 nm de separación entre las superficies, indica que se disminuye mucho la energía de repulsión propia de la doble capa eléctrica, aunque aún es mayor que la fuerza atractiva propia de las interacciones de tipo London Van der Waals, esto lo indica el signo positivo de la energía total. Igualmente en esta región se ejerce una fuerza mayor de retención de finos, porque mientras más atracción ejerza la superficie con los finos, la repulsión será mucho menor.

Estos resultados son coherentes con los encontrados en las curvas de ruptura, donde se determinó la cantidad efectiva de nanopartículas en la inhibición de la migración de finos.

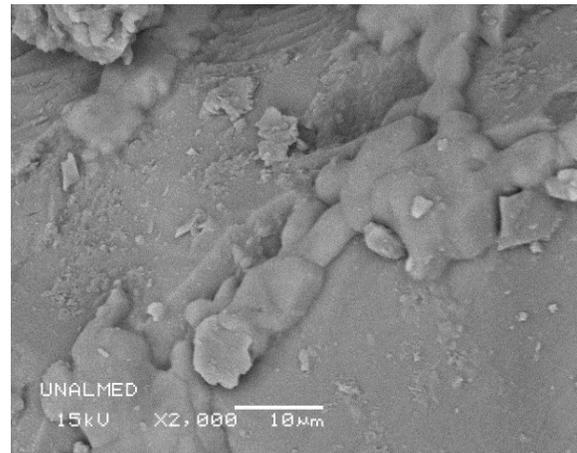
5.4. Caracterización por medio de SEM

El objetivo de este análisis es analizar imágenes de alta resolución que permita clarificar el fenómeno que ocurre en las pruebas anteriores. La Figura 18 presenta las imágenes obtenidas por microscopía electrónica SEM, la figura a presenta las nanopartículas obtenidas después de poner a secar el tratamiento a 50°C por 24h, la figura b representa el grano de arena propia del lecho de sílice, la Figura 18 – c, presenta la aglomeración de nanopartículas en la superficie de la arena de sílice, y la Figura 18 – d, presenta la adsorción de partículas finas en la superficie de la arena.

(a)



(b)



(c)

(d)

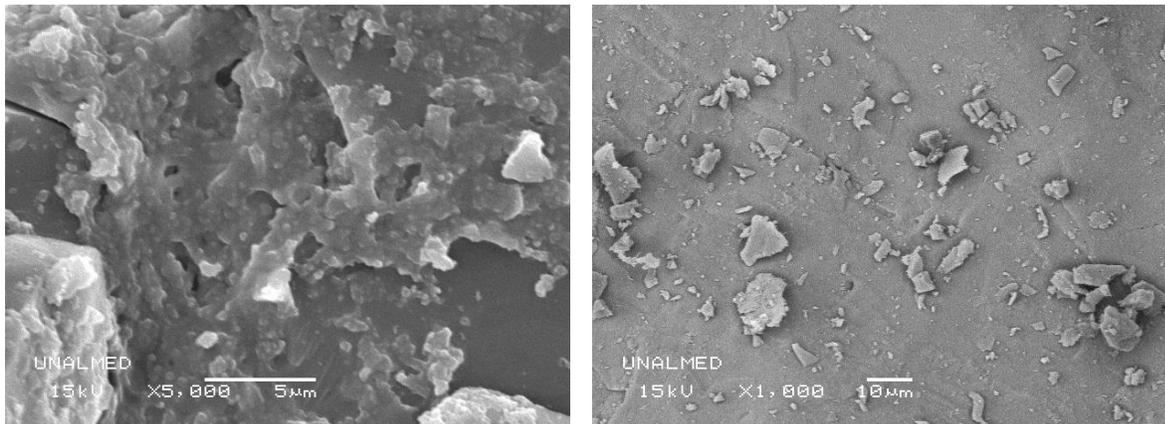
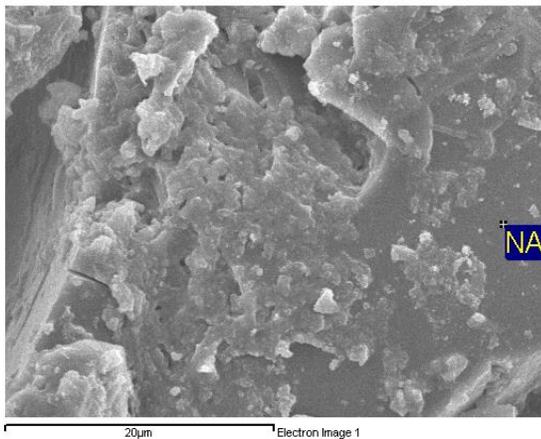


Figura 18 Imágenes de Microscopía de Barrido SEM, para las muestras de sílice.

Dentro de esta caracterización, se realizó un análisis químico mediante dispersión de rayos X, EDS. El análisis consiste en determinar los elementos presentes en la muestra analizada en la prueba de microscopía.

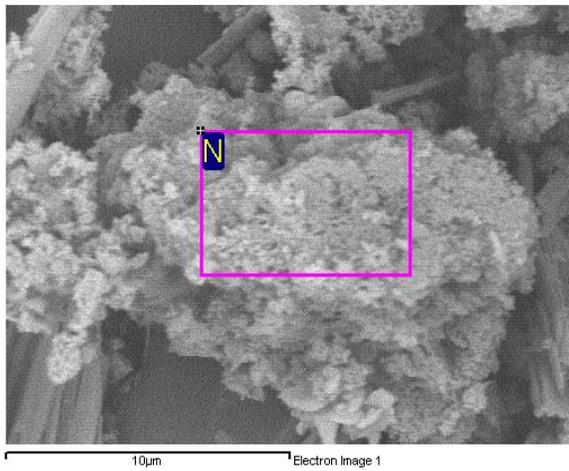
(a)



Element	Weight%	Atomic%
C	26.82	38.10
O	37.85	40.37
Na	8.48	6.29
Al	13.54	8.56
S	5.24	2.79
Cl	8.08	3.89
Totals	100.00	

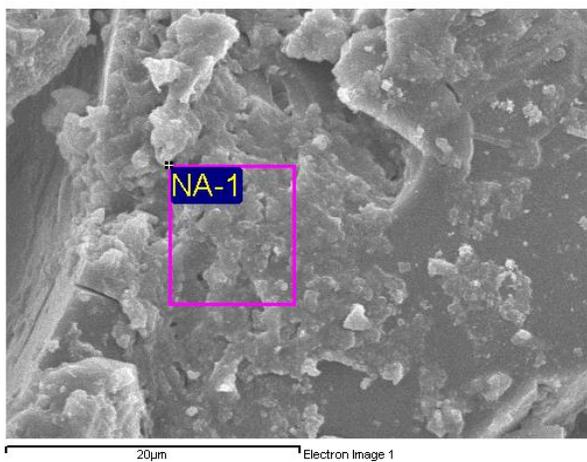
Desarrollo de un Nanofluido para la estabilización de finos de la formación75
Barco del campo Cupiagua

(b)



Element	Weight%	Atomic%
C	7.91	13.16
O	39.65	49.53
Si	52.44	37.31
Totals	100.00	

(c)



Element	Weight%	Atomic%
C	26.93	38.42
O	36.80	39.42
Na	0.64	0.48
Al	1.43	0.91
Si	33.38	20.37
Cl	0.81	0.39
Totals	100.00	

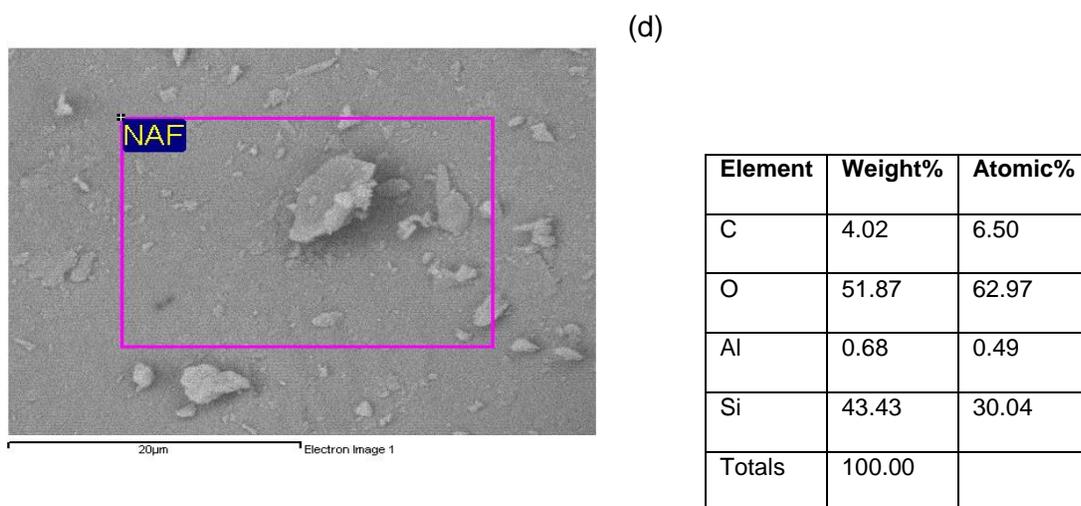


Figura 19 Imágenes de Microscopía de Barrido SEM con EDS, para las muestras de sílice.

En la Figura 19 se presenta el análisis EDS, en la parte izquierda de la Figura se observa un recuadro, esto indica la zona donde se realiza el análisis, y a la derecha los elementos que la componen, para la Figura 19 – a, se presenta un análisis de composición química de los elementos principales presentes en la nanopartícula obtenida después del secado del tratamiento, se nota la presencia de aluminio, sodio, oxígeno como componentes principales, igual se presentan algunas trazas de cloro, propias de la salmuera medio en el cual estaba inmersa. La Figura 19 – b, corresponde a la arena impregnada con nanopartículas, aquí el análisis químico se hace en un punto marcado como NA, muestra que el elemento principal es sílice, correspondiente al grano de arena del lecho. La Figura 19 – c, corresponde igualmente a la arena impregnada con nanopartículas pero esta vez se realizó el análisis químico en la zona donde se cree haber nanopartículas agregadas, efectivamente el análisis muestra la presencia de sodio, aluminio, oxígeno y sílice, lo que indica la presencia de alúmina en la superficie de la roca, en este caso la arena. La Figura 19 – d, corresponde a la muestra que tiene contenido de nanopartículas y de partículas finas adsorbidas en la superficie de la roca, se nota en el análisis químico, nuevamente la presencia de aluminio, y sílice, componentes principales en la experimentación de adsorción de finos mediante el uso de nanopartículas inmersas en salmuera.

6. Estimación Experimental de tasa crítica de Migración de Finos para muestra del pozo Cupiagua B4 del Campo Cupiagua.

Finalmente se lleva a cabo las pruebas de desplazamiento con el fin de caracterizar y evaluar el flujo de partículas finas en la formación Barco para el campo Cupiagua; antes y después de aplicado tratamiento estabilizador. Con las pruebas de desplazamiento se evaluó la efectividad del nanofluido como agente estabilizador de partículas finas y la perdurabilidad del mismo.

6.1 Datos Preliminares

Para el desarrollo de las prueba experimental, se seleccionó el core 571 en conjunto con el grupo de Yacimientos e ICP de Ecopetrol. Los parámetros para la selección de la muestra refieren a la presencia efectiva de finos, la cual es característica de la formación Barco del campo Cupiagua; adicional la distribución de tamaño de garganta de poro, la cual se obtuvo por medio de la determinación de curvas de presión capilar, tomadas al conjunto de muestras seleccionadas. En la Figura 20, se muestra la distribución de tamaño de garganta de poro para el core seleccionado, esta evidencia un comportamiento bimodal, con mayores frecuencias en radios de 0.35 y 1.4 μm , lo que con lleva a un mejores condiciones de flujo del sistema.

A continuación se muestra en la Tabla 13, las características experimentales más relevantes de toda la prueba.

Tabla 13 Características Experimentales

CARACTERÍSTICAS DEL CORE 571			CARACTERÍSTICAS DE LOS FLUIDOS													
Características	Valor		Crudo:	CUP NW 43												
Longitud (cm)	5.95		Tratamiento:	Nano-fluido estabilizador de partículas finas												
Diámetro (cm)	3.8		Salmuera:	Sintética												
Volumen Total (cc)	67		Composición de la salmuera <table border="1"> <thead> <tr> <th>Compuesto</th> <th>Concentración (g/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Alcalinidad (mg/L) :</td> <td>578</td> </tr> <tr> <td>SO4 (ppm) :</td> <td>240</td> </tr> <tr> <td>Ba (mg/L) :</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Ca+ (mg/L) :</td> <td>98</td> </tr> <tr> <td>CL- (mg/L):</td> <td>1348</td> </tr> </tbody> </table>		Compuesto	Concentración (g/L)	Alcalinidad (mg/L) :	578	SO4 (ppm) :	240	Ba (mg/L) :	10	Ca+ (mg/L) :	98	CL- (mg/L):	1348
Compuesto	Concentración (g/L)															
Alcalinidad (mg/L) :	578															
SO4 (ppm) :	240															
Ba (mg/L) :	10															
Ca+ (mg/L) :	98															
CL- (mg/L):	1348															
Volumen Poroso (cc)	3.4															
Porosidad (%)	5.07%															
CONDICIONES LA PRUEBA																
Presión de confinamiento (psia):	5000															
Presión de poro (psia):	2500															
Caudal (cc/min):	0.2*															
Temperatura (°F):	125°C															
*Variable durante la prueba.																

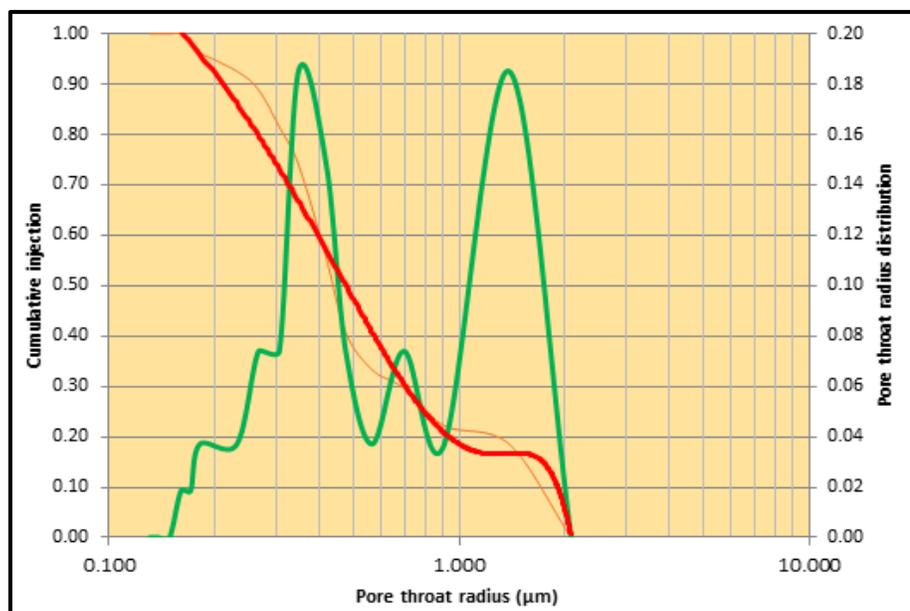


Figura 20 Distribución de tamaño de garganta de poro –core 571

6.2 Protocolo Experimental

A continuación se muestra el protocolo que se siguió para el desarrollo de todo el trabajo experimental.

Tabla 14 Construcción de curvas base:

Desarrollo de un Nanofluido para la estabilización de finos de la formación79
Barco del campo Cupiagua

	Procedimiento	Condiciones de prueba	Justificación
1	Someter la muestra a procedimientos de lavado, secado (Metanol Tolueno). Los fluidos de inyección se deben preparar para su aplicación sometiéndose a desaireado y filtrado.	P y T de laboratorio.	Preparar la muestra para la medición de sus propiedades básicas.
2	Inyectar agua con $q = 0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Saturar la muestra de salmuera, medir Kabs
3	Inyectar aceite con $q=0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Llevar la muestra a condiciones de Swr, medir Ko @ Swr
5	Inyectar agua con $q = 0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Llevar la muestra a condiciones de Sor, medir Kw @ Sor

Tabla 15 Determinación de velocidades críticas:

6	Inyectar agua con $q=0.4$ cc/min	P y T de yacimiento	Medir al caudal correspondiente la Kw @ Sor
7	Repetir el paso anterior con $Q_{iny} = 0.7, 1, 1.2, 1.5, \dots$. Hasta evidenciar una caída de al menos 10% en la permeabilidad efectiva al agua.		
8	Inyectar agua en sentido de inyección con $q = Q_{critica}$	P y T de yacimiento	Recuperar la permeabilidad del sistema
9	Inyectar agua en sentido normal (producción) con $q = 0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Medir Kw @ Sor y garantizar que se ha recuperado la permeabilidad
10	Inyectar aceite con $q=0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Medir al caudal correspondiente la Ko @ Swr
11	Repetir el paso anterior con $Q_{iny} = 0.4, 0.7, 1, 1.2, 1.5, \dots$. Hasta evidenciar una caída de al menos 10% en la permeabilidad efectiva al aceite.		
12	Inyectar aceite en sentido de inyección con $q = Q_{critica}$	P y T de yacimiento	Recuperar la permeabilidad del sistema
13	Inyectar aceite en sentido normal (producción) con $q = 0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Medir Ko @ Swr y garantizar que se ha recuperado la permeabilidad

Tabla 16 Inyección de tratamiento y evaluación:

14	Inyectar 1 vp de tratamiento estabilizador con $q = 0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Estabilizar las partículas finas del medio poroso
15	Inyectar agua con $q=0.4$ cc/min	P y T de yacimiento	Medir al caudal correspondiente la $K_w @ Sor$
16	Repetir el paso anterior con $Q_{iny} = 0.7, 1, 1.2, 1.5 \dots$ Hasta evidenciar una caída de al menos 10% en la permeabilidad efectiva al agua.		
17	Inyectar agua en sentido de inyección con $q = Q_{critica}$	P y T de yacimiento	Recuperar la permeabilidad del sistema
18	Inyectar agua en sentido normal (producción) con $q = 0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Medir $K_w @ Sor$ y garantizar que se ha recuperado la permeabilidad
19	Inyectar aceite con $q=0.2$ cc/min	P y T de yacimiento	Medir al caudal correspondiente la $K_o @ Swr$
20	Repetir el paso anterior con $Q_{iny} = 0.4, 0.7, 1, 1.2, 1.5 \dots$ Hasta evidenciar una caída de al menos 10% en la permeabilidad efectiva al aceite.		

6.3 Pruebas de desplazamiento antes del tratamiento

6.3.1 Tasa crítica (Permeabilidad absoluta):

Con el ánimo de conocer la naturaleza humectable de los finos del medio, se procedió a realizar al momento del flujo de salmuera y núcleo limpio, la determinación de la tasa crítica a estas condiciones. Al contrastar estos resultados con los obtenidos ha estado de saturación residual de aceite y fluyendo la misma fase; se puede conocer si la presencia del aceite, efectivamente ejerce algún tipo de impacto en la movilidad de las partículas finas.

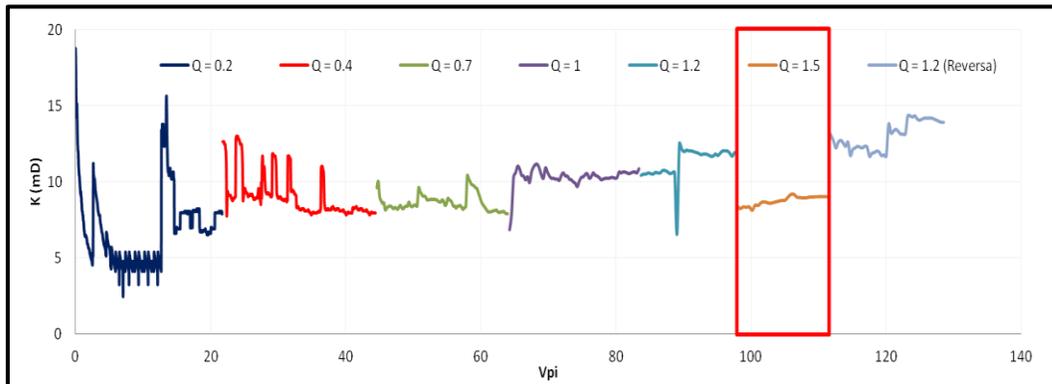


Figura 21 Tasa crítica permeabilidad absoluta

En la Figura 21 se observa que a una tasa de flujo de 1.5 cc/min la permeabilidad del sistema se ve reducida, definido el concepto de tasa critica como la ultima tasa a la que el sistema no presentaba caída de permeabilidad por movilizacion de finos; la tasa critica seria de 1.2 cc/min para flujo de salmuera unicamente.

6.3.2 Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al aceite):

Para el caso de flujo de aceite se encontraron los siguientes resultados, todos a condición residual de agua:

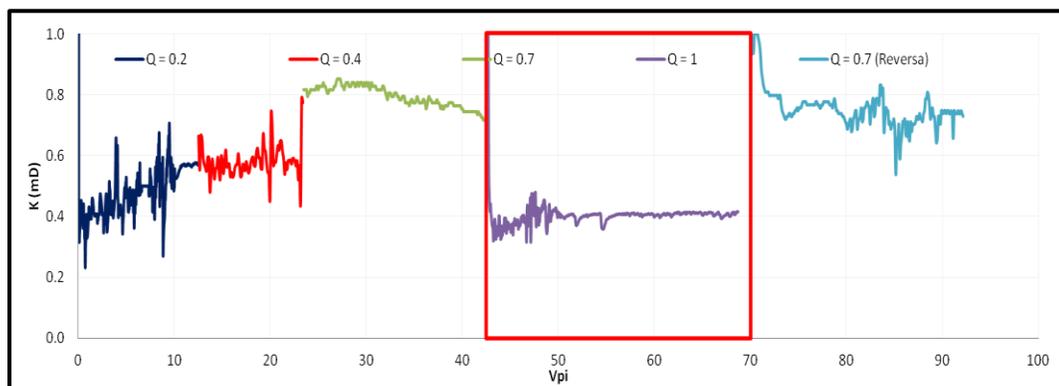


Figura 22 Tasa crítica - K_o @ Sor (Antes de tratamiento).

De la Figura 22 se observa que fluyendo aceite al aumentar la tasa de 0.7 a 1 cc/min, se alcanza una caída en la permeabilidad del 46%, con lo que se determinó que la tasa crítica es de 0.7 cc/min para el sistema sin de tratar.

6.3.3 Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al agua):

Para el caso de flujo de agua se encontraron los siguientes resultados, todos a condición residual de aceite:

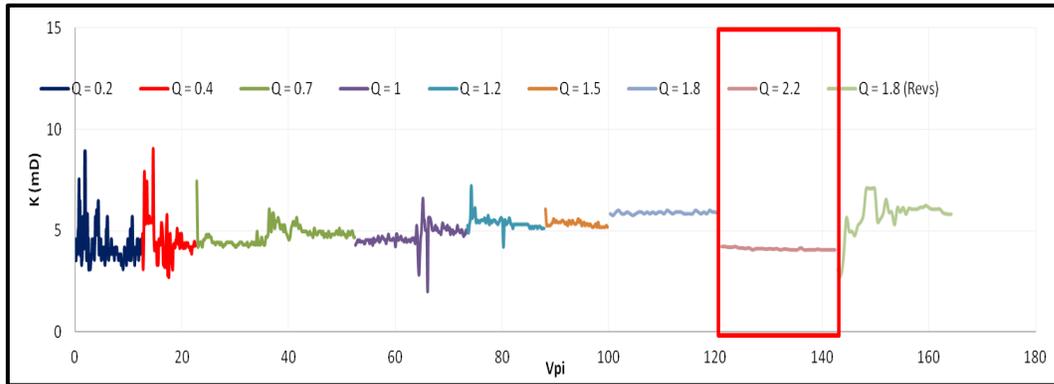


Figura 23 Tasa crítica - Kw @ Sor (Antes de tratamiento).

De la Figura 23 se observa que la mayor caída de permeabilidad se registra al subir la tasa de inyección de 1.8 a 2.2 cc/min, con una caída del 31 % de la permeabilidad. Con lo que se determina que la tasa crítica del sistema al agua es de 1.8 cc/min.

De los desplazamientos adelantados antes de tratamiento se puede observar dos características importantes, en primer lugar que la tasa crítica al agua (1.8 cc/min) es mucho mayor a la del aceite (0.7 cc/min). En segundo lugar al encontrarse en un escenario sin saturación residual de aceite ($Q_{crit} = 1.2$ cc/min), con uno donde si la ahí ($Q_{crit} = 1.8$ cc/min) fluyendo agua; se deduce que la presencia de aceite en el medio, beneficia la estabilización de las partículas finas.

Las dos características anteriores, sugieren que las partículas finas en el medio poroso, presentan tendencia a ser humectadas al aceite.

6.4 Pruebas de desplazamiento después del tratamiento:

Después de determinadas las tasas críticas del sistema en su estado original se procedió a inyectar un volumen poroso del tratamiento estabilizador de partículas finas y después de doce horas de remojo se procedió a realizar la medición de las tasas críticas nuevamente.

6.4.1 Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al aceite):

Para el caso de flujo de aceite se encontraron los siguientes resultados, todos a condición residual de agua:

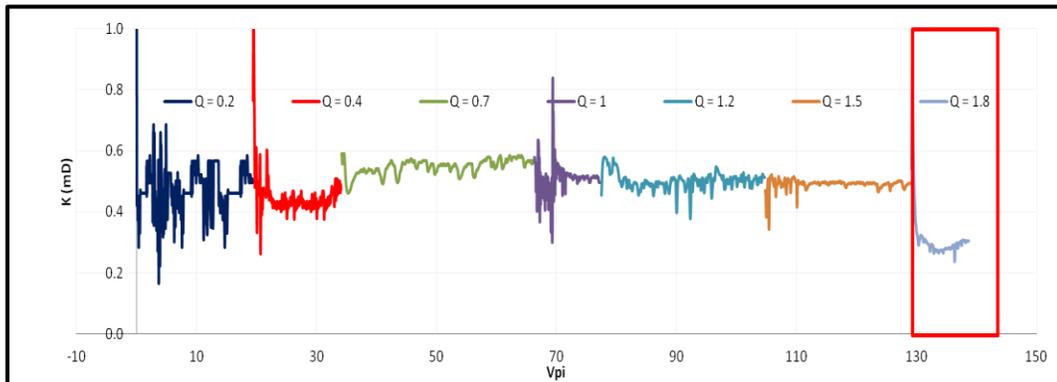


Figura 24 Tasa crítica - Ko @ Swr (Después de tratamiento).

De la Figura 24 se observa que la mayor caída de permeabilidad se registra al subir la tasa de inyección de 1.5 a 1.8 cc/min, con una caída del 43 % de la permeabilidad. Con lo que se determina que la tasa crítica del sistema al aceite es de 1.5 cc/min.

6.4.2 Tasa crítica (Permeabilidad efectiva al agua):

Para el caso de flujo de agua se encontraron los siguientes resultados, todos a condición residual de aceite:

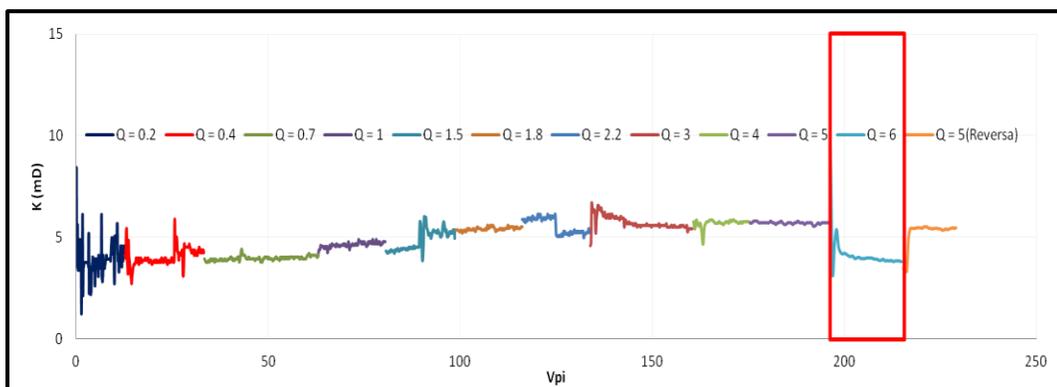


Figura 25 Tasa crítica - Ko @ Swr (Después de tratamiento)

Finalmente de las Figura 25 observamos que la tasa crítica que se alcanza para el sistema después de tratamiento es de 5 cc/min, para que, al momento de fluir por encima de estas tasas, se llega a una pérdida de permeabilidad del 32 %, respecto a la anterior.

6.5 Contraste antes Vs después de aplicado el tratamiento:

En esta sección finalmente vamos a observar en un plano entero como fueron los comportamientos de la tasa crítica para ambas fases, antes y después de aplicado el tratamiento estabilizador de partículas finas.

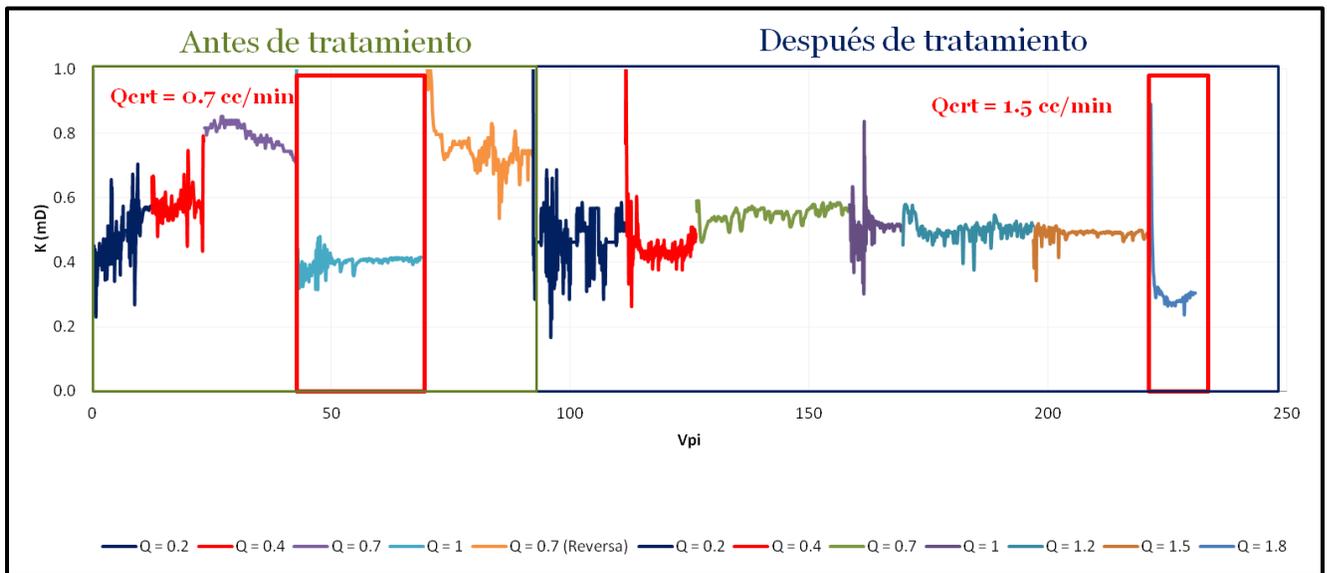


Figura 26 Tasa crítica al aceite - Antes y después de tratamiento

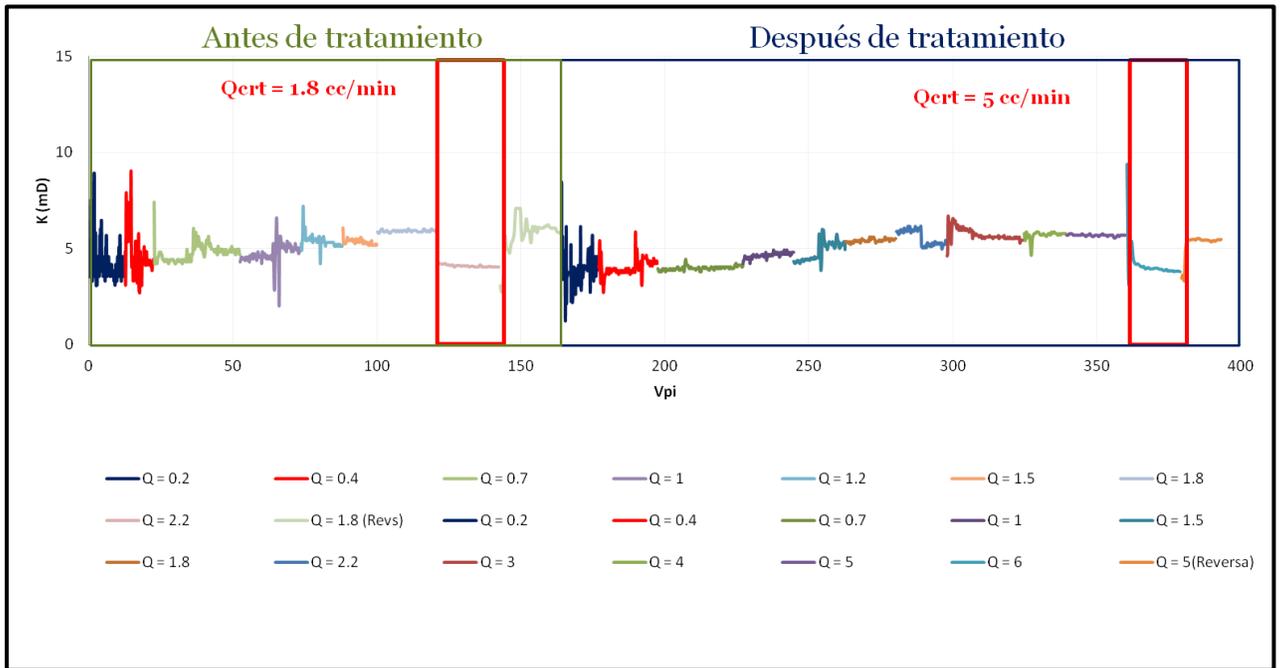


Figura 27 Tasa crítica al agua - Antes y después de tratamiento.

Finalmente de las Figura 26 y la Figura 27, se evidencia la efectividad del tratamiento como agente estabilizador de partículas finas, de donde se tiene un escenario base, para el que las tasa críticas son de 0.7 cc/min y para el agua de 1.8 cc/min. En seguida de aplicado el tratamiento se alcanza una tasa crítica para el aceite de 1.5 cc/min y para el agua de 5 cc/min. Esto quiere decir que el tratamiento logra aumentar la tasa critica para ambas fases en un factor de 2.14 veces la velocidad critica inicial para el caso del aceite y en 2.8 veces la velocidad critica inicial para el agua

Desarrollo de un Nanofluido para la estabilización de finos de la formación Barco del campo Cupiagua

7. Conclusiones

- La inhibición en la migración de finos se ve favorecida al utilizar nanopartículas, las cuales permiten crear un puente de fuerzas electrostáticas entre las partículas finas y el lecho, favoreciendo las fuerzas de atracción por encima de las fuerzas de repulsión.
- La magnetita, Fe_3O_4 , presentó una mayor capacidad de retención en los tres tipos de lechos evaluados, lo cual puede estar asociado a su poder magnético. Por otro lado, las nanopartículas CoreShell, son menos magnéticas que la magnetita a causa de su recubrimiento superficial de sílice y además son hidrofóbicas, lo cual puede ocasionar problemas de impregnación en los lechos y por lo tanto disminuir su capacidad de retención de finos en la superficie.
- En las pruebas de desplazamiento las partículas finas presentes en medio evidencian una tendencia a ser humectadas por aceite, lo cual se refleja en menores velocidades críticas para el agua en presencia de saturación residual de aceite y mayores velocidades críticas para el flujo de agua en relación al aceite.
- El tratamiento aumenta efectivamente la velocidad crítica del sistema para el flujo de ambas fases, lográndose en promedio alcanzar velocidades mayores a dos veces la velocidad crítica original del sistema; lo cual permite validar la efectividad de la tecnología propuesta como agente estabilizador de partículas finas.

Desarrollo de un Nanofluido para la estabilización de finos de la formación Barco del campo Cupiagua

Bibliografía

[1] Bedrikovetsky, P., Oliveira, M., et al. Slow migration of mobilized fines during flow in reservoir rocks: Laboratory study. *Journal of petroleum science and engineering*, 122, p. 234-541. 2014

[2] Rosenbrand E., Kjoller C., Riis J.F., Kets F. Different effects of temperature and salinity on permeability reduction by fines migration in Berea Sandstone. *Geothermics*, 53, p. 225-235. 2015

[3] Cortés F., Mora C., Franco C. Uso de nanopartículas de Sílice para la estabilización de finos en lechos empacados de arena Ottawa. p. 26-33. 2013

[4] Ahmadi, M.; Habibi, A.; Pourafshry, P. and Ayatollahi Sh. Zeta Potential Investigation and mathematical modeling of nanoparticles deposited on the rock surface to reduce fine migration. En: *SPE middle east oil and gas show and conference*. (1:2011: Manama). Manama: SPE 142633. 2011

[5] THOMAS, R. and CROWE C. Matrix treatment employs new acid system for stimulation and control of fines migration in sandstone formation. En: *Journal of Petroleum Technology*. No. 33 (Ago, 1981); p. 1491-1500. ISSN 0022-3522

[6] Civan, F. "*Chapter 8, Particulate Processes in Porous Media*". *Reservoir Formation Damage*. Gulf Publishing Co. pp 140-163. Houston. 2000

- [7] Hibbeler, J. Garcia T. An Integrated Long-Term Solution for Migratory Fines Damage. SPE latin american and caribbean petroleum engineering conference. Trinidad and Tobago: SPE 81017 11 p. 2003
- [8] Huang T., Crew J. Willingham J. Nanoparticles for Formation Fines Fixation and Improving Performance of Surfactant Structure Fluids. International Petroleum Technology Conference, 3-5 December, Kuala Lumpur, Malaysia. IPTC-12414-MS. 2008
- [9] McLaughlin et al. Oil well treating method and composition. Patent No. 4366071. 1982
- [10] Nguyen et al. Methods for controlling migration of particles in a subterranean formation. Patent No. 7040403 B2. 2006
- [11] Ahmadi M., Habibi A. Porafshary P. Zeta-potencial investigation and experimental study of nanoparticles deposited on rock surface to reduce fines migration. SPE middle east oil and gas show and conference. Manama, Bahrain. 2013
- [12] Cortés F., Franco C., Montoya T., Nassar N., Pereira P. Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltenes onto nickel and/or palladium oxides supported on fumed silica nanoparticles. Energy & fuels. 2013
- [13] Mantilla C., Pedraza J., La Verde D., Aplicacion of zeta potencial studies in the development of an alternative process for the flotacion of feldspar, Dyna, Nro. 154. 2008
- [14] Jahediesfanjani, H. and Civan, F. Damage tolerance of well-completion and stimulation techniques in coalbed methane reservoirs. Journal of Energy Resources Technology. No 127. p.1-9. 2005
- [15] Naranjo A. Evaluación de yacimientos de hidrocarburos. Centro de Publicaciones Universidad Nacional de Colombia. Edición 1.

- [16] Vaidya R., Fogler H. Formation damage due to colloiddally induced fines migration. *Colloids and surfaces*, 50. p. 215-229. 1990
- [17] Carvajal B. Evaluación de la estrategia de estimulación de los pozos de Cusiana mediante la metodología sigma. *Práctica empresaria Ecopetrol*. 2005
- [18] Pachon Z., Benavides C. Cuapiagua, Pauto Sur y Floreña. Caracterización mineralógica y Distribución de minerales en la roca, morfología y composición elemental. *Tecnologías avanzadas de caracterización de Yacimientos*. Informe técnica Ecopetrol. 2001
- [19] Llinas M., Sanchez D. Nanoparticulas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina. *Afinidad LXXI*, 565. Barcelona. 2014
- [20] Huang, T.; Evans, B.; Crews, J.; Belcher, C. and Baker H. Field case study on formation fines control with nanoparticles in offshore wells. En: *SPE annual technical conference and exhibition*. Florencia: SPE 135088. 8 p. 2010
- [21] Foladori G., Invernizzi N. Nanotecnología: ¿Beneficios para todos o mayor desigualdad?. *Redes (Universidad Nacional de Quilmes, Argentina)*. Mayo vol 11, No. 021. p. 55-75. 2005
- [22] Reyes A., Pedraza G., Prieto P. Nanomateriales: ¿Quo vadis? Una agenda prospectiva para el centro de excelencia de nuevos materiales. *Física*, 32. p. 213-233. 2008
- [23] Huang, T., Crews, J., Willingham, J., Baker Hughes. Using Nanoparticle Technology to control formation fines migration. SPE 115384. 2008.
- [24] Huang, T., Evans, B., Crews, J., Belcher, C., Baker Hughes Inc. Field case study on formation fines control with nanoparticles in offshore wells. SPE 135088. 2010

[25] Belcher, C., Seth, K., Hollier, R. and Paterustro, B. Maximizing production liffe with the use of nanotechnology to prevent fines migration, SPE 132152, SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition, 8-10. China. p. 1-6. 2010.

[26] Habibi, A., Ahmadi, M., Poyrafshary, P. and Ayatollali, S. Reduction of fines migration by nanoparticles injection, and experimental study, SPE 144196, SPE European Formation Damage conference, Noordwijk, Netherland, p. 1-16. 2011

[27] Ogolo N., Olafuyi O., Onyekonwu M. *Effect of Nanoparticles on Migrating Fines in Formations*. SPE 155213. 2012

[28] Ogolo N. The Trapping Capacity of Nanofluids on Migrating Fines in Sand. SPE 167632-STU. 2013

[29] Huang T., Clark D and Hughes B. Enhancing oil recovery through controlling formation fines migration at their sources in waterflooding reservoirs with nanoparticles. SPE 166294. 2013

[30] Assef Y., Arab D., Pourafshary P. A pplication of nanofluid to control fines migration to improve the performance of low salinity water flooding and alkaline flooding. Journal of Petroleum Science and Engineering, 124. p. 331-340. 2014

[31] Huang T., Clark D. Enhancing oil recovery with specialized nanoparticles by controlling formation-fines migration at their sources in waterflooding reservoirs. SPE-166294. 2015

[32] Habibi A., Ahmadi M., Pourafshary P., Ayatollahi Sh. Fines migration control in sandstone formation by improving silica surface zeta potential using a nanoparticle coating process. Energy sources, Part A: recovery, utilization and Environment Effects. Vol. 36, 21. p. 2376-2382. 2014

- [33] Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes (The Interaction of Colloids), Zeta-Meter, Inc. 2012
- [34] Moreno R., Moya J., Requena J. Colaje de óxidos cerámicos. Informe Instituto de cerámica y vidrio CSIC, Madrid, España. 1985.
- [35] Treybal, R. E. Operaciones de transferencia de masa. Segunda edición. Mcgraw-Hill. P. 623 – 713. 1988
- [36] Khilar, K. C.; Fogler, H. S. Migration on fines in porous media. Kluwer Academic Publishieres, Dordrecht; Boston. p. 171. 1998
- [37] Echeverri M. Giraldo L. López B. Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. Scientia et Technica Año XIII, No 36. 2007
- [39] Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, and Y. Xia, "Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach," *Nano letters*, vol. 2, pp. 183-186, 2002
- [40] Zongwei Li, Yongfa Zhu. Surface-modification of SiO₂ nanoparticles with oleic acid. *Applied Surface Science*, 211. p. 315–320. 2003
- [41] Sato S., and Swihart M. T. Propionic-Acid-Terminated Silicon Nanoparticles: Synthesis and Optical Characterization. *Chem. Mater.* 18. p. 4083-4088. 2006
- [42] Lloret P., Molina C. and Ybarra G. Síntesis, funcionalización y caracterización de nanopartículas magnéticas con estructura núcleo-cáscara.
- [43] Ezeukwu, T., Thomas, R. L., Gunneroad, T. Fines migration control in high water cut nigerian oil wells. Problem and solutions, SPE 39482 presented at SPE formation damage control conference held in Lafayette, LA, Feb. 1998

- [44] Olafuyi, O. Onyekonwu, M. Effect of Nanoparticles on Migrating Fines in Formations. Petroleum Technology Development fund. SPE 155213. 2012.
- [45] Larry, L. West, J. The Sol-Gel Process. Chem Rev. 1990,33-72.2013.
- [46] Rojano, BA. Zapata , A. Capacidad Atrapadora de radicales libres de passiflora mollissima (Kunth) LH Bailey (Curuba). Revista Cubana de Plantas Medicinales 17(4), 408-419. 2012.
- [47] Cortes, F.B., Mejia, J. M., Benjumea, P., DB Riffel Sorption of Asphaltenes onto Nanoparticles of Nickel Oxide Supported on Nanoparticulated Silica Gel. Energy & Fuel 26 (3), 1725-1730.2012
- [48] Franco, C.A., Cortes, F. B., Nassar, N.N, Adsorptive Removal of Oil Spill from Oil-in-Fresh Water Emulsions by Hydrophobic Alumina Nanoparticles Functionalized With Petroleum Vacuum Residue. Journal of Colloid and Interface science 425, 168-177. 2014.
- [49] Rojano, B.A., Zapata, I. C., Alzate, A.F, Mosquera, A.J, Polifenoles y actividad antioxidante del fruto liofilizado de palma naidi (acai colombiano)(Euterpe oleracea Mart). Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellin. 2011.
- [50] Franco, C.A., Rojano, B.A, Giraldo, J., Ruiz, M., Cortes, F. B., Kinetic and Thermodynamic Equilibrium of Asphaltenes Sorption onto Formation Rock: Evaluation of the wash in the Adsorptive Properties. Dyna 79 (176), 81-89.
- [51] Giraldo, J., Nassar, Benjumea, P., Ruiz, Cortes, F. B., Modeling and Prediction Of Asphaltene Adsorption Isotherms Using Polanyi modified Theory. Energy & Fuel 26 (3), 1725-1730.2013.
- [52] Franco, C., Montoya, T., Nassar, N.N., Cortes, F. B., Adsorption and Subsequent Oxidation of Colombian Asphaltenes onto Nickel and/or Palladium Oxide Supported on Fumed Silica Nanoparticles. Energy & Fuel 27 (12), 7336-7347 .2013.

- [53] Montoya, T., Coral, D., Franco, C., Nassar, N.N., Cortes, F. B., A Novel Solid–Liquid Equilibrium Model for Describing the Adsorption of Associating Asphaltene Molecules onto Solid Surfaces Based on the “Chemical Theory”. *Energy & Fuel* 28 (8), 4963-4975 .2013.
- [54] Cortes, F. B., Rojano, Chejne, F. Advantages and thermodynamic limitations of the experimental sorption isosteric method. *Dyna* 80(182), 15-24. 2013.
- [55] Riffel, DB. , Schmitdt, F.A, Leite, A.P., Cortes, F. B., Chejne, F. Adsorption of water on Grace Silica Gel 127B at low and high pressure . *Adsorption* 17(6), 977-984. 2011.
- [56] Cortes, F. B., Rojano, Chejne, F. A new model for predicting sorption isotherm of water in foods. *International Journal of food Engineering* 7 (2). 2011