



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Desarrollo de Nanopartículas Basadas en Sílice para la Inhibición de la Precipitación/Deposición de Asfaltenos**

**Stefanía Betancur Márquez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia  
2015



# **Desarrollo de Nanopartículas Basadas en Sílice para la Inhibición de la Precipitación/Deposición de Asfaltenos**

**Stefanía Betancur Márquez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magíster en Ingeniería - Ingeniería de Petróleos**

Director:

Ph.D., M.Sc., Ingeniero Químico, Farid B. Cortés

Línea de Investigación:

Daño de Formación

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi”

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia

2015



*A mis padres: Consuelo Márquez y David Betancur a quienes amo y admiro profundamente porque con sus enseñanzas, valores y ejemplo han hecho de mi lo que soy ahora. A mi hermano Juan Pablo, por sus consejos, amor y apoyo incondicional. A Camilo, por acompañarme y por brindarme su amor y apoyo cada día. A mi director Farid B. Cortés, quien me ha apoyado y ha creído en mí. A todo el grupo de investigación en Fenómenos de Superficie "Michael Polanyi".*

## Agradecimientos

Agradezco profundamente a mi director Dr. Farid B. Cortés, por su apoyo, guía, amistad y dirección a lo largo de esta Tesis de Maestría.

Al grupo de investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi” y al Grupo de Yacimientos de Hidrocarburos por el soporte brindado para la realización experimental de este trabajo.

Agradezco a la iniciativa de la red SINERGIAS de Exploración y Producción de Ecopetrol y sus filiales: subred de Daño de Formación, por el soporte logístico y financiero brindado a través del acuerdo de cooperación AC. N°04. Asimismo, le agradezco al Dr. Sergio H. Lopera por su gestión para que este proyecto saliera adelante y al candidato doctoral Juan Carlos Carmona, por sus consejos, apoyo y amistad durante la realización de este proyecto.

Agradezco profundamente a mi amada Universidad Nacional de Colombia, por ser un pilar fundamental para mi realización profesional y personal y por brindarme las herramientas necesarias para desempeñarme satisfactoriamente como ingeniera.

También quiero agradecer al Dr. Francisco Carrasco Marín, por su guía, hospitalidad y apoyo en la Universidad de Granada en Granada, España. A Esther Bailón y los demás miembros del Laboratorio de Adsorción y Catálisis por su ayuda durante mi estancia de investigación.

## Resumen

Los asfaltenos son la fracción más pesada del crudo, estructurados principalmente por núcleos aromáticos unidos a cadenas alifáticas que pueden contener heteroátomos. Debido a su alta polaridad, capacidad de agregación y su subsecuente precipitación/depositación pueden ocasionar diversos problemas como alteración de la humectabilidad, taponamiento del medio poroso y reducción de propiedades de la roca como porosidad y permeabilidad. Por ello, el objetivo de esta tesis es evaluar el efecto del tamaño de partícula y del área superficial de las nanopartículas de sílice para la inhibición del daño de formación ocasionado por asfaltenos. En adición, se sintetizaron nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice con alta capacidad adsorptiva de asfaltenos y que pueden ser recuperadas durante la etapa de producción debido a las propiedades magnéticas del núcleo. En efecto, las nanopartículas sintetizadas lograron reducir la agregación de asfaltenos y posterior precipitación/depositación a través de la adsorción de estos compuestos asfalténicos sobre las nanopartículas. En adición, las nanopartículas de sílice incrementaron la permeabilidad efectiva al aceite y ocasionaron un aumento en el factor de recobro de 11% a las condiciones de yacimiento.

**Palabras clave:** Asfalteno, Daño de Formación, Nanopartícula, Adsorción, Inhibición.

## Abstract

Asphaltenes are the heaviest fraction of crude oil, mainly structured by a poly-aromatic core linked to alkyl chains containing heteroatoms. Due to its high polarity, aggregation ability and subsequent precipitation / deposition can cause various problems such as altering the wettability, pore blocking and permeability/porosity reduction. Therefore, the objective of this thesis is to evaluate the effect of the particle size, surface area and surface acidity of silica nanoparticles on the inhibition of formation damage caused by asphaltenes. In addition, nanoparticles with *core-shell* structure of silica-magnetite are synthesized. These nanoparticles have a high adsorptive capacity and that can be recovered during the production step due to the magnetic properties of the core. Indeed, the synthesized nanoparticles successfully reduced asphaltenes aggregation and subsequent precipitation / deposition through the adsorption of these compounds on the nanoparticles. In addition, nanofluid treatment with silica nanoparticles increased the effective permeability to oil and produced an increase in the recovery factor of 11% at reservoir conditions.

**Keywords:** Asphaltene, Formation Damage, Nanoparticle, Adsorption, Inhibition.

# Contenido

	<u>Pág.</u>
<b>Resumen</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Aspectos teóricos</b> .....	<b>9</b>
1.1    Isotermas de adsorción.....	9
1.2    Modelos de adsorción.....	12
1.3    Modelos cinéticos de adsorción .....	13
<b>2. Materiales y métodos</b> .....	<b>15</b>
2.1    Materiales .....	15
2.1.1    Síntesis y caracterización de las nanopartículas .....	15
2.1.2    Pruebas por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos.....	15
2.1.3    Pruebas de desplazamiento a condiciones de yacimiento.....	16
2.2    Métodos.....	16
2.2.1    Síntesis de las nanopartículas.....	16
2.2.2    Caracterización de las nanopartículas.....	18
2.2.3    Pruebas por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos.....	21
2.2.4    Pruebas de desplazamiento a condiciones de yacimiento.....	22
<b>3. Resultados y discusión</b> .....	<b>28</b>
3.1    Síntesis y caracterización de las nanopartículas.....	28
3.1.1    Tamaño de partícula y área superficial.....	28
3.1.2    FTIR.....	35
3.1.3    Temperatura de Curie .....	36
3.2    Pruebas por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos ...	39
3.2.1    Cinéticas de adsorción .....	39
3.2.2    Isotermas de adsorción .....	41
3.2.3    Cinéticas de agregación/fragmentación de asfaltenos.....	52

3.3	Prueba de desplazamiento a condiciones de yacimiento .....	58
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>63</b>
4.1	Conclusiones .....	63
4.2	Recomendaciones .....	65
4.3	Publicaciones .....	65
4.3.1	Presentaciones orales.....	65
4.3.2	Pósteres.....	66
4.3.3	Artículos científicos .....	66
<b>5.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>67</b>
<b>A.</b>	<b>Anexo: Gasificación catalítica de asfaltenos en presencia de nanopartículas con estructura núcleo-cáscara.....</b>	<b>75</b>

## Lista de figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [80].	12
Figura 2.1. Diagrama de la prueba de desplazamiento: 1) porta núcleo, 2) empaque de arena Ottawa, 3) diafragma de presión de poro, 4) bomba uno-bomba de desplazamiento positivo, 5) bomba dos, 6) cilindro de desplazamiento, 7) filtro, 8) multiplicador de presión, 9) manómetro, 10) válvula y 11) probeta para toma de muestras.	25
Figura 3.1. Imágenes FESEM y distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas de sílice a) S11, b) S58 y c) S240.	29
Figura 3.2. Imágenes FESEM y distribución de tamaño de partículas de las nanopartículas a) magnetita y b) con estructura <i>núcleo-cáscara</i> .	31
Figura 3.3. Distribución de tamaño obtenido a través de la técnica DLS para las nanopartículas de sílice, magnetita y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> .	31
Figura 3.4. Análisis elemental a partir de la técnica EDX de las nanopartículas con estructura <i>núcleo-cáscara</i> . Panel a) imagen de una muestra representativa de las nanopartículas, b) distribución de C, c) distribución de O y d) distribución de Si en la muestra.	33
Figura 3.5. Difractogramas de las nanopartículas de a) sílice y b) magnetita y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> .	35
Figura 3.6. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier de las nanopartículas de a) sílice y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> y b) magnetita.	36
Figura 3.7. Temperatura de Curie de las nanopartículas de magnetita y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> .	37
Figura 3.8. Cinéticas de adsorción para asfaltenos sobre nanopartículas S11, S58 y S240 en soluciones de Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas a partir del modelo LDF. La dosificación de las nanopartículas es de 10 g/L.	40
Figura 3.9. Cinéticas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de a) magnetita y b) con estructura <i>núcleo-cáscara</i> en Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo LDF.	41
Figura 3.10. Isothermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 ( $\diamond$ ), S58 ( $\Delta$ ) y S240 ( $\circ$ ) en Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.	43
Figura 3.11. Isothermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para soluciones de Heptol 70 ( $\diamond$ ), Heptol 60 ( $\square$ ) y Tolueno ( $\Delta$ ). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.	45

Figura 3.12. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para temperaturas de 25°C (◇), 30°C (□) y 40°C (Δ) en Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE. ....	46
Figura 3.13. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de magnetita para soluciones de Heptol 70 (◇), Heptol 60 (□) y Tolueno (Δ). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE. ....	48
Figura 3.14. Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas con estructura <i>núcleo-cáscara</i> para soluciones de Heptol 70 (◇), Heptol 60 (□) y Tolueno (Δ). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE. ....	49
Figura 3.15. Comparación entre las isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas a) sílice y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> y b) magnetita y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> . Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE. ....	52
Figura 3.16. Cinéticas de agregación de asfaltenos en soluciones de Heptol 50, 60 y 70. La concentración de asfaltenos fue de 1000 mg/L. ....	53
Figura 3.17. Cinéticas de agregación de asfaltenos para Heptol 60 en ausencia y presencia de nanopartículas S11, S58 y S240. La dosificación de las nanopartículas fue de 10 g/L. ....	54
Figura 3.18. Cinéticas de agregación de asfaltenos para Heptol 60 y Heptol 70 para las nanopartículas de a) magnetita y b) nanopartículas con estructura <i>núcleo-cáscara</i> . La dosificación de las nanopartículas fue de 10 g/L. ....	55
Figura 3.19. Comparación entre las cinéticas de agregación de asfaltenos para las nanopartículas a) sílice y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> y Heptol 60 y b) con estructura <i>núcleo-cáscara</i> , magnetita y Heptol 60. La dosificación de las nanopartículas fue de 10 g/L. ....	56
Figura 3.20. Curvas de permeabilidad relativa para el blanco, sistema base y sistema después del nanofluido. ....	60
Figura 3.21. Curvas de factor de recobro para el blanco, sistema base y sistema después de nanopartículas. ....	61

## Lista de tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 2.1. Propiedades del empaque de arena usadas en la prueba de desplazamiento. ....	23
Tabla 3.1. Tamaño de partícula y área superficial de las nanopartículas sintetizadas de sílice. ....	30
Tabla 3.2. Tamaño de partícula y área superficial de las nanopartículas sintetizadas de magnetita y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> . ....	32
Tabla 3.3. Parámetros estimados con el modelo LDF para las cinéticas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11, S58 y S240 en Heptol 60 a 25°C. ....	40
Tabla 3.4. Parámetros estimados con el modelo LDF para las cinéticas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de magnetita y con estructura <i>núcleo-cáscara</i> en Heptol 60 a 25°C. ....	41
Tabla 3.5. Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11, S58 y S240 en Heptol 60. ....	44
Tabla 3.6. Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para diferentes relaciones de heptol. ....	45
Tabla 3.7. Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para diferentes temperaturas. ....	47
Tabla 3.8. Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de magnetita para diferentes relaciones de Heptol. ....	48
Tabla 3.9. Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas con estructura <i>núcleo-cáscara</i> para diferentes relaciones de Heptol. ....	50
Tabla 3.10. Valores estimados para la saturación de agua residual (Swr) y saturación de aceite residual para diferentes sistemas evaluados. ....	59

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
$q$	Cantidad adsorbida	$\frac{mg}{g}$
$C_o$	Concentración inicial de adsorbato	$\frac{mg}{L}$
$C_E$	Concentración del adsorbato en el equilibrio	$\frac{mg}{L}$
$W$	Masa del adsorbente	$g$
$V$	Volumen del sistema	$L$
$A$	Área de las nanopartículas	$\frac{m^2}{mg}$
$K$	Constante de reacción	$\frac{g}{g}$
$H$	Constante relacionada con la ley de Henry	$\frac{mg}{g}$
$q$	Cantidad de asfaltenos adsorbidos en la superficie de la nanopartícula	$\frac{mg}{m^2}$
$q_m$	Capacidad máxima de adsorción de las nanopartículas	$\frac{mg}{m^2}$
$t$	Tiempo	min

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>
$C$	Concentración de asfaltenos en la solución en un determinado tiempo $t$	$\frac{mg}{L}$
$C_s$	Concentración de asfaltenos en el equilibrio en la interfase asfaltenos-nanopartículas	$\frac{mg}{L}$
$k_{LDF}$	Coefficiente volumétrico de transferencia de masa	-
$K_B$	Constante de Boltzmann	$\frac{m^2 kg}{S^2 K}$
$T$	Temperatura	$K$
$D_a$	Coefficiente de difusión de las nanopartículas	$\frac{m^2}{s}$
$S_{BET}$	Área superficial de las nanopartículas	$\frac{m^2}{g}$
$d_{asp}$	Diámetro promedio de asfaltenos	nm

## Abreviaturas

### Abreviatura Término

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo
EDX	Espectroscopía Dispersiva de Energía
DLS	Dispersión de Luz Dinámica
API	Instituto Americano del Petróleo

**Abreviatura Término**

---

IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
VP	Volúmen poroso
Swr	Saturación residual de agua
Sor	Saturación residual de aceite
Np	Petróleo Producido
Ko	Permeabilidad efectiva al aceite
Kw	Permeabilidad efectiva al agua
Kro	Permeabilidad relativa al aceite
Krw	Permeabilidad relativa al agua

# Introducción

Debido a la demanda creciente de energía en el mundo, las reservas mundiales de hidrocarburos fósiles han disminuido rápidamente en los últimos años [1]. Esta situación, acompañada de la depletación de los yacimientos convencionales, hace necesario la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan incrementar la producción en este tipo de reservorios maduros. Sin embargo, se suman los daños de formación debido a ciertos factores físico-químicos, químicos, biológicos y a interacciones térmicas entre el medio poroso, partículas y fluidos, los cuales afectan notablemente la productividad del crudo y el gas del yacimiento, lo que conlleva a un reto tecnológico mayor en las operaciones de campo que vayan en mejora de la producción en la industria del petróleo y gas [2]. Entre estos tipos de daño de formación, se encuentra la precipitación y depositación de los asfaltenos en el yacimiento y en el sistema de producción [3, 4]. Los asfaltenos son definidos como la fracción de petróleo, bitumen o residuo de refinería que es insoluble en parafinas de bajo peso molecular, como n-pentano o n-heptano y soluble en hidrocarburos aromáticos livianos como tolueno, piridina o benceno [5]. Este tipo de hidrocarburos son de alto peso molecular y contienen compuestos como sulfuros, nitrógeno y oxígeno y metales que incluyen vanadio, hierro y níquel [6].

Adicionalmente, el potencial de los asfaltenos para adsorberse sobre diversas superficies minerales tiende a alterar la humectabilidad del yacimiento. Los procesos que involucran interacciones iónicas y la precipitación en la superficie han sido identificados como los principales mecanismos que contribuyen a la alteración de la humectabilidad de las superficies minerales expuestas a precipitación de los asfaltenos en presencia de agua [7]. Por otro lado, además de taponar el medio poroso, los asfaltenos causan problemas de bloqueos en tuberías, cabezales de pozo y válvulas, lo cual limita significativamente el flujo del crudo [3, 8].

En crudos livianos, donde el contenido de asfaltenos es mínimo, el daño de formación ocurre debido a su limitada solubilidad en los alcanos más livianos presentes en el crudo y a la baja presencia de resinas, lo cual promueve la desestabilización y subsecuente precipitación/depositación de los componentes asfálticos [6, 9]. Esta situación ocurre principalmente en aceites sub-saturados, a presiones bajas sobre el punto de burbuja [10]. En los crudos livianos, los asfaltenos tienen una relación promedio gas-aceite (GOR) de  $350 \text{ m}^3/\text{m}^3$  y se comportan como moléculas de  $1.5 \text{ nm}$  [5, 11]. Sin embargo, cuando ocurren cambios de presión, los asfaltenos no se comportan como moléculas sino como agregados, los cuales podrían precipitar y depositarse en el medio poroso.

En contraste, los crudos pesados y extra-pesados tienen un alto contenido de asfaltenos y son estables debido al alto contenido de resinas presentes en la matriz de aceite. Un alto contenido de asfaltenos en el crudo no está necesariamente asociado con la precipitación y depositación de asfaltenos debido a que las resinas pueden actuar como dispersantes naturales [3]. Sin embargo, los crudos pesados pueden presentar problemas de precipitación y depositación de asfaltenos, por ejemplo, cuando sufren cambios abruptos en la composición, presión o temperatura relacionados con procesos de recobro o estimulación [2, 12].

En consecuencia han sido propuestos diversos métodos para evitar la depositación de los asfaltenos especialmente en áreas cercanas al pozo [3]. Algunos de los métodos incluyen la intervención periódica con remojos en solventes o la inyección constante de químicos. Estas técnicas incluyen técnicas químicas, mecánicas, biológicas y otros tratamientos [13].

Los tratamientos químicos incluyen la adición de dispersantes, coagulantes, floculantes y solventes no polares, los cuales son usados para el control de la precipitación y depositación de asfaltenos [13]. Algunos autores como Al-Sahhaf et al. [14] trabajaron con crudo desasfaltado (DO) y resinas obtenidos del crudo Kuwait para inhibir la precipitación de asfaltenos. Otros surfactantes y solventes también fueron probados, tales como: tolueno (T), nonilfenol (NP), dodecil benceno sulfónico ácido (DBSA) y dodecil resorcinol (DR). Con la adición de los solventes se retrasó la precipitación de los asfaltenos en el siguiente orden: DR>DBSA>NP>R>T>DO. Los autores mostraron que el fuerte efecto de inhibición de los surfactantes se debió a la interacción entre las porciones ácidas de las moléculas y los asfaltenos. Ghloum et al.[15] estudiaron el efecto de tres inhibidores

comerciales y tres no comerciales. El efecto de estos inhibidores fue investigado en cuatro muestras de crudo. Los resultados revelaron que los inhibidores básicos fueron más efectivos en la mayoría de los crudos por su alto contenido de resinas (75%). Por otro lado, los inhibidores ácidos fueron más efectivos en otros crudos por su alta polaridad y compatibilidad con la fracción de asfaltenos. Otros autores como Rocha et al. [16] usaron algunos inhibidores como surfactantes iónicos y no iónicos, aceites vegetales y aceites derivados del petróleo. Encontraron que a bajas masas molares los nonilfenoles, los aceites vegetales y los ácidos orgánicos mostraban alta capacidad para inhibir la deposición de asfaltenos. Los inhibidores fueron examinados en tres tipos de crudos brasileños. Cabe resaltar, que la elección de los tratamientos químicos dependen del tipo y características del yacimiento, así como de los asfaltenos presentes.

Las técnicas de tratamientos mecánicos incluyen “stripping” manual, rascado, vibraciones mecánicas, etc. El “stripping mecánico/manual” es probablemente el método más antiguo conocido para la eliminación de depósitos de hidrocarburos pesados [13]. Los “pigs” pueden ser eficaces para la limpieza de los tubos y las líneas, pero no son eficaces para la eliminación de los depósitos orgánicos pesados en la formación. La ventaja de los métodos mecánicos es principalmente que se causa un daño mínimo a la formación. Por otro lado, algunas desventajas pueden ser que los tratamientos son caros y están restringidos a las instalaciones de producción. La aplicación se limita a los equipos involucrados y al tiempo, y existe el peligro de que las herramientas puedan perderse en el pozo. Además, el tratamiento mecánico puede obstruir las perforaciones y aumentar la estabilidad de las emulsiones de aceite en agua. Cabe resaltar que el método mecánico a utilizar depende de las condiciones de la tubería y del taponamiento [13].

Las técnicas de tratamiento térmico incluyen la combustión in situ, inyección de vapor, inyección de agua caliente, inyección de gas caliente, inyección de productos químicos calientes, técnica de microondas de la calefacción y el uso de reacciones químicas exotérmicas especialmente en crudos pesados y extra-pesados [17]. Sin embargo, los tratamientos térmicos tienen algunas limitaciones. Los aceites calientes causan daño de formación si se acumulan grandes depósitos. Los calentadores de fondo de pozo están limitados por los costos de mantenimiento del sistema de calefacción, y la disponibilidad de energía eléctrica. Además, los productos químicos que liberan calor son caros y los procesos deben ser diseñados y monitoreados de cerca por un químico en la locación, por lo que se prefieren en muchas ocasiones los tratamientos térmicos convencionales [13].

Los métodos biológicos incluyen la aplicación *in-situ* de bacterias anaerobias, bacterias aerobias y otros microorganismos, incluyendo hongos, etc. El mecanismo de biodegradación de los asfaltenos es tal vez el mecanismo de reacción menos conocido. Se trata de un proceso relativamente lento y puede requerir meses a años para que los microorganismos puedan degradar una cantidad significativa de los asfaltenos. Durante tal biodegradación, las especies adecuadas de bacterias, hongos, etc. deben metabolizar los asfaltenos como fuente de carbono y energía. Bajo condiciones aeróbicas, los asfaltenos se descomponen paso a paso en agua, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre [13].

Sin embargo, los métodos convencionales anteriormente mencionados suelen ser muy costosos, tienen efectos temporales, pueden provocar una modificación del fluido y no garantizan que no se genere una redepositación de los asfaltenos. Además, requieren equipos complejos y la mayoría de las veces costosos, demandan personal adicional en locación y en diversas ocasiones no protegen la formación productiva ocasionando un daño de formación aún peor y más difícil de remediar [13].

Recientemente se ha difundido el uso de nanopartículas como un tratamiento químico alternativo para la inhibición de los problemas asociados con la precipitación de los asfaltenos. Actualmente las nanopartículas se han aplicado en diversas áreas [18], como almacenamiento de energía, producción y conversión [19-21], mejoramiento de la productividad agrícola, procesamiento de alimentos [22-26], tratamiento y remediación de aguas [27-31], medicina [32-37], contaminación del aire [38-40], construcción [41, 42], detección y control de plagas y otras [43, 44]. En la industria del petróleo, se han usado en diversas aplicaciones como mejoramiento y recobro de bitumen [45-48], optimización de los fluidos de perforación [49-56], control de migración de finos [57-59], entre otras aplicaciones.

El uso de nanopartículas y los fluidos de última generación (nanofluidos) se presentan como una alternativa para mejoramiento *in-situ* de la productividad del yacimiento. Debido a sus altas relaciones área superficial/volumen las nanopartículas son capaces de remover y capturar rápidamente los asfaltenos presentes en el yacimiento, lo que repercute directamente en el mejoramiento del crudo, inhibición del daño de formación y restauración de la humectabilidad [7, 47, 60]. Algunos autores [17, 47, 61-66] han estudiado la adsorción de asfaltenos usando nanopartículas. Al-Jarabi et al. [61], estudiaron el efecto de las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  en la remoción de asfaltenos del crudo. Evaluaron nanopartículas

con tamaños entre 20-30 nm en sistemas de *n*-heptano/tolueno. Los autores indicaron que aproximadamente el 80% de los asfaltenos fueron removidos y la adsorción incrementó con el aumento de la concentración de nanopartículas en el sistema. Cerca del 95% de los asfaltenos adsorbidos fueron removidos en 1.5 hrs usando nanopartículas de magnetita.

Nassar [17], estudió la adsorción de asfaltenos en nanopartículas coloidales de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diferentes experimentos de adsorción por lotes se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de asfaltenos y temperaturas. El autor indicó que la adsorción fue rápida y que el equilibrio se logró a las 2 hrs aproximadamente. Sin embargo, en estos estudios no se evaluó el efecto del tamaño de partícula ni se llevaron a cabo pruebas de desplazamiento a condiciones típicas de yacimiento. Por otro lado, Mohammadi et al. [62] estudiaron el potencial de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> disueltas en solventes orgánicos para estabilizar las partículas de asfaltenos en el crudo, actuar como inhibidores de precipitación y como dispersantes. Estos autores indicaron que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pueden actuar inversamente bajo condiciones básicas. La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) se usó para explicar el mecanismo de precipitación de asfaltenos en presencia de las nanopartículas. No hay evidencia de estudios a condiciones de yacimiento.

Cortés et al. [63], sintetizaron nanocristales de NiO soportados sobre nanopartículas de sílice. Los autores encontraron que a una temperatura constante, la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas híbridas incrementaba con el contenido de NiO. Además, explicaron que la alta afinidad de los asfaltenos con las nanopartículas podría deberse a su alta hidrofiliidad y a la alta dispersión del NiO sobre las nanopartículas de sílice. Incluso, notaron que independientemente de la concentración de asfaltenos, la adsorción sobre la superficie de las nanopartículas híbridas decreció con el incremento de la temperatura, indicando que la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas es un proceso exotérmico.

Kazemzadeh et al. [65], evaluaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, NiO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la inhibición de la precipitación de asfaltenos. Estos autores encontraron que los sistemas que contenían *n*-heptano en ausencia de nanopartículas favorecían el fenómeno de agregación de asfaltenos. En presencia de nanopartículas el incremento de la cantidad de *n*-heptano en el sistema, aumentaba la cantidad adsorbida de asfaltenos sobre las nanopartículas y seguían el siguiente orden: SiO<sub>2</sub>> NiO> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Adicionalmente, usaron micromodelos para

evaluar el recobro de crudo en presencia de nanopartículas. Los micromodelos ayudaron a entender los procesos EOR a escala de poro y a observar el comportamiento del fluido en el medio poroso.

Recientemente, el grupo de investigación en Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi [64], describió la cinética de agregación/fragmentación de los asfaltenos en presencia de nanopartículas de alúmina, sílice y magnetita, lo cual evidenció el efecto de las nanopartículas en el proceso de agregación de los asfaltenos. Los datos experimentales se obtuvieron a partir de pruebas de DLS con una concentración fija de asfaltenos y diferentes relaciones de heptol. Estos datos fueron validados con un novedoso modelo basado en un balance poblacional que tuvo en cuenta el efecto de las nanopartículas sobre el crecimiento de los agregados de asfaltenos. Además, se evaluó el efecto de la naturaleza química de los asfaltenos. Las nanopartículas estudiadas disminuyeron el radio hidrodinámico de los agregados de asfaltenos en solución, lo cual deja en evidencia la capacidad de las nanopartículas para inhibir la agregación de los asfaltenos, principalmente usando nanopartículas de sílice.

En esta tesis se desarrollaron nanopartículas de sílice de diferentes tamaños de partícula, diferentes áreas superficiales y acidez total superficial para el control de daño de formación por asfaltenos. De esta manera se pueden obtener nanopartículas de sílice con diferentes características y propiedades, alta estabilidad térmica y química que pueden ser aplicadas a condiciones de yacimiento para la inhibición de asfaltenos. Por otro lado, con el objetivo de potenciar las propiedades de las nanopartículas de magnetita previamente estudiadas para la adsorción de asfaltenos, se recubrieron con nanopartículas de sílice desde la ruta de síntesis. Debido al proceso de síntesis que involucran, estas nanopartículas son denominadas nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice. Las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* se sintetizaron con el fin de facilitar el proceso de extracción en superficie de las nanopartículas con asfaltenos adsorbidos aprovechando las propiedades magnéticas del núcleo de magnetita.

En el campo del petróleo, las nanopartículas de magnetita fueron objeto de estudio para la adsorción de asfaltenos como se mostró anteriormente en la investigación realizada por Nassar et al. [67]. Sin embargo, para usar este tipo de nanopartículas en el área del petróleo y otras de interés, deben ser químicamente estables, de tamaño uniforme y fácilmente dispersables en un medio líquido. Según Lu et al. [68], las nanopartículas de

magnetita tienden a formar clusters y a perder las propiedades específicas asociadas con las estructuras magnéticas. Además, estos autores aseguran que la reactividad de las nanopartículas de magnetita tiende a incrementar conforme disminuye su tamaño, razón por la cual se degradan fácilmente cuando se encuentran expuestas a ambientes biológicos.

Como respuesta a estas limitaciones, y teniendo en cuenta las ventajas de las nanopartículas de sílice, las nanopartículas de magnetita han sido revestidas con materiales inertes como la sílice, ampliamente estudiada en diversas áreas, entre ellas para la adsorción de asfaltenos [63, 69, 70]. Según varios autores [68, 71, 72], el revestimiento de las nanopartículas de magnetita con sílice ayuda al mejoramiento de la estabilidad química y disminución de agregación de las nanopartículas cuando están estructuradas como núcleo (magnetita) - cáscara (sílice). Así mismo, se previene una rápida degradación cuando las nanopartículas están expuestas a un sistema biológico [71, 73].

Aprovechando las ventajas y propiedades que ofrecen las nanopartículas, su alta relación área superficial/volumen y su capacidad para inhibir el crecimiento de los agregados de asfaltenos a través del proceso de adsorción, el objetivo general de esta tesis fue desarrollar nanopartículas basadas en sílice para inhibir el daño de formación ocasionado por asfaltenos. Por su parte, los objetivos específicos fueron:

- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas basadas en sílice.
- Evaluar fenomenológicamente el comportamiento de las nanopartículas basadas en sílice para el control de asfaltenos a partir de la cinética y del equilibrio de adsorción bajo condiciones estáticas.
- Modelar fenomenológicamente los procesos sortivos en las nanopartículas sintetizadas basados en un modelo de solución de asfaltenos.
- Evaluar el desempeño de las nanopartículas a condiciones dinámicas de alta presión y temperatura.

En este sentido, esta tesis se encuentra dividida en 4 secciones que incluyen: 1) Aspectos teóricos, 2) Materiales y Métodos, 3) Resultados y discusión y 4) Conclusiones.



# 1.Aspectos teóricos

A continuación se presentan los aspectos teóricos relacionados con la teoría de adsorción que da explicación a las interacciones asfalteno-nanopartícula y los modelos empleados para describir este fenómeno.

## 1.1 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción es considerado uno de los fenómenos naturales de superficie más relevantes de la actividad humana. Es por medio de la adsorción que se logra la captura de especies de manera selectiva, el control de emisiones de contaminantes al ambiente; la refrigeración por adsorción mediante energía solar o combustibles no convencionales y el almacenamiento de sustancias como el hidrógeno y metano, entre otras. Adicionalmente, el fenómeno de adsorción juega un rol vital en diversas reacciones y mecanismos biológicos.

La teoría sobre el fenómeno de adsorción fue desarrollada por Langmuir [74] quien consideró que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula. No hay interacción laterales entre las moléculas adsorbidas y el calor de adsorción es igual para todos los lugares independientemente de la fracción de la superficie cubierta.

La adsorción puede ser dividida en dos: la adsorción química (irreversible o quimisorción) y física (fisorción), debido a los enlaces que se formen entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La fisorción es caracterizada por los enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals y dipolares), los bajos calores de adsorción, la reversibilidad en el proceso. Además las moléculas de adsorbato no son restringidas a sitios específicos y son libres para cubrir la superficie total del adsorbente y se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies

comprometidas. Recibe también el nombre de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor [75, 76].

En la quimisorción los enlaces entre el adsorbato/adsorbente son fuertes (iónicos o covalentes) debido a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química, además presenta altos calores de adsorción, irreversibilidad en el proceso, el fenómeno de adsorción solo es posible en monocapas, entre otras [74].

Para distinguir entre fisisorción y quimisorción se aplican distintos criterios experimentales. La magnitud del calor de adsorción permite discriminar entre los dos tipos: se reconoce como fisisorción aquella cuyo calor de adsorción es inferior a 42 kJ/mol. La quimisorción libera alrededor de los 84 kJ/mol. En la zona intermedia la identificación es incierta [75].

Las isotermas de adsorción muestran la relación entre la concentración inicial del adsorbato ( $C_o$ ) y la cantidad adsorbida en el equilibrio ( $q$ ) contenida en un material o muestra, a una temperatura y presión constante [77]. La cantidad adsorbida se determina mediante la Ec. (1.1):

$$q = \frac{C_o - C_E}{W} V \quad (1.1)$$

Donde  $q$  es la cantidad adsorbida,  $C_o$  es la concentración inicial de adsorbato,  $W$  es la masa de adsorbente y  $V$  es el volumen del sistema. Esta relación ha sido ampliamente estudiada, de manera que logra una descripción matemática del proceso y es así que se han propuesto diversas ecuaciones, entre las que encontramos los modelos de predicción y modelos de correlación. La principal diferencia radica en que el primero puede predecir las isotermas a cualquier temperatura, siempre y cuando se tenga una isoterma experimental; mientras los segundos describen la tendencia de una isoterma experimental a una temperatura fija.

Una de las formas más habituales de representar el equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

Las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en seis formas tal como se presenta en la Figura 1. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer [74-76] y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Dependiendo de la forma de la curva se puede inferir acerca de la distribución de poros del material y/o de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, clasificándose de la siguiente manera [78, 79].

**Tipo I:** Materiales microporosos. Representa una adsorción en monocapa para la fisisorción o químisorción.

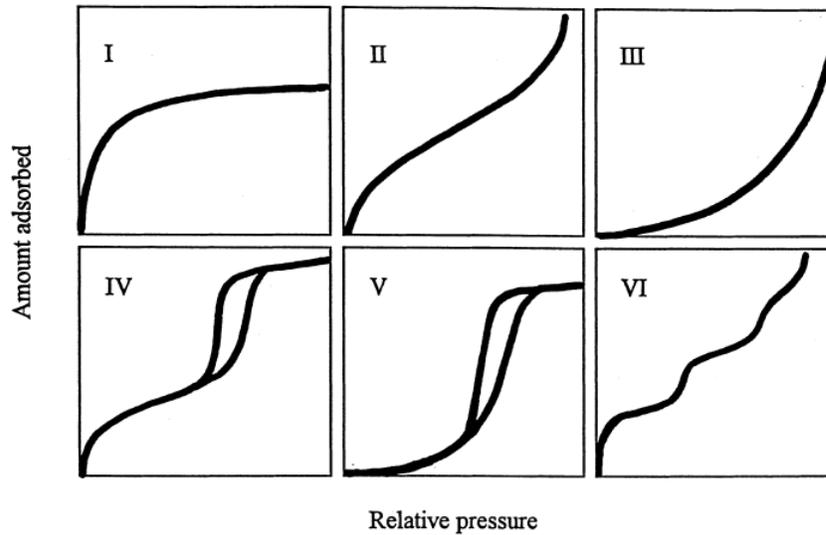
**Tipo II:** Materiales no porosos o macroporosos. Representa una adsorción en monocapa o multicapa sin restricciones. El punto B indica el valor de la presión relativa donde la adsorción por monocapa ha culminado e inicia la adsorción en multicapa.

**Tipo III:** Este tipo de isoterma se presenta en materiales no porosos o macroporosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, a presiones relativas bajas el efecto del campo de fuerzas no se observa (una pendiente baja) debido a las interacciones débiles entre la pareja adsortiva.

**Tipo IV:** La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

**Tipo V:** Se presenta en materiales mesoporosos debido a la presencia de histéresis en el proceso. Existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Esta isoterma es muy poco frecuente.

**Tipo VI:** Esta isoterma representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse por ejemplo, en la adsorción de Argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado.



**Figura 1.1.** Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [80].

## 1.2 Modelos de adsorción

Recientemente, en el grupo de investigación en Fenómenos de Superficie “Michael Polanyi” de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, se desarrolló un modelo con tres parámetros para describir las isothermas de adsorción de asfaltenos en la superficie de sólidos [81]. El modelo está asociado a un marco teórico de adsorción de moléculas auto-asociadas en la superficie de los sólidos. La ecuación del modelo de Equilibrio Sólido Líquido (SLE) es expresada como sigue:

$$C_E = \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{q_m^* A}\right) \quad (1.2)$$

donde:

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K\xi}}{2K} \quad (1.3)$$

$$\xi = \left( \frac{q_m \cdot q}{q_m - q} \right) * A \quad (1.4)$$

$q$  (mg/m<sup>2</sup>) es la cantidad de asfaltenos adsorbidos en la superficie de las nanopartículas,  $q_m$  (mg/m<sup>2</sup>) es la capacidad máxima de adsorción de las nanopartículas,  $A$  es el área BET superficial de las nanopartículas (m<sup>2</sup>/mg) y  $C_E$  (mg/g) es la concentración de los asfaltenos en el equilibrio en el sobrenadante,  $K$  (g/g) es la constante de reacción relacionada con el grado de auto-asociación de los asfaltenos en la superficie de las nanopartículas y  $H$  (mg/g) es la constante relacionada con la Ley de Henry, que da cuenta de la preferencia de los asfaltenos a estar en la fase líquida o en la fase adsorbida. Valores altos de  $K$  indican que el grado de auto-asociación es alto. Por otra parte, un valor bajo de  $H$  indica que los asfaltenos podrían tener una alta afinidad de adsorción en la fase adsorbida que en la fase líquida [81].

### 1.3 Modelos cinéticos de adsorción

Con el fin de entender el mecanismo que controla el fenómeno de adsorción se propone el uso del modelo de transferencia de masa Lineal Driving Force (LDF). La Ec. (1.5) describe el modelo LDF usado para ajustar los datos experimentales [82]:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{LDF}(C - C_s) \quad (1.5)$$

donde  $k_{LDF}$  es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa, definido como  $k_m \cdot a$ , con  $k_m$  (m/min) y  $a$  (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) como el coeficiente de transferencia de masa externo y el área

superficial del adsorbente por unidad de volumen del reactor, respectivamente.  $C$  (mg/L) es la concentración de asfaltenos en la solución en un determinado tiempo  $t$  (min) y  $C_s$  (mg/L) es la concentración de asfaltenos en el equilibrio en la interfase asfaltenos-nanopartículas. Teniendo en cuenta el modelo SLE anteriormente descrito, se estima el término  $C_s$  del modelo LDF como se muestra a continuación:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{LDF} \left( C - \left[ \frac{\psi H}{1 + K\psi} \exp\left(\frac{\psi}{q_m}\right) \right] \right) \quad (1.6)$$

donde  $H$ ,  $K$  y  $q_m$  son los parámetros de las isothermas de adsorción. El parámetro  $\psi$  es dependiente de  $\xi$ , el cual al mismo tiempo es función de  $q$ . Luego, el balance para la cantidad adsorbida  $q = (C_i - C)v / w$ , el parámetro  $\xi$  puede ser expresado como función de  $C$ :

$$\xi = \frac{q_m(C_i - C)v}{w \cdot q_m - (C_i - C)v} \quad (1.7)$$

donde  $v$  (L) y  $w$  (mg) son el volumen de solución de asfaltenos y el peso seco de las nanopartículas, respectivamente.

Las isothermas de adsorción pueden ser usadas para dar información acerca del tipo de adsorción presente entre una pareja adsortiva, la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, así como la afinidad existente entre éstos. Sin embargo, para describir las isothermas de adsorción de asfaltenos en la superficie de las nanopartículas es necesario el uso de modelos de adsorción que soporten los datos experimentales y de modelos cinéticos que aporten información acerca del mecanismo que controla el fenómeno de adsorción de asfaltenos y la cinética del proceso.

En la sección 2, se presentarán los materiales y métodos usados para las pruebas experimentales de esta tesis: Síntesis y Caracterización de las nanopartículas, Pruebas

por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos y Pruebas de desplazamiento a condiciones de yacimiento.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

#### 2.1.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas

Los materiales sintetizados para la adsorción de asfaltenos fueron las nanopartículas de sílice de diferentes tamaños de partícula y áreas superficiales, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice y las nanopartículas de magnetita.

Para la síntesis de las nanopartículas de sílice se usó Tetraetil ortosilicato TEOS (>99%, Sigma Aldrich, Estados Unidos), etanol (99.9%, Panreac, España) e hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30%, J.T. Baker, Estados Unidos). Para la síntesis de las nanopartículas de magnetita se usó cloruro férrico hexahidratado  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\leq 100\%$ , Merck, Alemania), cloruro ferroso tetrahidratado  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\leq 100\%$ , Merck, Alemania), ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  (37%, Sigma Aldrich, Estados Unidos) y agua desionizada. Las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice se sintetizaron a partir de los mismos reactivos usados para la síntesis de las nanopartículas de sílice y de magnetita.

#### 2.1.2 Pruebas por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos

Para las pruebas de evaluación de las nanopartículas sintetizadas se usaron asfaltenos provenientes de un crudo colombiano con  $6.8^\circ$  API, una viscosidad de  $6.9 \times 10^5$  cP a  $25^\circ\text{C}$  y con un contenido de asfaltenos de alrededor 13%wt. Los asfaltenos fueron extraídos usando *n*-heptano (99%, Sigma Aldrich, St. Louis, MO) mediante un proceso estándar

descrito en publicaciones anteriores [5, 79]. Solventes como el tolueno (99.5%, Merck GaG, Alemania) y *n*-heptano se usaron para preparar las soluciones con crudo pesado para realizar las pruebas por lotes.

### 2.1.3 Pruebas de desplazamiento a condiciones de yacimiento

El nanofluido se preparó con las nanopartículas de sílice con tamaño de partícula promedio de 11 nm (S11) y con agua desionizada. Se usó un surfactante comercial denominado Tween 80 (Panreac, España) para la dispersión de las nanopartículas en el medio. El crudo extra-pesado AK9 con una viscosidad de 1385 cP a 85°C fue usado para la prueba de desplazamiento. Para el medio poroso se usó arena de sílice Ottawa (Estados Unidos, tamiz de malla 30-40) proporcionado por Minercol S.A., Colombia.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Síntesis de las nanopartículas

**Nanopartículas de sílice:** El método considerado para la síntesis de las diferentes nanopartículas de sílice fue el método sol-gel [83, 84]. El método sol-gel es definido como la preparación de materiales cerámicos a partir de la preparación de un sol, la gelación del sol y la remoción del solvente. Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con tamaños entre 1-100 nm (escala nanométrica). Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, cuya longitud es más grande que un micrómetro. El sol puede ser producido a partir de precursores orgánicos o inorgánicos (por ejemplo, nitratos y alcóxidos) y pueden consistir de partículas de óxidos densos o agregados poliméricos [84]. Actualmente se tienen documentados tres métodos para sintetizar partículas sol-gel. El método 1, es la gelación de partículas coloidales, el método 2, incluye la hidrólisis y la policondensación de precursores de alcóxidos o nitratos seguido por un secado hipercrítico de geles y el método 3, incluye la hidrólisis y policondensación de precursores alcóxidos seguidos por agitación y secado a condiciones ambientales. En esta tesis, las síntesis de las nanopartículas de sílice están basadas en el método 3 por su fácil aplicación. La sílica gel es sintetizada a través de la formación de una red interconectada

3-D por la hidrólisis y policondensación simultánea de un precursor organometálico, en este caso TEOS [84].

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas con diferentes tamaños y se nombraron como S11, S58 y S240 de acuerdo al tamaño promedio de partícula obtenido: 11, 58 y 240 nm, respectivamente. Para el proceso de síntesis se añadieron los reactivos en el siguiente orden: TEOS, etanol y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Durante el proceso, la solución se sometió a agitación continua y vigorosa durante 1 hora a  $25^\circ\text{C}$  para asegurar un tiempo de reacción. Por último, la muestra se secó en una mufla a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 horas. La relación molar de TEOS:  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{NH}_4\text{OH}$  que se usó para la síntesis de las nanopartículas S11 fue 1:1.1:0.2. Para las nanopartículas S58 y S240 la relación molar TEOS:  $\text{H}_2\text{O}$  se cambió a 0.8: 1.1 y 0.7: 1.1, respectivamente.

**Nanopartículas de magnetita:** Las nanopartículas de magnetita se sintetizaron con el objetivo de comparar su desempeño con el de las nanopartículas de sílice de diferentes tamaños de partícula y con las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*, de tal manera que se pueda corroborar el efecto del recubrimiento de sílice sobre el núcleo de magnetita. Las nanopartículas de magnetita fueron sintetizadas a partir del método de co-precipitación. El método de co-precipitación es un método conveniente y fácil para sintetizar óxidos de hierro, ya sea  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ó  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a través de la adición de dos o más sales de hierro [85]. El tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas de magnetita es dependiente del tipo de sales usadas, la temperatura de la reacción, el pH de la solución y la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [85]. En este caso, las sales usados para llevar a cabo la síntesis fueron cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en medio amoniacal (pH básico). Se disolvieron 12 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de agua destilada y se agregaron 6 g de ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos previamente en 50 ml de HCl al 0.2%. Posteriormente, agitando el sistema se agregaron 25 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25% y se continuó la agitación durante 10 minutos. Con el fin de separar la magnetita del resto de la solución, se recolectó el precipitado de magnetita con ayuda de un imán y se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de ion férrico. Finalmente, se secó el precipitado en una mufla a  $80^\circ\text{C}$  durante 12 horas [86].

**Nanopartículas núcleo-cáscara de magnetita-sílice:** Para la síntesis de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*, se partió de la ruta de síntesis sol-gel usada

para las nanopartículas de sílice y la ruta de co-precipitación usada para las nanopartículas de magnetita (En la sección de “Resultados y discusión” se presentan con detalle los criterios a partir de los cuales se eligieron las nanopartículas S11 para la cáscara de sílice). Se tomó 1 g de magnetita sintetizada previamente por el método de co-precipitación y se agregó en el siguiente orden: 14.65 mL de TEOS, 12.5 mL de etanol y 2.05 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 30%. Se agitó vigorosamente la solución durante 2 hrs. Finalmente, se sonicó la misma durante 4 hrs y se secó a  $80^\circ\text{C}$ .

### 2.2.2 Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas de sílice de diferentes tamaño de partícula, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* y las de magnetita fueron caracterizadas a través de diferentes técnicas y métodos. Para determinar el tamaño de partícula se usó microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y dispersión dinámica de luz (DLS). Se empleó la técnica de Temperatura Programada de Desorción (TPD) de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) para la determinación de la acidez total superficial de las muestras sintetizadas [87]. Adicionalmente, el área superficial  $S_{\text{BET}}$  de las nanopartículas sintetizadas fue determinada a través del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [88]. El análisis por espectroscopía dispersiva de energía EDX acoplado al FESEM, se realizó además para determinar los elementos presentes en la superficie de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Por otro lado, se usó DRX para determinar y comparar los difractogramas de las nanopartículas sintetizadas, la técnica de FTIR para describir los grupos funcionales de las mismas y usando la balanza termogravimétrica se determinó la temperatura de Curie [89] de las nanopartículas con propiedades magnéticas.

**Tamaño de partícula:** El tamaño de partícula promedio de las nanopartículas sintetizadas se determinó a través de FESEM y DLS. Se usó un microscopio electrónico de emisión de campo JSM-6701F (JEOL, Japón) para obtener las imágenes de los materiales seleccionados y a partir de esto su distribución promedio de tamaño de partícula. La muestra se dispersó en etanol con una concentración de 100 mg/L y se sonicó durante 3 hrs a temperatura ambiente. Luego, se dis

puso una gota de la solución sobre una cinta de grafito previamente adherida al contenedor de muestras. Posteriormente, se cubrió la muestra con una capa de oro y paladio para

asegurar la conducción de electrones a lo largo de la muestra. Finalmente, se ingresó la muestra en el microscopio electrónico y se realizó el análisis.

El análisis elemental de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* se realizó usando espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX). Ésta técnica analítica cualitativa usada para la caracterización química de una muestra resulta de la interacción entre una fuente de excitación de rayos X y la muestra. El sistema EDX usado para el análisis de las nanopartículas está acoplado al FESEM JSM-6701F (JEOL, Japón). Esta técnica se empleó solo para las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* para corroborar la existencia de la estructura deseada durante la síntesis.

Las medidas de DLS [90] se realizaron usando un Nanoplus-3 de Micromeritics (Norcross, ATL) a temperatura ambiente con ayuda de una celda de vidrio de 0.9 mL de espesor [64]. La muestra se dispersó en etanol en una concentración de 0.5 mg/10 mL y se sonicó durante 4 horas. Finalmente, se tomó una alícuota de la solución para realizar el análisis. El diámetro de partícula promedio (radio hidrodinámico) se obtuvo de la ecuación de Stokes-Einstein que se describe en la Ec. 2.1 [90]:

$$dp = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_a} \quad (2.1)$$

donde,  $K_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  (K) es la temperatura,  $\eta$  es la viscosidad (cP) y  $D_a$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión de las nanopartículas.

Los difractogramas de DRX se tomaron usando un difractómetro X Pert PRO MPD de PANalytical (Holanda) usando radiación Cu Ka operando a 60 kV y 60 mA con un goniómetro  $\theta/2\theta$ .

**Área superficial:** Las áreas superficiales  $S_{\text{BET}}$  de las diferentes nanopartículas sintetizadas se determinaron a través del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se realizó la adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  usando un equipo Autosorb 1 de Quantachrome (Estados Unidos). Las muestras se desgasificaron a  $140^\circ\text{C}$  bajo un flujo de  $\text{N}_2$  durante la noche antes de su análisis. Las áreas superficiales fueron calculadas usando la ecuación BET.

**Temperatura Programa de Desorción TPD de NH<sub>3</sub>:** La técnica TPD-NH<sub>3</sub> se utilizó para medir la acidez total de las nanopartículas sintetizadas utilizando un ChemBet TPR / TPD (Quantachrome Instruments, Estados Unidos). La cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido es un indicativo de la acidez total de las nanopartículas estudiadas. Se introdujeron aproximadamente 100 mg de muestra en un microrreactor de cuarzo en forma de U (2 mm de diámetro interno). Se secó la muestra a 200°C durante 1 hr bajo un flujo de He a presión atmosférica. Posteriormente, se llevó la muestra a 100°C. El amoníaco NH<sub>3</sub> (10% en He) se introdujo por adsorción en la superficie de la muestra a 100°C durante 1 hr a presión atmosférica. Luego, el amoníaco fisisorbido fue removido con flujo de He sobre el sólido durante 1 hr a 100°C. Posteriormente, se calentó la muestra a 900°C a una tasa de 10°C/min para la desorción del amoníaco previamente adsorbido. La cantidad de amoníaco desorbido como función de la temperatura se calculó con base en el área debajo del pico usando una curva de calibración [87, 91]

**Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):** Para determinar los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados, se usó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier IRAffinity 1S de Shimadzu (Japón), equipado con un interferómetro Michelson (30° ángulo de incidencia). Para la preparación de la muestra se maceraron las nanopartículas con KBr, se tomaron aproximadamente 5 mg de la mezcla y se ingresó en el portamuestra. Por otro lado, se realizó el autosecado de la muestra con el fin de conseguir una medida más exacta y acertada del material. Finalmente, se realizó el análisis de cada una de las nanopartículas sintetizadas.

**Temperatura de Curie:** Para la determinación de la temperatura de Curie [89, 92] (temperatura a la cual un material deja de ser ferromagnético y pasa a ser paramagnético) de las nanopartículas sintetizadas se usó una balanza termogravimétrica TGA-Q50 de TA Instruments (Estados Unidos). Las nanopartículas usadas en este análisis fueron las nanopartículas *núcleo-cáscara* y las nanopartículas de magnetita debido a su carácter magnético. Las nanopartículas de sílice no se incluyeron en este análisis debido a que no presentan dichas propiedades magnéticas. Para llevar a cabo este procedimiento, el material magnético se colocó en un crisol vacío y previamente tarado cerca de un material magnético (en este caso, un magneto). Luego se calentó la muestra hasta 900°C a una rampa de 10 °C/min. En la temperatura de Curie, las propiedades magnéticas del material

desaparecen y la fuerza de atracción ejercida por el magneto resulta en una ganancia aparente del peso de la muestra.

### 2.2.3 Pruebas por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos

**Extracción de asfaltenos:** Los asfaltenos se precipitaron a partir del crudo AK9 siguiendo el procedimiento estándar descrito por Nassar et al. [17]: Se adicionó *n*-heptano en exceso al petróleo crudo en una relación de volumen 40:1. La mezcla se sometió a un baño ultrasónico por 2 horas a 25°C y se agitó a 300 rpm por 20 horas. Los asfaltenos precipitados fueron recogidos luego de la decantación y se lavaron con *n*-heptano fresco en una relación 1:4 (g/mL), posteriormente se centrifugaron a 500 rpm durante 15 min y se dejaron reposar durante 24 horas. Los asfaltenos fueron separados de la solución final por filtración con un papel filtro. El residuo se lavó con *n*-heptano varias veces hasta que el color de los asfaltenos fuera negro brillante. Finalmente, los asfaltenos obtenidos se maceraron con un mortero y se secaron a 25°C al vacío durante 12 horas.

**Construcción de las isotermas de adsorción:** Una vez los asfaltenos fueron aislados, se prepararon las soluciones con mezclas de *n*-heptano y tolueno (Heptol) en relaciones de 0, 60 (Heptol 60), y 70 % v/v (Heptol 70) a una concentración fija de asfaltenos de 1000 mg/L. Se agregaron las nanopartículas a las soluciones en concentraciones de 1 g/L, 2.5 g/L, 5 g/L, 10 g/L y 25 g/L. Antes de llevar a cabo, los experimentos, se realizó una curva de calibración de absorbancia contra concentración de asfaltenos en solución. La concentración de asfaltenos en el sobrenadante se midió con una longitud de onda de 300 nm usando un espectrofotómetro Genesys 10S UV-vis (Thermo Scientific, Waltham, MA) con una incertidumbre de 0.001 a.u. en la medida de absorbancia, lo cual implica una desviación de 0.05 mg/L en el cálculo de la concentración residual. Una vez que las nanopartículas se agregaron a las soluciones, se agitaron a 300 rpm y se tomó una alícuota cada 10 min para la construcción de las cinéticas de adsorción. Los experimentos de

adsorción fueron llevados a cabo a una temperatura de 25°C. La cantidad adsorbida  $q$  en unidades de mg de asfaltenos /g de nanopartícula se estimó de acuerdo a la Ec. 2.2 [64]:

$$q = \frac{C_o - C_E}{W} V \quad (2.2)$$

donde  $C_o$  (mg/L) y  $C_E$  (mg/L) es la concentración inicial y en el equilibrio, respectivamente;  $V$  (L) es el volumen de la solución y  $W$  (g) es la cantidad de nanopartículas secas agregadas a la solución.

**Cinéticas de agregación de asfaltenos:** Las cinéticas de agregación de asfaltenos fueron llevadas a cabo a través de medidas de DLS usando un NanoPlus-3-particle analyzer de Particulate Systems a 25°C. Los asfaltenos fueron agregados a mezclas de heptol 50, 60 y 70. Luego, se agitó la solución a 300 rpm y se tomó una alícuota del sobrenadante para determinar el tamaño promedio de agregado de asfaltenos ( $d_{asp}$ ). La medida del tamaño de agregado fue realizada tres veces por muestra y el procedimiento fue repetido como función del tiempo para construir la curva de agregación hasta que se llegó al equilibrio. Para evaluar la inhibición de la agregación de asfaltenos usando nanopartículas, se repitió el procedimiento en presencia del nanomaterial con una dosificación de 10 g/L. En este caso es esencial detener la agitación antes de tomar la medida con el fin de propiciar la decantación de la muestra y evitar que cualquier partícula ajena a ésta interfiera con la medida del agregado. Detalles adicionales del procedimiento para la medida del tamaño de agregados de asfaltenos usando DLS pueden ser encontrados en trabajos previos del grupo de investigación [64].

## 2.2.4 Pruebas de desplazamiento a condiciones de yacimiento

**Medio poroso:** Inicialmente, se lavó la arena Ottawa con agua desionizada para remover las impurezas presentes en la superficie de la muestra y luego se colocó al vacío a 60°C durante 12 hrs para evaporar el contenido de agua remanente de la muestra. Luego, aproximadamente 150 g de la arena se empacó en un portamuestra de acero. La permeabilidad absoluta del medio poroso se midió inyectando agua después de empacar la arena a un caudal de 0.5 mL/min. Para esta prueba se usaron dos transductores de

presión para registrar los valores de presión en los puntos de inyección y de producción. Las propiedades de los empaques de arena se presentan en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Propiedades del empaque de arena usadas en la prueba de desplazamiento.

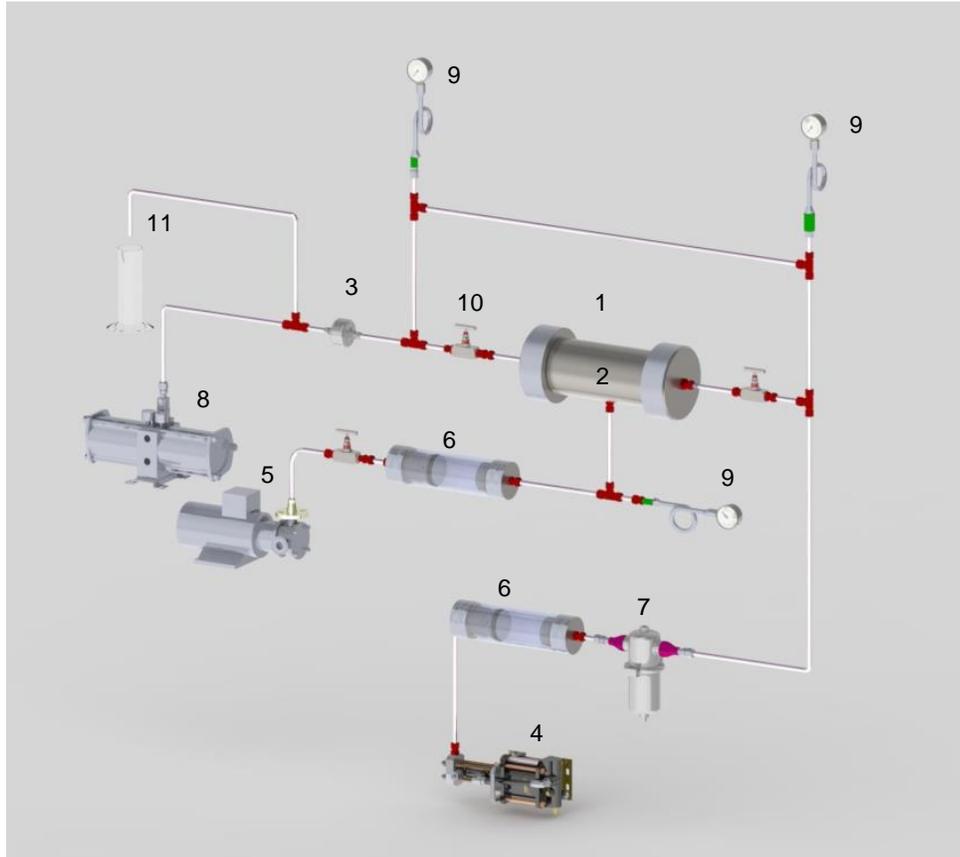
Propiedades	Empaque de arena 1	Empaque de arena 2
Longitud (cm)	11.39	11.35
Diámetro (cm)	3.81	3.81
Volumen poroso (cm <sup>3</sup> )	18.21	18.28
Porosidad (%)	14.03	14.12

**Preparación del nanofluido:** Se preparó una suspensión con las nanopartículas S11 a una concentración de 500 mg/L en una mezcla acuosa (En la sección de “Resultados y discusión” se discuten con detalle las razones para la elección de estas nanopartículas para su uso en la prueba de desplazamiento). La mezcla fue agitada a 25°C durante 6 hrs y luego se sometió a un baño ultrasónico a la misma temperatura por 24 hrs para asegurar que las nanopartículas quedaran suspendidas en el fluido antes de la inyección en el medio poroso.

El montaje experimental consistió principalmente en un tanque que contiene el nanofluido, una bomba comercial, una bomba de desplazamiento positivo, colectores y un reactor de acero inoxidable (ver Figura 2.1.). La mezcla con el nanofluido se inyectó dentro del medio poroso y fue bombeada hacia el filtro para retener cualquier sólido suspendido en el fluido. Las condiciones de trabajo que se definieron fueron: temperatura de 85°C y un valor de presión de sobrecarga de 2500 psi, manteniendo una presión efectiva de 1500 psi. Para mantener la prueba a condiciones de yacimiento, la presión de sobrecarga se mantuvo a la presión de poro utilizada mediante el bombeo de un fluido incompresible al núcleo. Para mantener la temperatura en la prueba, la columna fue recubierta con una chaqueta de

calefacción y fue aislada con fibra de vidrio. Cabe resaltar que el núcleo está adaptado con dos entradas para permitir la inyección simultánea de dos fluidos diferentes.

Para llevar a cabo la prueba de desplazamiento se siguió el siguiente procedimiento: 1) desplazamiento del fluido con un medio poroso limpio, 2) evaluación del daño induciendo la precipitación/depositación de asfaltenos y 3) verificación del rendimiento del nanofluido para inhibir la precipitación/depositación de los asfaltenos. Con fines comparativos, se usaron dos empaques de arena con características similares. El escenario 1 consistió en la evaluación de los sistemas 1 y 2 usando el empaque de arena 1 con el fin de confirmar que se generó el daño por asfaltenos. Luego, se desarrolló el escenario 2 con el empaque de arena 2 para evaluar los sistemas 1 y 3 y corroborar la inhibición del daño por asfaltenos usando las nanopartículas seleccionadas. Por último, se comparan los escenarios 1 y 2. En consecuencia, en el escenario 1 para el sistema 1 (blanco), se inyectaron 10 volúmenes porosos (VP) de agua para medir la permeabilidad absoluta. Luego, bajo una condición de saturación residual de agua ( $S_{wr}$ ), se inyectó crudo hasta que no se presentaron cambios de presión. Finalmente, se inyectaron 20 VP de agua para construir las curvas de permeabilidad relativa como función de la saturación de agua. También se construyó la curva de recobro ( $N_p$ ). En el sistema 2 (sistema base), se inyectaron simultáneamente 20 VP de aceite con n-heptano para inducir en el medio poroso. Finalmente, se inyectaron 20 VP de agua para construir las curvas de permeabilidad relativa como función de la saturación de agua y del aceite  $N_p$ . Para el escenario 2, la curva del blanco fue construida siguiendo el mismo procedimiento del escenario 1. Además, en el sistema 3 (sistema después de las nanopartículas) para evaluar la precipitación de asfaltenos usando el nanofluido, se inyectaron 0.5 PV de nanofluido simultáneamente con aceite y se dejó en remojo durante 12 hrs. Posteriormente, se inyectaron 0.5 VP de n-heptano y se dejó en remojo durante 12 hrs para la inducir la precipitación de asfaltenos. Después, se inyectaron 20 VP de agua para medir las curvas de permeabilidad relativa y el  $N_p$ . En todas las etapas, la permeabilidad efectiva al aceite ( $K_o$ ) y al agua ( $K_w$ ) se midieron en condiciones de  $S_{wr}$  y  $S_{or}$ , respectivamente. El diagrama del montaje experimental de la prueba de desplazamiento se muestra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Diagrama de la prueba de desplazamiento: 1) porta núcleo, 2) empaque de arena Ottawa, 3) diafragma de presión de poro, 4) bomba uno-bomba de desplazamiento positivo, 5) bomba dos, 6) cilindro de desplazamiento, 7) filtro, 8) multiplicador de presión, 9) manómetro, 10) válvula y 11) probeta para toma de muestras.

En esta sección se presentaron los materiales y métodos usados para cada prueba experimental realizada en esta tesis de investigación. Se presentaron los métodos de síntesis y caracterización de las nanopartículas de sílice de diferentes tamaños de partícula: S11, S58 y S240. Asimismo, se describieron las rutas de síntesis de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice y las nanopartículas de magnetita. El método sol-gel [83] se usó para la síntesis de las nanopartículas de sílice de diferentes tamaños, mientras que el método de co-precipitación [85, 86] se usó para la síntesis de las nanopartículas de magnetita. La ruta para la síntesis de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice fue una combinación entre el método sol-gel y el método de co-precipitación usados para

la síntesis de la cáscara de sílice y el núcleo de magnetita, respectivamente. Cabe resaltar que las nanopartículas de magnetita fueron sintetizadas con fines comparativos. Para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas se emplearon diversos métodos de caracterización como: microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) acoplado con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) para determinar el tamaño, morfología y realizar el análisis elemental de las muestras. Asimismo, se empleó la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) para corroborar el tamaño de partícula promedio obtenido. Adicionalmente se usaron métodos como área superficial BET, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y temperatura de Curie de las nanopartículas con propiedades magnéticas (nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* y magnetita). En adición, se empleó la técnica de TPD de  $\text{NH}_3$  para la determinación de la acidez total superficial de las muestras.

Además, se describieron los métodos empleados para las pruebas por lotes de adsorción que constan de la extracción de asfaltenos, la construcción de las isothermas de adsorción para la determinación de la cantidad adsorbida de asfaltenos sobre las nanopartículas y las cinéticas de agregación de asfaltenos para dar entendimiento a los procesos de agregación/fragmentación de los asfaltenos en ausencia y presencia de las nanopartículas. De manera similar, se presentaron las técnicas y materiales usados para la prueba de desplazamiento a condiciones dinámicas, las cuales sirven para evaluar el desempeño de las nanopartículas a temperaturas y presiones altas.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de las nanopartículas obtenidas. Asimismo, se presentan los resultados al evaluar las nanopartículas de sílice de diferentes tamaños y diferentes áreas superficiales. Se presentan los resultados obtenidos con las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice y con las nanopartículas de magnetita. Las pruebas realizadas para tal evaluación fueron pruebas por lotes que comprenden isothermas de adsorción, cinéticas de

adsorción y cinéticas de agregación de asfaltenos en ausencia y presencia de nanopartículas. A partir de estas pruebas se determinó la capacidad adsorptiva y se demostró el potencial de las nanopartículas para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos. Los datos experimentales obtenidos en las isotermas de adsorción y en las cinéticas de adsorción fueron validados a través del modelo de adsorción de Equilibrio Sólido- Líquido (SLE) y el modelo de transferencia de masa (LDF), respectivamente.

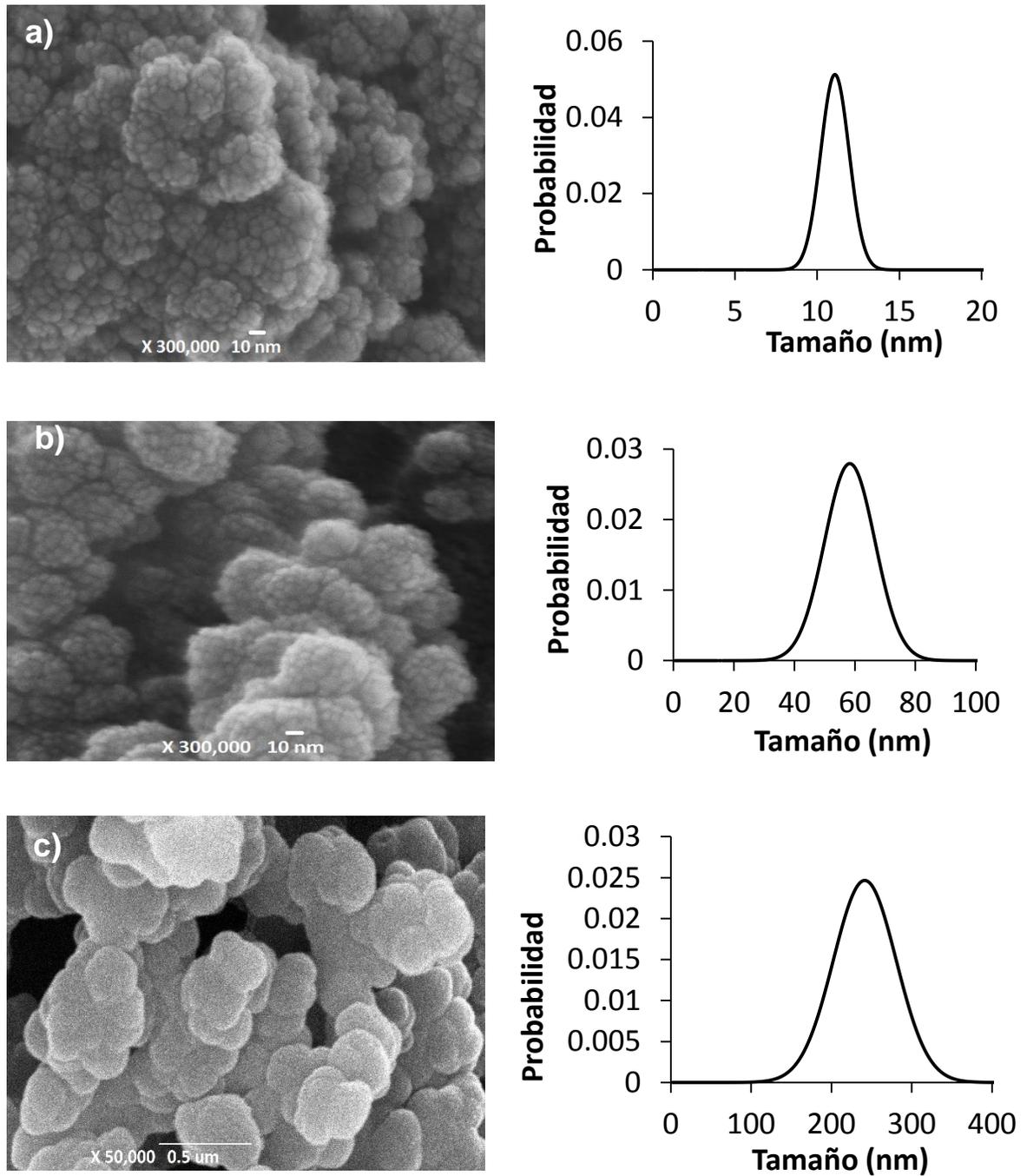
Por otro lado, en la sección 3 se presentan los resultados obtenidos en la prueba de desplazamiento usando un nanofluido base agua con nanopartículas de sílice S11 dispersas. Las nanopartículas usadas fueron elegidas con base en la alta capacidad de adsorción de asfaltenos evidenciadas en las pruebas por lotes, así como por su buen desempeño para inhibir la agregación de los mismos a altas concentraciones de asfaltenos y bajas concentraciones de nanopartículas.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas

#### 3.1.1 Tamaño de partícula y área superficial

Las imágenes FESEM y la distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas sintetizadas se presentan en la Figura 3.1 y 3.2. En la Figura 3.1 se presentan las diferentes nanopartículas de sílice sintetizadas. Los paneles a,b) corresponden a las nanopartículas S11, mientras que los paneles c,d) y e,f) corresponden a las nanopartículas S58 y S240, respectivamente. Adicionalmente, la Tabla 3.1 resume los valores promedio de tamaño de partícula  $dp_{50}$  obtenido a través de las medidas de DLS y FESEM y el área superficial de las nanopartículas. Se observa que el tamaño obtenido a través de la técnica DLS está en conformidad con lo obtenido a través de las medidas de FESEM. Además, se observa que el tamaño de las nanopartículas S11, S58 y S240 incrementa con la disminución de la relación TEOS/ H<sub>2</sub>O en el proceso de síntesis. Es decir, cuando la relación TEOS/ H<sub>2</sub>O incrementa, la cantidad de agua disminuye y la velocidad en la reacción de hidrólisis puede reducirse, lo cual a su vez reduce la probabilidad de la adición de un monómero a la red polimérica, resultando en partículas de menor tamaño [93]. En cuanto al área superficial de las nanopartículas, se observa que ésta propiedad disminuye con el aumento de partícula del material. Por esta razón, las nanopartículas con menor tamaño de partícula (S11) presentan mayor área superficial. En adición, la Tabla 3.1 muestra que la acidez total de las muestras sigue el orden: S240 < S58 < S11. Esto podría deberse a que existe un grado más alto de sustitución de los grupos alquilo por los grupos alcóxido en la síntesis de las nanopartículas S11 en comparación con las nanopartículas S58 y S240. En adición, como el tamaño de partícula disminuye, se espera que más grupos funcionales estén expuestos para formar ligandos específicos, lo cual favorece el proceso de adsorción.



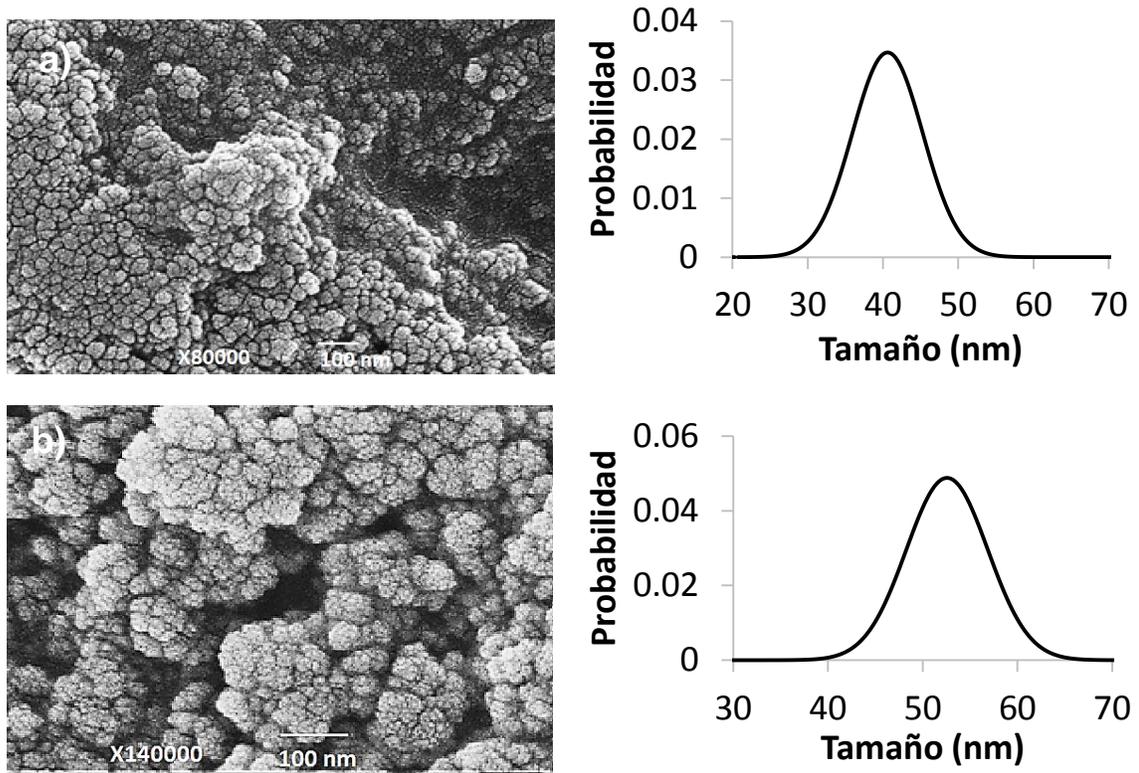
**Figura 3.1.** Imágenes FESEM y distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas de sílice a) S11, b) S58 y c) S240.

**Tabla 3.1.** Tamaño de partícula y área superficial de las nanopartículas sintetizadas de sílice.

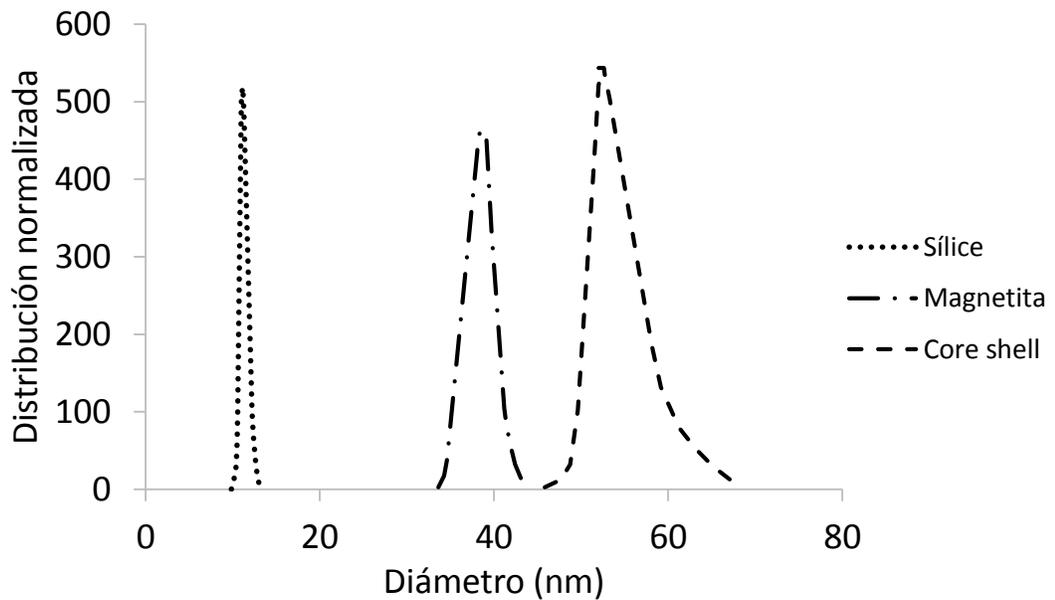
<b>Material</b>	<b><math>dp50_{\text{FESEM}}</math> (nm)</b>	<b><math>dp50_{\text{DLS}}</math> (nm)</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Adsorción de NH<sub>3</sub> (mmol/g)</b>
S11	11	10.8	210	1.19
S58	58	58.4	20	1.10
S240	240.4	237.7	8	1.07

Teniendo en cuenta que se sintetizaron nanopartículas de sílice con diferentes tamaños de partícula, se eligió una ruta para la síntesis de la cáscara de sílice de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. La ruta elegida fue la que se siguió para la obtención de las nanopartículas de 11 nm: S11. Esta elección se realizó con base en los resultados obtenidos en la adsorción de asfaltenos y su potencial para disminuir el tamaño de agregados de los mismos. Dichos resultados se muestran con detalle en la sección 3.2 de esta tesis.

En la Figura 3.2 se presentan las imágenes FESEM y la distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas de magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*. De manera similar, en la Figura 3.3 se presentan la distribución de tamaño de partícula obtenidas a través de la técnica DLS. Se observa que el tamaño de las nanopartículas *núcleo-cáscara* es de aproximadamente 52 nm, lo cual es coherente con el tamaño del núcleo de magnetita que equivale a 40 nm aproximadamente y de la cáscara de sílice que es de 11 nm.



**Figura 3.2.** Imágenes FESEM y distribución de tamaño de partículas de las nanopartículas a) magnetita y b) con estructura *núcleo-cáscara*.

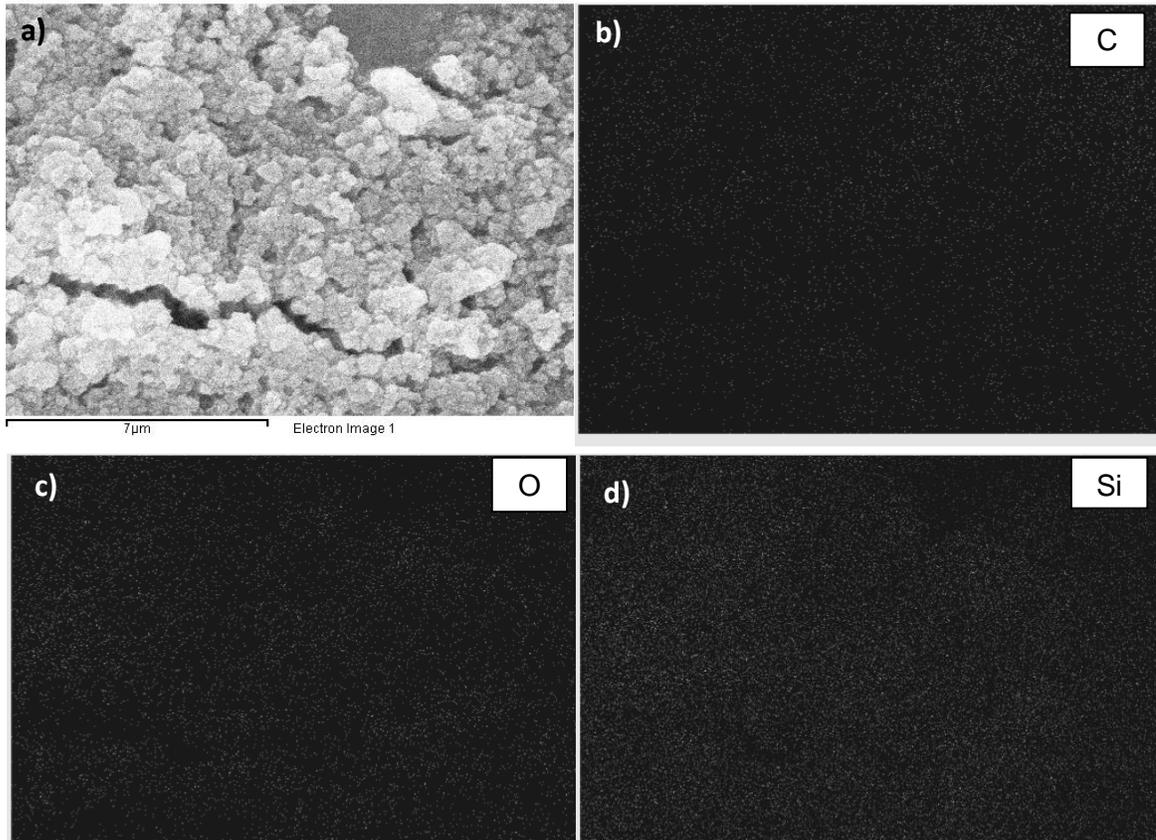


**Figura 3.3.** Distribución de tamaño obtenido a través de la técnica DLS para las nanopartículas de sílice, magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*.

**Tabla 3.2.** Tamaño de partícula y área superficial de las nanopartículas sintetizadas de magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*.

<b>Material</b>	<b><math>dp50_{FESEM}</math> (nm)</b>	<b><math>dp50_{DLS}</math> (nm)</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>
Magnetita	40.4	39.1	66
Núcleo-cáscara	52.3	52.7	121

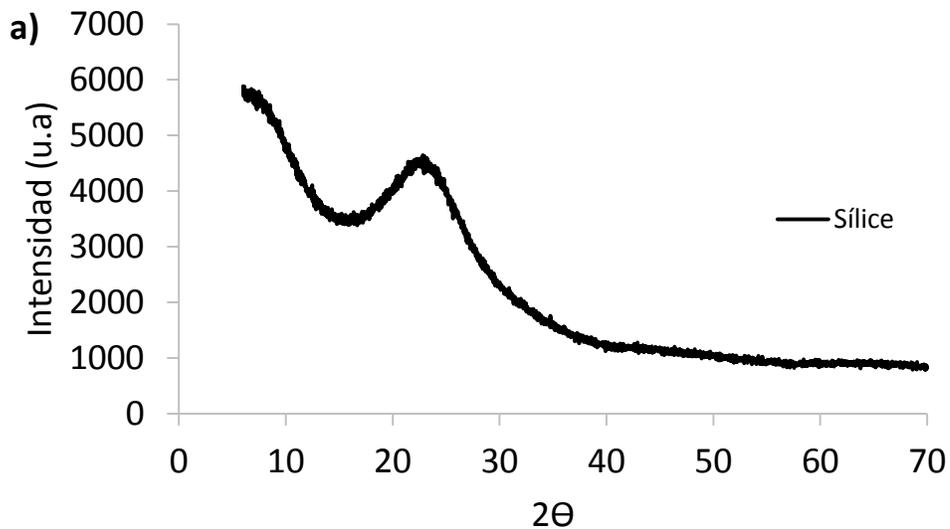
Adicionalmente, en la Tabla 3.2 se resumen los tamaños de partícula y áreas superficiales de las nanopartículas de magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*. En cuanto al área superficial se observa que las nanopartículas de magnetita (núcleo) presentan un área superficial inferior al área obtenida para las nanopartículas de sílice S11 y con estructura *núcleo-cáscara*. Esto puede ser debido a que las nanopartículas de magnetita tienden a agregarse debido a sus propiedades magnéticas [64, 68], por lo cual pierden área superficial. Por otro lado, si se comparan las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* con las nanopartículas de magnetita se observa que las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* presentan un área superficial superior debido a que las nanopartículas de sílice evitan que el fenómeno de agregación sea aún mayor. Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos por Lu et al. [68], quienes aseguran que la formación de una capa de materiales inertes como la sílice sobre nanopartículas de óxido de hierro puede ayudar a prevenir la agregación y mejora su estabilidad química.

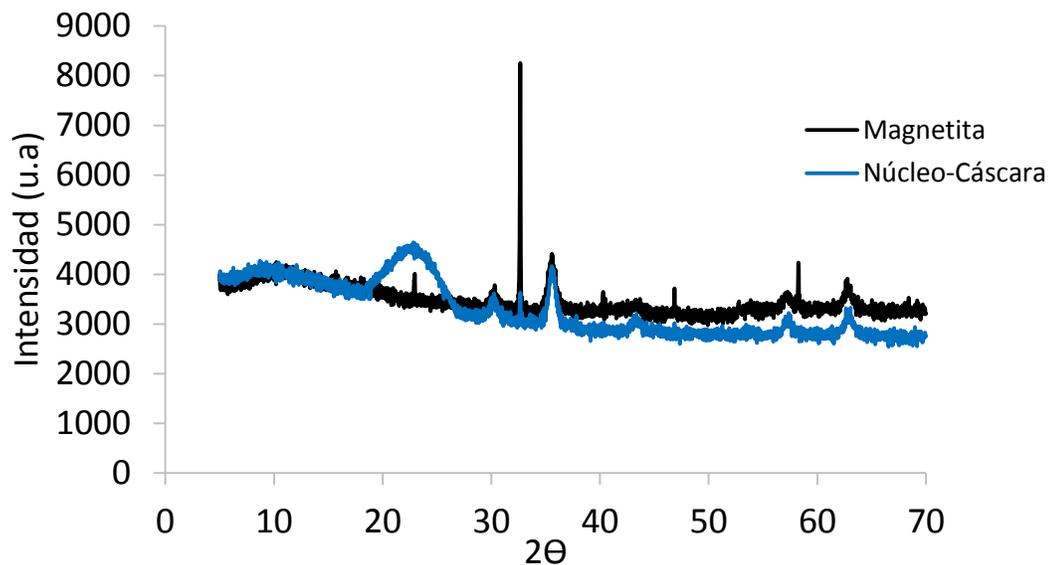


**Figura 3.4.** Análisis elemental a partir de la técnica EDX de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Panel a) imagen de una muestra representativa de las nanopartículas, b) distribución de C, c) distribución de O y d) distribución de Si en la muestra.

En la Figura 3.4 se presentan los resultados del análisis elemental de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice. Se observa que las nanopartículas contienen Oxígeno (O) y Silicio (Si). El elemento Carbono (C) está asociado a la cinta de grafito en el que se adhiere la muestra en estado sólido. Adicionalmente, no se observa la presencia de Hierro (Fe), debido a que la técnica FESEM es una técnica superficial al igual que el método EDX acoplado a ella. Por tal razón, se podría deducir que el núcleo de magnetita que poseen las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* se encuentra en el centro de las nanopartículas y no puede ser detectado con un método de caracterización superficial.

Por otro lado, en la Figura 3.5 se presentan los difractogramas de las nanopartículas a) sílice y b) las nanopartículas de magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*. Se observa que el difractograma de las nanopartículas de sílice presentan su pico característico en  $2\theta=22^\circ$ . En el numeral b) se observa que los patrones de DRX presentados para las nanopartículas de magnetita están en conformidad con los picos estándar de difracción reportados para éste material [94]. Los picos de difracción de  $2\theta=30.2^\circ$ ,  $32.7^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $46.9^\circ$ ,  $58.2^\circ$  y  $62.8^\circ$  pueden ser asignados a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) de la magnetita (JCPDS 88-0866), respectivamente [95]. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Xu et al. [95], quienes reportan un difractograma para nanopartículas de magnetita con los mismos picos de difracción estándar del material. Similarmente, en la Figura 3.5 se presenta el difractograma de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Se observa que se presentan los mismos picos estándar de las nanopartículas de magnetita con excepción del pico característico de la cáscara de sílice que se encuentra aproximadamente en  $2\theta=22^\circ$ , lo cual está en conformidad con el pico presentado en el difractograma de la sílice en el numeral a) [94].

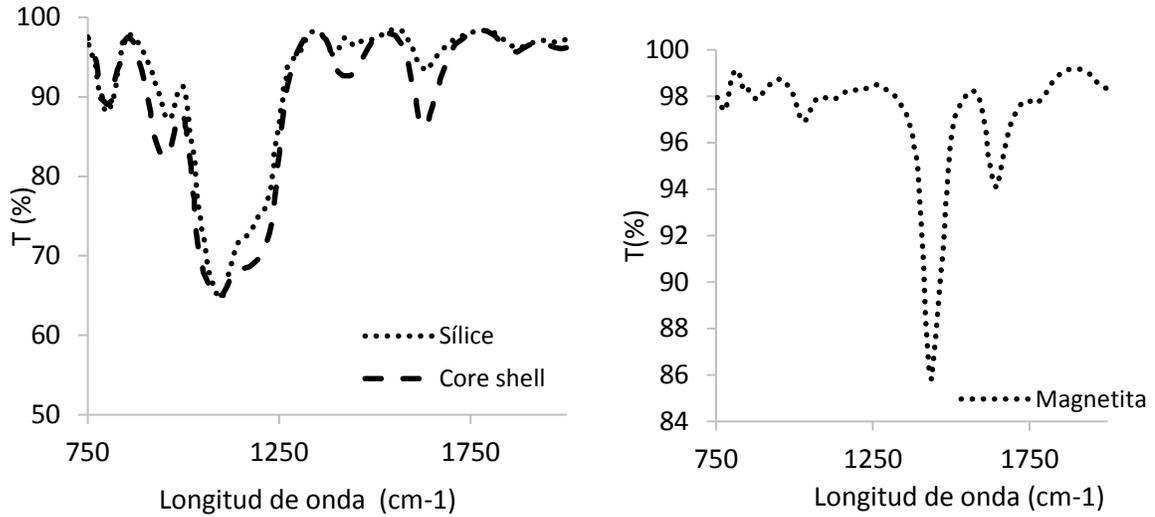




**Figura 3.5.** Diffractogramas de las nanopartículas de a) sílice y b) magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*.

### 3.1.2 FTIR

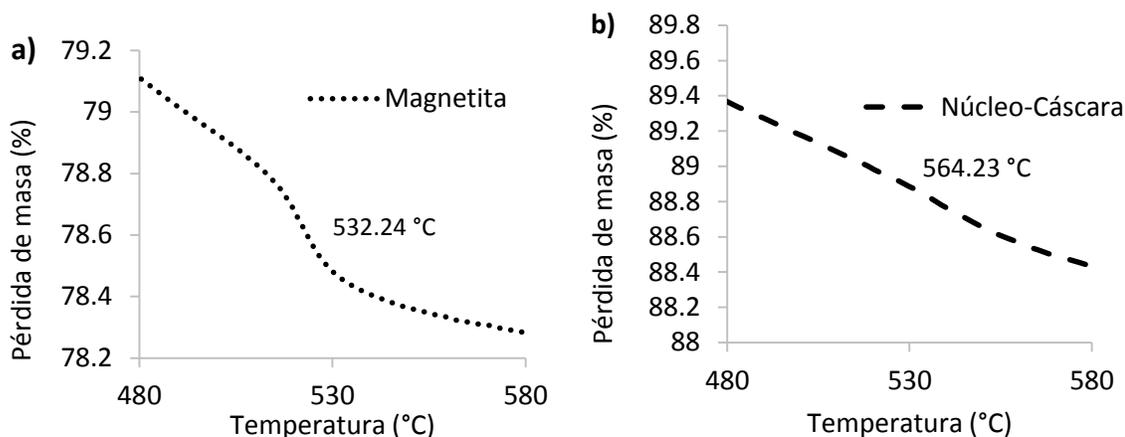
En la Figura 3.6 se presentan los espectros de infrarrojo de las nanopartículas de a) sílice y nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* y b) las nanopartículas de magnetita. En el numeral a) se notan varias bandas representativas de sílice en longitudes de onda entre  $962.48$  y  $798.53\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al ion ortosilicato  $\text{SiO}_4^{4-}$  derivado de la presencia de TEOS en el proceso de síntesis, en el rango  $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  se presenta el ion silicato  $\text{SiO}_4^{4-}$  y entre  $1430\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$  podría presentarse el enlace  $\text{Si-C}_6\text{H}_5$  [96-98]. En el numeral b) se observa el espectro de FTIR de la muestra de magnetita. En este se observa en  $1440\text{ cm}^{-1}$  una banda relacionada con la presencia de Fe, la cual también se presenta en el espectro de infrarrojo de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Sin embargo, se observa que en el caso de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* la intensidad (% de transmitancia) de la banda se hace mucho menor, probablemente por la presencia de la cáscara de sílice que recubre el núcleo de magnetita. De manera similar, se presenta a la altura de  $1665\text{ cm}^{-1}$  otra banda característica de las nanopartículas de Fe, tanto en el espectro de las nanopartículas de magnetita como en las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*.



**Figura 3.6.** Espectro infrarrojo por transformada de Fourier de las nanopartículas de a) sílice y con estructura *núcleo-cáscara* y b) magnetita.

### 3.1.3 Temperatura de Curie

La temperatura de Curie es aquella en la que las propiedades magnéticas de un cuerpo desaparecen. En este caso, es la temperatura a la cual la magnetita pierde su magnetismo, disminuyendo drásticamente su momento magnético y las corrientes eléctricas inducidas [89]. Cabe resaltar que en este estudio, esta propiedad adquiere especial relevancia al considerar que las nanopartículas estudiadas pueden ser aplicadas a condiciones de yacimiento, y por ello deben soportar altas temperaturas. En los paneles a) y b) de la Figura 3.7 se observa la temperatura de Curie para las nanopartículas de magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*. Se observa que la temperatura de Curie de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* es mayor con respecto a la obtenida con las nanopartículas de magnetita. Esto es debido a la alta estabilidad térmica de las nanopartículas que componen la cáscara de sílice [68]. La temperatura de Curie no fue evaluada para las nanopartículas de sílice debido a que éstas no presentan propiedades magnéticas.



**Figura 3.7.** Temperatura de Curie de las nanopartículas de magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*.

Se sintetizaron de manera satisfactoria las nanopartículas de sílice con diferentes tamaños de partícula y diferentes áreas superficiales. Se observó que las nanopartículas con menor tamaño (S11) presentaron el área superficial más alta entre las nanopartículas de sílice. Asimismo, se modificaron las nanopartículas de sílice al sintetizarlas con una estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice con el fin de aprovechar las propiedades magnéticas de la magnetita y la alta estabilidad térmica y química que presenta la sílice. Cabe resaltar que las propiedades magnéticas de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* pueden ser usadas para facilitar el proceso de extracción de las nanopartículas después de adsorber asfaltenos sobre su superficie. Adicional a ello, se aprovechan las múltiples ventajas que ofrece la sílice, la cual mejora la estabilidad térmica, química y mecánica del núcleo de magnetita y evita su agregación.

El tamaño promedio de partícula resultante de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* obtenido a través de FESEM y DLS está en conformidad con los tamaños obtenidos en la síntesis individual de la cáscara de sílice y del núcleo de magnetita. Por otro lado, el área superficial de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* fue superior al área obtenida con el núcleo de magnetita por lo que puede deducirse que la cáscara de sílice evitó la agregación de las nanopartículas de magnetita y por consiguiente controló la disminución del área superficial. En el análisis elemental hecho a las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* obtenido a través del EDX se notó la

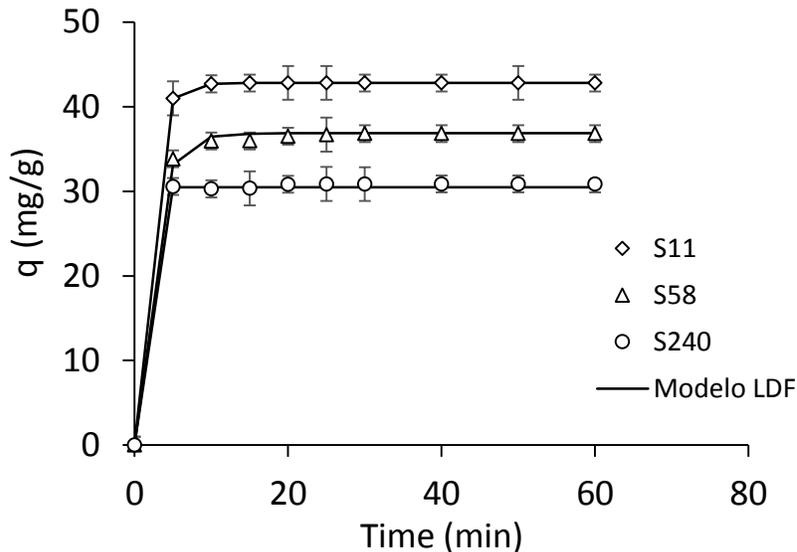
presencia de los elementos base de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ): oxígeno y silicio y se pudo deducir que las nanopartículas del núcleo de magnetita se encontraban en el centro de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* debido a que no fueron detectadas en la técnica superficial de FESEM-EDX. Adicionalmente, en los difractogramas obtenidos a partir del DRX se observó que las nanopartículas de sílice y magnetita presentaron sus picos característicos propios. En las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* se observaron los picos característicos de la magnetita y el pico estándar de la sílice. En cuanto al análisis FTIR se observó que entre las nanopartículas de sílice y con estructura *núcleo-cáscara* se dieron dos espectros similares que replicaron los grupos funcionales presentes en la sílice. Adicionalmente, en las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* se presentaron además las bandas relacionadas con la presencia de Fe en la muestra, las cuales también se presentan en el espectro infrarrojo de las nanopartículas de magnetita. Finalmente, la temperatura de Curie confirmó la capacidad de la cáscara de sílice para aumentar la estabilidad térmica de las nanopartículas de magnetita, así como la capacidad de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* para soportar condiciones típicas de yacimiento.

En la sección 3.2 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos. Estas pruebas dejan en evidencia la capacidad adsorptiva de las nanopartículas y por consiguiente, su potencial para inhibir la precipitación/depositación de los asfaltenos estudiados. Las nanopartículas evaluadas fueron las nanopartículas de sílice de diferentes tamaños y áreas superficiales. Asimismo, se evaluaron las nanopartículas de magnetita y las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice.

## 3.2 Pruebas por lotes de adsorción y agregación/fragmentación de asfaltenos

### 3.2.1 Cinéticas de adsorción

En la Figura 3.8 se presentan las cinéticas de adsorción para las nanopartículas S11, S58 y S240 de diferentes tamaños de partícula. Las cinéticas de adsorción se realizaron en soluciones de Heptol 60 con una concentración fija de nanopartículas de 10 g/L y los datos fueron validados a partir del modelo LDF. Se observan dos etapas en la cinética de adsorción. La primera etapa está caracterizada por una adsorción rápida, debida a las fuerzas de atracción electrostáticas y de van der Waals y en la segunda etapa se observa una adsorción lenta que describe una adsorción gradual de los asfaltenos en la superficie de las nanopartículas a través de reacciones de complejación [27, 64, 99]. En la Figura 3.8 se observa que las curvas de cinética de adsorción de las nanopartículas S11 y S240 lograron el equilibrio a los 10 min aproximadamente, mientras que las nanopartículas S58 tomaron un tiempo más para lograr el equilibrio: 15 minutos aproximadamente. Por otro lado, en la Tabla 3.3 se presentan los parámetros obtenidos a partir del modelo LDF. Como se observa en la Figura 3.8 y en la Tabla 3.3, el modelo LDF está en conformidad con los datos experimentales de acuerdo a los valores de  $R^2$  y  $\chi^2$ . Las nanopartículas S11 y S240 presentan una constante cinética alta  $k_{LDF}$  comparada con las nanopartículas S58, lo cual está en concordancia con la adsorción rápida observada en los datos experimentales. Los resultados indican que las nanopartículas pueden adsorber rápidamente los asfaltenos y son aptas para usarse a condiciones de yacimiento, suprimiendo la necesidad de largos remojos con tratamientos.



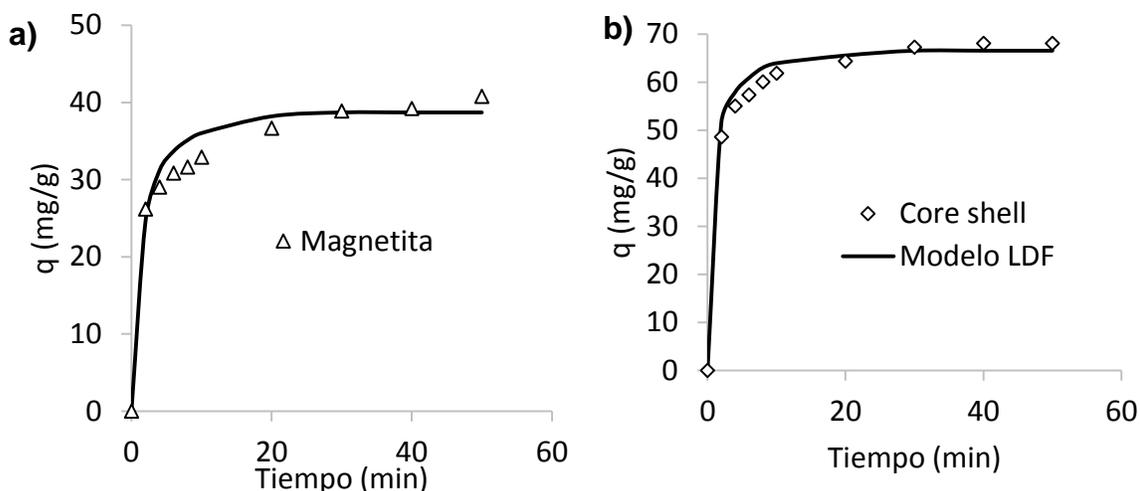
**Figura 3.8.** Cinéticas de adsorción para asfaltenos sobre nanopartículas S11, S58 y S240 en soluciones de Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas a partir del modelo LDF. La dosificación de las nanopartículas es de 10 g/L.

**Tabla 3.3.** Parámetros estimados con el modelo LDF para las cinéticas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11, S58 y S240 en Heptol 60 a 25°C.

Muestra	$k_{LDF}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
S11	0.215	0.99	0.33
S58	0.143	0.99	0.26
S240	0.311	0.99	0.44

En la Figura 3.9 se presenta en el panel a) la cinética de adsorción de las nanopartículas de magnetita y en el panel b) las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Los datos fueron correlacionados exitosamente con el modelo LDF, de acuerdo a los valores obtenidos de R<sup>2</sup> y  $\chi^2$ . Se observa que ambas nanopartículas llegan al equilibrio aproximadamente a los 20 minutos, lo cual indica que el fenómeno de adsorción de asfaltenos es un proceso rápido como se describió anteriormente en las cinéticas de agregación usando nanopartículas de sílice. Sin embargo, se observa que para un mismo tiempo dado la cantidad adsorbida de asfaltenos con las nanopartículas con estructura

*núcleo-cáscara* es mucho mayor que con las nanopartículas de magnetita. Como se observa en la Tabla 3.4, el parámetro cinético del modelo LDF  $k_{LDF}$ , es un poco mayor para las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* que para las nanopartículas de magnetita, lo cual es coherente con los resultados experimentales obtenidos.



**Figura 3.9.** Cinéticas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de a) magnetita y b) con estructura *núcleo-cáscara* en Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo LDF.

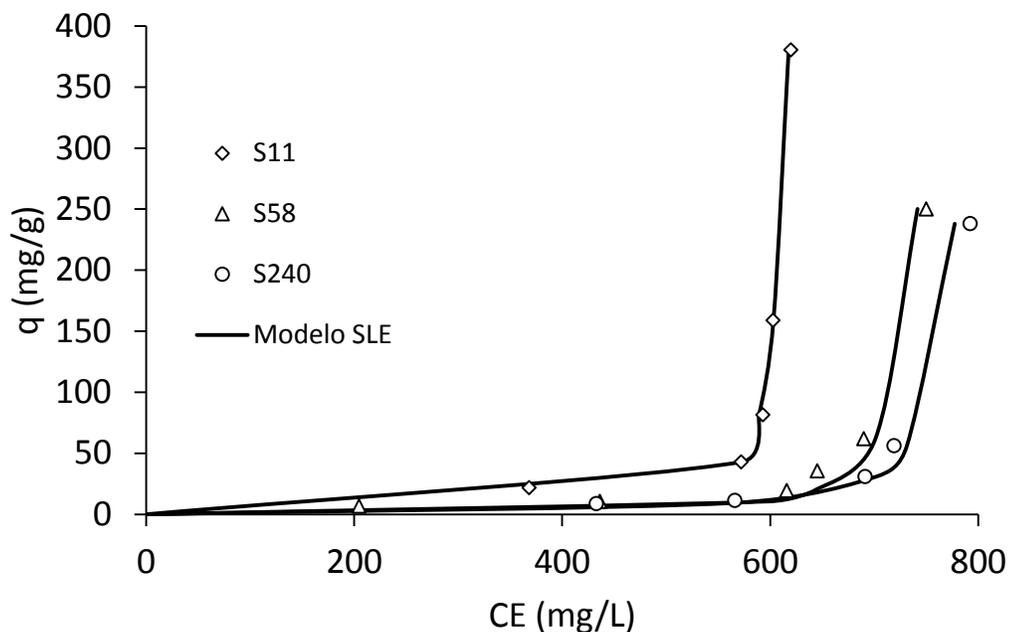
**Tabla 3.4.** Parámetros estimados con el modelo LDF para las cinéticas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de magnetita y con estructura *núcleo-cáscara* en Heptol 60 a 25°C.

Muestra	$k_{LDF}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
Magnetita	0.114	0.97	0.02
Núcleo-cáscara	0.275	0.99	0.03

### 3.2.2 Isotermas de adsorción

**Efecto del tamaño de partícula:** Las isotermas de adsorción son de vital importancia para entender el fenómeno adsorptivo en términos de afinidad, selectividad, etc. En la Figura

3.10, se presentan las isothermas de adsorción de asfaltenos construidas para las nanopartículas S11, S58 y S240 para soluciones de Heptol 60 a 25°C. Se observa que las nanopartículas S11 presentan una cantidad alta de asfaltenos adsorbidos en comparación con las demás nanopartículas. Para todas las nanopartículas evaluadas, se presentan isothermas Tipo III, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [80]. Las isothermas Tipo III son caracterizadas por la formación de múltiples capas de asfaltenos en la superficie del adsorbente [27, 99]. Esto ocurre debido a la reducción en el área superficial causada por el incremento en la dosificación de las nanopartículas. Esta situación a su vez, ocasiona una disminución en la probabilidad de que los agregados de asfaltenos se adsorban sobre la superficie de las nanopartículas. La adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las nanopartículas de sílice ocurre principalmente por los grupos funcionales silanol presentes en la superficie del nanomaterial [100]. En este caso, se observa que en la región de Henry (es decir, a bajas  $C_E$ ), la pendiente de la isoterma correspondiente a las nanopartículas S11 es mayor en comparación con la pendiente de las demás nanopartículas. Esta situación indica que las nanopartículas S11 presentan una mayor afinidad con los asfaltenos estudiados [101]. Además, se observa que para un valor constante de  $C_E$  (principalmente para valores más altos que 500 mg/L), la cantidad adsorbida de asfaltenos disminuye en el siguiente orden: S11>S58>S240. La alta adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas más pequeñas puede estar asociada a la fácil difusión de las nanopartículas en la solución de Heptol debido a su tamaño inferior [64]. En la Figura 3.10, se observa que la diferencia de la cantidad adsorbida es mayor entre las nanopartículas S11 y S58 que entre las nanopartículas S58 y S240. Esto indica que, para una aplicación en campo, la selección de las nanopartículas S58 y S240 está más relacionada con los requerimientos del medio poroso que con la capacidad de adsorción de asfaltenos. En adición, las nanopartículas de 11 nm: S11 son ideales para su aplicación en yacimientos con permeabilidades muy bajas y a su vez presentan una capacidad adsortiva muy alta de asfaltenos.



**Figura 3.10.** Isothermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 ( $\diamond$ ), S58 ( $\Delta$ ) y S240 ( $\circ$ ) en Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.

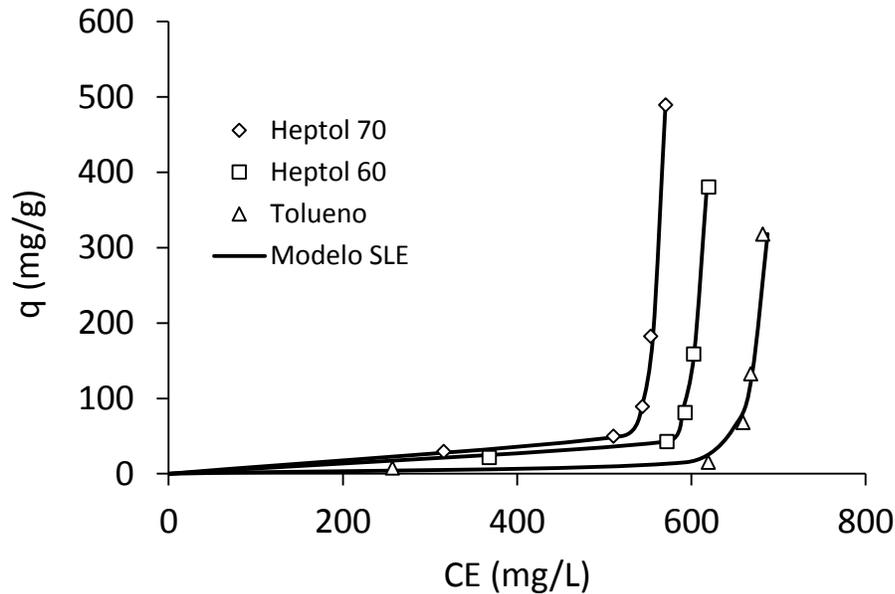
La Tabla 3.5 presenta los parámetros del modelo SLE para las nanopartículas S11, S58 y S240. Se observa que  $H$  aumenta (es decir, la afinidad de adsorción disminuye) en el orden: S11<S58<S240, mientras que  $K$  (grado de auto-asociación de los asfaltenos) tiende a incrementar en el orden: S240<S58<S11. Esto quiere decir que, la preferencia de los asfaltenos a estar en la fase adsorbida sobre las nanopartículas S11 es mayor que para estar sobre la fase continua en comparación con las demás nanopartículas evaluadas. Por tal razón, la ruta de síntesis de las nanopartículas de sílice S11 fue elegida como la ruta base para la síntesis de la cáscara de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Adicionalmente, en las Figuras 3.11 y 3.12 se evalúan el efecto de la relación de Heptol y de la temperatura para mostrar una descripción más detallada de la adsorción de asfaltenos usando las nanopartículas S11.

**Tabla 3.5.** Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11, S58 y S240 en Heptol 60.

Muestra	$H$ (mg/g)	$K$ (g/g)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2$
S11	1579.6	2227.4	1680.2	0.99	0.11
S58	1749.2	2023.6	1345.1	0.99	0.05
S240	1814.1	1993.1	1289.7	0.99	0.13

**Efecto de la relación de Heptol:** Para evaluar el efecto de la relación de Heptol en el fenómeno de adsorción se construyeron isotermas para soluciones de Tolueno, Heptol 60 y Heptol 70 a 25°C en ausencia de nanopartículas. A condiciones de yacimiento, la agregación de asfaltenos puede incrementarse debido a cambios en la presión, temperatura y composición del crudo. La adición de *n*-heptano a las soluciones, actúa como un agente precipitante y por consiguiente, aumenta el fenómeno de agregación de los asfaltenos. La Figura 3.11 presenta las isotermas de adsorción de asfaltenos para diferentes soluciones de Heptol sobre las nanopartículas S11. Los datos experimentales fueron correlacionados con el modelo SLE. Las isotermas de adsorción muestran un comportamiento Tipo III. Se observa que para una concentración fija la cantidad adsorbida incrementa en cuanto aumenta la cantidad de *n*-heptano en la solución. Es decir, cuando la relación de *n*-heptano/tolueno incrementa, el tamaño de los agregados de asfaltenos también incrementa, lo cual ocasiona una mayor cantidad de asfaltenos adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas. Esto es debido a que un incremento en los agregados de asfaltenos en la solución y una disminución en la solubilidad, genera que agregados más grandes de asfaltenos puedan ser adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas. En la Tabla 3.6, se presentan los parámetros del modelo SLE. El parámetro  $K$  relacionado con el grado de auto-asociación de los asfaltenos tiende a incrementar conforme aumenta la relación de Heptol, mientras que la cantidad adsorbida máxima  $q_{\max}$  incrementa con la relación de Heptol. Por otro lado, el parámetro  $H$  relacionado con la constante de la ley de Henry, disminuye con el incremento de la relación de Heptol; es decir, cuando se incrementa la relación de Heptol incrementa la afinidad entre los asfaltenos y las nanopartículas. Como se observa en la Tabla 3.4, los parámetros del modelo SLE están en conformidad con los datos experimentales y con los resultados obtenidos por Franco et al. [102], quienes evaluaron la adsorción de asfaltenos usando

diferentes soluciones de Heptol sobre nanopartículas funcionalizadas con nanocristales de NiO y PdO.



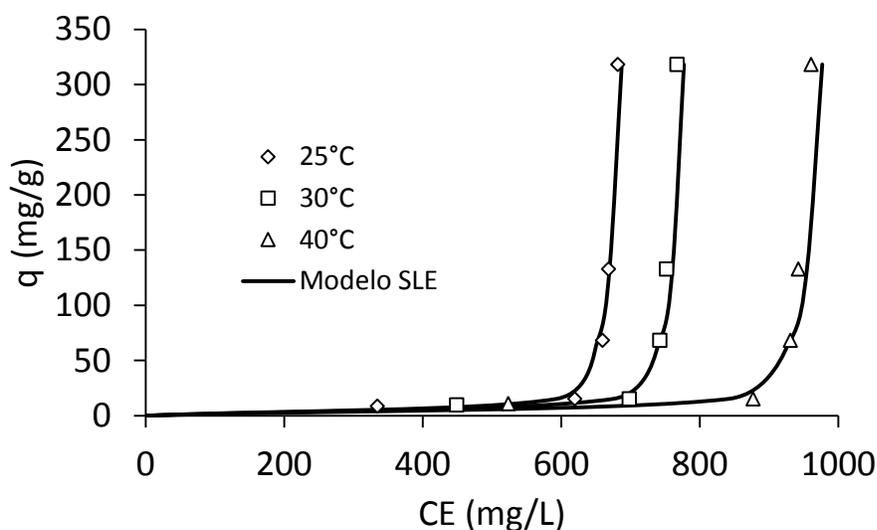
**Figura 3.11.** Isothermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para soluciones de Heptol 70 ( $\diamond$ ), Heptol 60 ( $\square$ ) y Tolueno ( $\triangle$ ). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.

**Tabla 3.6.** Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para diferentes relaciones de heptol.

Solvente	$H$ (mg/g)	$K$ (g/g)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2$
Tolueno	1682.0	2122.0	1570.0	0.99	0.07
Heptol 60	1579.6	2227.4	1680.2	0.99	0.11
Heptol 70	1486.6	2284.1	1747.6	0.99	0.04

**Efecto de la temperatura:** Para evaluar el efecto de la temperatura en el fenómeno de adsorción de asfaltenos se construyeron las isothermas de adsorción para las nanopartículas S11. Las temperaturas evaluadas fueron 25, 30 y 40°C en una solución de Heptol 60 y una concentración constante de asfaltenos de 1000 mg/L. En la Figura 3.12, se observa que a medida que aumenta la temperatura en el sistema las isothermas se

desplazan hacia la derecha, lo que indica que la cantidad adsorbida disminuye a medida que aumenta la temperatura. Estos resultados están en conformidad con los obtenidos por Franco et al. [69] y por Nassar et al. [17], quienes evaluaron la adsorción de asfaltenos en nanopartículas seleccionadas y obtuvieron que la cantidad adsorbida de asfaltenos en el equilibrio aumentaba con la disminución de la temperatura a una concentración constante de asfaltenos. En la Tabla 3.7 se presentan los parámetros obtenidos con el modelo SLE. Se observa que el modelo SLE está en concordancia con los datos experimentales. El parámetro  $H$  aumenta conforme aumenta la temperatura, lo cual indica que la afinidad entre las nanopartículas y los asfaltenos disminuyen con el aumento de la temperatura. Por otro lado, el parámetro  $K$  y  $q_{\max}$  disminuyen con el aumento de la temperatura, lo cual es coherente con lo obtenido experimentalmente y con el parámetro  $H$ : la cantidad adsorbida aumenta conforme disminuye la temperatura del sistema.

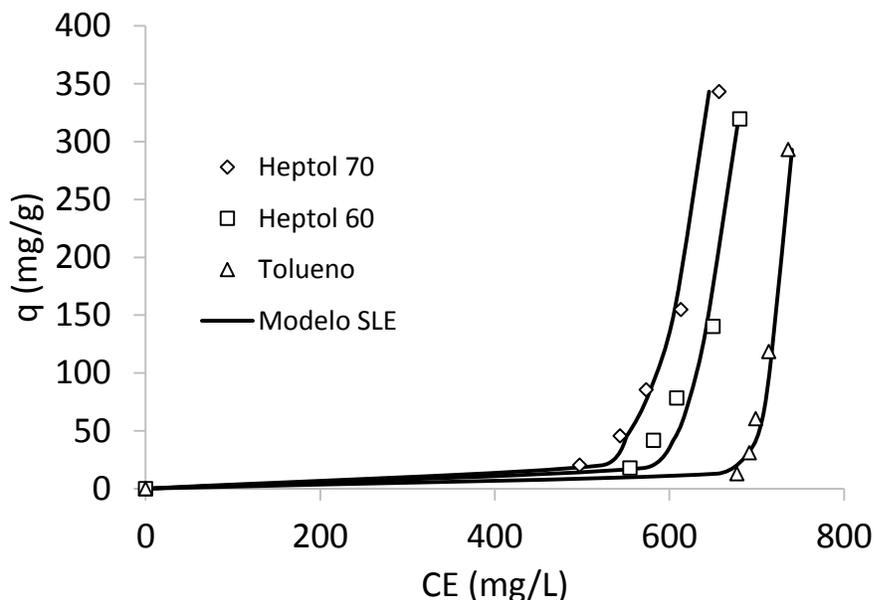


**Figura 3.12.** Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para temperaturas de 25°C ( $\diamond$ ), 30°C ( $\square$ ) y 40°C ( $\triangle$ ) en Heptol 60. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.

**Tabla 3.7.** Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas S11 para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$H$ (mg/g)	$K$ (g/g)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2$
25	1682.1	2122.4	1570.3	0.99	0.07
30	1829.2	2013.5	1279.9	0.99	0.05
40	2060.7	1800.5	1390.5	0.99	0.06

En la Figura 3.13 se presentan las isotermas de adsorción de magnetita para diferentes relaciones de Heptol a 25°C. Se observa que las isotermas obtenidas presentan un comportamiento Tipo III de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [80], al igual que las nanopartículas de sílice S11 evaluadas anteriormente. Similarmente, se observa que a medida que aumenta la relación de Heptol en el sistema, la cantidad adsorbida de asfaltenos aumenta. Los datos experimentales presentan concordancia con el modelo SLE. De manera similar que en el caso de las nanopartículas de sílice, el parámetro  $K$  tiende a incrementar conforme aumenta la relación de Heptol, mientras que la cantidad adsorbida máxima  $q_{\max}$  incrementa con la relación de Heptol. Por otro lado, el parámetro  $H$ , disminuye con el incremento de la relación de Heptol; es decir, aumenta la afinidad entre nanopartículas y asfaltenos. Adicionalmente, comparando las Figuras 3.12 y 3.13, se observa que para un mismo valor de  $C_E$ , la cantidad de asfaltenos adsorbidos sobre las nanopartículas de sílice es mucho mayor que la obtenida con las nanopartículas de magnetita. Esto es debido a que las nanopartículas de magnetita, al presentar propiedades magnéticas tienden a agregarse y perder área superficial disponible para la adsorción de asfaltenos [68]. Esta situación se evidencia en las áreas superficiales de las nanopartículas descritas en la Tabla 3.2, donde las áreas superficiales de las nanopartículas de magnetita y de sílice son 66 y 210 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.



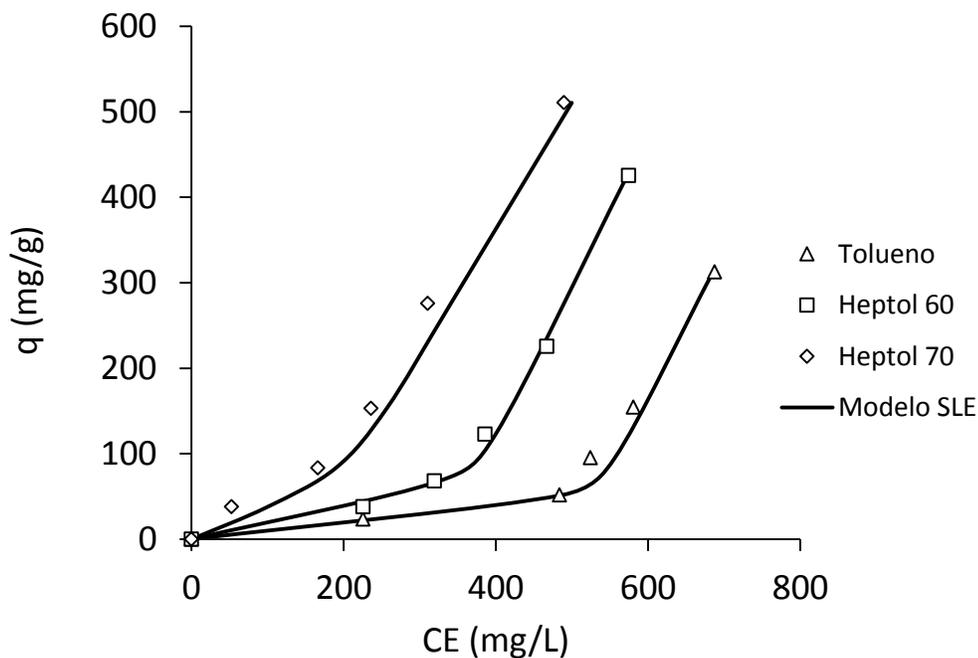
**Figura 3.13.** Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de magnetita para soluciones de Heptol 70 ( $\diamond$ ), Heptol 60 ( $\square$ ) y Tolueno ( $\triangle$ ). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.

**Tabla 3.8.** Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas de magnetita para diferentes relaciones de Heptol.

Solvente	$H$ (mg/g)	$K$ (g/g)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2$
Tolueno	1765.2	2047.8	1078.4	0.99	0.10
Heptol 60	1652.7	2166.3	1279.1	0.99	0.14
Heptol 70	1599.2	2213.5	1394.5	0.98	0.20

En la Figura 3.14 se presentan las isotermas de adsorción para las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*, para soluciones de Heptol 60, 70 y Tolueno a 25°C. La concentración de asfaltenos fue de 1000 mg/L. Los datos experimentales fueron correlacionados con el modelo SLE y presentan concordancia con el modelo descrito. Se observa, que las isotermas para las nanopartículas *núcleo-cáscara* presentan un comportamiento Tipo III, al igual que en el caso de las nanopartículas de magnetita y de sílice. Sin embargo, se observa que la pendiente de las isotermas de adsorción de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* es mayor que la pendiente de las isotermas

con nanopartículas de magnetita y de sílice para cada una de las relaciones de Heptol descritas. Esto puede deberse a que la cáscara de sílice evita una mayor agregación del núcleo de magnetita, lo cual favorece el fenómeno de adsorción de asfaltenos sobre la superficie de las nanopartículas [68, 71, 73, 103]. Es decir, la cáscara de sílice controla la reducción del área superficial ocasionada por la agregación de las partículas. Por otro lado, debido a la existencia de grupos silanol en la superficie de la cáscara, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* podrían reaccionar con diversos agentes aprovechando a su vez el magnetismo propio del núcleo. Adicionalmente, el núcleo de magnetita puede favorecer la adsorción si se interactúa con compuestos de carácter aromático o con alto contenido de N [104]. En consecuencia, podría presentarse un efecto sinérgico entre el núcleo de magnetita y la cáscara de sílice [68, 103]. Además, como en el caso de las nanopartículas de sílice y magnetita, la cantidad adsorbida de asfaltenos sobre las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* aumenta conforme aumenta la relación de Heptol en el sistema.



**Figura 3.14.** Isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* para soluciones de Heptol 70 (◇), Heptol 60 (□) y Tolueno (△). Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.

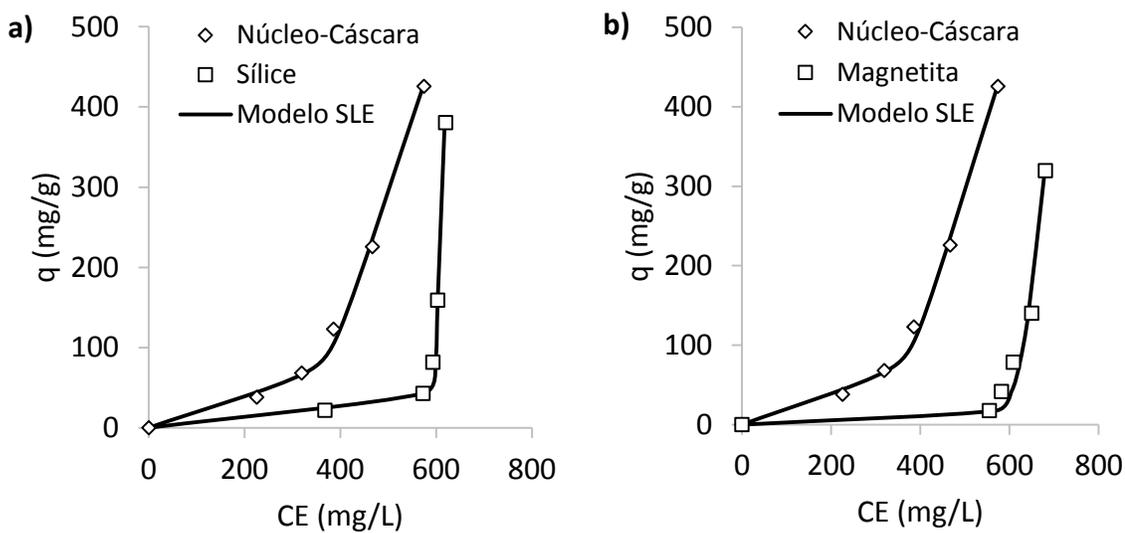
En la Tabla 3.9 se presentan los parámetros del modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Se observa que el parámetro  $H$  disminuye conforme aumenta la relación de Heptol. Por otro lado, se observa que los parámetros  $K$  y  $q_{\max}$  aumentan con la relación de Heptol, lo cual concuerda con los resultados obtenidos para las nanopartículas de sílice y de magnetita. Adicionalmente, si comparamos el parámetro  $H$  (relacionado con la afinidad entre las nanopartículas y los asfaltenos) de las nanopartículas de sílice, magnetita y con estructura *núcleo-cáscara* se observa que éste parámetro es menor para las nanopartículas *núcleo-cáscara*. Esta situación está relacionada con la pendiente obtenida en las isotermas de adsorción (región de Henry) para las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*, la cual es mayor que en el caso de las nanopartículas de magnetita y sílice. Por otro lado, si comparamos la cantidad adsorbida máxima  $q_{\max}$  de asfaltenos obtenida para las nanopartículas de magnetita, sílice y con estructura *núcleo-cáscara* se evidencia que las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* presentan valores más altos para cada relación de Heptol evaluada.

**Tabla 3.9.** Parámetros estimados con el modelo SLE para la adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* para diferentes relaciones de Heptol.

Solvente	$H$ (mg/g)	$K$ (g/g)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$\chi^2$
Tolueno	1170.0	1599.9	1604.6	0.99	0.02
Heptol 60	1074.7	1634.8	1633.3	0.99	0.15
Heptol 70	955.2	1673.5	1694.5	0.99	0.05

En la Figura 3.15 se presenta la comparación entre las isotermas de adsorción para Heptol 60 a 25°C entre las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* y las nanopartículas de magnetita y entre las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* y las nanopartículas de sílice de 11 nm: panel a) y b), respectivamente. En el panel a) se observa que las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* presentan una mayor cantidad adsorbida de asfaltenos a bajas  $C_E$  de asfaltenos. Sin embargo, si se fija una concentración  $C_E$  más alta, las nanopartículas de sílice pueden presentar una cantidad adsorbida de asfaltenos mayor. Esto puede deberse a que las nanopartículas *núcleo-cáscara* a pesar de disminuir

el fenómeno de agregación de la magnetita, se agregan con mayor facilidad que las nanopartículas de sílice y por ello presentan un área superficial mucho menor ( $121 \text{ m}^2/\text{g}$  comparado con  $210 \text{ m}^2/\text{g}$ ), y por consiguiente, una menor probabilidad para adsorber asfaltenos más grandes ( $C_E$  más alta) en la superficie. Esto es ocasionado porque las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* presentan propiedades magnéticas que no poseen las nanopartículas de sílice. De acuerdo a esto, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* pueden usarse en yacimientos con permeabilidades más altas, con la ventaja de ser extraídas en superficie luego de haber adsorbido asfaltenos. Por otro lado, las nanopartículas de sílice de 11 nm pueden usarse a dosificaciones más bajas, sin riesgo de taponamiento y así obtener un alto rendimiento en términos de capacidad adsorptiva de asfaltenos. Es decir, con menor cantidad de nanopartículas de sílice S11 se puede adsorber gran cantidad de asfaltenos, lo que se traduce en menores costos de operación. Adicionalmente, estas nanopartículas podrían usarse en yacimientos con permeabilidades más bajas que en el caso de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* pero sin contar con las propiedades magnéticas que favorecen a esta clase de nanopartículas. En el panel b), se observa que las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* presentan mayor cantidad adsorbida de asfaltenos que las nanopartículas de magnetita, lo cual evidencia que el uso de las nanopartículas de sílice como recubrimiento del núcleo de magnetita potencia su capacidad adsorptiva de asfaltenos. Tanto en el panel a) como en el b), el modelo SLE está en conformidad con los datos experimentales de las isothermas.



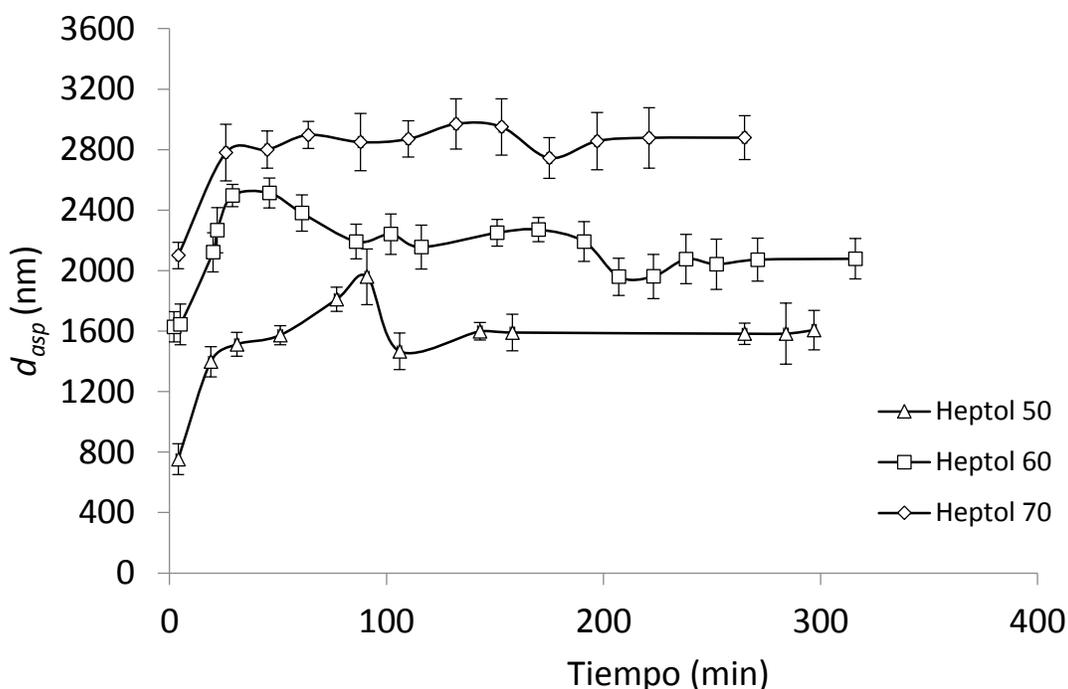
**Figura 3.15.** Comparación entre las isotermas de adsorción de asfaltenos sobre las nanopartículas a) sílice y con estructura *núcleo-cáscara* y b) magnetita y con estructura *núcleo-cáscara*. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas fueron obtenidas del modelo SLE.

Como se observa, las nanopartículas de sílice S11 presentan un alto rendimiento a dosificaciones bajas y a concentraciones altas de asfaltenos. Asimismo, debido a su pequeño tamaño de partícula pueden ser aplicadas en yacimientos con permeabilidades bajas sin riesgos de taponamiento. Adicionalmente, estas nanopartículas son estables tanto térmica como químicamente, por lo cual son propicias para su aplicación *in-situ*. Por otro lado, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* combinan las propiedades del núcleo de magnetita y de la cáscara de sílice. Se evidencia que el recubrimiento con la cáscara de sílice mejoró la capacidad adsorptiva de las nanopartículas de magnetita, así como su estabilidad térmica [68, 103]. Cabe resaltar, que ninguna investigación reporta estudios relacionados con el efecto del tamaño de partícula y de área superficial sobre la adsorción de asfaltenos así como la modificación de las nanopartículas de sílice desde su síntesis como una estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice para los mismos fines.

### 3.2.3 Cinéticas de agregación/fragmentación de asfaltenos

Con el objetivo de evaluar el efecto inhibitorio de las nanopartículas para disminuir el tamaño de agregados de asfaltenos, se realizaron las cinéticas de agregación a 25°C. La Figura

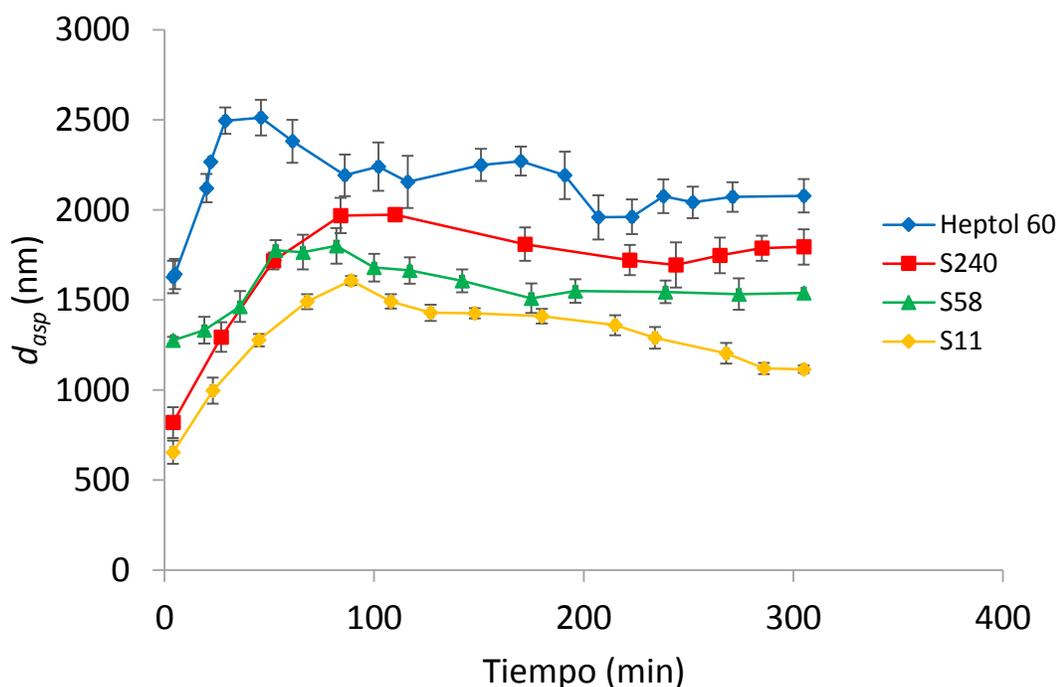
3.16 presenta las cinéticas de agregación de asfaltenos con relaciones de Heptol de 50, 60 y 70. Se observa que el tamaño de agregados de los asfaltenos incrementa conforme aumenta la relación de Heptol [64, 105]. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos por Nassar et al. [64], quienes reportaron que a medida que la cantidad de *n*-heptano aumentaba, la velocidad de los asfaltenos para formar grandes agregados también incrementaba [106]. Adicionalmente, se observa que las cinéticas de agregación presenta un fenómeno de agregación-fragmentación de asfaltenos debido a la colisión entre éstos [64, 105].



**Figura 3.16.** Cinéticas de agregación de asfaltenos en soluciones de Heptol 50, 60 y 70. La concentración de asfaltenos fue de 1000 mg/L.

En la Figura 3.17 se presentan las cinéticas de agregación de asfaltenos en ausencia y presencia de nanopartículas de sílice de diferentes tamaños de partícula para una solución de Heptol 60. Como se observó en la Figura 3.16 (ausencia de nanopartículas), la Figura 3.17 presenta en las etapas tempranas un fenómeno de agregación, donde el crecimiento de los agregados es predominante y el tamaño de agregados aumenta rápidamente. Cuando los agregados crecen lo suficiente, la presión hidrodinámica prevalece y se da un fenómeno de fragmentación de los agregados hasta que se logra el equilibrio [105].

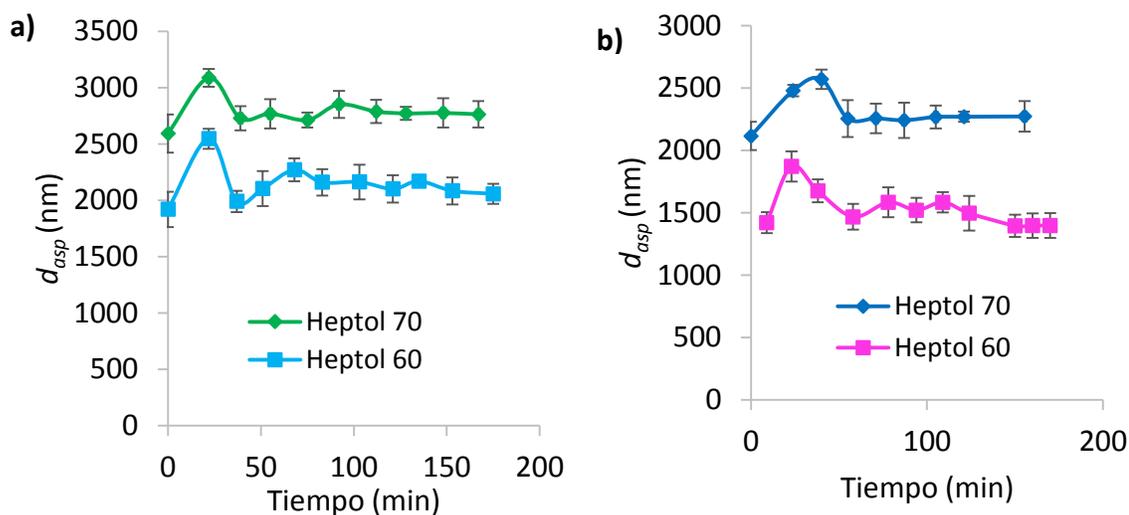
Además, se observa que en presencia de nanopartículas el tamaño de agregados de asfaltenos se reduce significativamente. Estos resultados están en conformidad con lo obtenido por Nassar et al. [64], quienes reportaron que la capacidad de las nanopartículas para reducir el tamaño de agregados está probablemente relacionado con la fácil difusión de las nanopartículas en la solución. Estos resultados soportan los obtenidos en las isotermas de adsorción donde las nanopartículas que adsorben mayor cantidad de asfaltenos son las nanopartículas S11. En este caso se observa que estas nanopartículas disminuyen en mayor medida el tamaño de agregado de los asfaltenos. En el equilibrio, el tamaño de agregados de asfaltenos se redujo a 13, 26 y 47% en presencia de las nanopartículas S240, S58 y S11, respectivamente.



**Figura 3.17.** Cinéticas de agregación de asfaltenos para Heptol 60 en ausencia y presencia de nanopartículas S11, S58 y S240. La dosificación de las nanopartículas fue de 10 g/L.

En la Figura 3.18, panel a) se presentan las cinéticas de agregación de asfaltenos para Heptol 60 y Heptol 70 para las nanopartículas de magnetita a 25°C. En el panel b) se presentan las cinéticas de agregación de asfaltenos para Heptol 60 y Heptol 70 para las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* a 25°C. En ambos casos se observa que los agregados de asfaltenos son más grandes cuanto mayor es la cantidad de *n*-heptano

presente en la solución. Sin embargo, la diferencia en el tamaño promedio de agregado de los asfaltenos tanto en Heptol 70 como en Heptol 60 de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* es menor que los tamaños obtenidos en el caso de las nanopartículas de magnetita. Esto se da debido a las propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita, las cuales promueven el fenómeno de agregación de las nanopartículas perdiéndose de esta manera las propiedades asociadas al dominio singular de las estructuras magnéticas [68].

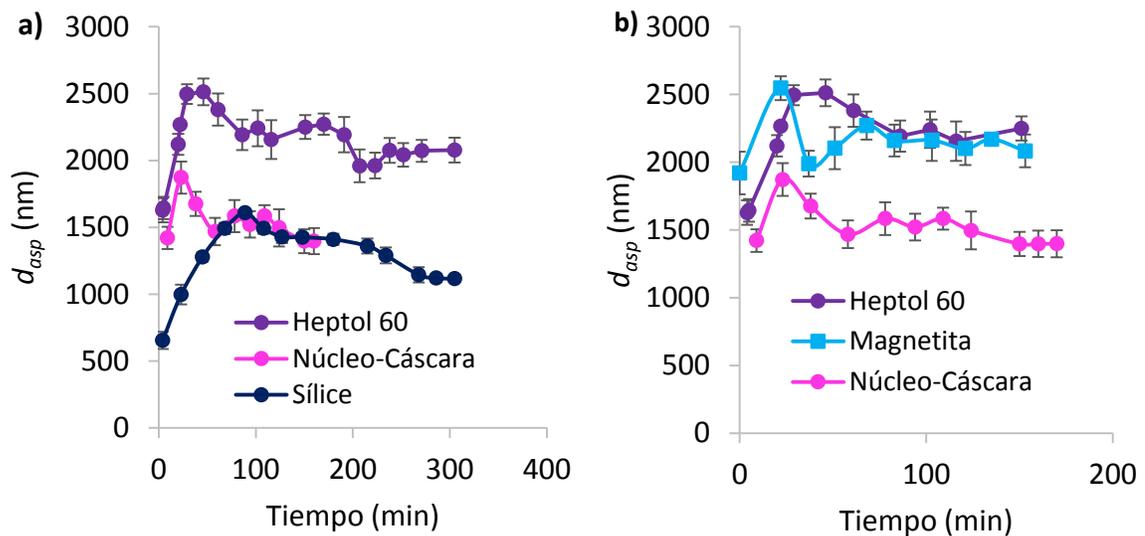


**Figura 3.18.** Cinéticas de agregación de asfaltenos para Heptol 60 y Heptol 70 para las nanopartículas de a) magnetita y b) nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. La dosificación de las nanopartículas fue de 10 g/L.

En la Figura 3.19, se presentan en el panel a) la comparación entre las cinéticas de agregación de asfaltenos en ausencia y presencia de nanopartículas de sílice S11 y con estructura *núcleo-cáscara* y en el panel b) la comparación entre las cinéticas de agregación de asfaltenos en ausencia y presencia de nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* y magnetita, para una solución de Heptol 60 a 25°C. En el panel a) se observa que el tamaño de agregado en presencia de las nanopartículas de sílice y con estructura *núcleo-cáscara* es similar durante los primeros 200 minutos. Aunque el tamaño de agregado de asfaltenos en presencia de las nanopartículas *núcleo-cáscara* alcanza primero el equilibrio se observa que las nanopartículas de sílice logran disminuir el tamaño de agregado de asfaltenos en una mayor proporción. Esto puede deberse a que el área superficial de las nanopartículas de sílice S11 es mucho mayor que el de las nanopartículas *núcleo-cáscara*, y como el

tamaño de partícula promedio de S11 es mucho menor, se favorece la dispersión de las nanopartículas en el fluido. En adición, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* pueden agregarse con mayor facilidad (magnetismo) y así perder área superficial y eficiencia para disminuir el tamaño promedio de agregados de asfaltenos.

Por otro lado, en el panel b), se observa que el tamaño promedio de agregado de asfaltenos en ausencia de nanopartículas en la solución de Heptol 60 es similar al tamaño obtenido en presencia de nanopartículas de magnetita; es decir; no se presenta una disminución del tamaño promedio de agregados de asfaltenos evidente. Como se indicó anteriormente, esto es debido a que las propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita inducen su agregación [68]. Asimismo, es evidente que las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* logran disminuir el tamaño de agregado de asfaltenos en mayor medida que las nanopartículas de magnetita, lo cual corrobora la capacidad de la cáscara de sílice para controlar el fenómeno de agregación de las nanopartículas de magnetita.



**Figura 3.19.** Comparación entre las cinéticas de agregación de asfaltenos para las nanopartículas a) sílice y con estructura *núcleo-cáscara* y Heptol 60 y b) con estructura *núcleo-cáscara*, magnetita y Heptol 60. La dosificación de las nanopartículas fue de 10 g/L.

En esta sección, se construyeron de manera satisfactoria las isothermas de adsorción donde se evaluó el efecto del tamaño de partícula, la relación de Heptol y la temperatura para las nanopartículas de sílice. Se evidenció que las nanopartículas con un mayor desempeño

para adsorber asfaltenos e inhibir el tamaño de agregado de los asfaltenos fueron las nanopartículas con menor tamaño promedio de partícula (11 nm) y con mayor área superficial (210 m<sup>2</sup>/g).

Asimismo, se evidenció que las nanopartículas de sílice podrían usarse en yacimientos con permeabilidades más bajas que en el caso de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* pero sin contar con las propiedades magnéticas que favorecen a esta clase de nanopartículas. Cabe resaltar, que estas nanopartículas funcionan muy bien a dosificaciones bajas, lo que se traduce en menores costos operativos. Asimismo, las nanopartículas S58 y S240 pueden usarse para la adsorción de asfaltenos pero su selección está más relacionada con el medio poroso que con la capacidad de adsorber asfaltenos. En adición, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* pueden usarse en yacimientos con permeabilidades más altas y teniendo en cuenta sus propiedades magnéticas podrían ser extraídas en superficie con mayor facilidad luego de haber adsorbido asfaltenos. Por su parte, las nanopartículas de magnetita adsorbieron menor cantidad de asfaltenos que las demás nanopartículas desarrolladas.

Las cinéticas de agregación de asfaltenos fueron obtenidas en presencia y en ausencia de nanopartículas. Las nanopartículas evaluadas fueron las nanopartículas de sílice, de magnetita y las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Se logró la inhibición del tamaño de agregados de los asfaltenos con las nanopartículas de sílice y con estructura *núcleo-cáscara*. Las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* llegaron en un menor tiempo al equilibrio. Sin embargo, las nanopartículas de sílice lograron inhibir en mayor proporción el tamaño de agregado de los asfaltenos pero en un tiempo mayor. Las nanopartículas de magnetita no lograron tal efecto debido al fenómeno de agregación de sus partículas ocasionado por las propiedades magnéticas que las caracterizan.

Es evidente además, que la cáscara de sílice con nanopartículas de 11 nm controla la agregación de las nanopartículas de magnetita (núcleo), controlando la pérdida de área superficial ocasionada por tal fenómeno. Adicionalmente, la cáscara de sílice mejora la estabilidad química y térmica de las nanopartículas de magnetita. Otra ventaja de este recubrimiento con sílice es que los grupos silanol presentes en la superficie de la sílice puede reaccionar con diversos grupos funcionales formando ligandos específicos diferentes a los que podrían formarse con las nanopartículas de magnetita. Por otro lado,

las nanopartículas de magnetita pueden interactuar de manera más efectiva con compuestos con alto contenido de N o que presenten una baja relación H/C. Es decir, puede existir un efecto sinérgico si se sintetizan las nanopartículas con una estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice.

En la sección 3.3 se presentan con detalle los resultados obtenidos al evaluar las nanopartículas de sílice S11 a condiciones típicas de yacimiento. Estas nanopartículas fueron elegidas con base en los resultados obtenidos en las pruebas por lotes de adsorción y en las pruebas de agregación/fragmentación de asfaltenos. Se evidenció que las nanopartículas de sílice pueden ser aplicadas a yacimientos con menores permeabilidades y que gracias a su alta área superficial, su tamaño reducido, facilidad de dispersión y alta estabilidad, son las partículas propicias para ser aplicadas en la prueba de desplazamiento a condiciones de yacimiento. Para llevar a cabo esta prueba se usó un nanofluido base agua con las nanopartículas de sílice dispersas. Este estudio proporcionará información valiosa sobre el uso de nanopartículas para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos a condiciones de yacimiento y su contribución al aumento de la productividad del yacimiento.

### **3.3 Prueba de desplazamiento a condiciones de yacimiento**

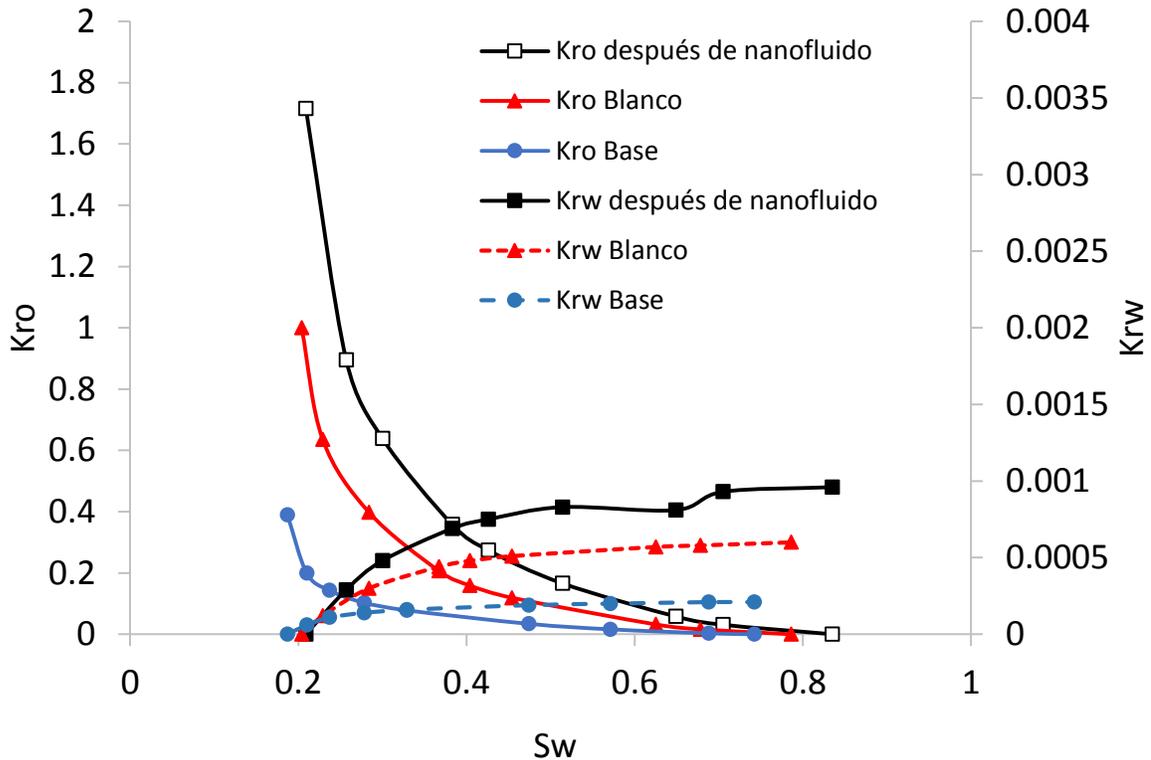
La prueba de desplazamiento se llevó a cabo con el fin de evaluar y verificar el desempeño de las nanopartículas de sílice de 11 nm (S11) para inhibir el daño de formación por asfaltenos a condiciones de yacimiento. La concentración de nanopartículas usadas para la preparación del nanofluido base agua fue de 500 mg/L. La permeabilidad absoluta del medio poroso para ambos empaques de arena 1 y 2 fue  $658 \pm 3$  mD y la permeabilidad efectiva de aceite obtenida fue  $407 \pm 2$  mD. En la Figura 3.20, se presentan las curvas de permeabilidad relativa para ambos escenarios. Se observa que para el blanco, se logró una reproducibilidad adecuada de la prueba de desplazamiento. La permeabilidad relativa (Kro) siguió el siguiente orden: sistema después de nanopartículas > blanco > sistema base.

Para el escenario 1, se observa una reducción de la Kro en el sistema base en comparación con el blanco, esto puede deberse al daño inducido por la inyección de *n*-heptano en ausencia de nanopartículas. No obstante, en el escenario 2 se presenta un incremento

notorio en la Kro para el sistema después de las nanopartículas con respecto a la permeabilidad relativa base al aceite. Se espera que cuando las nanopartículas entren en el medio poroso y contacten los asfaltenos, los asfaltenos prefieran estar en la fase adsorbida que en la fase continua de acuerdo a los valores del parámetro  $H$  del modelo SLE. Por lo tanto, si se reduce el número de fracciones de asfaltenos en el sistema de agregación se podría reducir el tamaño promedio de agregado de los asfaltenos. Además, como se reduce la agregación, la probabilidad de precipitación/depositación de los asfaltenos en el medio poroso también se reduce. La Tabla 3.10 presenta los valores de saturación de agua residual ( $S_{wr}$ ) y la saturación residual de aceite ( $S_{or}$ ) para los diferentes sistemas evaluados. Se observa que posterior a la inyección del nanofluido se presentan una reducción de  $S_{or}$  y un incremento de  $S_{wr}$ , lo cual indica que el incremento de los valores de Kro para el sistema después del uso de nanopartículas no solo está asociado al carácter inhibidor de las nanopartículas seleccionadas sino que también está asociado a los cambios de humectabilidad en el medio poroso. En adición, en la Figura 3.20 se observa que los desplazamientos en los puntos de intersección de las curvas de permeabilidad relativa a valores más altos de  $S_w$  siguen el orden: sistema base < blanco < sistema después de las nanopartículas, lo cual corrobora que el sistema después de las nanopartículas cambió de un sistema humectable al aceite a un sistema humectable al agua. Estos resultados demuestran que las nanopartículas pueden inhibir el daño de formación asociado a la precipitación/depositación de asfaltenos y al mismo tiempo cambiar su humectabilidad.

**Tabla 3.10.** Valores estimados para la saturación de agua residual ( $S_{wr}$ ) y saturación de aceite residual para diferentes sistemas evaluados.

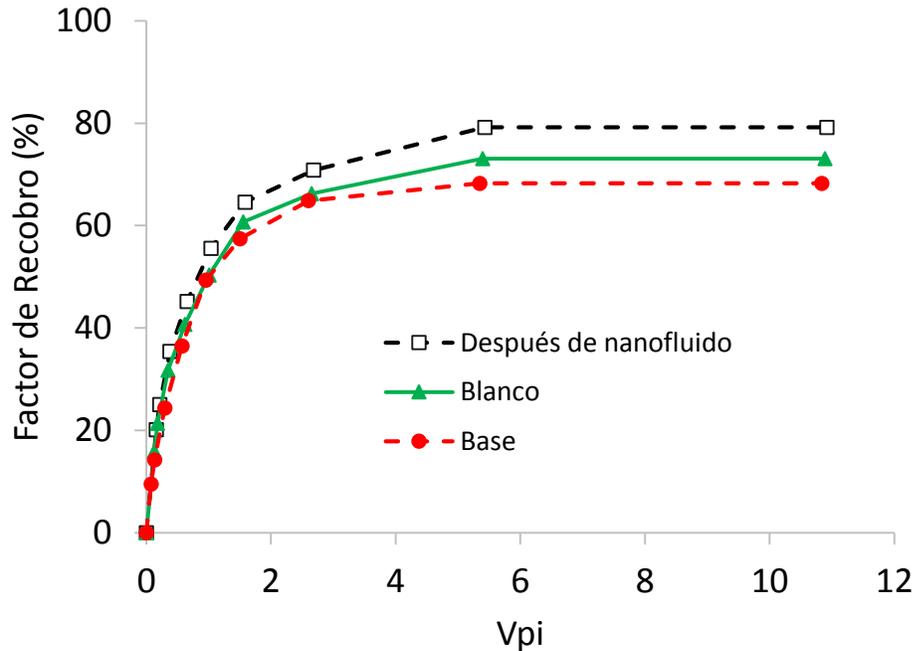
<b>Sistema</b>	<b><math>S_{wr}</math> (<math>\pm 0.2</math> %)</b>	<b><math>S_{or}</math> (<math>\pm 0.2</math>%)</b>
Blanco	18.7	21.4
Base	20.4	25.8
Después de nanofluido	20.9	16.5



**Figura 3.20.** Curvas de permeabilidad relativa para el blanco, sistema base y sistema después del nanofluido.

En la Figura 3.21, se presentan las curvas de factor de recobro para el blanco, sistema base y sistema después de nanopartículas de sílice. Las curvas de recobro fueron construidas con base en el aceite que quedó en el medio poroso al comienzo de cada etapa ( $1-S_w$  de cada etapa). Se observa que para el escenario 1, se redujo el recobro de aceite en el sistema base en comparación con el blanco. Sin embargo, para el escenario 2, el recobro de aceite para el sistema base fue de 68% y después del tratamiento con nanopartículas fue cercano a 79%: el aumento del factor de recobro es evidente. Los resultados obtenidos son consistentes y numéricamente comparables con los factores de recobro obtenidos con un surfactante comercial reportado por Franco et al. [47], donde el recobro en una etapa posterior al daño fue de 71% y luego del tratamiento con un surfactante comercial fue de 80%. De acuerdo a esto, las nanopartículas inyectadas presentan un alto rendimiento para inhibir el daño de

formación por asfaltenos e incrementa la productividad del yacimiento. En adición, el incremento en el factor de recobro podría estar asociado con cambios en la humectabilidad del medio poroso.



**Figura 3.21.** Curvas de factor de recobro para el blanco, sistema base y sistema después de nanopartículas.

El nanofluido base sílice incrementó la permeabilidad efectiva al aceite y generó un incremento en el factor de recobro de 11% para las condiciones reportadas en este trabajo, lo cual podría representar un beneficio importante de ser escalable en un campo productor. Por otro lado, las nanopartículas sintetizadas y evaluadas en esta investigación podrían mejorar la recuperación de petróleo y la productividad del yacimiento a través de la funcionalización de su superficie con otros compuestos.

La aplicación de nanopartículas como técnica de estimulación asistida para mejoramiento de recobro de crudo o para la inhibición del daño de formación ocasionado por asfaltenos es una tecnología promisoriosa para la industria del petróleo y del gas, lo que se traduce en un mayor retorno de la inversión.

En la sección 4, se exponen las conclusiones generales de esta tesis de investigación con base en los resultados obtenidos en las pruebas realizadas.

## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

A partir de estas Tesis se destacan las siguientes conclusiones:

El uso de las nanopartículas es una tecnología promisoría para la inhibición y control de diferentes tipos de daño de formación como la depositación de asfaltenos en el yacimiento, debido a que presenta una alta relación costo/beneficio en comparación con otros tratamientos convencionales. Adicionalmente, el uso de las nanopartículas para los procesos de inhibición de asfaltenos contribuye a la disminución de las labores de rehabilitación de yacimientos que ya presentan daño de formación, lo cual se traduce en una reducción de costos y al mismo tiempo en un aumento de productividad del yacimiento. Cabe resaltar que el uso de esta tecnología para la inhibición de daño de formación por asfaltenos presenta un efecto colateral sobre la alteración de la humectabilidad del yacimiento, lo cual a su vez incrementa la movilidad del crudo y favorece la productividad del mismo.

En esta tesis, se evaluó de manera satisfactoria el efecto del tamaño de partícula y del área superficial de las nanopartículas de sílice sobre la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos. Las nanopartículas que presentaron un mayor desempeño en términos de inhibición de precipitación/depositación de asfaltenos fueron las nanopartículas con menor tamaño de partícula promedio y mayor área superficial: S11. Por otro lado, con el objetivo de potenciar las propiedades de las nanopartículas de magnetita se recubrieron con nanopartículas de sílice S11 desde la ruta de síntesis. Estas nanopartículas denominadas nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* de magnetita-sílice fueron sintetizadas de manera satisfactoria a través del método combinado sol-gel y co-precipitación. A partir de esto, se obtuvieron nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* cuyo tamaño tuvo concordancia con los tamaños obtenidos en la síntesis de la cáscara de sílice y el núcleo de magnetita de manera individual. Las nanopartículas de magnetita fueron sintetizadas para corroborar el efecto de la cáscara de sílice sobre sus

propiedades y desempeño. De manera similar, los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización de las nanopartículas fueron coherentes con lo esperado.

Las nanopartículas de sílice S11 son propicias para yacimientos con permeabilidades más bajas y presentan una alta estabilidad térmica y química lo cual las hace propicias para su aplicación *in-situ*. Mientras tanto, la elección y aplicación de las nanopartículas con tamaños mayores: S58 y S240 depende más de los requerimientos del medio poroso que de sus propiedades adsorptivas. Por otro lado, debido a sus propiedades magnéticas las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* son aptas para permeabilidades altas y pueden ser extraídas en superficie con mayor facilidad operacional.

La cáscara de sílice de 11 nm usada para la síntesis de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* mejoró de manera significativa las limitaciones presentes en las nanopartículas de magnetita, las cuales se usan comúnmente por sus propiedades magnéticas. La cáscara de sílice disminuyó el fenómeno de agregación de las nanopartículas, el cual se evidenció en una mayor área superficial. De manera similar, la cáscara de sílice sobre las nanopartículas de magnetita aumentó su estabilidad térmica y química. Adicionalmente, debido a la presencia de ciertos grupos funcionales la cáscara de sílice puede formar ligandos específicos adicionales a los que podría conformar el núcleo de magnetita, lo cual resalta el efecto sinérgico de ambos materiales: sílice y magnetita.

A condiciones dinámicas, las nanopartículas de sílice S11 dispersas en un fluido acuoso disminuyen la saturación residual de aceite, aumentan la movilidad del crudo e incrementan aproximadamente en un 11% el factor de recobro, lo cual evidencia una mayor productividad para el sector petrolero.

## 4.2 Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta tesis, se realizan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Funcionalizar las nanopartículas de sílice con diferentes metales, de tal manera que se potencie su capacidad adsorptiva.
- Sintetizar nanopartículas de sílice mesoporosa y evaluar su efecto en la inhibición de asfaltenos a condiciones ambientales y de yacimiento.
- Sintetizar y caracterizar nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* variando el tamaño del núcleo y de la cáscara, así como el área superficial.
- Evaluar la selectividad de las nanopartículas hacia diferentes naturalezas químicas de asfaltenos.
- Evaluar las nanopartículas de sílice y con estructura *núcleo-cáscara* para la inhibición de otros tipos de daño de formación.
- Evaluar el efecto de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* sobre la humectabilidad de la roca de yacimiento a condiciones ambiente a través de las pruebas de imbibición espontánea y de ángulo de contacto.

## 4.3 Publicaciones

A partir de esta tesis de Maestría, se realizaron los siguientes trabajos y documentos:

### 4.3.1 Presentaciones orales

- Desarrollo de aplicaciones para el control de daño de formación a partir de nanotecnología, Escuela de Verano: Tópicos avanzados de daño de formación 2014.
- Effect of the particle size synthetized silica gel nanoparticles on the inhibition of the asphaltene precipitation, Congreso Iberoamericano de adsorción, Cartagena 2015.

- Desarrollo de aplicaciones para el control de daño de formación a partir de nanotecnología, Escuela de Verano: Tecnologías aplicadas al recobro de crudo 2015.
- Alteración de la humectabilidad de núcleos de arenisca mediante nanofluidos base sílice, Congreso Colombiano de Petróleo y Gas 2015.
- Inhibición del daño de formación por asfaltenos usando nanopartículas de sílice y mejoramiento de recobro de crudo, Congreso Colombiano de Petróleo y Gas 2015.

### **4.3.2 Pósteres**

- Wettability alteration of sandstone core by nanofluids based on silica gel, Congreso Iberoamericano de Adsorción, Cartagena 2015.
- Theoretical and experimental study of adsorption of the asphaltenes onto silica nanoparticles and enhancement oil recovery, Congreso Iberoamericano de Adsorción, Cartagena 2015.

### **4.3.3 Artículos científicos**

- Development of a Population Balance Model to Describe the Influence of Shear and Nanoparticles on the Aggregation and Fragmentation of Asphaltene Aggregates.
- The Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticles Dosage for Asphaltene–Related Treatments.
- Effect of Particle Size and Acidity Surface using Silica Gel Nanoparticles in the Formation Damage by Asphaltene in Oil Reservoir (En Revisión).

## 5. Referencias

- [1] A. Hassan, F. Lopez-Linares, N. N. Nassar, L. Carbognani-Arambarri, and P. Pereira-Almao, "Development of a support for a NiO catalyst for selective adsorption and post-adsorption catalytic steam gasification of thermally converted asphaltenes," *Catalysis today*, vol. 207, pp. 112-118, 2013.
- [2] F. Civan, *Reservoir formation damage*: Gulf Professional Publishing, 2011.
- [3] K. Leontaritis, J. Amaefule, and R. Charles, "A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition," *SPE Production & Facilities*, vol. 9, pp. 157-164, 1994.
- [4] T. Maqbool, A. T. Balgoa, and H. S. Fogler, "Revisiting asphaltene precipitation from crude oils: A case of neglected kinetic effects," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 3681-3686, 2009.
- [5] J. J. Adams, "Asphaltene adsorption, a literature review," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 2831-2856, 2014.
- [6] N. B. Joshi, O. C. Mullins, A. Jamaluddin, J. Creek, and J. McFadden, "Asphaltene precipitation from live crude oil," *Energy & Fuels*, vol. 15, pp. 979-986, 2001.
- [7] J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F. B. Cortés, and M. A. Ruiz, "Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 3659-3665, 2013.
- [8] T. Maqbool, P. Srikiratiwong, and H. S. Fogler, "Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 694-700, 2011.
- [9] S. Zendejboudi, M. A. Ahmadi, O. Mohammadzadeh, A. Bahadori, and I. Chatzis, "Thermodynamic investigation of asphaltene precipitation during primary oil production: laboratory and smart technique," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 6009-6031, 2013.
- [10] K. S. Pedersen, P. L. Christensen, and J. A. Shaikh, *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*: CRC Press, 2014.
- [11] O. C. Mullins, "The modified yen model†," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 2179-2207, 2010.
- [12] G. A. Mansoori, "Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 17, pp. 101-111, 1997.
- [13] G. Mansoori and A. Elmi, "Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines," *ELMI a Sarlar, J. Reservoir and Petroleum Engineering*, pp. 12-23, 2010.
- [14] T. A. Al-Sahhaf, M. A. Fahim, and A. S. Elkilani, "Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants," *Fluid phase equilibria*, vol. 194, pp. 1045-1057, 2002.

- [15] E. F. Ghloum, M. Al-Qahtani, and A. Al-Rashid, "Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 70, pp. 99-106, 2010.
- [16] L. C. R. Junior, M. S. Ferreira, and A. C. da Silva Ramos, "Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 51, pp. 26-36, 2006.
- [17] N. N. Nassar, "Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: kinetics and thermodynamic studies," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 4116-4122, 2010.
- [18] F. Salamanca-Buentello, D. L. Persad, D. K. Martin, A. S. Daar, and P. A. Singer, "Nanotechnology and the developing world," *PLoS Medicine*, vol. 2, p. e97, 2005.
- [19] C. Liu, Y. Fan, M. Liu, H. Cong, H. Cheng, and M. S. Dresselhaus, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature," *Science*, vol. 286, pp. 1127-1129, 1999.
- [20] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, *et al.*, "Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1793-1798, 2007.
- [21] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, *et al.*, "Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 233506, 2006.
- [22] K. Ramesh, A. K. Biswas, J. Somasundaram, and A. S. Rao, "Nanoporous zeolites in farming: current status," *Current Science*, vol. 99, 2010.
- [23] A. Pérez-de-Luque and D. Rubiales, "Nanotechnology for parasitic plant control," *Pest management science*, vol. 65, pp. 540-545, 2009.
- [24] R. Grillo, N. Z. P. dos Santos, C. R. Maruyama, A. H. Rosa, R. de Lima, and L. F. Fraceto, "Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanocapsules as carrier systems for herbicides: Physico-chemical characterization and genotoxicity evaluation," *Journal of hazardous materials*, vol. 231, pp. 1-9, 2012.
- [25] M. Avella, J. J. De Vlieger, M. E. Errico, S. Fischer, P. Vacca, and M. G. Volpe, "Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications," *Food chemistry*, vol. 93, pp. 467-474, 2005.
- [26] A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 18, pp. 84-95, 2007.
- [27] C. A. Franco, F. B. Cortés, and N. N. Nassar, "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*, vol. 425, pp. 168-177, 2014.
- [28] M. M. Aguilar, F. B. Cortés, and C. A. F. Ariza, "Tratamiento de agua basado en la adsorción de crudo en nanopartículas polares y no polares," *Revista Informador Técnico*, vol. 77, p. 59, 2013.
- [29] M. Anbia and S. Amirmahmoodi, "Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using functionalized SBA-15 as a nano-sorbent," *Scientia Iranica*, vol. 18, pp. 446-452, 2011.

- [30] N. N. Nassar and A. Ringsred, "Rapid adsorption of methylene blue from aqueous solutions by goethite nanoadsorbents," *Environmental Engineering Science*, vol. 29, pp. 790-797, 2012.
- [31] N. N. Nassar, "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 90, pp. 1231-1238, 2012.
- [32] S. Nie, Y. Xing, G. J. Kim, and J. W. Simons, "Nanotechnology applications in cancer," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 9, pp. 257-288, 2007.
- [33] U. Gupta and N. K. Jain, "Non-polymeric nano-carriers in HIV/AIDS drug delivery and targeting," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 62, pp. 478-490, 2010.
- [34] L. C. du Toit, V. Pillay, and Y. E. Choonara, "Nano-microbicides: Challenges in drug delivery, patient ethics and intellectual property in the war against HIV/AIDS," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 62, pp. 532-546, 2010.
- [35] B. Sumer and J. Gao, "Theranostic nanomedicine for cancer," 2008.
- [36] S. M. Moghimi, A. C. Hunter, and J. C. Murray, "Nanomedicine: current status and future prospects," *The FASEB Journal*, vol. 19, pp. 311-330, 2005.
- [37] V. Wagner, A. Dullaart, A.-K. Bock, and A. Zweck, "The emerging nanomedicine landscape," *Nature biotechnology*, vol. 24, pp. 1211-1218, 2006.
- [38] A. Nel, T. Xia, L. Mädler, and N. Li, "Toxic potential of materials at the nanolevel," *Science*, vol. 311, pp. 622-627, 2006.
- [39] Y. T. Cheng, D. Rodak, C. Wong, and C. Hayden, "Effects of micro-and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 1359, 2006.
- [40] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, and A. Fujishima, "Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties," *Langmuir*, vol. 16, pp. 7044-7047, 2000.
- [41] W. Zhu, P. Bartos, and A. Porro, "Application of nanotechnology in construction," *Materials and Structures*, vol. 37, pp. 649-658, 2004.
- [42] J. Makar and J. Beaudoin, "Carbon nanotubes and their application in the construction industry," *SPECIAL PUBLICATION-ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY*, vol. 292, pp. 331-342, 2004.
- [43] A. Bhattacharyya, A. Bhaumik, P. U. Rani, S. Mandal, and T. T. Epiidi, "Nanoparticles-A recent approach to insect pest control," *African Journal of Biotechnology*, vol. 9, pp. 3489-3493, 2010.
- [44] F.-L. Yang, X.-G. Li, F. Zhu, and C.-L. Lei, "Structural characterization of nanoparticles loaded with garlic essential oil and their insecticidal activity against *Tribolium castaneum* (Herbst)(Coleoptera: Tenebrionidae)," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 57, pp. 10156-10162, 2009.
- [45] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almao, "Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: A

- study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2194-2201, 2013.
- [46] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almas, "In Situ Upgrading of Athabasca Bitumen Using Multimetallic Ultradispersed Nanocatalysts in an Oil Sands Packed-Bed Column: Part 1. Produced Liquid Quality Enhancement," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 1338-1350, 2013.
- [47] C. A. Franco, N. N. Nassar, M. A. Ruiz, P. Pereira-Almas, and F. B. Cortés, "Nanoparticles for inhibition of asphaltene damage: adsorption study and displacement test on porous media," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 2899-2907, 2013.
- [48] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira-Almas, "Transport behavior of multimetallic ultradispersed nanoparticles in an oil-sands-packed bed column at a high temperature and pressure," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 1645-1655, 2012.
- [49] S. B. Márquez, F. B. C. Correa, and G. A. A. Espinosa, "Mejoramiento de los fluidos de perforación usando nanopartículas funcionalizadas: Reducción de las pérdidas de filtrado y del espesor de la retorta," *Boletín de Ciencias de la Tierra*, pp. 5-14, 2014.
- [50] M. A. Jimenez, L. C. Genolet, J. C. Chavez, and D. Espin, "Method for treating drilling fluid using nanoparticles," ed: Google Patents, 2003.
- [51] T. Sensoy, M. E. Chenevert, and M. M. Sharma, "Minimizing water invasion in shales using nanoparticles," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2009.
- [52] M. Zakaria, M. M. Husein, and G. Harland, "Novel Nanoparticle-Based Drilling Fluid with Improved Characteristics," in *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, 2012.
- [53] G. Hareland, A. Wu, L. Lei, M. M. Husein, and M. F. Zakaria, "Innovative Nanoparticle Drilling Fluid and Its Benefits to Horizontal or Extended Reach Drilling," in *SPE Canadian Unconventional Resources Conference*, 2012.
- [54] J. T. Srivatsa and M. B. Ziaja, "An Experimental Investigation on Use of Nanoparticles as Fluid Loss Additives in a Surfactant-Polymer Based Drilling Fluids," in *International Petroleum Technology Conference*, 2011.
- [55] S. Sengupta and A. Kumar, "Nano-Ceramic Coatings-A Means of Enhancing Bit Life and Reducing Drill String Trips," in *IPTC 2013: International Petroleum Technology Conference*, 2013.
- [56] S. Chakraborty, G. Agrawal, A. DiGiovanni, and D. E. Scott, "The Trick Is The Surface-Functionalized Nanodiamond PDC Technology," in *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, 2012.
- [57] T. Huang, J. B. Crews, and J. R. Willingham, "Nanoparticles for formation fines fixation and improving performance of surfactant structure fluids," in *International Petroleum Technology Conference*, 2008.
- [58] T. Huang, B. A. Evans, J. B. Crews, and C. K. Belcher, "Field case study on formation fines control with nanoparticles in offshore applications," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2010.

- [59] A. Habibi, P. Pourafshari, M. Ahmadi, and S. Ayatollahi, "Reduction of Fine Migration by Nanofluids Injection An Experimental Study," in *SPE European Formation Damage Conference*, 2011.
- [60] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. P. Almao, "Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges," *Applied Energy*, vol. 133, pp. 374-387, 2014.
- [61] M. Al-Jabari, N. Nassar, and M. Husein, "Separation of asphaltenes from heavy oil model-solutions by adsorption on colloidal magnetite nanoparticles," in *proceeding of the International Congress of Chemistry & Environment*, 2007.
- [62] M. Mohammadi, M. Akbari, Z. Fakhroueian, A. Bahramian, R. Azin, and S. Arya, "Inhibition of asphaltene precipitation by TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub> nanofluids," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 3150-3156, 2011.
- [63] F. B. Cortés, J. M. Mejía, M. A. Ruiz, P. Benjumea, and D. B. Riffel, "Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 1725-1730, 2012.
- [64] N. N. Nassar, S. Betancur, S. A. Acevedo, C. Franco, and F. B. Cortés, "Development of a Population Balance Model to Describe the Influence of Shear and Nanoparticles on the Aggregation and Fragmentation of Asphaltene Aggregates," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015.
- [65] Y. Kazemzadeh, S. E. Eshraghi, K. Kazemi, S. Sourani, M. Mehrabi, and Y. Ahmadi, "Behavior of asphaltene adsorption onto the metal oxide nanoparticles surface and its effect on the heavy oil recovery," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014.
- [66] N. Hosseinpour, A. A. Khodadadi, A. Bahramian, and Y. Mortazavi, "Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology," *Langmuir*, vol. 29, pp. 14135-14146, 2013.
- [67] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 384, pp. 145-149, 2011.
- [68] 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.
- [69] C. A. Franco, T. Montoya, N. N. Nassar, P. Pereira-Almao, and F. B. Cortés, "Adsorption and subsequent oxidation of colombian asphaltenes onto Nickel and/or Palladium oxide supported on fumed silica nanoparticles," *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 7336-7347, 2013.
- [70] J. Ambrosio, "Handbook on Oil."
- [71] Y. Sun, L. Duan, Z. Guo, Y. DuanMu, M. Ma, L. Xu, *et al.*, "An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for

- possible biological application," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 285, pp. 65-70, 2005.
- [72] M. Ohmori and E. Matijević, "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles: 8. Silica on iron," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 160, pp. 288-292, 1993.
- [73] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, and W. Tan, "Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of nonionic surfactants," *Langmuir*, vol. 17, pp. 2900-2906, 2001.
- [74] I. Langmuir, "the constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, pp. 2221-2295, 1916.
- [75] S. Lowell and J. E. Shields, *Powder surface area and porosity* vol. 2: Springer, 1991.
- [76] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*: Academic press, 2013.
- [77] J. Nishino, "Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal," *Fuel*, vol. 80, pp. 757-764, 2001.
- [78] Y. Toda, M. Hatami, S. Toyoda, Y. Yoshida, and H. Honda, "Micropore structure of coal," *Fuel*, vol. 50, pp. 187-200, 1971.
- [79] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 1566-1570, 2011.
- [80] K. S. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and applied chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [81] T. Montoya, D. Coral, C. A. Franco, N. N. Nassar, and F. B. Cortés, "A Novel Solid-Liquid Equilibrium Model for Describing the Adsorption of Associating Asphaltene Molecules onto Solid Surfaces Based on the "Chemical Theory"," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 4963-4975, 2014.
- [82] M. T. N. Available and Eddy, "Waste Water Engineering: Treatment Disposal and Reuse," ed: McGraw Hill Offices, 1979.
- [83] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [84] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*: Gulf Professional Publishing, 1990.
- [85] A. H. Lu, E. e. L. Salabas, and F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 1222-1244, 2007.
- [86] P. Lloret, C. Moína, and G. Ybarra, "SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS CON ESTRUCTURA NÚCLEO-CÁSCARA."

- [87] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 3961-3965, 2011.
- [88] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [89] P. Curie, *Propriétés magnétiques des corps a diverses températures*: Gauthier-Villars et fils, 1895.
- [90] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*: Courier Corporation, 2000.
- [91] N. N. Nassar, C. A. Franco, T. Montoya, F. B. Cortés, and A. Hassan, "Effect of oxide support on Ni-Pd bimetallic nanocatalysts for steam gasification of nC 7 asphaltenes," *Fuel*, vol. 156, pp. 110-120, 2015.
- [92] N. A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications*: Cambridge University Press, 2010.
- [93] M. Dabbaghian, A. Babalou, P. Hadi, and E. Jannatdoust, "A Parametric Study of the Synthesis of Silica Nanoparticles via Sol-Gel Precipitation Method," *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, pp. 104-113, 2010.
- [94] M. Zhang, B. L. Cushing, and C. J. O'Connor, "Synthesis and characterization of monodisperse ultra-thin silica-coated magnetic nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 085601, 2008.
- [95] J. Xu, H. Yang, W. Fu, K. Du, Y. Sui, J. Chen, *et al.*, "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method," *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, vol. 309, pp. 307-311, 2007.
- [96] J. Coates, "Interpretation of infrared spectra, a practical approach," *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2000.
- [97] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*: CRC press, 2011.
- [98] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*: John Wiley & Sons, 2004.
- [99] C. Franco, M. Martínez, P. Benjumea, E. Patiño, and F. Cortés, "Water Remediation Based on Oil Adsorption Using Nanosilicates Functionalized with a Petroleum Vacuum Residue," *Adsorption Science & Technology*, vol. 32, pp. 197-208, 2014.
- [100] N. N. Nassar, T. Tatiana Montoya, C. A. Franco, F. B. Cortés, and P. R. Pereira-Almao, "A New Model for Describing the Adsorption of Asphaltenes on Porous Media at a High Pressure and Temperature under Flow Conditions," *Energy & Fuels*, 2015.
- [101] D. B. Riffel, F. P. Schmidt, F. A. Belo, A. P. Leite, F. B. Cortés, F. Chejne, *et al.*, "Adsorption of water on Grace Silica Gel 127B at low and high pressure," *Adsorption*, vol. 17, pp. 977-984, 2011.

- [102] C. A. Franco, N. N. Nassar, T. Montoya, M. A. Ruíz, and F. B. Cortés, "Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles," *Energy & Fuels*, 2015.
- [103] Y.-H. Deng, C.-C. Wang, J.-H. Hu, W.-L. Yang, and S.-K. Fu, "Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 262, pp. 87-93, 2005.
- [104] N. N. Nassar, A. Hassan, L. Carbognani, F. Lopez-Linares, and P. Pereira-Almao, "Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes," *Fuel*, vol. 95, pp. 257-262, 2012.
- [105] N. H. Rahmani, J. H. Masliyah, and T. Dabros, "Characterization of asphaltene aggregation and fragmentation in a shear field," *AIChE journal*, vol. 49, pp. 1645-1655, 2003.
- [106] T. Maqbool, S. Raha, M. P. Hoepfner, and H. S. Fogler, "Modeling the aggregation of asphaltene nanoaggregates in crude oil- precipitant systems," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 1585-1596, 2011.

## **A. Anexo: Gasificación catalítica de asfaltenos en presencia de nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara***

Adicional a la estabilidad química y térmica que ofrece la cáscara de sílice a las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*, la principal ventaja que presenta el núcleo de magnetita son sus propiedades magnéticas. El magnetismo del núcleo de magnetita permite la extracción de los asfaltenos del crudo cuando ya se encuentren adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas. Este proceso ofrece diversos beneficios entre los que se pueden enunciar: Al extraer los asfaltenos del crudo se incrementa la cantidad de crudo refinable, y a su vez disminuye la formación de coque, de esta manera se reducen costos y procesos adicionales para la refinación del crudo. En segundo lugar, al haber menor cantidad de asfaltenos en el crudo se reducen notablemente las emisiones de gases tóxicos, lo que se traduce en mejores prácticas ambientales.

Según Nassar et al. [1], la remoción de asfaltenos por adsorción sobre nanopartículas de óxidos metálicos como magnetita, disminuyen las emisiones de gases tóxicos al ambiente, como el CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, este proceso es una técnica rentable y ambientalmente amigable de usar y disminuye significativamente los residuos de hidrocarburos, reduce la emisión de gases de efecto invernadero, y produce productos finales valiosos.

Además de las ventajas anteriormente mencionadas, al funcionar como un adsorbente/catalizador las nanopartículas de magnetita adsorben los hidrocarburos pesados inestables, dejando compuestos más livianos. Los asfaltenos separados selectivamente podrían utilizarse para producir hidrógeno a través de la gasificación catalítica con vapor de agua. Este modo de gasificación es diferente a los convencionales y operaría a una menor temperatura. En este caso, el hidrógeno se produce a partir de los asfaltenos en lugar del gas natural, un combustible más limpio que puede ser utilizado para calefacción y energía y que podría desplazar el uso del carbón en el futuro [2].

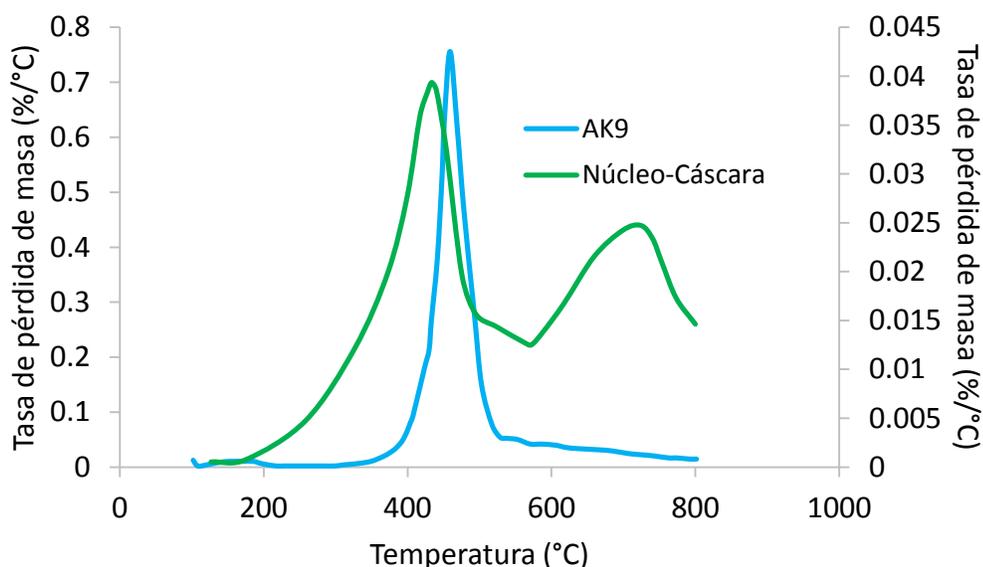
En este anexo se presentan los resultados obtenidos al someter a gasificación catalítica los asfaltenos vírgenes y los asfaltenos adsorbidos sobre las nanopartículas con estructura

*núcleo-cáscara*, los cuales comprueban que mediante un subsecuente proceso térmico se pueden generar hidrocarburos más livianos y valiosos para la industria energética.

El proceso de gasificación catalítica, se realizó con el fin de comprobar el desempeño de las nanopartículas como catalizadores, luego de que han adsorbido asfaltenos en el proceso de inhibición de los mismos. La gasificación catalítica de asfaltenos adsorbidos sobre las nanopartículas se realizó a través de un análisis termogravimétrico mediante un analizador TGA (Q50, TA Instruments, Inc., New Castle, DE) acoplado con un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (IRAffinity 1S de Shimadzu, Japan), para el análisis de los gases de salida. Previamente, la muestra de nanopartículas con asfaltenos adsorbidos se sometió a una temperatura de 100°C para eliminar humedad. Se tomaron 5 mg de muestra y se sometió a una rampa de temperatura desde 100°C a 800°C a una tasa de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de Helio (He) saturada con agua. El flujo de He se mantuvo a 100 cm<sup>3</sup>/min. Al mismo tiempo el vapor de agua se introdujo a una velocidad de 6.30 cm<sup>3</sup>/min usando un saturador lleno de gas con agua destilada a una temperatura fija controlada por un baño electrostático. Esta relación de flujo permitió que el vapor llegara a la muestra [1, 3].

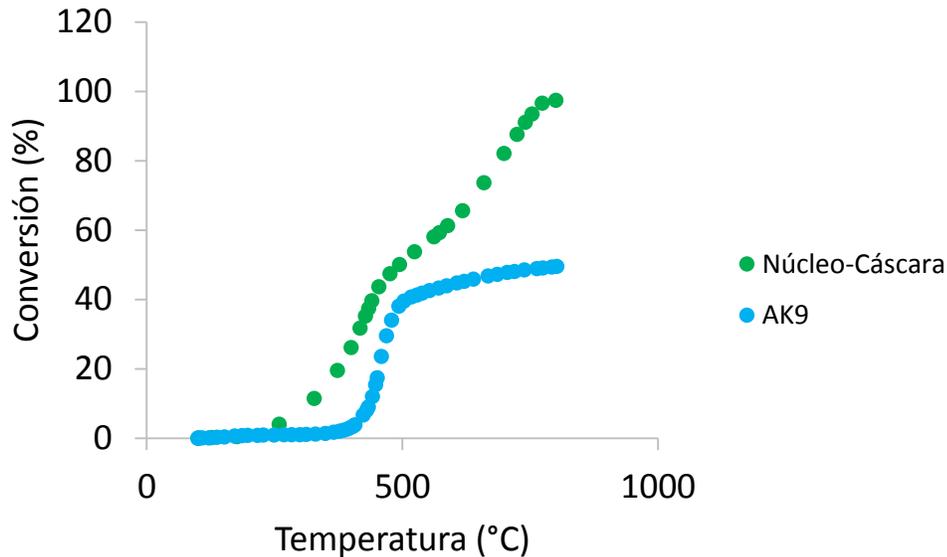
En la Figura A.1 se presenta la tasa de pérdida de masa de los asfaltenos vírgenes y en presencia de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Se observa que la reacción de los asfaltenos vírgenes comienza aproximadamente a los 365°C, con un pico máximo a los 460°C. Se observa que al final de la curva aún se presentan hidrocarburos remanentes asociados con la formación de coque. Por otro lado, se presenta la tasa de pérdida de masa de los asfaltenos en presencia de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. En este caso, se observa que la temperatura a la que inicia la gasificación de asfaltenos en presencia de nanopartículas es mucho menor y se presenta el pico máximo el pico máximo a 440°C, 20°C menos que los asfaltenos vírgenes. Esta situación confirma que la gasificación está ocurriendo a una temperatura más baja debido a la actividad catalítica de las nanopartículas. En adición, se observa que para la gasificación de los asfaltenos en presencia de las nanopartículas con estructura núcleo-cáscara se presentan dos picos: uno en 440°C y otro en 724°C. El primer pico podría corresponder a la ruptura de grupos alquilo, la disociación de los enlaces S-C y N-C y a la apertura de los hidrocarburos aromáticos policíclicos [3, 4]. Mientras tanto, el segundo pico podría deberse

a que aún pueden presentarse reacciones atribuidas a la gasificación que no se dieron a temperaturas más bajas. Este pico, podría corresponder a la descomposición de fracciones más pesadas [3]. Estos resultados están en concordancia con lo obtenido por Franco et al. [3], quienes realizaron el proceso de gasificación catalítica para asfaltenos vírgenes y con óxidos metálicos soportados en nanopartículas de sílice fumárica y obtuvieron a partir de ello una disminución significativa en la temperatura de reacción de los asfaltenos estudiados.



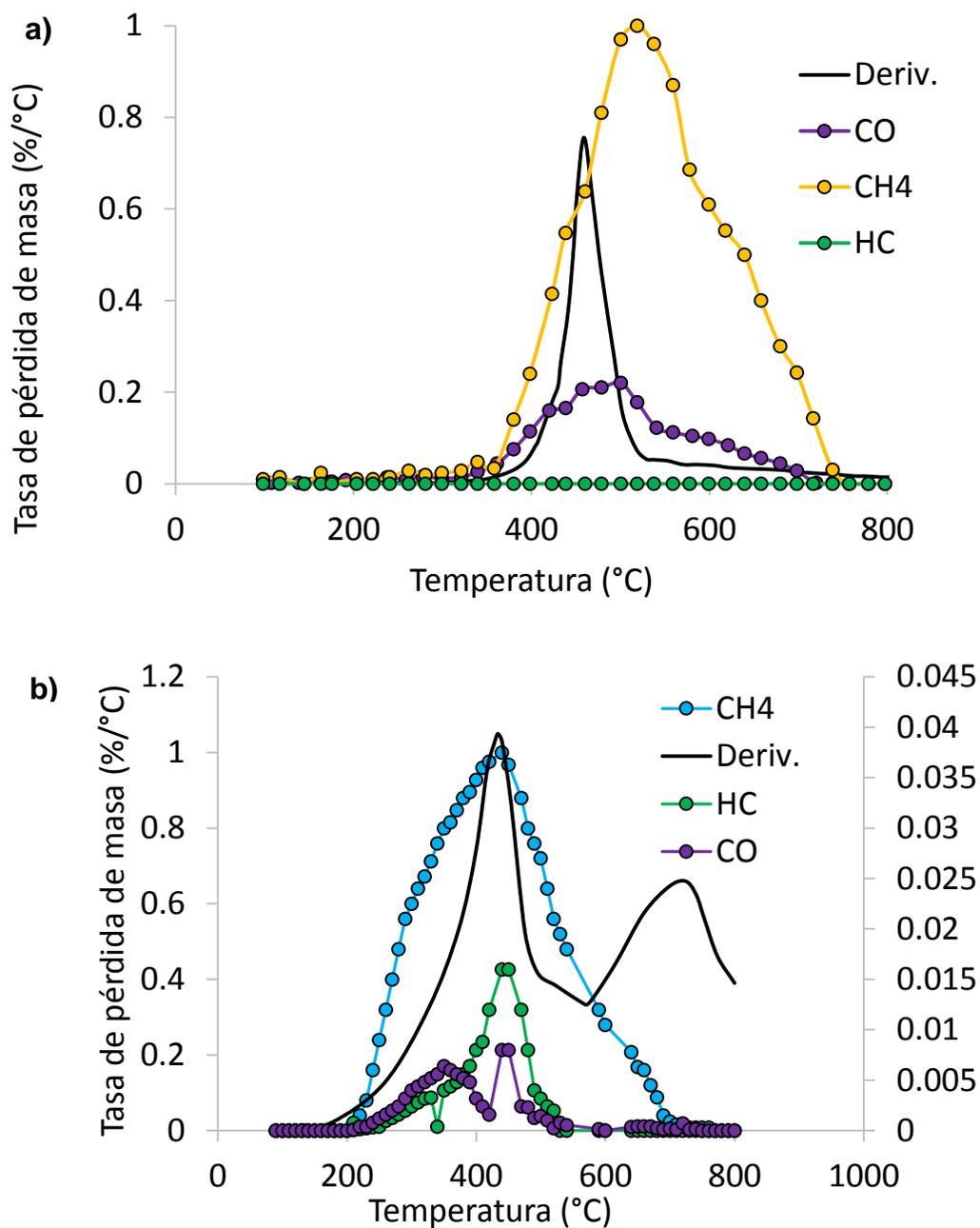
**Figura A. 1.** Tasa de pérdida de masa para gasificación de asfaltenos vírgenes y para gasificación de asfaltenos en presencia de nanopartículas con estructura núcleo-cáscara.

En la Figura A.2, se presenta el porcentaje de conversión en función de la temperatura para gasificación de los asfaltenos vírgenes y con nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Se observa que para el caso de los asfaltenos vírgenes a una temperatura de 450°C se convirtió aproximadamente solo el 17% a fracciones más livianas. En contraste, se observa que en el caso de los asfaltenos con nanopartículas *núcleo-cáscara*, a 450°C se convirtió aproximadamente el 43% de los asfaltenos a fracciones más livianas. Adicionalmente, la formación de coque en el caso de los asfaltenos vírgenes es de 50.5% y en presencia de las nanopartículas disminuye a un 2.6%, lo cual confirma la actividad catalítica de las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*.



**Figura A. 2.** Conversión para gasificación de asfaltenos vírgenes y para gasificación de asfaltenos en presencia de nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*.

Finalmente, en la Figura A.3 se presenta la producción de gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e hidrocarburos livianos para gasificación con a) asfaltenos vírgenes y b) asfaltenos en presencia de nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*. Se observa que la temperatura de producción de cada gas disminuye para los asfaltenos con nanopartículas *núcleo-cáscara*, lo cual corrobora los resultados anteriores y la capacidad catalítica de las nanopartículas sintetizadas. Estos resultados están en conformidad con los obtenidos por Franco et al. [3]. Cabe resaltar, que la capacidad catalítica de las nanopartículas puede aumentarse con la funcionalización de óxidos metálicos en la superficie de los materiales.



**Figura A. 3.** Producción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , CO e hidrocarburos livianos para gasificación con a) asfaltenos vírgenes y b) asfaltenos en presencia de nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara*.

Adicional a la capacidad adsorptiva de asfaltenos, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* poseen actividad catalítica. Se demostró que las nanopartículas disminuyeron la temperatura de gasificación de los asfaltenos, lo cual disminuye la energía y los costos

para que estas reacciones puedan darse. Además, los asfaltenos en presencia de las nanopartículas obtuvieron un mayor porcentaje de conversión a fracciones más livianas y valiosas y un menor porcentaje de formación de coque. Finalmente, se demostró que a partir del uso de las nanopartículas pudieron obtenerse gases valiosos en términos energéticos a menores temperaturas, lo cual se traduce en menores emisiones de gases tóxicos al ambiente. Por tal razón, las nanopartículas con estructura *núcleo-cáscara* poseen un potencial importante para ser desarrolladas como posibles catalizadores y pueden ser mejoradas con la funcionalización de óxidos metálicos, que a su vez disminuyan la inversión de la industria petrolera en operaciones no económicas y poco eficientes.

### Referencias

- [1] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 25, pp. 1566-1570, 2011.
- [2] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Thermogravimetric studies on catalytic effect of metal oxide nanoparticles on asphaltene pyrolysis under inert conditions," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 110, pp. 1327-1332, 2012.
- [3] C. A. Franco, N. N. Nassar, T. Montoya, F. B. Cortés, and J. Ambrosio, "NiO and PdO Supported on Fumed Silica Nanoparticles for Adsorption and Catalytic Steam Gasification of Colombian C7 Asphaltenes," vol. 2104, ed: Nova Science Publishers, Inc, 2014.
- [4] M. N. Siddiqui, "Catalytic pyrolysis of Arab Heavy residue and effects on the chemistry of asphaltene," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, pp. 278-285, 2010.